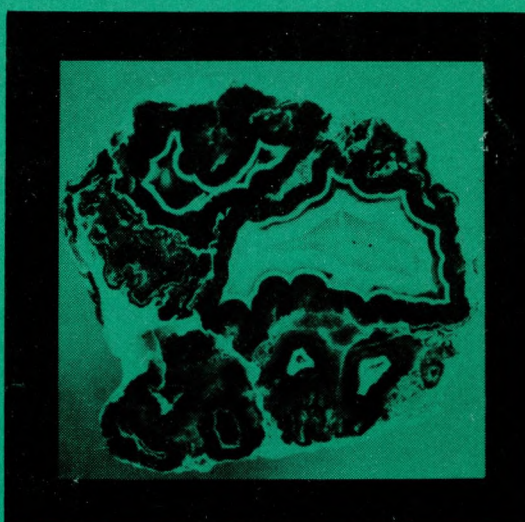


ISSN-0203-5626

Академия наук СССР



Новые данные о минералах



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А.Е. ФЕРСМАНА

Паутов

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Вып. 34



МОСКВА
«НАУКА»
1987

Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Статьи сборника посвящены вопросам минералогии, физическим свойствам, химическому составу минералов и их генетическим аспектам, хронике, в том числе описанию новой экспозиции, развернутой в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР – "Минералы скарнов". Приведены новые данные о "горчичном золоте", кальциевом родохрозите, свинецсодержащем паркерите, ходрушите. Описаны минералы зарубежных месторождений – голдфилдит из Болгарии и таумасит из Индии. Рассмотрены составы пироксенов из карбонатитов; состав и свойства граната из кимберлитов, а также особенности форм выделений, минералогии и условия образования агатов. Представлены сведения об экспериментальных исследованиях при высоких давлениях, выполненных в Национальном институте Японии (NIRIM).

Сборник представляет интерес для минералогов, геохимиков, геофизиков, петрографов, геологов.

Редакционная коллегия

Доктор геол.-минерал. наук, проф. А.А. ГОДОВИКОВ (ответственный редактор),
канд. геол.-минерал. наук А.И. ПОНОМАРЕНКО (ответственный редактор выпуска),
доктор геол.-минерал. наук М.Д. ДОРФМАН,
канд. геол.-минерал. наук В.А. КОРНЕТОВА,
канд. геол.-минерал. наук О.Л. СВЕШНИКОВА,
канд. геол.-минерал. наук М.Б. ЧИСТЯКОВА,
А.Н. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ (секретарь)

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 34

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана АН СССР

Редактор В.И. Бондаренко. Художественный редактор М.Л. Храмцов
Технический редактор А.Л. Шелудченко. Корректор Г.В. Дубовицкая

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35202

Подписано к печати 09.03.87. Т – 05534. Формат 70 X 100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,7
Усл.кр.-отт. 14,2. Уч.-изд.л. 15,4. Тираж 900 экз. Тип.зак. 1226. Цена 2 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени 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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВЫХ СЛЮД МЕТОДОМ "ТРЕКОВ"

Семейство литиевых слюд представляет собой одну из наиболее важных и сложных групп минералов, имеющих широкое распространение в геологических образованиях, генетически связанных со специфическими магмами, обогащенными литием и редкими щелочами, а также фтором и рядом редких и цветных металлов [2]. Они появляются на поздних стадиях пневматолито-гидротермального и гидротермального процессов. Их образование — результат метасоматического замещения более ранних минералов (биотита, мусковита, полевых шпатов) с последующей перекристаллизацией. Для всех месторождений характерна длительная многостадийная эволюция состава слюд в процессе минералообразования, являющаяся отражением физико-химических условий их образования — температуры и кислотности—щелочности минералообразующей среды.

Известно, что литиевые слюды — индикаторы различных типов оруденения [3]. В месторождениях различных генетических классов они приобретают характерные особенности состава, структуры и свойства, связанные со спецификой их генезиса [11]. Причем определенному типу слюды свойствен конкретный типоморфный парагенезис. Лепидолит, литиевый и рубидиевый мусковит ассоциируют с собственно танталовыми минералами (танталитом, микролитом, воджинитом). Циннвальдиту сопутствует колумбит с небольшим преобладанием ниобия над танталом ($Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 2-7$), тогда как протолигионит, полилигионит и литиевый фенгит находятся в ассоциации с существенно ниобиевыми минералами колумбитом и пироксеном ($Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 13-30$), тайниолит — с редкоземельной и бериллиевой минерализацией.

Это позволяет в соответствии с распределением слюд разного типа проводить минералого-петрографическое картирование, выделять рудные зоны с различным содержанием полезного компонента и прогнозировать скрытое оруденение на разных этапах геологоразведочных работ. Поэтому диагностика типа литиевых слюд представляет не просто познавательный интерес, а имеет большое практическое значение.

Подобно всем слоистым силикатам, литиевые слюды имеют сложный переменный состав, обусловленный широкими изоморфными замещениями катионов в октаэдрических и тетраэдрических сетках, а также в межслоевом промежутке [4, 5, 12, 13].

В структурном отношении большинство литиевых слюд занимает промежуточное положение между ди- и триоктаэдрическими слюдами [7]. Для них характерно большое разнообразие политипных модификаций (1M, 2M₁, 2M₂, 3T, 2O) [7, 12]. Содержание лития варьирует от 1,5% в протолигионите до 8% в полилигионите. Основные разновидности литиевых слюд, их свойства, содержание лития, структура и другие особенности приведены в табл. 2.

Переменный состав литиевых слюд зачастую затрудняет их точную диагностику. Наиболее надежная диагностика может быть проведена на основе химического анализа, а также методов электронографии и ИК-спектроскопии [7, 9]. Наименее надежны оптические свойства — показатель преломления и $2V$, на которые существенно влияют особенности состава и структуры. Термография позволяет отличить диоктаэдрические литиевые слюды от триоктаэдрических. Все эти анализы требуют трудоемкой подготовительной работы по отбору материала для исследований.

Наряду с традиционными методами определения слюд был применен новый экс-

Т а б л и ц а 1

Химический состав исследованных слюд (в мас. %)

Окислы	Полилитионит (752)	Тайниолит (1)	Протолитионит		Циннвальдит		Железистый лепидолит	
			(Э1) *	(51)	(434)	(2)	(41)	(528)
SiO ₂	53,48	55,88	38,38	41,33	42,54	45,37	49,15	46,60
TiO ₂	0,18	0,03	0,30	0,06	0,23	0,24	0,028	0,064
Al ₂ O ₃	14,60	1,36	23,19	22,12	21,74	23,29	19,91	24,26
Fe ₂ O ₃	—	1,16	0,36	0,67	1,03	1,30	0,59	<0,10
FeO	8,37	0,23	16,52	17,09	11,81	8,33	4,20	5,92
MnO	0,23	0,02	3,20	0,78	2,17	2,20	3,59	0,73
MgO	—	19,58	0,40	—	0,90	0,03	0,33	<0,10
ZnO	Не обн.	—	0,10	Не обн.	Не обн.	0,22	Не обн.	Не обн.
CaO	—	1,75	0,09	—	—	0,04	0,14	0,17
Na ₂ O	0,13	0,81	0,33	0,026	0,27	0,25	0,20	0,37
K ₂ O	11,15	11,00	10,00	9,93	9,87	9,10	10,02	9,50
Rb ₂ O	1,00	Не обн.	0,95	1,00	0,47	0,78	1,20	1,03
Cs ₂ O	0,005	"	0,069	0,015	0,032	0,03	0,004	0,19
Li ₂ O	5,50	3,25	2,00	2,50	3,04	3,00	5,00	4,25
F	7,05	7,10	4,65	4,34	5,75	6,25	7,30	6,73
H ₂ O ⁺	0,65	1,23	1,05	1,24	2,11	1,35	1,22	1,67
H ₂ O ⁻	0,15	0,50	0,40	—	0,06	0,08	—	—
Сумма	102,49	103,90	102,01	101,34	101,93	101,86	102,92	101,48
-O=F ₂	2,96	3,00	1,95	1,82	2,42	2,62	3,07	2,82
Всего	99,53	100,90	100,06	99,52	99,51	99,24	99,85	98,66

П р и м е ч а н и е. В скобках — номер образца.

* Данные В.И. Герасимовского. ²* Материал П.Н. Россовского. ³* Данные В.И. Иванова. ⁴* Данные Н.В. Скоробогатовой.

прессный метод — травление слюд, позволяющий проводить локальный анализ и по формам фигур травления, характерным для каждого типа слюды, обусловленным их структурными особенностями, диагностировать слюды и оценивать их тончайшую микронеоднородность.

Целью исследования являлась отработка экспрессных методов диагностики, позволяющих без производства дорогостоящих аналитических исследований и трудоемких работ по отбору монофракций надежно определять литиевые слюды. Исследования проводились на представительном фактическом материале по ряду редкометалльных и оловорудных месторождений. Все исследованные образцы имеют полный химический анализ (табл. 1), оптическую, электронографическую, ИК-спектроскопическую и термографическую характеристику.

Наряду с ведущими разновидностями литиевых слюд — протолитионитом, циннвальдитом, лепидолитом, полилитионитом — было проведено детальное изучение слюд переходного состава: биотит-протолитионита, циннвальдит-лепидолита, лепидолит-полилитионита, а также слабо изученных разновидностей литийсодержащих и литиевых слюд — тайниолита, литиевого мусковита, литиевого фенгита.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Наибольшую сложность при изучении и диагностике слюд представляет выделение монофракций и приготовление образцов для различных видов анализа. Способы выделения слюд и приготовление препаратов для анализа зависят от морфологии и разме-

Лепидолит			Фенгит (570-13) ^{3*}	Литиевый фенгит		Мусковит (100)	Литийсодержащий мусковит (С-91)	Мусковит (С-88)
(С-76) ^{2*}	(915)	(К-2)		(10) ^{4*}	(78)			
44,00	48,15	48,44	51,61	47,81	43,91	44,36	45,39	43,20
—	0,022	0,006	0,53	0,13	0,18	0,018	—	0,030
29,12	27,42	28,41	27,19	18,77	24,17	38,16	35,22	32,35
1,82	0,51	0,09	1,14	4,98	3,60	0,34	0,15	—
0,30	—	—	1,18	6,92	11,46	0,07	—	2,51
0,54	—	0,24	—	0,29	0,43	0,10	0,38	0,48
0,32	0,21	—	3,34	2,37	0,03	—	0,02	0,53
—	—	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
0,68	1,35	0,30	0,18	—	—	0,25	0,51	0,66
1,33	0,20	0,33	0,90	0,15	0,10	0,57	1,09	1,20
10,83	7,88	10,77	8,96	10,52	9,79	9,44	10,83	10,00
1,28	4,25	0,78	н.о.	1,07	0,92	2,00	0,46	0,85
0,48	1,25	0,40	н.о.	0,021	0,03	0,24	0,036	0,075
3,25	4,40	4,18	н.о.	2,20	0,70	0,047	0,69	1,37
4,95	6,81	4,62	0,08	2,41	1,94	1,61	1,55	2,75
1,76	2,85	3,01	4,64	3,62	3,16	3,29	3,78	3,88
0,24	—	—	—	0,13	—	0,08	0,08	0,32
100,90	102,45	101,57	99,81	101,39	100,32	100,60	99,84	100,20
2,08	2,75	1,94	0,03	1,01	0,81	0,68	0,84	1,16
98,82	99,70	99,63	99,78	100,38	99,51	99,92	99,00	99,05

ров слюды, а также их физических свойств. В редкометальных метасоматически измененных гранитоидах широко распространены тонковкрапленные слюды, имеющие размер 0,1–0,3 мм и незначительное содержание в породе (2–3%). Они, как правило, находятся в агрегатных сростках, что вызывает известные сложности по извлечению и выделению монофракций. Поэтому при определении слюды использовалось диагностическое травление, требующее ограниченного количества материала (несколько чешуек), взятого непосредственно из образцов или после отмывки проб, не подвергшихся разделению в тяжелых жидкостях.

Диагностическое травление проводилось по методике, основанной на выявлении и исследовании следов (треков), создаваемых в твердых телах осколками деления урана в результате его естественного радиоактивного распада [1, 8, 14].

Во всех слюдах в виде элемента-примеси в том или ином количестве (10^{-4} – 10^{-10} %) [1] содержится уран, при делении (спонтанном или вынужденном) которого образуются осколки, разлетающиеся с большой энергией и создающие на пути своего движения в веществе поврежденные области в виде каналов шириной около 50 Å. Эти дефектные области отличаются от нормальной структуры вещества по расположению атомов. Для выявления и изучения этих областей (треков) их искусственно увеличивают в размерах с помощью избирательного химического травления. Травитель, проникая в поврежденную область, удаляет разрушенный материал и расширяет канал. Протравленные области нарушений становятся видимыми в оптический микроскоп. Наиболее благоприятным реагентом для выявления треков в слюдах является плавиковая кислота. Форма поперечного сечения трека определяется кристаллической струк-

Т а б л и ц а 2

Характеристика изученных образцов литиевых слюд

Слюда	Число образцов	Li ₂ O, мас. %	n_q	n_p	$n_g - n_p$	(-) $2V^\circ$
Протолигионит	14	1,3–2,8	1,590–1,605	1,553–1,577	0,035–0,045	25–32 (1M) 0–12 (3T)
Циннвальдит	21	2,9–3,9	1,574–1,588	1,545–1,556	0,027–0,033	20–36 (1M) 0–7 (3T)
Железистый лепидолит	7	4,0–5,0	1,560–1,574	1,537–1,545	0,023–0,029	35–44
Лепидолит	13	3,1–5,4	1,560–1,574	1,534–1,547	0,026–0,029	20–44
Железистый полилигионит	4	5,3–6,1	1,560–1,565	1,530–1,531	0,030–0,031	35–43
Полилигионит	7	6,2–8,0	1,553–1,563	1,532–1,546	0,012–0,026	32–45
Тайниолит	5	2,4–3,8	1,545–1,570	1,520–1,540	0,024–0,031	0–5
Литиевый мусковит	7	0,7–2,8	1,58	1,55	0,03	40–44
Литиевый фенгит	7	0,4–2,2	1,606–1,620	1,567–1,572	0,039–0,048	33–38 (1M) 0 (3T)
Литиево-железистый мусковит	8	0,2–0,6	1,59–1,60	1,55–1,56	0,036–0,039	33–36*

турой и составом минерала [10] и в одних и тех же минералах (при одинаковых условиях травления) довольно стабильна. Следовательно, форма поперечного сечения трека несет информацию об особенностях структуры минерала и может быть использована для диагностики минералов.

Для исследования тонкие чешуйки слюды размером 0,1–5 мм приклеивались на плексигласовую пластинку толщиной 1 мм клеем БФ-2 и просушивались. Приготовленные препараты погружались в полиэтиленовый стакан с плавиковой кислотой. Травление производилось при комнатной температуре в течение времени, определяемого для каждого типа слюды экспериментальным путем. Оптимальное время травления устанавливалось по появлению четких, хорошо видимых треков. После травления образцы промывались проточной водой в течение 15–20 мин и просушивались.

Исследование препаратов и наблюдение в них треков проводилось под микроскопом МБИ-15 при увеличении 400, 640. Для этой цели пригодны любые оптические микроскопы.

Для ряда сложных образцов переходного состава с целью выбора оптимального режима травления проводилось многократное последовательное травление в несколько этапов. После каждого эксперимента образцы промывались, просушивались и исследовались под микроскопом.

Полученные на основании экспериментальных исследований оптимальные режимы травления обобщены в табл. 2.

Необходимо отметить, что указанное время травления может несколько варьировать, что связано с рядом причин (состав, содержание лития, термическое воздействие и т.д.). Так, в слюдах, подвергшихся термическому воздействию, часть треков исчезает совсем, а часть "отжигается" частично, вследствие чего канал трека уменьшается в размерах и время его растравливания увеличивается. В слюдах переходного состава время травления может меняться по сравнению с временем травления для "чистых" разновидностей.

d	b ₀ , Å	Травление	
		время, мин	форма фигур
2,91–3,15	9,11–9,18	10–20	Асимметричный шестиугольник (1М), правильный шестиугольник (3Т)
2,90–2,98	9,06–9,13	10–25	Трапециевидный шестиугольник (1М), симметричный шестиугольник (3Т)
2,86–2,87	9,03–9,07	10–20	Неправильный шестиугольник (1М)
2,81–2,86	8,96–9,02	15–30	Округлая или эллиптическая (2М ₂ , 2М ₁)
2,88	8,95–8,99	5–15	Асимметричный шестиугольник (1М)
2,82–2,86	8,94–8,98	10–15	То же
2,82–2,87	9,04	10–15	Правильный шестиугольник, иногда слегка асимметричный
2,81–2,87	8,99	60–120	Округлый ромб (2М ₁)
2,88–2,99	9,05–9,10	30	Усеченный ромб (1М), правильный шестиугольник (3Т)
2,80–2,96	9,05–9,06	70–280	Округлый ромб, сильно искаженный (2М ₁)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные исследования по диагностическому травлению литиевых слюд показали, что хотя между содержанием лития и временем травления слюды строгой зависимости не существует, однако увеличение содержания лития (см. табл. 2) в слюде снижает время ее травления. Группа триоктаэдрических литиевых слюд характеризуется временем травления 5–30 мин, тогда как литийсодержащие слюды диоктаэдрической подгруппы (мусковит, литиевый мусковит, фенгит) отличаются более продолжительным травлением (0,5–3 ч).

Исследования показали, что в различных типах литиевых слюд следы от осколков деления урана имеют свои специфические фигуры, форма поперечного сечения которых обнаруживает связь с внутренней структурой минерала, а именно с политипией. Фигуры травления для литиевых слюд приведены на рис. 1–4.

Триоктаэдрические слюды

Полилитионит $(K, Na)Li_{1,5-2,0}(Fe^{2+}, Mn, Mg)_{0,01-0,4}(Al, Fe^{3+})_{0,9-1,3} [Si_{3,4-4,0}Al_{0,6-0}O_{10}](F, OH)_2^*$ из различных геологических образований характеризуется незначительными различиями по соотношению основных компонентов. Ему свойственно исключительное преобладание политипной модификации 1М. Фигуры травления представлены резко асимметричным шестиугольником (см. рис. 1, а), существенно реже — правильным шестиугольником. В метасоматических слюдах переходного состава, для которых отмечена сложная эволюция, проявившаяся в замещении раннего железистого полилитионита циннвальдитом, шестиугольник приближается к трапецеэдрическим фигурам циннвальдита.

* Приведенные кристаллохимические формулы характеризуют изученные слюды.

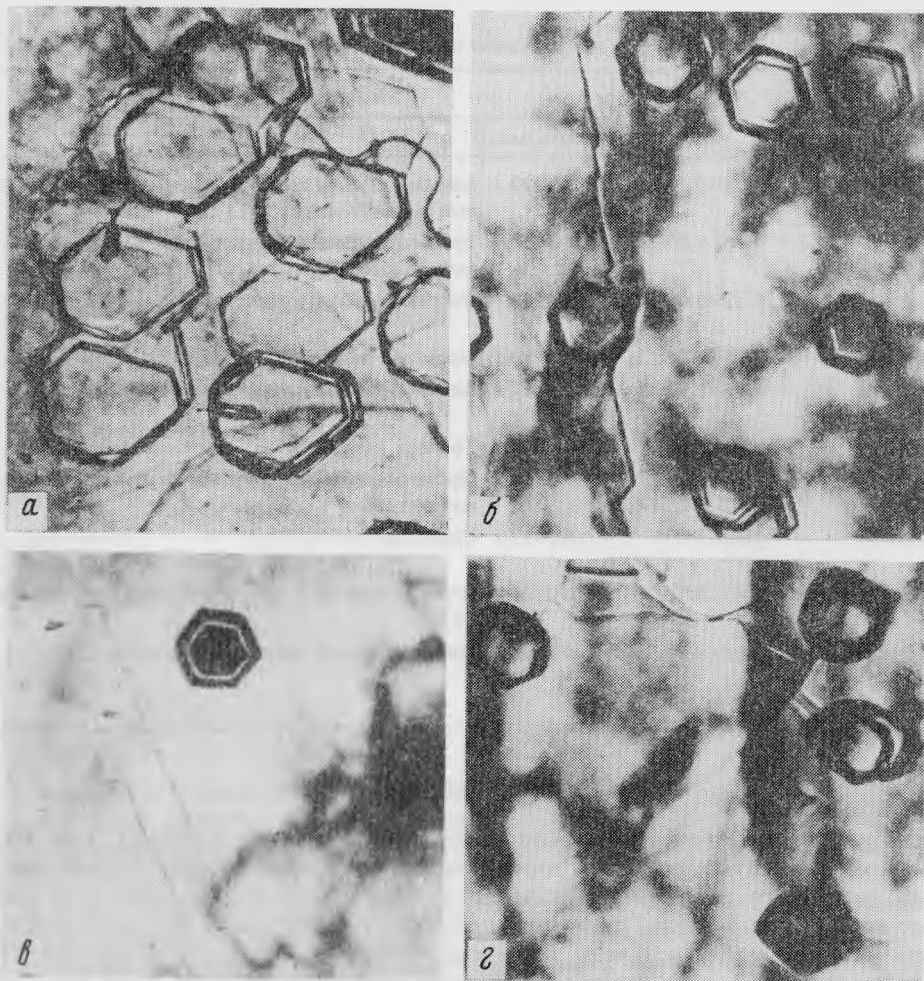


Рис. 1. Фигуры травления полилитониита 1М (а; обр. 752), тайниолита 3Т (б; обр. 1), протолитионита (в; обр. Э-1), протолитионита 1М (г; обр. 51)

Тайниолит $(K, Na)Li_{0,7-0,9}(Fe^{2+}, Mn, Mg)_{2,0-2,2}(Al, Fe^{3+})_{0,08-0,1}[Si_{3,8-4,0} \cdot Al_{0,2-0,03}O_{10}](F, OH)_2$. Реализуется в политипной модификации 1М. Фигуры травления имеют форму правильных шестиугольников (см. рис. 1, б), и крайне редко встречаются слегка искаженные вытянутые шестиугольники.

Три-диоктаэдрические слюды

Протолитионит $(K, Na)Li_{0,4-0,8}(Fe^{2+}, Mn, Mg, Ti)_{0,9-1,7}(Al, Fe^{3+})_{0,6-1,1} \cdot [Si_{2,9-3,4}Al_{1,1-0,6}O_{10}](F, OH)_2$. Для протолитионита известны две политипные модификации — 3Т и 1М. Протолитионит 3Т имеет форму фигур травления в виде правильных шестиугольников (см. рис. 1, в). Для протолитионита 1М характерны вытянутые или искаженные неправильные шестиугольники с разным соотношением сторон (см. рис. 1, г). В разновидностях протолитионита с высоким содержанием лития ($Li_2O - 2,5-2,8\%$) появляются трапециевидные фигуры циннвальдитового типа, что, по-видимому, связано с частичной циннвальдитизацией протолитионита.

Циннвальдит $(K, Na)Li_{0,9-1,1}(Fe^{2+}, Mn, Mg, Ti)_{0,5-1,0}(Al, Fe^{3+})_{1,0-1,2}[Si_{3,1-3,6} \cdot Al_{0,9-0,4}O_{10}](F, OH)_2$. Как и протолитионит, имеет две политипные модификации —

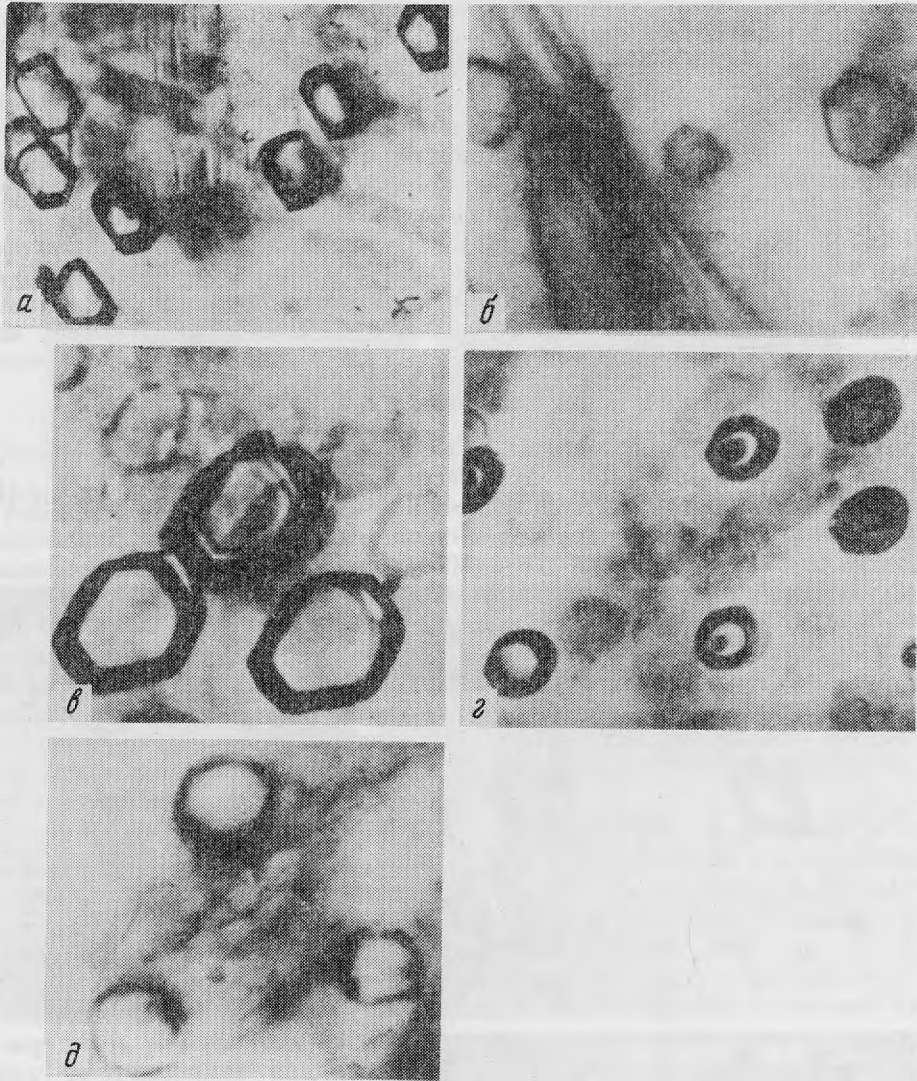


Рис. 2. Фигуры травления циннвальдита 1М (а; обр. 434), циннвальдита 3Т (б; обр. 2), лепидолита 1М (в; обр. 41), лепидолита 2М₁ > 2М₂ (г; обр. 915), лепидолита 2М₁ > 2М₂ (д; обр. к-2)

1М и 3Т. Для циннвальдита 1М форма фигур травления весьма специфична в виде шестиугольников, с двумя отчетливо удлиненными параллельными сторонами, большей частью трапециевидных (см. рис. 2, а). Для циннвальдита 3Т характерны фигуры травления в виде симметричных шестиугольников (с осями симметрии L_6 или L_3) (см. рис. 2, б).

Слюдам, реализующимся в нескольких политипных модификациях, свойственно большое разнообразие форм фигур травления, что, в частности, отчетливо проявлено в лепидолите.

Лепидолит $(K, Na)Li_{0,8-1,5}(Fe^{2+}, Mn, Mg)_{0,1}(Al, Fe^{3+})_{1,3-1,6}[Si_{3,1-3,6}Al_{0,9-0,4} \cdot O_{10}](F, OH)_2$. Состав природного лепидолита сложный, с широкими изоморфными замещениями катионитов в октаэдрических и тетраэдрических сетках, а также в межслоевом промежутке. Для лепидолита установлены политипные модификации 1М,

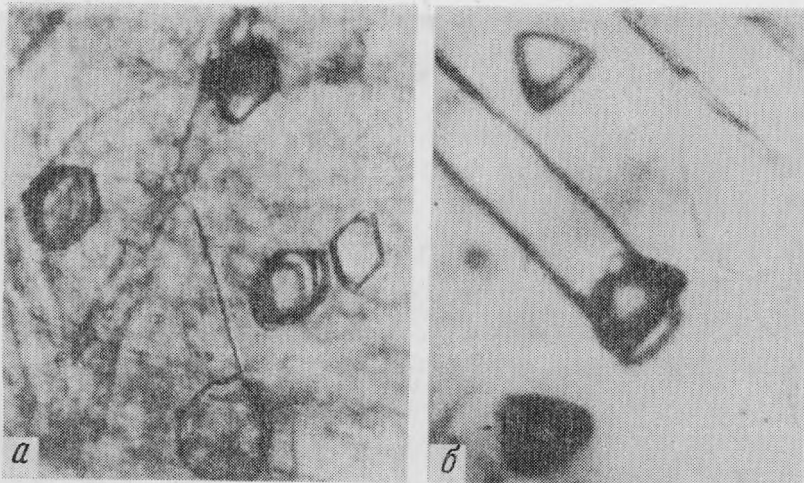


Рис. 3. Фигуры травления литиевого фенгита 1М (а; обр. 8), безлитиевого фенгита 1М (б; обр. 570-13)

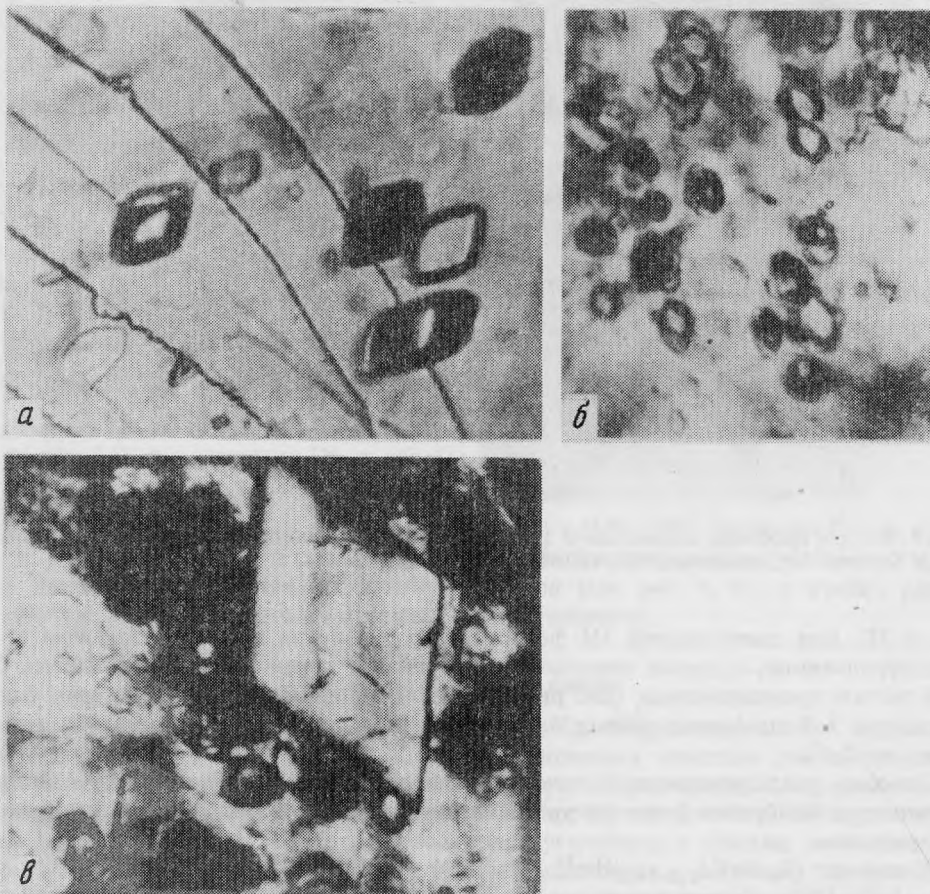


Рис. 4. Фигуры травления обычного мусковита 2М₁ (а; обр. 100), литийсодержащего мусковита 2М₁ (б; обр. С-91), характер растравливания мусковита: ромбические реликты обычного мусковита в литиевом мусковите (в; обр. С-88)

2M₁, 2M₂, 3T и 2O. Наиболее часто встречается лепидолит 1M и 2M₂. Характерной особенностью фигур травления лепидолита является округлость граней — это шарообразные или эллипсоидальные формы, реже изометричные сглаженные шестиугольники.

Железистый лепидолит 1M (K, Na)Li_{1,1-1,5}(Fe²⁺, Mn, Mg)_{0,1-0,7}(Al, Fe³⁺)_{0,1-0,4} · [Si_{3,2-3,6}Al_{0,8-0,4}O₁₀](F, OH)₂ имеет фигуры травления в виде неправильных шестиугольников (см. рис. 2, в). У лепидолита 2M₁ стороны шестиугольника сильно округляются, у лепидолита 2M₂ — приобретают эллипсоподобные формы (см. рис. 2, з).

У лепидолита 2M₁ > 2M₂ преобладает округлая форма фигур травления, ближе к округности, эллипсоподобные формы имеют подчиненное развитие (см. рис. 2, д).

В переходных разновидностях, образовавшихся в результате метасоматического замещения, наблюдаются "отожженные" треки ранней слюды. Так, при "лепидолитизации" циннвальдита, которая проходила при повышенной температуре, видны "отожженные" треки циннвальдита.

Диоктаэдрические слюды

Литиевый фенгит (K, Na)Li_{0,1-0,6}(Fe²⁺, Mn, Mn, Ti)_{0,8-1,2}(Al, Fe³⁺)_{1,1-1,6} · [Si_{3,2-3,4}Al_{0,8-0,6}O₁₀](F, OH)₂. Состав его изменчив и довольно сильно варьирует. Литиевый фенгит характеризуется редкими для диоктаэдрических слюд политипными модификациями 1M и 3T, а также сложным сочетанием нескольких политипных разновидностей в одном образце, например 2M₁ > 3T; 2M₁ + 3T; 3T > 2M₁. В переходных метасоматических зонах появляется литиевый фенгит, в котором обычно фиксируются две политипные модификации в различных соотношениях, собственные разным степеням преобразования. На конечных стадиях метасоматического процесса литиевый фенгит представлен одной политипной модификацией 1M или 3T.

Форма фигур травления литиевого фенгита 1M — ромбовидный шестиугольник или усеченный ромб (см. рис. 3, а). Для безлитиевых фенгитов наблюдаются фигуры травления в виде треугольников (см. рис. 3, б). Литиевый фенгит 3T имеет фигуры травления в виде правильных шестиугольников.

Литиевый мусковит (K, Na, Ca)Li_{0,1-0,7}(Fe²⁺, Mn, Mg)_{0,02-0,5}(Al, Fe³⁺)_{1,5-1,8} · [Si_{3,0-3,2}Al_{1,0-0,8}O₁₀](F, OH)₂. Все изученные разновидности имеют политипную модификацию 2M₁. В отличие от мусковита стандартного состава KAl₂[Si₃AlO₁₀](OH)₂ время травления литиевого мусковита уменьшается в 1,5–4 раза и составляет 1–2 ч, а в мусковите с высоким содержанием лития (2,8%) снижается до 36 мин.

Фигуры травления обычного мусковита имеют ромбовидную форму (см. рис. 4, а). Специфической особенностью литийсодержащих разновидностей мусковита является округлость ромбовидных фигур травления (см. рис. 4, б) и неравномерный характер "растравливания" пластинок слюды, который проявляется в присутствии разных по размеру ромбовидных фигур в пределах одного поля зрения. Последнее свидетельствует о неравномерном проявлении литиевого метасоматоза, что подтверждается наличием ромбических реликтов мусковита (в которых отсутствуют фигуры травления при 1,5-часовом травлении) среди литиевого мусковита с треками (см. рис. 4, в) и распределением лития в слюдах [6].

Ди-триоктаэдрические слюды

Литиево-железистый мусковит характеризуется политипной модификацией 2M₁, по времени травления и форме фигур травления близок к литиевому мусковиту — фигуры травления представляют собой округлый ромб, часто искаженный.

ВЫВОДЫ

1. Каждый тип слюды характеризуется своими специфическими формами фигур травления и временем травления, при этом решающее влияние на форму фигуры травления оказывают структурные особенности литиевых слюд, в частности политипия.

2. В месторождениях разного генезиса слюды одного типа, обладающие одной политипной модификацией, имеют одинаковые (идентичные) фигуры травления следов от осколков деления урана. С увеличением числа политипных модификаций слюд расширяются вариации времени травления и разнообразие форм фигур травления.

3. Разные политипные модификации одной и той же слюды отличаются по фигурам травления.

4. В основе формы (поперечного сечения трека от осколков деления урана) фигур травления литиевых слюд с политипией 1М и 3Т лежит шестиугольник, соотношение сторон в котором варьирует в широких пределах. Многообразие форм шестиугольника отчетливо проявляется в фигурах травления литиевых слюд, реализующихся в нескольких политипных модификациях. Для слюд с четко выраженной политипией 3Т наиболее типичны фигуры травления в форме правильных шестиугольников, для слюд с политипией 1М — вытянутые асимметричные шестиугольники. В слюдах, в которых одновременно фиксируется несколько политипных модификаций, наблюдается разнообразие форм фигур травления, обусловленное, по-видимому, соотношением политипных модификаций в образце.

6. Травление слюд позволяет достаточно точно диагностировать литиевые слюды по форме фигур травления, проводить локальный анализ, судить об однородности, изменениях, претерпеваемых слюдой в процессе своего существования и исходной слюде при метасоматических замещениях. Достоинством метода является его простота, экспрессность, ограниченное количество материала для анализа и, главное, отсутствие необходимости в трудоемкой и дорогостоящей работе по отбору монофракций.

Авторы работы выражают благодарность и признательность зав. лабораторией электронографии ИГЕМ АН СССР доктору физико-математических наук, профессору Б.Б. Звягину и старшему научному сотруднику лаборатории кандидату физико-математических наук А.П. Жухлистову за всестороннее исследование структур литиевых слюд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берзина И.Г., Попенко Д.П. Диагностика слюд по фигурам травления на следах от осколков деления урана. М.: ВНИИЯГ, 1970. С. 3–89.
2. Гинзбург А.И. Типы месторождений редких элементов и их поисковые критерии // Геология месторождений редких элементов. 1961. Вып. 14. С. 26–87.
3. Гинзбург А.И. О минералах–геохимических индикаторах и их значении при поисках руд металлов в пегматитах // Докл. АН СССР. 1954. Т. 98, № 2. С. 233–235.
4. Гинзбург А.И., Берхин С.И. О составе и химической классификации литиевых слюд // Тр. Минерал. музея. 1953. Вып. 5. С. 90–131.
5. Гинзбург А.И. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах // Тр. Минерал. музея. 1957. Вып. 8. С. 19–31.
6. Гинзбург А.И., Берзина И.Г., Берман И.Б. О процессе лепидолитизации мусковита // Геология руд. месторождений. 1973. № 2. С. 90–94.
7. Жухлистов А.П., Звягин Б.Б., Шурига Т.Н. Структурные и химические особенности литиевых слюд по электронограммам от текстур // Минерал. журн. 1983. Т. 5. № 2. С. 92–97.
8. Комаров А.Н., Сквородкин Н.В. О фигурах травления радиационных дефектов в минералах // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181, № 3. С. 681–694.
9. Солнцева Л.С., Шурига Т.Н., Солнцев Б.С. Диагностика литиевых слюд по ИК-спектрам поглощения: Конституция и свойства минералов // Республ. межвед. сб. Киев: Наук. думка, 1977. Вып. 11. С. 55–57.
10. Шуклюков Ю.А., Крылов И.Н., Толстихин И.Н., Овчинникова Г.В. Треки осколков деления урана в мусковите // Геохимия. 1965. № 3. С. 291–301.
11. Шурига Т.Н., Жухлистов А.П., Звягин Б.Б. и др. Типоморфизм литиевых слюд и его практическое использование // Новые данные и типоморфизм минералов. М.: Недра. 1980. С. 228–243.
12. Levinson A.A. Studies in the mica group relationship between polymorphism and composition in the muscovite-epidolite series // Amer. Miner. 1953. Vol. 38, N 1/2. P. 88–107.
13. Foster M.D. Interpretation of the composition of lithium micas // Geol. Surv. Profess. Pap. 1960. Vol. 354, N 137.
14. Price P.B., Walker R.M. Chemical etching of charged particle tracks // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. P. 3407–3412.

*Г.Н. ГАМЯНИН, Ю.Я. ЖДАНОВ, И.Я. НЕКРАСОВ, Н.В. ЛЕСКОВА***"ГОРЧИЧНОЕ" ЗОЛОТО ИЗ ЗОЛОТО-СУРЬМЯНЫХ РУД
ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ**

В ряде золото-сурьмяных рудопроявлений Якутии наряду с обычными монолитными выделениями самородного золота желтого цвета встречается золото красновато-коричневого, коричневого, буро-коричневого и сажисто-бурого цвета. Оно образует рыхлые пористые примазки на монолитном золоте и редко наблюдается в виде мельчайших (0,01 мм) самостоятельных выделений [4]. В геологическую литературу [7, 8] по золото-сурьмяному оруденению оно вошло под общим названием "горчичное" золото. Отличительной его особенностью считалось ячеисто-губчатое строение агрегатов. При детальном изучении этих агрегатов, широко развитых как в рудопроявлениях описанных авторами работ [7, 8], так и в других золото-сурьмяных объектах, оказалось, что "горчичное" золото образуется в виде следующих 6 структурных типов: губчатого, или ячеисто-губчатого, гомогенного, полигонального, ритмично-зонального, почковидного и землистого. Эти структурные разновидности золота различаются и по составу.

Губчатые агрегаты "горчичного" золота в большинстве случаев отмечаются в виде каемок различной (0,01n–0, n мм) ширины на монолитном золоте (рис. 1, а). Реже они образуют самостоятельные комковатые выделения, в которые включены арсенипирит, пирит и рисовидные кристаллы кварца. Строение этих агрегатов золота сложное: ячейки в них разноразмерные, неправильных, реже овальных очертаний. От стенок во внутреннюю часть ячеек часто отходят многочисленные тончайшие ответвления золота прихотливой формы, сходные с заусенцами. Нередко ячейки тесно смыкаются между собой. Размер ячеек закономерно возрастает, а стенки их слаживаются по мере удаления от контакта с монолитной золотиной или от центра агрегата к периферии. Поэтому внешние зоны таких агрегатов напоминают соты. Эти соты-ячейки удлинены в направлении к контуру губчатого агрегата. Губчатый каркас ячеек сложен микрoзернистым (0,001–0,005 мм) агрегатом самородного золота, а сами ячейки выполнены окислами сурьмы или антимонитом. Ширина перегородок ячеистого каркаса обычно не превышает толщину 1–2 микрoзерен и лишь в местах их сочленения возрастает в 3–4 раза. В то же время монолитное золото, окруженное губчатым, сложено зернами, размер которых на 1–2 порядка выше, чем размер микрoзерен, слагающих стенки каркаса. Окислы сурьмы, выполняющие ячейки-соты, представлены кермеситом, стибиоконитом и сервантитом. Кермесит располагается в центре ячеек нередко вместе с полуюкисленным антимонитом. В первичных золото-сурьмяных рудах в ячейках совместно с антимонитом иногда отмечается валентинит. Локальный рентгеноспектральный анализ показал, что губчатое золото перегородок сот-ячеек представлено высокопробной разновидностью (см. таблицу, ан. 1), в то время как в первоначальном монолитном золоте в существенном количестве присутствует Ag (см. таблицу, ан. 2 и 3).

Гомогенное "горчичное" золото встречается реже, чем губчатое. Оно образует сплошные или прерывистые каемки вокруг монолитных золотинок. Реже наблюдаются гомогенные агрегаты "горчичного" золота обособленно от первичных монолитных золотинок. Любопытно, что каемки гомогенного "горчичного" золота образуют тонкие прожилки и просечки в аурастибите. Для этой разновидности "горчичного" золота характерно несколько цветовых оттенков: розоватый, буро-темно-желтый, оливково- или зеленовато-бурый. Розовое и буровато-темно-желтое золото тесно связано с монолитными первичными золотинами, т.е. образует на них каемки шириной сотые доли миллиметра. Кроме цвета, такие розовые участки, или каемки, ничем не отличаются от монолитных золотинок (рис. 1, б). При травлении таких золотинок царской водкой с

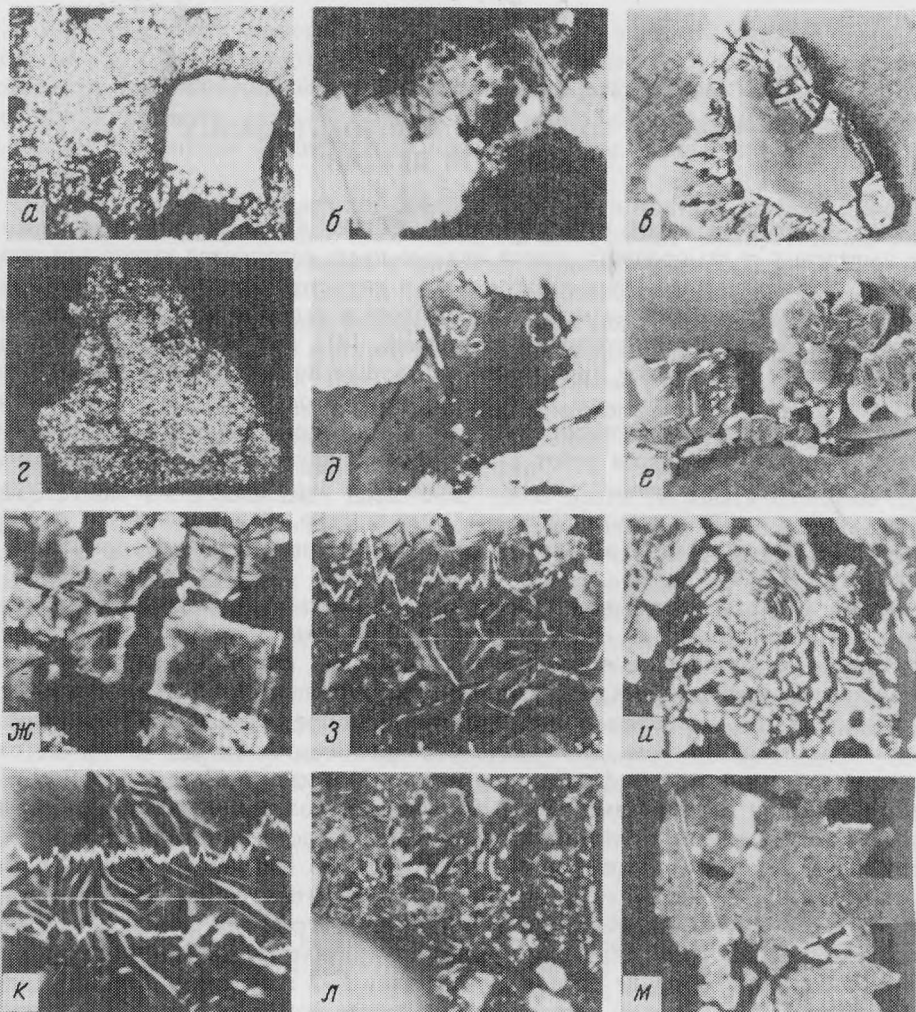


Рис. 1. Структурные разновидности "горчичного" золота

а — губчатое около монолитной золотины, анизлиф, увел. 250; *б* — розоватое около монолитного, анизлиф, увел. 200; *в* — кайма гомогенно-однородного на монолитном, изображение в обратнорассеянных электронах, увел. 1000; *з* — то же, в характеристическом излучении золота; *д* — гомогенное оливково-бурое среди антимонита (белое), анизлиф, увел. 400; *е* — полигональное около монолитного: видны зоны разных оттенков, изображение в обратнорассеянных электронах, увел. 1000; *ж* — полигональное с постепенными изменениями цветовых оттенков, анизлиф, увел. 250; *з* — профиль распределения золота через полигональное выделение, увел. 1500; *и* — ритмически-зональное, анизлиф, увел. 600; *к* — профиль распределения золота (верхний) и сурьмы (нижний) через ритмически-зональное выделение, увел. 2000; *л* — почковидное, анизлиф, увел. 500; *м* — землистое, анизлиф, увел. 600

хромовым ангидридом выявлялись даже двойники, которые из желтого монолитного золота продолжались в розовое, несмотря на резкость границ между ними. По данным рентгеноспектрального анализа розовое золото каемок отличается от желтого монолитного присутствием Sb (см. таблицу, ан. 4). Буровато-темно-желтое золото располагается в виде каемки вслед за розовым или непосредственно примыкает к монолитному. Его границы с ними, как правило, резкие, как бы отштукатуренные (рис. 1, *в*). Цвет такой каемки довольно стабилен. Однако, несмотря на кажущуюся однородность, при больших увеличениях в буровато-темно-желтом золоте наблюдаются поперечные трещинки "усыхания". Состав буровато-темно-желтого зо-

Результаты локального рентгеноспектрального анализа "горчичного" золота

Номер анализа	Анализируемое выделение золота	Число анализов	Au	Ag	Sb	Fe	As	O		
			мас. %							
1	Губчатое (из перегородок ячеек)	12	99,7	—	—	—	—	—		
2	Монолитное	18	98,0	1,8	—	—	—	—		
3	Светлые участки в монолитном, однородном золоте	4	78,3	21,9	—	—	—	—		
4	Розоватое	7	96,8	—	2,7	—	—	—		
5	Буро-темно-желтое	6	98,1	—	—	—	—	Не опр.		
		10	86,8	—	3,1	—	—	"		
		1	77,1	—	11,0	—	—	"		
		4	73,9	—	5,5	8,7	—	"		
6	Оливково-бурое, зеленовато-бурое в антимоните и кварце	5	50,8	—	38,1	—	—	11,2*		
		6	46,8	—	24,9	0,9	1,8	15,6*		
7	Полигональное	оболочка полигонов и буро-коричневая зона	2	98,2	—	—	—	—	—	
			5	89,6	—	—	—	—	Не опр.	
		серо-бурая зона	3	81,4	—	4,8	—	—	"	
			3	66,3	—	—	—	—	"	
		серовато-бурая зона	4	55,1	—	21,2	—	—	"	
			1	45,2	—	—	—	—	10%**	
		бурая зона	1	63,3	—	—	—	—	10%	
		желтовато-бурая зона	1	83,7	—	—	—	—	10%	
		буро-коричневая зона	1	95,2	—	—	—	—	—	
		8	Ритмично-зональное	бурые	5	56,3	—	—	—	—
3	37,2				—	26,1	—	—	"	
желтые	4			76,5	—	—	—	—	"	
	6			67,8	—	12,1	—	—	"	
по зонам от центра	серо-бурая			1	36,4	—	—	—	—	Не опр.
	светло-желтая			1	69,8	—	—	—	—	"
	бурая			1	47,9	—	—	—	—	"
	желтая			1	75,4	—	—	—	—	"
	буро-желтая			1	53,2	—	—	—	—	"
	ярко-желтая			1	98,1	—	—	—	—	"
9	Почковидное по зонам	серо-бурая	3	59,4	—	—	—	—	Не опр.	
		желтовато-бурая	2	85,5	—	—	—	—	"	
10	Землистое золото	7	74,9	—	—	—	0,8	"		
		4	89,4	—	4,6	1,2	—	"		

Примечание. Анализы выполнены на приборе JXA-50A, эталоны AuSb₂, Ag — 100%; напряжение 25 кВ, Au-M_α, Ag-L_α. Одной звездочкой отмечены образцы, в которых определение кислорода выполнено Л. К. Поспеловой в ИГиГ СО АН СССР на приборе JXA-50A, эталон Bi₂O₃, напряжение 20 кВ; двумя звездочками — образцы, в которых содержание кислорода приведено по данным полуколичественного анализа.

лота в пределах одного агрегата стабильный (рис. 1, з), а от одного к другому агрегату может в значительной степени варьировать по Au и Sb. Иногда в нем отмечается примесь железа (см. таблицу, ан. 5).

Оливково-зеленовато-бурые разновидности однородного "горчичного" золота отмечаются в виде как тонких каемок на золоте и аурустибите, так и мелких выделений среди неокисленного антимонита (рис. 1, д). Зернистое строение агрегата подчеркивается различием в цветовых оттенках соседних зерен. Рентгеноспектральный анализ

оливково-зеленовато-бурых золотосодержащих агрегатов (см. таблицу, ан. 6) позволяет сделать вывод об их принадлежности к антимонатам золота. На данном этапе изученности уверенно могут быть выделены две минеральные фазы антимонатов. Первая из них, образующая самостоятельные обособления в антимоните или каемки вокруг ауросибита, отвечает составу AuSbO_3 , а вторая, развивающаяся по включенным в кварц золотинам, вероятно, представляет собой водосодержащую разность аурантимоната. В виде примеси в ней установлены Fe и As (см. таблицу, ан. 6).

Агрегаты "горчичного" золота с полигональными структурами распространены достаточно широко. В них под микроскопом отчетливо видны четкие шестигранные полиэдры, напоминающие "такыры" (рис. 1, е). По внешнему контуру таких полигональных зерен, как правило, располагаются тончайшие каемки (1–100 мкм) чистого золота, а по внутреннему — выявляются зоны с различными цветовыми оттенками — от серовато-бурых в центре через желтовато-коричневые до буро-коричневых на периферии. Границы между этими зонами с разным цветовым оттенком могут быть отчетливые или распылячатые (рис. 1, ж). В отдельных полиэдрах на общем равномерно-буроватом фоне отмечается мельчайшая сыпь микрокристалликов золота многогранной (6–8) формы. Иногда полиэдры имеют однородную окраску и ясно выраженные трещинки "усыхания". Они начинаются у вершин полиэдров и, постепенно расширяясь, сходятся к центру, образуя здесь своеобразные полости. Содержание Au в полигональном "горчичном" золоте изменчиво. Оно возрастает от 45 мас.% в серовато-бурых участках внутренних зон до 96 мас.% в буровато-коричневых участках внешних зон (рис. 1, з; см. таблицу, ан. 7). Среди них наряду с чистыми беспримесными разностями встречаются и Sb-содержащие разности, но влияние Sb на цветовые оттенки "горчичного" золота не сказывается.

"Горчичное" золото с ритмично-полосчатыми структурами представлено обособленными выделениями или небольшими скоплениями крупных полигональных агрегатов. Обычно это моно- или полисфероидальные образования с чередующимися зонами светло-желтых и серовато-бурых цветовых оттенков. Их рисунок под микроскопом похож на груборитмичные дактилоскопические сфероидальные отпечатки (рис. 1, и) с расходящимися от центра трещинками "усыхания". Наряду с беспримесными встречаются разности ритмично-полосчатых образований "горчичного" золота, содержащие сурьму, причем темноокрашенные зоны имеют более высокую концентрацию Sb (рис. 1, к; см. таблицу, ан. 8). Почковидные выделения "горчичного" золота представлены изометричными скоплениями оолитоподобных частиц или их линейно вытянутыми цепочками. Зональность выделений подчеркивается контурами зон чистого золота микронной толщины и чередованием цветовых оттенков в пределах почковидных выделений (рис. 1, л). Их состав (см. таблицу, ан. 9) сходен с составом агрегатов "горчичного" золота полигонального и ритмично-зонального строения.

Землистые разновидности "горчичного" золота образуют как самостоятельные обособления, так и участки среди золота с полигональными, почковидными или ритмично-полосчатыми структурами. При малых увеличениях они имеют буровато-коричневый оттенок и выглядят гомогенными образованиями. Однако при больших увеличениях отчетливо видна их негомогенность и тонкодисперсность (рис. 1, м): на общем серовато-буром фоне относительно равномерно рассеяны округлые частицы высокопробного золота. Среди всех вышеназванных разновидностей "горчичного" золота землистые агрегаты наиболее обогащены примесными элементами. Кроме Sb, в них установлены Fe и As (см. таблицу, ан. 10). Наряду с равномерным дисперсным строением отдельных агрегатов встречаются скопления землистого "горчичного" золота с неравномерной дисперсностью. В их внешних частях отмечается увеличение размеров микрокристалликов золота, которые могут последовательно укрупняться и в конечном счете сливаться в тончайшую неправильную каемку по контуру выделения.

В большинстве случаев мы имеем дело с выделениями "горчичного" золота, для

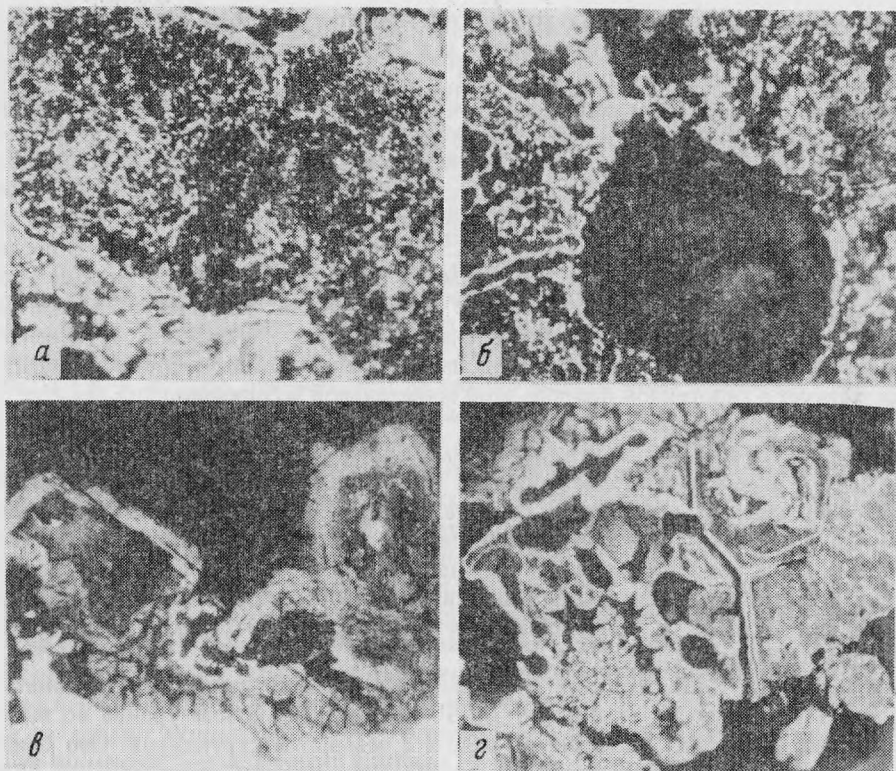


Рис. 2. Структуры преобразования гомогенно-однородного "горчичного" золота

а – распад на тонкодисперсную смесь микрокристаллитов золота (белое) и окислов сурьмы с сохранением первичного структурного рисунка, аншлиф, увел. 400; *б* – формирование губчатых структур за счет дисперсных путем перегруппировки вещества, аншлиф, увел. 400; *в* – дифференциация вещества в зоны разной окраски и состава вплоть до чистого золота (ярко белое), аншлиф, увел. 450; *г* – появление краевых каемок чистого золота (ярко белое) в полигональном выделении с тонкодисперсным распадом и зональным перераспределением вещества внутри полиэдров, аншлиф, увел. 600

которых характерно сочетание перечисленных структурных разностей при ведущей роли одной из них в каждом обособленном агрегате. Несмотря на достаточно большие размеры (10–15 мкм) однородных участков, при рентгеноспектральном анализе мы не имеем 100 мас.% суммы компонентов с учетом таких примесей, как Sb, Fe и As, включенных в таблицу, а также Si, Na и Al, составляющих десятые и сотые доли процента. Из таблицы видно, что содержание Au в разных выделениях "горчичного" золота колеблется в широких пределах. Высокое содержание Au и соответственно повышенное отражение свойственны агрегатам или их участкам с желтовато-коричневыми оттенками окраски. Качественно в отдельных участках "горчичного" золота установлен кислород, что позволяет высказать предположение о существовании оксидных или даже гидроксидных фаз золота или сурьмянистого золота.

Вопрос об условиях образования "горчичного" золота требует специального рассмотрения. На первом этапе изучения окисленных золото-сурьмяных руд все находки "горчичного" золота связывались с гипергенным процессом [7]. При этом исследователи имели в своем распоряжении агрегаты исключительно губчатого строения, ячейки которых были выполнены окислами сурьмы (рис. 2, *а*). Лишь в центральной части некоторых агрегатов наблюдались реликты монолитного золота и антимонита. Это факт и послужил основанием для вывода о гипергенной природе "горчичного" золота.

При изучении руд с глубоких горизонтов золото-сурьмяных месторождений оказалось, что "губчатое" золото встречается и в них, но ячейки-соты в таких агрегатах оказались заполненными антимонитом, т.е. в данном случае агрегат представлен субграфическими золото-антимонитовыми сростками. Более того, такие же субграфические сростки развивались и по аурустибиту, который окаймляет монолитное золото. Субграфические сростки золота и антимонита в таких участках по аналогии с данными П. Рамдора [11] рассматривались как продукты разложения аурустибита. Мнение о том, что практически все "горчичное" золото связано с гипогенным разложением аурустибита, было высказано Л.Н. Индолевым и др. [8, с. 205]. В последнее время нами наряду с губчатыми агрегатами в первичных рудах из разных уровней рудных тел были найдены описанные выше разновидности "горчичного" золота. Среди агрегатов всех этих разновидностей установлены включения совершенно не измененных сульфидов и сульфосолей (пирита, арсенопирита, халькоститита, блеклой руды), что свидетельствует о гипогенной природе этой минеральной ассоциации.

Гомогенные разновидности "горчичного" золота, в том числе описанные выше аурантимонаты, встречаются в золото-сурьмяных рудах редко. В большинстве своем мы имеем дело с агрегатами, подвергшимися существенным изменениям, прежде всего дезинтеграции некогда однородных выделений, и, как следствие этого, их вещество уже перегруппировано. Нам представляется, что подобные преобразования первично-гомогенных выделений "горчичного" золота могут осуществляться двумя способами: быстрым разложением исходного вещества аурантимонатового состава на золото и соединения сурьмы и медленной перегруппировкой первичной метастабильной коллоидной фазы.

О возможности существования первичного вещества в виде аурантимоната свидетельствует стабильность отношения Au/Sb на микрозондовом уровне во всех тонкодисперсных агрегатах "горчичного" золота с землистой структурой. Оно близко к тому, которое свойственно соединению $AuSbO_3$. Мы не исключаем, конечно, возможность образования и более сложных золото-сурьмяных соединений, представляющих собой комплексы Au(III) с лигандами, координированными через Sb. Они образуются обычно в результате окислительно-восстановительных реакций с участием галогенов. Для них характерна желто-бурая до черной окраска [10], подобная окраске некоторых разновидностей "губчатого" золота. Такие комплексные соединения Au(III) обычно неустойчивы и разлагаются с образованием самородного золота и соответствующей фазы Sb, состав которой определяется режимом кислорода-серы в системе. Поэтому не случайно, что в первичных рудах ячейки-соты "горчичного" золота заполнены антимонитом, а в окисленных рудах — кремнеземом, а также окислами сурьмы. Отмеченное выше увеличение размеров частичек золота в периферических зонах полигональных, почковидных или полосчатых образований и смыкание их в перемычки между ячейками связаны с дальнейшей собирательной кристаллизацией продуктов распада исходной фазы. В конечном счете это приводит к возникновению наблюдаемых губчатых структур "горчичного" золота. Заметим, что нередко в пределах одного выделения могут наблюдаться продукты всех упомянутых стадий преобразования первичного гомогенного вещества — аурантимоната (рис. 2, б).

Сущность второго способа образования агрегатов "горчичного" золота состоит в постепенном преобразовании коллоидных гомогенных выделений оксидов или гидроксидов Au(III) и Sb. Напомним, что для оолитоподобных, ритмично-зональных и полигональных выделений "горчичного" золота типичны трещины "усыхания", которые обычно возникают при раскристаллизации вязких коллоидных или высококонцентрированных полимерных растворов. Подобные агрегаты коллоидного золота были описаны А.М. Жирковым [6] из руд золото-серебряных близповерхностных месторождений. Признаками для отнесения этих выделений золота к коллоидным служили дисперсность и коричневатые или буровато-серые цвета, а также их приуроченность к полоскам коллоидного кварца. Так как золото-сурьмяные месторождения формировались в условиях малых глубин при резком снижении температуры

рудоносного флюида, то здесь имелись условия для отложения коллоидного вещества с обилием структурных разновидностей "горчичного" золота (рис. 2, в, г).

Таким образом, мы можем констатировать, что природа агрегатов "губчатого" золота различна. Оно может отлагаться как непосредственно из гидротермальных растворов, обрстая выделения раннего монокристаллического золота или аурустита, так и путем частичного их замещения. В этом случае оно представлено коллоидными образованиями оксидного, гидроксидного или антимонатного состава. Частично "губчатое" золото представляет собой продукт разложения аурустита, т.е. смесь высокопробного золота с оксидами сурьмы или антимонитом. В любом случае оно образовалось позднее монокристаллического золота ранней генерации, которое тесно ассоциирует с кварцем. И это вполне закономерно, если учесть то обстоятельство, что золото-сурьмяное оруднение Восточной Якутии является двухстадийным [9] или даже полиформационным [2, 3, 8]. Это означает, что на ранние минеральные ассоциации минерализованных зон дробления, контролируемых долгоживущими глубинными разломами типа миогеосинклинальных швов, была наложена поздняя существенно сурьмяная минерализация. При этом под воздействием высококонцентрированных сульфидно-сурьмяных растворов возможным оказалось не только частичное разложение и реакционное замещение минералов ранней ассоциации, включающей золото и аурустит, но и новообразование своеобразных по составу и консистенции оксидных и гидроксидных соединений золота или золота с сурьмой. Это предположение удовлетворительно согласуется с экспериментальными и термодинамическими данными [5, 9]. Конечно, такое минералообразование может происходить лишь в локальных участках рудных тел, при экстремальных восстановительных или окислительных условиях [9]. Не случайно поэтому, что именно здесь оказалось возможным образование не только аурустита и "горчичного" золота, но и таких экзотических самородных элементов, как алюминий и хром [1].

На завершающем этапе минералообразования окислительно-восстановительная обстановка подвержена сильному изменению. Это связано прежде всего с тем, что формирование золото-сурьмяных месторождений осуществлялось в близповерхностных условиях. В частности, повышение f_{O_2} могло привести к частичному разложению аурустита, высвобождению из него золота и развитию его оксидов и гидроксидов, которые мы и наблюдаем в золото-сурьмяных рудах. Образование окисных соединений с Au высшей степени окисления возможно лишь при высоком окислительном потенциале рудообразующей среды. Так, по термодинамическим данным соединение $Au(OH)_2^-$, при участии которого возможно отложение оксидов и гидроксидов золота, устойчиво при 200 °С в близонейтральных и щелочных растворах только при Eh, равном -0,2—0,8 В [9]. Поэтому сохранность таких метастабильных образований Au(III) возможна лишь в условиях прочной их консервации. Изменение окислительно-восстановительных условий, а также повышение активности Sb и других компонентов могут привести к их быстрому разложению и, как следствие этого, к образованию агрегатов, которые принято именовать "горчичным" золотом.

Изложенный материал показывает, что структурный или цветовой признаки описанных разновидностей "горчичного" золота являются отражением их состава и способа образования. Поэтому собирательное наименование "горчичное" золото не отражает физической сущности этого явления. Первичная природа большинства агрегатов "горчичного" золота несомненно гипогенна. Очевидно, что в экспериментальных физико-химических условиях золото может не только отлагаться в самородном виде, но и активно вступать в реакцию с Sb и кислородом, образуя коллоидные оксидные и гидроксидные соединения. Губчатое "горчичное" золото, состоящее из смеси Au и оксидов Sb или Au и антимонита, представляет собой лишь частичную разновидность из всех охарактеризованных выше соединений. Мы полагаем, что дальнейшее изучение именно гипогенных оксидных и гидроксидных соединений Au(III) приведет к открытию новых минеральных форм золота.

Пользуясь случаем, авторы выражают глубокую благодарность Н.В. Петровской за критические замечания и советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я., Амузинский В.А. и др. Самородные алюминий и хром в рудах золото-сурьмяного месторождения в Восточной Якутии // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, № 3. С. 657–660.
2. Гамянин Г.Н. Типы золоторудных месторождений Восточной Якутии // Вопросы рудоносности Якутии. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1974. С. 3–34.
3. Гамянин Г.Н. Характер взаимоотношения минеральных ассоциаций как критерий полиформационных месторождений // Минералы, горные породы и месторождения полезных ископаемых в геологической истории. Л.: Наука, 1982. С. 32–34.
4. Гамянин Г.Н., Горячев Н.А., Горячева Е.М. и др. Самородные металлы, металлоиды и их соединения в золоторудных гидротермальных образованиях Восточной Якутии как отражение специфики условий их формирования // Самородные металлы в постмагматических образованиях: Тез. докл. на Всесоюз. конф. "Самородное элементообразование в эндогенных процессах". Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1985. Ч. 2. С. 3–7.
5. Григорьева Т.А., Сукнева Л.С. Влияние серы и сульфидов сурьмы и мышьяка на растворимость золота // Геохимия. 1981. № 10. С. 1534–1540.
6. Жирков А.М. Гипогенное коллоидное и метакolloидное золото // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1981. Ч. 110, вып. 3. С. 278–289.
7. Индолев Л.Н. Золото-антимонитовая рудная формация // Золоторудные формации и геохимия золота Верхояно-Колымской складчатой области. М.: Наука, 1975. С. 154–177.
8. Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я., Суплецов В.М. Сурьмяное оруденение Верхояно-Колымской провинции. Новосибирск: Наука, 1980. С. 230.
9. Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Конюшок А.А. Физико-химический анализ минеральных парагенезисов сурьмяных и золото-сурьмяных месторождений // Сов. геология. 1981. № 6. С. 113–122.
10. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. С. 259.
11. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 1132.

УДК 549

А.А. ГОДОВИКОВ, О.И. РИПИНЕН, М.Б. ЧИСТЯКОВА

АГАТЫ

(особенности их форм выделения, рисунка, минералогии, условий образования)

Агатами называют ритмично-зональные (зонально-концентрические и параллельно-слоистые) сростания различных минералов семейства кремнезема, среди которых преобладает халцедон, содержащие иногда зоны и включения других минералов (карбонатов, некоторых цеолитов и др.), а также прозрачные, полупрозрачные и окрашенные разновидности халцедона, содержащие моховидные, игольчатые или другие включения характерной формы, получившие по ним названия моховых, сагенитовых, дендритных и тому подобных агатов.

Агаты занимают особое место среди поделочных камней, выделяясь среди них своим разнообразием и неповторимостью цвета, рисунка. Поэтому не случайно такой знаток драгоценных и поделочных камней, как Л. Квик, писал: "В то время как сотня сапфиров среди сотни других имеет точно такой же вид, сотня агатов представляет собой сотню разновидностей форм выделения, окраски или того и другого одновременно. Нет даже двух одинаковых агатов, и это то несходство, которое делает агаты особенно желанными" [5].

Красота и прочность агата привлекали человека еще многие тысячелетия тому назад, и сейчас агаты являются украшениями коллекций многих музеев и любителей камня. Однако на причины разнообразия агатов, особенности их минерального состава, условий образования до сих пор внимания обращалось крайне недостаточно.

В Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР работы по исследованию агата проводятся уже более 10 лет, что позволило определенным образом системати-

зирать известный материал, отразив его в соответствующей выставке, преследующей цели не демонстрации красивых и разнообразных агатов высокого ювелирного качества, а их минералогии.

Вся выставка, посвященная агатам, разделяется на три части: 1) агаты основных и средних эффузивов (базальтов, андезитов) – витрины № 81 и 81а; 2) агаты кислых эффузивов (риолитов) – витрина № 81б; 3) агаты осадочных пород – витрина № 85.

Общим свойством агатов является их образование в полостях любого типа, но, поскольку условия формирования полостей в каждом из трех указанных случаев в основном существенно различны, это приводит к определенным различиям и в агатах:

Так, основная масса полостей, возникающих в излившихся основных и средних породах, представлена газовыми пузырями. Они могут быть шаро- (83034; рис. 1,а) и баллонообразными (12105; рис. 1,б), часто конусовидными (5, 81610, 12) с уплощенным дном, имеющим вмятину (83043; рис. 1,в). Такие пузыри образуются в застойных условиях, когда излившаяся лава перестает течь. В случае ее течения пузыри уплощаются (39401, 83036; рис. 1,г); у крупных пузырей отдельные их части могут отклоняться на ходу течения (15, 83039). Наряду с этим могут образовываться караваеподобные (68540) уплощенные пузыри (особенно в основании потоков), трубчатые полости (82992, 14, 15). Отдельные пузыри могут слипаться друг с другом, образуя формы сложной конфигурации (3488, 82985, 83037; рис. 2). При слипании пузыри на границе друг с другом часто деформируются – появляются соответствующие валики (83038, 83039), которые могут захватывать участки вмещающей лавы (83757, 20). Дальнейшее поддавливание одного пузыря на другой иногда приводит к расщипыванию подобного лавового валика в тонкий "лепесток" (20).

Минерализованные пузыри называют миндалинами, а породы, содержащие их, – миндалекаменными, или мандельштейнами (рис. 3) (от немецких слов Mandel – миндалина, Stein – камень). Агаты, заполняющие подобные пузыри, унаследуют все особенности их внешнего строения, начиная от общей формы и включая тонкие особенности, связанные с нарастанием сферолитовых корок халцедона на лавовые пережимы (83757, 20), возникающие между слипшимися пузырями и иногда выдающимися в их полость и делящими последнюю на две или большее число камер.

Известны случаи, когда между слипшимися газовыми пузырями сохраняется лавовый стержень, делящий полость на несколько камер (83062, 83737; рис. 4) или служащий причиной образования в миндалине сквозного отверстия в случае выветривания стержня в россыпях. Если слипается одновременно большое число газовых пузырей, между которыми сохраняются тончайшие лавовые пережимы, то при заполнении их агатом образуется своеобразный мозаичный агат – в каждом из отдельных пузырей, разделенных тонкими лавовыми пережимами, агат отличается своим рисунком, его законченностью (20, 83756).

Наряду с заполнением газовых пузырей в основных и средних эффузивах известны гнездовые (83277), жильные (20), брекчиевые агаты и агаты, выполняющие полости от выгоревших растительных остатков, иногда ветвящиеся (28), с рисунком древесной коры на внешней поверхности (28а), ходы древоточцев, сохраняющихся в некоторых растительных остатках (3482, 83046; рис. 5).

В некоторые пузыри может проникать вмещающая лава, затвердевающая в них в виде настывных сосулек, служащих основаниями для псевдосталактитов (83069, 74036; рис. 6) и донных настывлей (31, 32), в кавернах которых образуются мелкие агатовые жёды. Иногда донные настывы, очевидно, служат и исходным материалом донных ящм (73320, 33, 34, 6451, 37; рис. 1,б), образующихся при их гидротермальной переработке. Их особенностью является иногда горизонтальная слоистость (34); в них же отмечены и трещины сокращения (41).

Особый случай представляют "десквамационные" ящмы, образующиеся в результате скопления, чаще в донной части миндалины, чешуек отслоившейся селадонитовой кор-

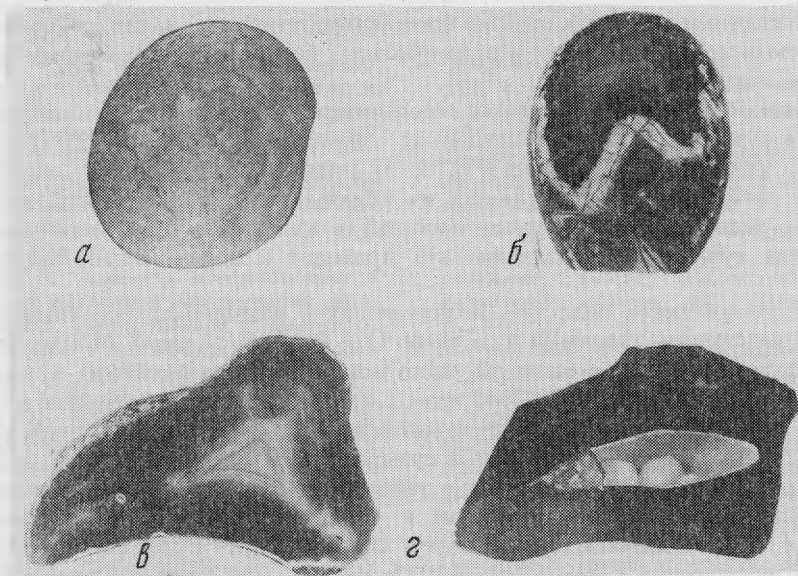


Рис. 1. Формы газовых пузырей в базальтах

a — шаровидная, Мулина гора, Читинская обл., 0,5 натур. вел. (обр. 83034); *б* — баллоновидная (слепок полости с донной ямкой; полость, выполненная халцедоном, имеет нижнюю поверхность типа "дна винной бутылки"), Илжеван, АрмССР, 0,3 натур. вел. (обр. 73320); *в* — конусовидная, мыс Теви, Камчатка, 0,25 натур. вел. (обр. 83043); *г* — линзовидная, Ротава, ЧССР, 0,25 натур. вел. (обр. 39401)

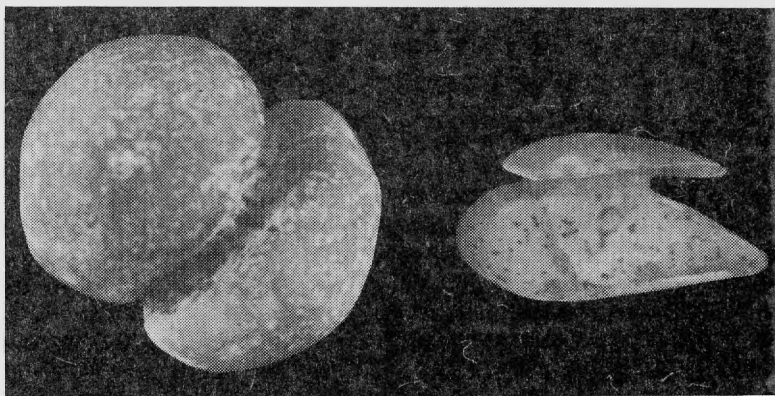


Рис. 2. Халцедоновый слепок сплюснутых пузырей с характерными кольцевыми перетяжками, мыс Теви, Камчатка, натур. вел. (обр. 82985)

ки, выстилающей поверхность миндалины (40), иногда гидролизованной и окисленной в нонтронит (38, 39).

Образовавшиеся лавовые пузыри могут подвергаться при деформации вмещающей их породы разрыву, причем агат, заполняющий такие пузыри, отличающиеся смещением отдельных частей относительно друг друга, выполняет их полость непрерывно без изменения узора текстуры. Наряду с этим известны и брекчированные агаты, раздробленные после их образования и сцементированные более поздним халцедоном или кварцем, выполняющими трещины разрыва (61).

Характерная особенность некоторых агатовых миндалин из базальтов и андезитов — наличие в них своеобразных каналов (22–24), связывающих их внешнюю часть с внутренней и переходящих во внутреннюю полость, остающуюся либо зияющей (42, 44,

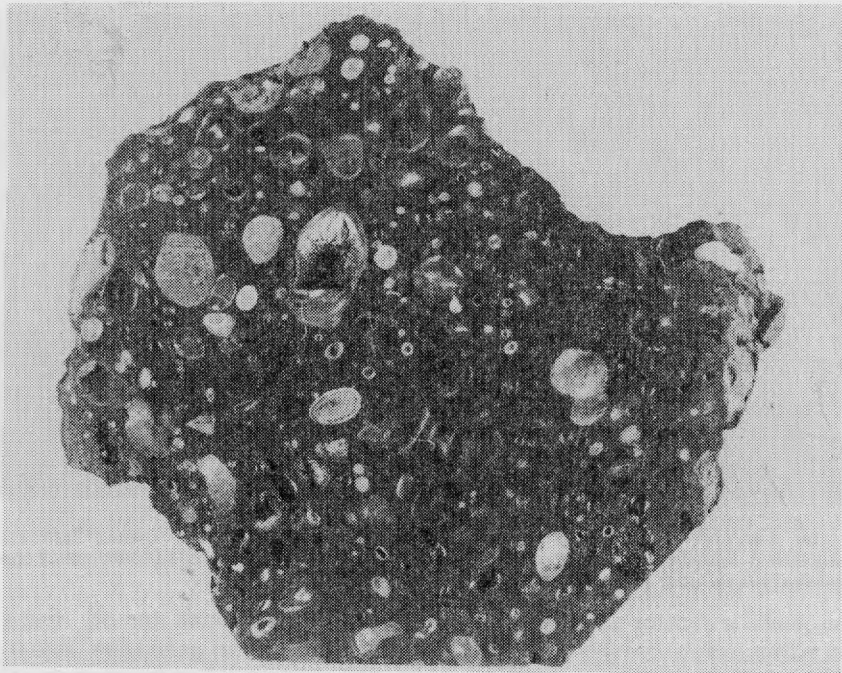


Рис. 3. Миндалекаменный базальт, Мурунда, Читинская обл., натур. вел. (обр. 83035)

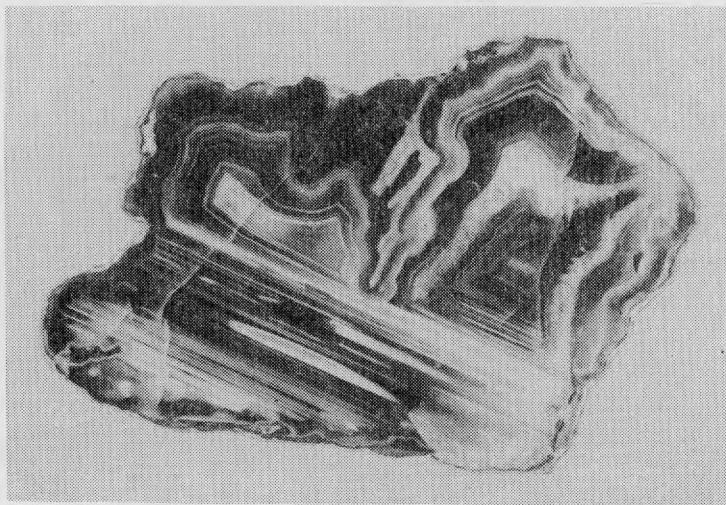


Рис. 4. Двухкамерный агат – результат лавового пережима между слившимися пузырями, Улугей-Хид, МНР, 0,75 натур. вел. (обр. 83062)

47; рис. 7), либо заполняющуюся более поздней минерализацией, чаще кварцем (43, 48, 49, 50) или халцедоном (51). Для рассматриваемых каналов характерны две особенности: 1) ненарушенность их стенок – гладких, являющихся поверхностью сферолитовых корок, сквозь которые проходят каналы (42, 47); 2) утонение зональности агатов при ее приближении к каналу с изгибом вдоль него (43, 1370, 48).

Происхождение подобных каналов до сих пор не совсем ясно. Одни исследователи

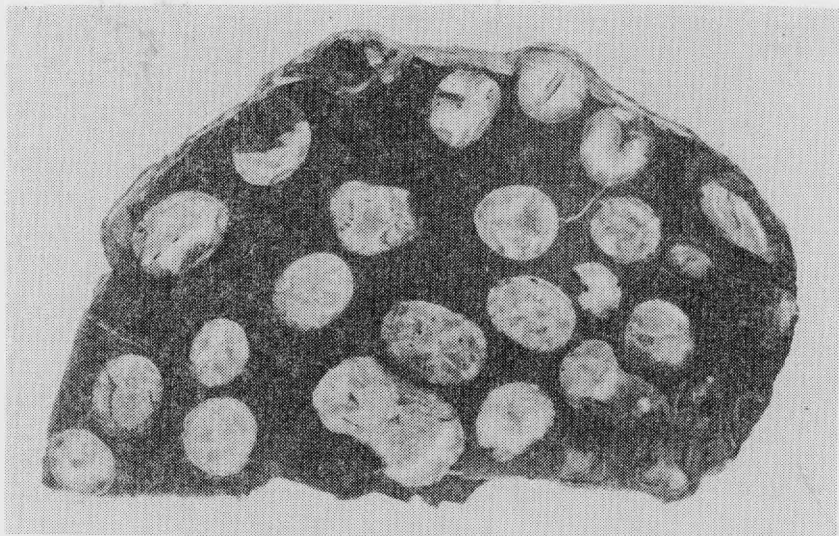


Рис. 5. Халцедон и кальцит, выполняющие ходы древооточцев в древесине (поперечный срез), мыс Теви, Камчатка, натур. вел. (обр. 83046)

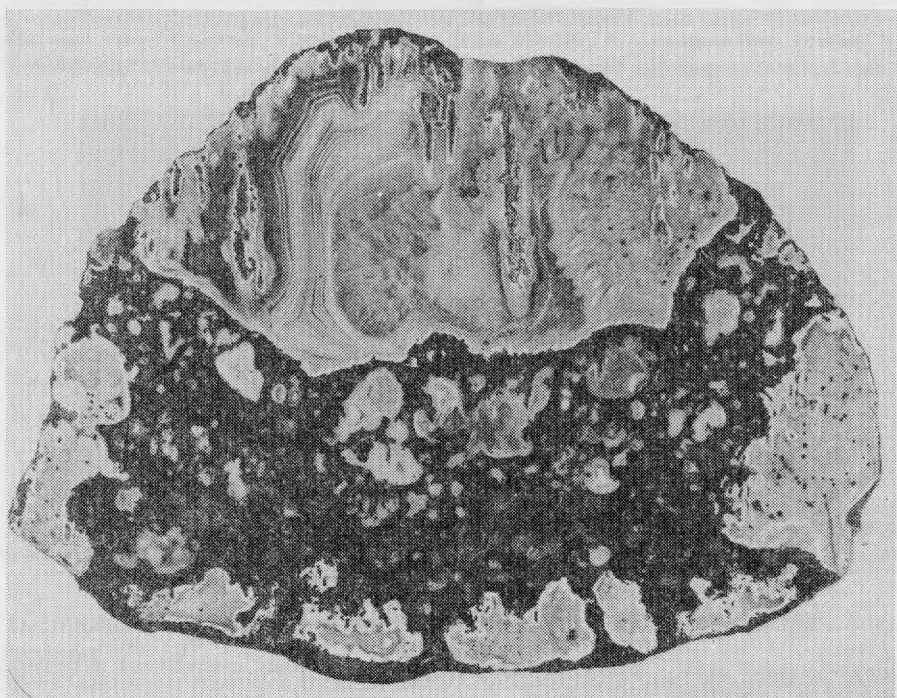


Рис. 6. Псевдосталактиты агата на настельных лавовых сосульках и мелкие агатовые жеоды в донной настели, мыс Чаикчий, Северный Тиман, натур. вел. (обр. 10000)

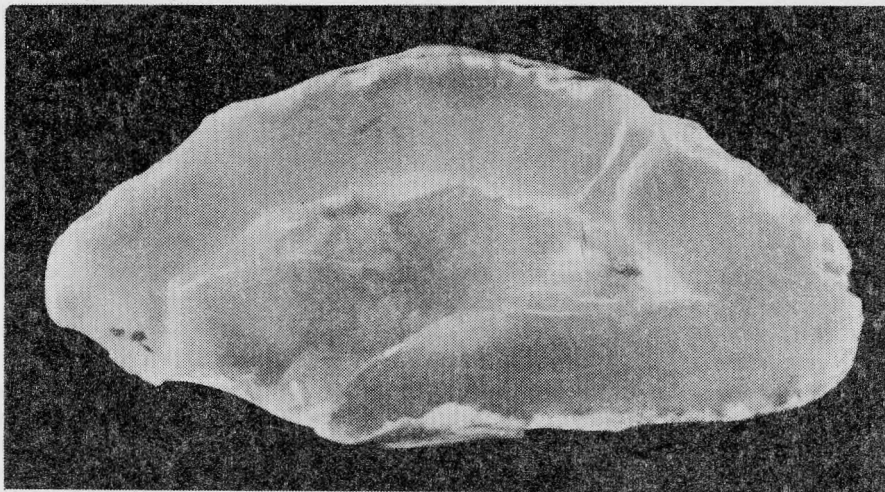


Рис. 7. Питающий канал с зияющей полостью, мыс. Геви, Камчатка, 0,75 натур. вел. (обр. 43000)

[4] полагают, что они являлись дренирующими каналами, по которым минерализованные растворы выходили из газовых пузырей, объем которых сокращался по мере отложения минералов на их стенках. Другие минералоги [3] считали подобные каналы подводящими, по которым растворы проникали в газовые пузыри. Обнаруженные же в некоторых миндалинах каналы, доходящие до разных агатовых слоев, трактовались как доказательство многостадийности процесса их формирования — каждому этапу отвечал свой канал. Компромиссная точка зрения (Степанов, 1985 — устное сообщение) сводится к тому, что эти каналы одновременно служили и питающими и дренирующими, причем насыщенный раствор проникал в газовый пузырь по их центральной части, а выходил по краям (стенкам), с чем, в частности, связывалось утонение зональности агатов у каналов и дальнейший ее поворот вдоль стенок.

Основной недостаток подобных взглядов заключается в том, что описываемые каналы обнаруживаются сравнительно редко, и адепты изложенных представлений вынуждены были допускать поступление питающего материала в газовые полости по капиллярным каналам и мельчайшим порам в их стенках. Совершенно открытым остается и вопрос о движущих силах, заставляющих растворы поступать в пустоту или одновременно поступать в нее и выходить наружу.

Наконец, существуют представления [1], что указанные каналы возникают в результате образования зон с пониженной концентрацией питающего материала (застойных зон) в промежутках между смыкающимися краями сферолитовых корок. С этим согласуются нерегулярность каналов, морфологические особенности их поверхности и утонение зональности агатов вблизи них.

Наряду с описанными известны и кольцевые каналы, проходящие в периферической части миндалин (83754), возникшие, скорее всего, в результате срастания (схлопывания) двух противоположных сферолитовых корок халцедона.

Любопытной особенностью некоторых агатов из базальтов и андезитов является присутствие в них своеобразных халцедоновых (халцедон-кварцевых, реже иных по минерализации) псевдосталактитов — малых минеральных тел, возникающих при обрастании сферолитовыми корками разных минералов настельных лавовых сосулков (83069, 74036, 31, 32), лавовых пережимов (83757, 83062, 53), нитяных выделений более ранних минералов, чаще всего гётита, либо мембранных (?) трубок (51), образующих иногда спутанно-трубчатые моховидные скопления. Псевдосталактиты либо встречаются в виде скоплений в центральной полости миндалины (51), во многих слу-

чаях их особенностью является отклонение от гравитационных сил, либо образуют основу многих красочных агатов с занавесями (83058), "пшеничными зернами" (83057), некоторых моховиков (см. ниже). Поперечные срезы псевдосталактитов — основа рисунка многих глазчатых агатов (52, 83964).

Известны случаи, когда псевдосталактиты соединяют противоположные стенки миндалины, причем стержни, служащие их основанием, в случае выветривания образуют сквозные пустотелые трубки (83741, 54). Халцедоновые сферолитовые корки отличаются характерной почковидной поверхностью (3412, 55, 30535), проявляющейся и в случае скорлуповатой отдельности, типичной для некоторых агатов (83761)*.

Иногда между отдельными сферолитовыми слоями халцедона образуются спутанно-трубчатые выделения, напоминающие скопления мембранных (?) трубок (56).

Помимо халцедона и кварца, из минералов семейства кремнезема в агатах встречается кварцин — волокнистая разновидность кварца с удлинением вдоль тройной оси симметрии его кристаллов, выделяющаяся в виде либо сегментов сферолитов ("зонтиков") молочно-белого цвета, либо самостоятельных зон (39508), в которые сливаются отдельные такие "зонтики"; иногда кварцин выполняет центральную часть миндалины.

В периферических частях агатовых (халцедоновых) миндалин некоторых месторождений (Шурдо, Грузинская ССР) известны оторочки опаловидного α -кристобалита (300, 301), нарастающего в виде тонких сферолитовых чехлов на иглы морденита.

Для агатов из базальтов и андезитов с параллельно-слоистым строением характерно иногда присутствие опала, слагающего отдельные из его слоев, в том числе довольно мощных (49671); реже опал выполняет центральные части миндалин.

В россыпях под действием поверхностных факторов агатовые миндалины выветриваются. Эти процессы выражаются: 1) в декорировании зональности агата (халцедона) образованием корки белого вторичного продукта, толщина которого зависит от пористости халцедонового слоя (57); 2) во вторичном окрашивании халцедона либо с поверхности (56954), либо по трещинкам (60); 3) в выщелачивании карбонатов, на месте которых сохраняются отпечатки их кристаллических или сферолитовых корок, обросших более поздним халцедоном (58, 59).

Наряду с минералами семейства кремнезема, слагающими основную массу агатов, в них встречаются и другие минералы, образующие даже самостоятельные миндалины, в которых халцедон и кварц могут играть подчиненную роль или отсутствовать вовсе. Из этих минералов наибольшее значение имеют карбонаты Са, Mg и Fe-кальцит, арагонит, доломит и сидерит.

Сидерит — обычно один из ранних карбонатов в миндалинах, в которых он выделяется в виде либо отдельных сферолитов (77348), либо сферолитовых корок на поверхности газовых пузырей (70). Позже эти сферолиты и корки могут покрываться халцедоном, кварцем и другими минералами агатов (71853).

Для доломита характерны оторочки по периферии агатовых миндалин (71, 79786) или прослой между халцедоновыми слоями (83052).

Кальцит наиболее разнообразен по формам выделения. Так, самый ранний — обычно сферолитовый (83041, 400, 83755; рис. 8), расщепленно-кристаллический (401) и мелкозернистый кальцит (83041), причем сферолитовый и мелкозернистый могут слагать миндалины целиком (83041). Интересно отметить, что встречаются миндалины с зонально-концентрической сферолитовой коркой по периферии, по своему рисунку в срезе не отличающемуся от рисунка зонально-концентрического халцедона (агата), т.е. представляют собой своеобразные кальцитовые агаты (82989).

Поздний кальцит, в том числе выполняющий полости в агатовых миндалинах, обычно представлен призматическими (8850) и скаленоэдрическими кристаллами или тонкопластинчатыми кристаллами папиришата (76979, 83042).

* Скорлуповатая отдельность возникает в результате отслаивания сферолитовой корки халцедона по тонкому кварцевому слою, образуемому на границе смежных сферолитовых корок халцедона.

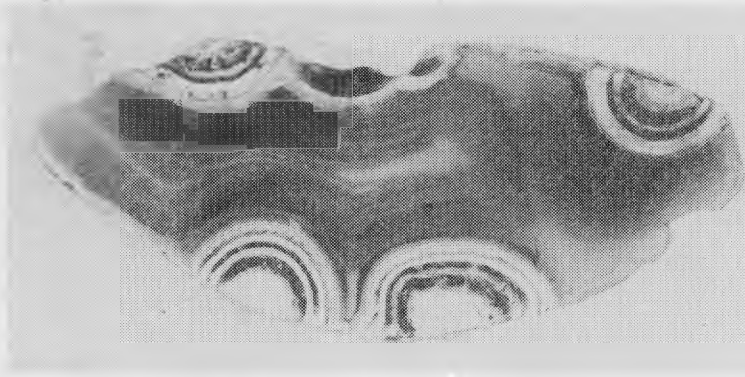


Рис. 8. Сферолиты кальцита на стенках миндалины, заполненной халцедоном, мыс. Теви, Камчатка, 0,75 натур. вел. (обр. 83044)

В некоторых миндалинах кальцит образует несколько поколений (генераций), отличающихся габитусом или формой выделения. Так, например, более ранний сферолитовый кальцит может обрастаться более поздним мелкозернистым (83041) или на ранний скаленоэдрический кальцит могут нарастать сферокристаллы кальцита, а еще позже — на те и другие — мелкозернистый кальцит (82986).

Значительно реже встречается поздний кальцит, выполняющий центральные полости миндалин и резорбирующий более ранние сферолитовые корки халцедона (400).

Ранний кальцит в миндалинах часто в той или иной мере замещается халцедоном и кварцем (82986); известны и полные псевдоморфозы минералов семейства кремнезема по кальциту (83275; рис. 9). В некоторых случаях, выщелачивая кальцит с помощью HCl , можно обнаружить начальные стадии замещения его халцедоном в виде тонких перегородок, развивающихся по спайности (402) и зонам роста.

В некоторых мандельштейнах миндалины полностью сложены арагонитом (72254, 83050; известны и псевдоморфозы халцедона по арагониту (72, 73).

Из силикатов, характерных для рассматриваемых агатов, на выставке показаны селадонит, нонтронит, морденит и клиноптилолит.

Селадонит обычно образует тонкие корки по периферии миндалин (39422) или основу некоторых моховиков (75, 77) и десквамационных яшм (см. выше); для последних характерен и нонтронит (83638), возникающий при окислении и гидролизе селадонита.

Морденит выделяется в виде отдельных тонкоигловчатых сферолитов и сферолитовых корок белого цвета на стенках миндалин (83738, 83073, 83072), часто покрывающихся α -кристобалитовой рубашкой (см. выше — кристобалит); известны и псевдоморфозы халцедона по мордениту (74).

Клиноптилолит образует пластинчатые сферолиты коричневатого-красного цвета, нарастающие на стенки миндалин или морденит (83738, 83072).

Из других минералов, характерных для агатов из базальтов и андезитов, на выставке представлен барит — срез пластинчатого кристалла, частично замещенного халцедоном и кварцем (79), и псевдоморфоза халцедона по сноповидному выделению барита на его пластинчатом кристалле (80).

На некоторых из агатопроявлений в районе Далан-Туру (МНР) обнаружены очень характерные агатовые миндалины с периферической коркой типичного для них серовато-голубоватого цвета, центральная часть которых выполнена кварцем. В этих корках иногда удается обнаружить зональность по кубическим кристаллам, бывшим, скорее всего, флюоритом. О вероятности последнего говорит не только близость описываемых агатопроявлений к промышленным флюоритовым месторождениям, но и такого же цвета и текстуры халцедоновые корки в миндалинах базальтов района Фреширия, СРР

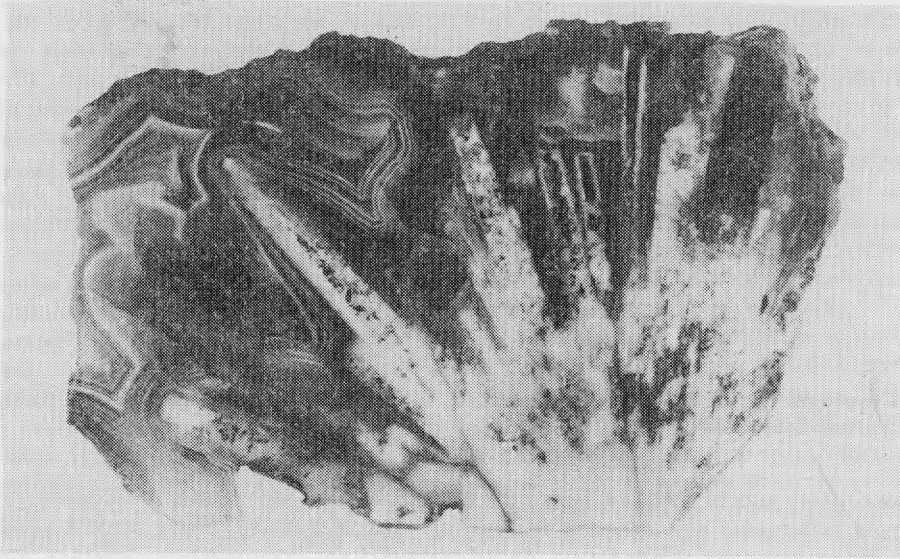


Рис. 9. Псевдоморфоза кварца и халцедона по кристаллам кальцита, окр. Павлодара, КазССР, натур. вел. (обр. 83275)

(3292), Хюттенберг, Австрия (3295) с характерной кубической огранкой поверхности, являющиеся псевдоморфозами халцедона по флюоритовым коркам.

В некоторых агатах отмечаются пирит и марказит — в виде совместных дендритных выделений (81), в виде сферолитовых корок пирита, пирит-халцедон-кварцевых псевдосталактитов (82), в виде тончайшей вкрапленности пирита, возникающей при сульфидизации гётитовых обособлений, из-за чего такие агаты приобретают своеобразный сизо-голубоватый до черного оттенок (см. агаты мыса Шмидта Чукотского полуострова).

Из гидроксидов и оксидов для агатов наиболее характерны выделения гётита — основного красящего пигмента сардера, карнеола, сердолика, образующего иногда отдельные гофрированные зоны (74а); в позднем кварце и аметисте обнаруживаются отдельные иглы и метельчатые сростки гётита (83742). Реже в агатах встречаются кустистые образования тодорокита (76, 78).

В зависимости от строения (текстуры) различают агаты с зонально-концентрическим строением — бастионные и руинные (83061, 73047, 83), горизонтально-слоистые оникс-агаты (ПДК 464, 83070), моховые агаты или просто моховики (ПДК 6835), образующиеся по тончайшим лавовым провисам, мембранным (?) трубкам и тому подобным выделениям (см. выше), глазчатые агаты (см. выше), отвечающие поперечным срезам халцедоновых или халцедон-кварцевых псевдосталактитов, возникших на настельных сосульках, лавовых провисах, нитяных образованиях гётита и т.п. Агаты, содержащие тонкоигольчатые включения, называются сагениновыми (84).

Агаты каждого из месторождений характеризуются своими типоморфными особенностями. Это демонстрируется на агатах Иджеванского месторождения в Армении, северо-тиманских агатах, агатах мыса Шмидта (Чукотка), южной части пустыни Гоби — Арц-Богдо и Улугей-Хид (Монголия), Бразилии.

Так, для Иджеванских агатов типичны серовато-голубоватая и серая окраска халцедона (ПДК 6323, 6684, 6677; 83753; ПДК 6884; 74036), моховики, образовавшиеся по тончайшим настельным сосулькам (74036) и мембранным (?) трубкам, селадонитовые моховики, плотная донная "яшма", чаще светло-желтая, зеленоватая (ПДК 6323) до темно-желтой (ПДК 6577, 6841), кварциновые зоны (83752) и ядра

(ПДК 6684), кристаллы позднего скаленоэдрического кальцита в центральных полосках агатовых жезд (85).

Для северо-тиманских агатов характерны серая окраска и чередование серых зон халцедона с белыми, причудливый бастионный узор, связанный с обычностью для них каналов (ПДК 6272), настыльные лавовые сосульки (31), пористые донные настыли (32); агат здесь часто халцедон-кварцевый с многочисленным повторением зон кварца и халцедона (86, 83066), для него типична скорлуповатая отдельность (83761). Кальцит на этих месторождениях чаще более поздний и выполняет центральные части агатовых жезд.

Для агатов из россыпей мыса Шмидта (Чукотка) характерна сизо-черная (81606) до черной (90) (из-за тонкодисперсного пирита) или коричневая окраска (83064; ПДК 6887). Наряду с бастионными агатами здесь сравнительно обычны оникс-агаты (83064; ПДК 6887; 91, 83063).

Агаты Арц-Богдо (Южная Гоби, Монголия) отличаются разнообразием окрасок от светлых почти бесцветных (78670) до сардеровых, карнеоловых (83737), светло- и ярко-красных (92), сапфириновых (93, 94). Часто встречаются бастионные агаты (95, 96, 83054, 83052, ПДК 7326) и агаты, переполненные мембранными (?) трубками, на которых образуются псевдосталактиты (97, 98); в поперечном срезе таких агатов типична "глазчатая" картина или картина коричневатых моховиков (97). Для этих агатов характерна и более разнообразная минерализация, выражающаяся в появлении ранних сидерита (70), доломита (иногда образующего последовательно-ритмичные зоны с халцедоном — 79786), кальцита, гётита. Реже здесь отмечаются оникс-агаты.

Для агатов Улугей-Хида типичен темно-серый до черного или темно-коричневый цвет, им свойственны деление миндалин на несколько камер лавовыми пережимами (20), кустистые скопления мембранных (?) трубок, обычность оникс-агата с яркими белыми слоями (Ст-198).

Бразильские агаты, представленные на выставке, имеют темно-серую (ПДК 6925), грязно-желтую (ПДК 6888) и красную (ПДК 6954) окраску; это все бастионные агаты. В центре одной из жезд — крупное выделение полупрозрачного онала (48324).

Соввершенно иной механизм характерен для образования основной массы полостей, выполняемых позже агатом, в риолитах. Полости в этом случае возникают в процессе роста сферолитов (в основном состоящих из полевого шпата и кварца, иногда низкотемпературного тридимита), образующихся при раскристаллизации обводненного вулканического стекла (перлита, пехштейна, содержание H_2O в которых доходит до 6–10%). Раскристаллизация в этом случае происходит в пластической породе, обладающей высокой вязкостью при температуре несколько ниже температуры плавления. Она вызывается длительным сохранением тепла в излившейся породе (извержение происходит чаще в виде аэрозоля, состоящего из весьма подвижной смеси горячих вулканических газов и мельчайших частичек лавы, позже сваривающихся в стекло) при большой их мощности. Тот же эффект достигается при отложении выше риолитовых мощных толщ горячих вулканических иного состава (это наблюдается, например, в области Бинна-Бура, Квинсленд, Западная Австралия) и в результате прогрева толщ вулканического стекла горячими массами внедрившихся интрузивов (например, внедрившимися гранитами, как это установлено на востоке Тувинской АССР).

Раскристаллизация стекла в этих условиях выражается в образовании сферолоидов — округлых малых минеральных тел радиально-лучистого, часто скрыторадiallyно-лучистого строения с гладкой или "бородавчатой" поверхностью, иногда с типичными следами флюидальности (500). Этот процесс происходит с переходом части стекла в кристаллическое состояние, сопровождающимся резким снижением растворимости H_2O и выделением ее в виде пара (при содержании H_2O в исходном стекле до 4–10% содержание H_2O в сферолоидах составляет всего 0,5–1%), начинающегося в месте зарождения сферолоида — его центре. По мере роста сферолоида, происходящего

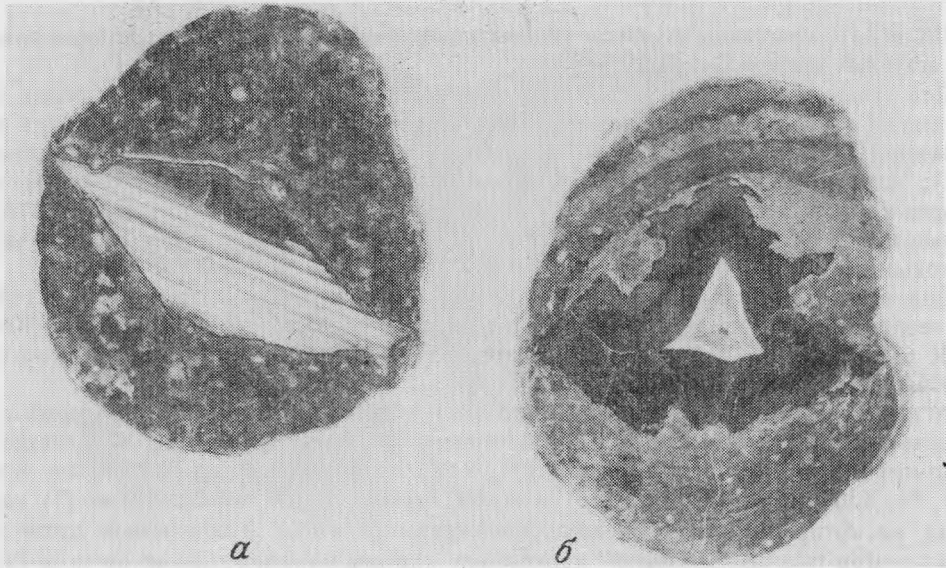


Рис. 10. Формы сечения центральных полостей литофиз, выполненных агатом

a – линзовидная, Айнабулак, КазССР, 0,25 натур. вел. (обр. 83215); *б* – треугольная, Аягуз, КазССР, 0,25. натур. вел. (обр. 83214)

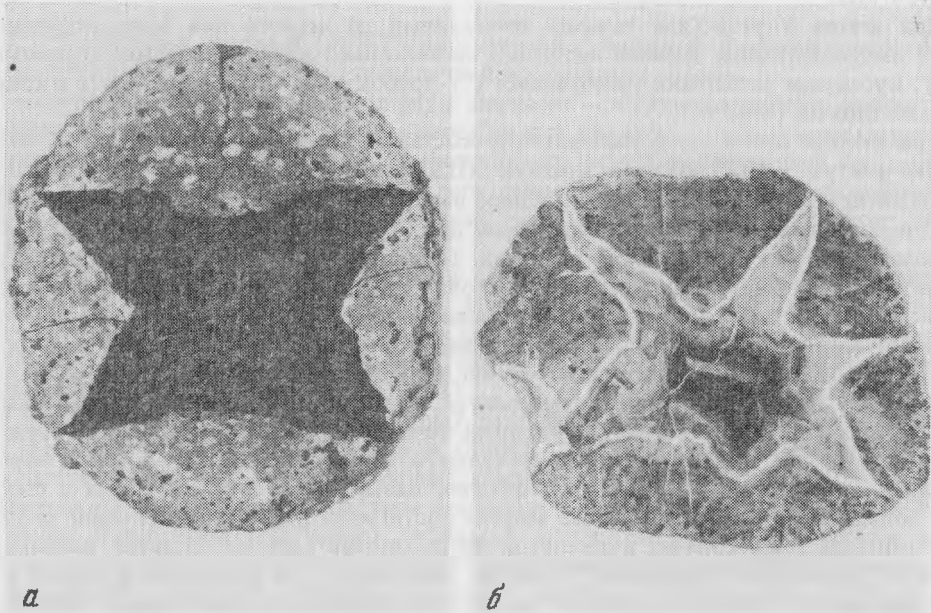
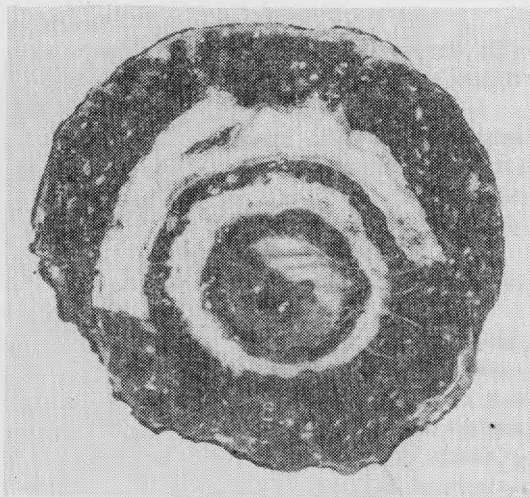


Рис. 11. Формы сечения центральных полостей литофиз, выполненных агатом

a – в виде "бабочки", Глаухау, окр. Фрайберга, ГДР, 0,25 натур. вел. (обр. ПДК 7230); *б* – в виде пятилучевой звезды, Тарбальджей, Читинская обл., 0,25 натур. вел. (обр. 83230)

благодаря диффузии вещества к нему из вмещающего стекла, наблюдается и рост газового пузыря, зародившегося в центре сферолоида благодаря диффузии к нему H_2O (паров) из вмещающей и раскристаллизовывающейся породы. Предельная величина разрастающегося газового пузыря в этом случае определяется двумя факторами – прочностью заключающегося его сферолоида, превращающегося в литофизу (от латинских *litos* – камень, *fisa* – дыра), и давлением вышележащих пород.

Рис. 12. Центральная и асимметричная полости, минерализованные халцедоном и кальцитом в фельзитовой литофизе — "глаз с бровью", Айнабулак, КазССР, 0,5 натур. вел. (обр. 83226)



При достижении некоторой критической величины, а стало быть, и критического давления, которому уже не могут противостоять прочность литофизы или давление вышележащих пород, литофиза лопается (78011). При этом из-за симметричного давления газового пузыря (из центра литофизы во все стороны) возникают полости либо линзовидные, если литофиза ослаблена трещинами флюидальности, т.е. трещинами тече-

ния исходного вулканогенного материала, либо кубической сингонии, если они не ослаблены флюидальностью. В последнем случае образуются полости в виде реберников (отрицательных кристаллов) кубической сингонии — реберных тетраэдров, кубов, ромбододекаэдров, вплоть до многоугольных, близких к шаровым, полостей. С этим связана соответствующая форма агатовых слепков, выполняющих полости литофиз — линзовидных в первом случае (83216) и в виде реберников кубической сингонии во всех остальных случаях, которые в природных условиях часто деформированы (83243, 83242, 83244). В соответствии с этим слепки первого типа будут иметь эллипсоидальное сечение (83215; рис. 10,а), а слепки реберников кубической сингонии — треугольное (83214; рис. 10,б), в виде "бабочки" (ПДК 7230; рис. 11,а), пятилучевой звезды (83230; рис. 11,в) и т.д.

При разрыве литофизы и выходе отдельных лучей внутренней полости на поверхность последняя разделяется на сферические сегменты. Их два, если полость линзовидная; при заполнении такой полости агатом литофиза отличается экваториальным "хребтиком" (83215). Если полость имеет вид реберного тетраэдра, таких сегментов четыре (83255; рис. 10,д), реберного куба — шесть, реберного ромбододекаэдра — 12 и т.д. Благодаря этому поверхность литофизы приобретает вид черепашьего панциря, а сами литофизы внешне начинают напоминать черепаши камни — конкреции из осадочных пород, имеющие высокосимметричные минерализованные полости внутри, отдельные лучи которых выходят на поверхность. Известны и литофизы с многоугольными полостями (76180), приближающиеся иногда к шаровым (83762).

В некоторых литофизах напряжения, возникающие при отделении газовой фазы при росте сферолита, разрешаются не в виде центральной полости, а в виде серии тонких шаровых полостей, вложенных друг в друга и разделенных шаровыми поверхностями исходного вулканического стекла или раскристаллизовавшейся породы. Возникают образования, похожие по своему строению на луковицы или цветы роз. Полости в них могут оставаться зияющими или позже заполняться халцедоном (83633), иногда халцедоном и флюоритом.

Известны случаи, когда газовый пузырь обособлялся в литофизе в виде асимметричной, серповидной в сечении полости (ПДК 6450). При сочетании такой полости с центральной полостью возникают агаты, известные как "глаз с бровью" (83226; рис. 12).

Отдельные литофизы могут тесно соседствовать в породе (72228) либо сливаться друг с другом с объединением своих полостей (83222).

В некоторых породах литофиз настолько много, что они составляют существенную

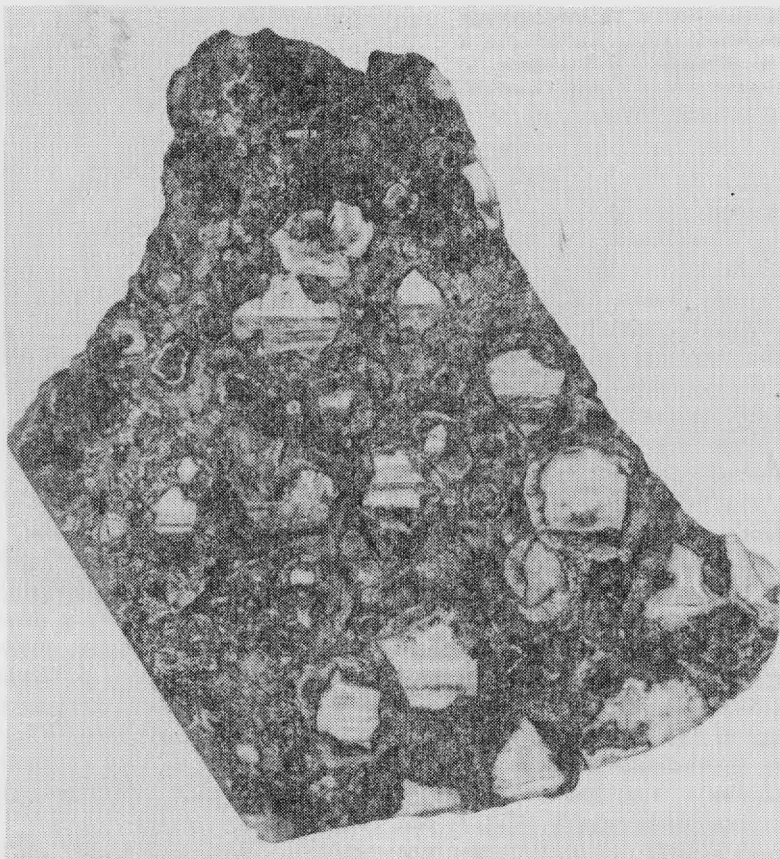


Рис. 13. Фельзифир с многочисленными мелкими литофизами, верховье р. Ужбиракчан, Якутская АССР, 0,75 натур. вел. (обр. 83229)

часть их объема. Такие породы (83229; рис. 13), получившие название фельзифиров, иногда ошибочно описываются под названием миндалекаменных пород (мандельштейнов), хотя миндалины, выполняющие газовые полости и литофизы, не только существенно различны по генезису, но и характеризуют разные типы вулканитов: основные и средние — первые из них и кислые — вторые.

Разрывной механизм формирования полостей в литофизах вызывает появление в некоторых из них обломков оболочки (коры) литофиз, особенно если она была по своей текстуре плотной, однородной (фельзитовой). При цементировании таких обломков агатом возникают брекчиевые агаты (83758, 81792, 81382).

Внешний вид литофиз, заполненных агатом, их сечений и агатовых слепков настолько характерен, что они получили в ряде стран нарицательные названия. Так, в США их обычно называют громовыми яйцами (thunder eggs). Это название заимствовано у индейцев центральной части США, связывавших их с яйцами легендарной громовой птицы (thunderbird), порождающей грома и молнии, или с крупными камнями, которые бросали друг в друга разгневанные боги гор и которые накапливались при "недолете" в межгорных долинах. В Японии толстые линзовидные агатовые слепки полостей литофиз называются "костяшками для счет".

Наряду с этим агаты в риолитах заполняют и полости иного происхождения — обычно это гнезда, трещины в зонах дробления и т.д. (83259).

В риолитовых агатах реже отмечаются псевдосталактиты на мембранных (?) труб-

ках, иногда, однако, чрезвычайно хорошо развитые (502, 503, 83248), в том числе и псевдосталактиты на настывших лавовых сосульках (?).

Каналы, столь характерные для некоторых миндалин из базальтов и андезитов, для агатовых выполнений литофиз являются большой редкостью и, как правило, не имеют столь типичных для них особенностей (504, 83222).

Из других минералов семейства кремнезема для риолитовых агатов характерен опал, либо образующий отдельные слои в оникс-агатах, либо выполняющий центральные полости агатовых жезд (48329); в них же встречается и благородный опал (наибольшей известностью в этом отношении пользуются мексиканские месторождения).

Агаты в риолитах иногда после своего образования дробятся с цементацией по трещинам дробления халцедоном (505).

Помимо минералов семейства кремнезема, слагающих основной объем риолитовых агатов, в них встречаются довольно часто кальцит (80) — как ранний, в основании оникс-агатов, частично замещенный кварцем с образованием плинтоидных зон (79766), так и поздний, крупнокристаллический, выполняющий полости в агатовых жездах (504; на этом же образце виден редкий для риолитовых агатов канал); известны и псевдоморфозы халцедона и кварца по радиально-лучистым сросткам кальцита, арагонита или пластинчатым кристаллам ангидрита (?) (506, 507). Для некоторых месторождений, например Сергеевка в Приморье, характерны псевдоморфозы халцедона и кварца по папиришпату (83255, 83252); при заполнении агатом, обычно разным по окраске и текстуре, пространства между ними образуется мозаичный агат (83252, 83250). Для риолитовых агатов характерен также флюорит (83236, 83230, 83235, 83237, 83238), иногда замещаемый халцедоном (83241, 83253). На некоторых месторождениях обнаружен барит — в виде кристаллов в зияющих полостях или как ранний минерал в полостях, заполненных кальцитом, из которого он легко высвобождается после растворения кальцита в HCl.

Для риолитовых агатов более обычны параллельно-слоистые текстуры агат-ониксов (79766, 83219, 510, 83222, 83233). Специфический рисунок возникает на срезе оникс-агатов под небольшим углом к слоистости.

В риолитах известны также бастионные агаты (ПДК 6584; 83258; ПДК 6583); зонально-концентрической текстурой характеризуются обычно и верхние части агатовых выполнений полостей в литофизах, содержащие снизу оникс-агат (510, 83219, 83237), хотя иногда бастионный агат может быть и снизу (83250).

Риолитовые агаты разных месторождений, как и литофизы, в которых они находятся, выделяются своим типоморфизмом. Так, литофизы Айнабулакского (Кызыл-Туганского) месторождения на юге Казахстана, имеют темно-коричневую фельзитовую внешнюю корку. Агат здесь серый или ярко-красный, много оникс-агатов. Для этих литофиз типичен кальцит: либо в основании оникс-агатов — плинтоидные зоны (79766), либо в центральных полостях литофиз (504). Интересно, что здесь же встречаются литофизы со смежными полостями, иногда имеющими однотипную (510, 79768), а в других случаях разную минерализацию (83220).

Внешняя часть литофиз Тарбальджейского месторождения отличается светло-до темно-серой окраской и типичным радиально-лучистым строением. Сами агаты светлые, серые с обилием оникс-агатов, иногда с резким изменением слоистости (506-а), с белыми опаловыми зонами. Здесь же известны темно-коричневые до почти черных бастионные агаты (83232), иногда в центре с аметистом (83239). Для многих из рассматриваемых агатов характерны отдельные кубические кристаллы флюорита (83238) и их сростки (83237), иногда замещаемые халцедоном и кварцем (83235).

Для агатов из риолитов по р. Рывеев (Чукотка) типичны бастионная текстура и отдельные зоны ярко-коричневого и красно-коричневого цвета. Здесь менее выражены отдельные литофизы и агаты приурочиваются к различного рода трещинам и полостям в риолитах.

Сергеевское месторождение в Приморье характеризуется бородавчатыми лито-

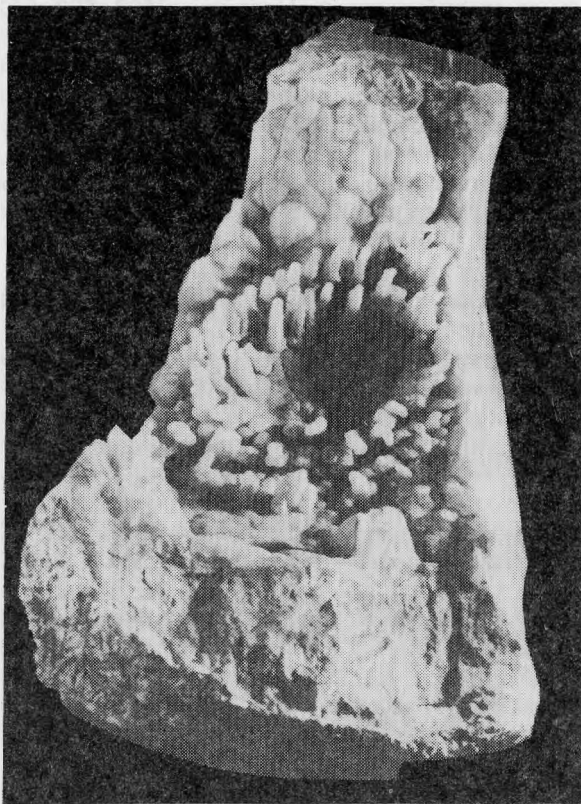


Рис. 14. Псевдосталактиты в полости литофизы, Сергеевка, Приморский край, 0,2 натур. вел. (обр. 83248)

физами до 1 м и более в диаметре, залегающими в сильно аргиллитизированных риолитах. Внешняя корка таких литофиз представлена плотным зеленовато-серым риолитом с черными фьямме. Для этих литофиз типичны оникс-агаты ярких окрасок, обилие псевдоморфоз халцедона и кварца по папиришпату (83252, 83255), мозаичные агаты (83250), халцедоновые псевдосталактиты в полостях (83248; рис. 14), иногда крупные выделения опала (1000), псевдоморфозы халцедона по флюориту (83253).

Образование агатов в основных, средних и кислых вулканитах происходит из гидротермальных растворов, возникающих в результате взаимодействия атмосферных осадков (при наземных излияниях) или океанических вод (в случае подводных излияний) с горячими излившимися породами. Эти воды гидролизуют вулканиты, выносят из них многие компоненты, в том числе SiO_2 (до 400 кг на 1 м^3 породы), отлагая его в виде кремнезема, кварца и тому подобных минералов — основных компонентов агатов, в любых имеющихся в породах полостях.

Исследование газово-жидких включений показало, что температура образования агата иногда может быть довольно высокой (200–300 и даже 420°C) и снижается до $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Давление этого процесса — от нескольких десятков (иногда сотен атмосфер) до атмосферного.

Агаты базальтов и андезитов, особенно россыпные, представляют в настоящее время основной промышленный интерес. Наиболее крупные россыпи их известны в Бразилии и Уругвае (некоторые миндалины здесь достигали 7 м в поперечнике), на Деканском нагорье в Индии (особенно ценны здесь древние агатовые конгломераты). Разработка коренных мандельштейнов чаще нерентабельна из-за их прочности и низкого содержания миндалин. Промышленный интерес представляют и сильно гидроли-

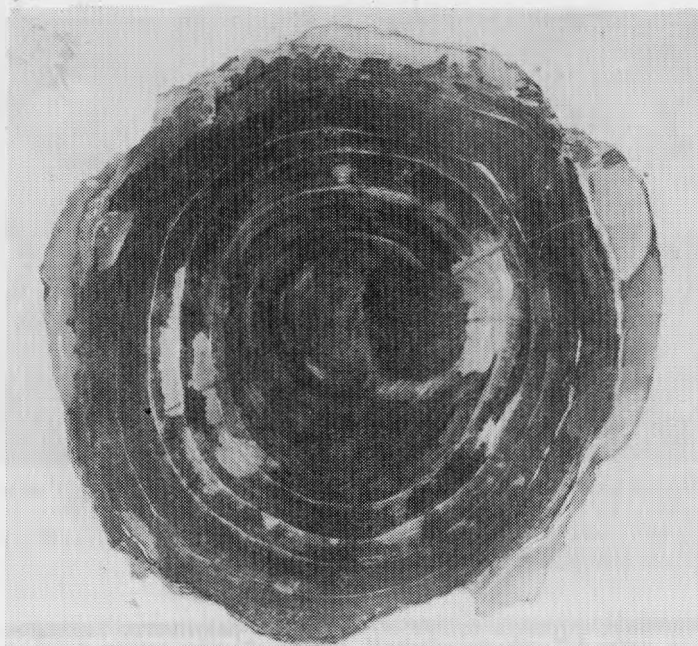


Рис. 15. Псевдоморфоза халцедона по древесине, Камчатка, 0,3 натур. вел. (обр. ОП 5416)

зованные, перешедшие в глины (часто бентонитовые) мандельштейны, из которых агат добывается попутно с разработкой глин (Иджеванское месторождение в Армянской ССР).

Литофизы, выполненные агатом, в риолитах образуют обычно отдельные горизонты, составляя местами до 80–95% всей их массы. Поэтому агат может непосредственно извлекаться при разработке его коренных месторождений в риолитах.

Важно, что изложенные особенности формы и внутреннего строения агатов, так же как и сопутствующая им минерализация, позволяют чаще всего безошибочно отнести даже россыпной агат к агату, связанному с основными и средними или кислыми вулканиитами. На этом основании можно целенаправленно искать в полевых условиях области его сноса, оценивать перспективность разработки коренных месторождений.

Агаты, встречающиеся в осадочных породах, более разнообразны генетически, хотя в большинстве своем имеют более ограниченное промышленное значение. Из них прежде всего надо отметить окаменелое дерево (ОП 5416; 12682; ОП 5020; 601; 600; ПДК 2605; 11232; рис. 15). Образуется оно обычно в областях активного вулканизма при массовой гибели леса и сноса деревьев в застойные равнинные области с захоронением их в вулканогенных (преимущественно пепловых) отложениях. В этом случае тонкодисперсное состояние пепла, обилие в нем легко гидролизуемого вулканического стекла, высокая его температура, с одной стороны, благоприятствуют переходу SiO_2 в активное состояние (в раствор), с другой – интенсивному замещению древесины на минералы семейства кремнезема – халцедон (600; ПДК 2605; 11232; ОП 5416), опал (126; ОП 5020; 601); в пустотах, возникающих при псевдоморфизации, отлагаются кристаллический кварц и аметист. Именно этим путем образовался Окаменелый лес Аризоны в США, получивший за красочность псевдоморфоз кремнезема по дереву название "Каменная радуга". Такие же деревья известны и во многих других областях древнего вулканизма, подвергшихся поверхностной эрозии с высвобождением и накоплением окаменелых стволов, – в Закавказье, Прикарпатье, на Камчатке, в Монголии (Улугей-Хид) и других местах.

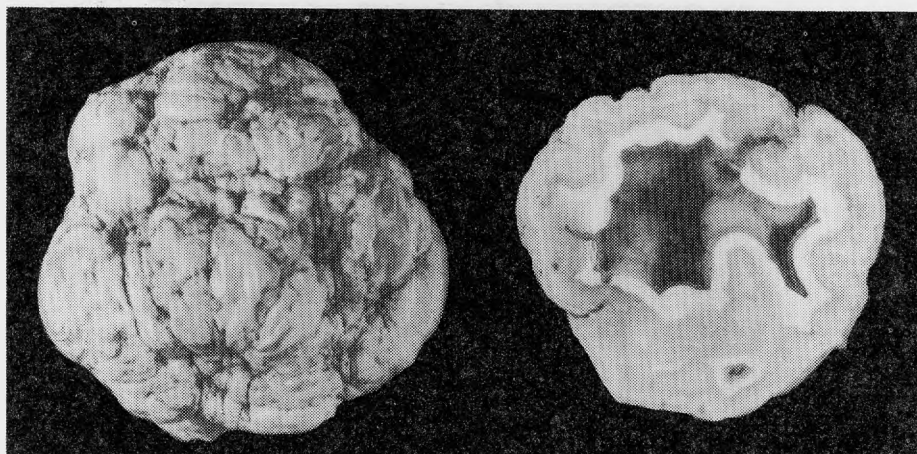


Рис. 16. Кварцин-кварц-халцедоновые (агатовые) полые псевдоморфозы по ангидритовым конкрециям

а — внешний вид — типа "кочна капусты", 0,3 натур. вел. (обр. 83653); *б* — поперечный разрез, 0,3 натур. вел. (обр. 83740), Кафикшем, горы Туаркыр, СССР

Агаты в осадочных породах могут возникать в результате замещения конкреций ранее образовавшихся минералов, главным образом ангидрита и кальцита. Такие псевдоморфозы широко развиты в центральной части США, в северной части Саудовской Аравии, в Северном Йемене, в СССР они известны в горах Туаркыра на западе Туркменской ССР, в Ферганской долине (Таджикская ССР).

Псевдоморфозы минералов семейства кремнезема по конкрециям ангидрита отличаются типичной поверхностью, состоящей из выпуклых радиально-лучистых пучков, расходящихся от одного центра (96а) — в нем обычно оказывается сферолит кварца. За столь своеобразную поверхность эти псевдоморфозы геологами США названы "кочнами цветной капусты" (рис. 16,а,б).

Характерными особенностями отличаются и поперечные срезы таких псевдоморфоз, часто полых. На них либо обнажаются халцедоновые (83654) и халцедон-кварциновые сферолитовые корки (83740), либо они разбиты на отдельные сегменты тонкими поперечными перегородками (83647). Кроме минералов семейства кремнезема, в этих псевдоморфозах встречаются флюорит (типичен для псевдоморфоз из Северного Йемена, образует в них крупнокристаллические корки в центральной части с размером отдельных кристаллов до 1 см — 83645, 83646), кальцит (610), гипс (83659), целестин (601), барит (602), гётит (602, 83659). В других районах в подобных псевдоморфозах описаны также ангидрит (в Саудовской Аравии он выполняет центральные части многих псевдоморфоз), различные сульфиды — сфалерит, пирит, халькопирит и многие другие (в псевдоморфозах из центральной части США). В этих же районах отмечаются марказитовые (ОП 1340) и кремнистые (83661, 83662) желваки.

Во многих из описываемых псевдоморфоз имеются каналы, расширяющиеся в открытую полость в их центре и выходящие на периферию, часто весьма причудливой формы (604, 605, 79750).

Псевдоморфозы минералов семейства кремнезема по карбонатным (?) конкрециям отличаются мелкобугристой поверхностью, причем отдельные бугорки часто напоминают головки мелких скаленоэдрических кристаллов. В других случаях их поверхность оказывается более сложной, что наблюдается, например, при силицификации линз так называемого атласного шпата [2]. Для подобных конкреций типичны в некоторых случаях красочные агаты (ПДК 6900; 6999; 6898) с существенной ролью кварциновых слоев (ПДК 6891; 6894; см. рис. 16,а,б); в этих же псевдоморфозах установлены и кристаллы прозрачного бесцветного флюорита до 5 мм в ребре (83646).

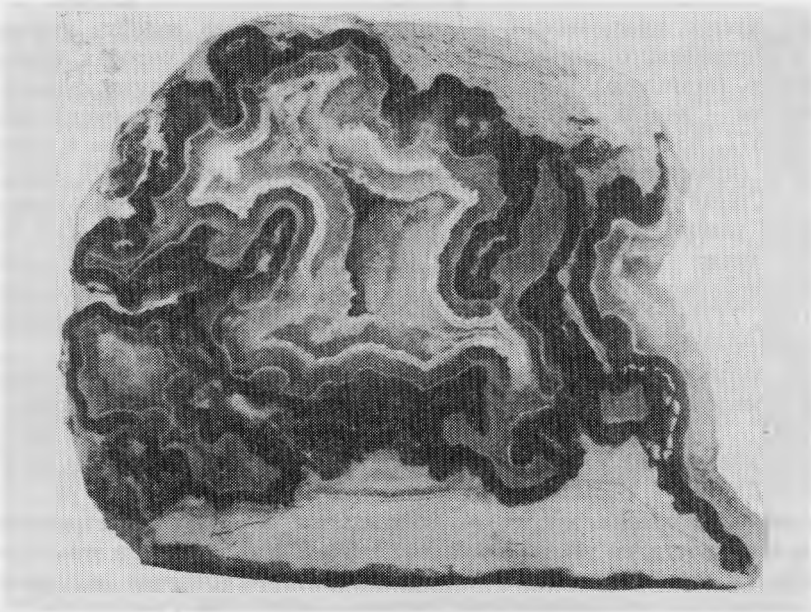


Рис. 17. Агат халцедон-кварцин-кварцевый, выполняющий полость выщелачивания в силифицированной карбонатной породе, окр. Голутвина Московской обл., 0,5 натур. вел. (обр. В.И. Степанова)

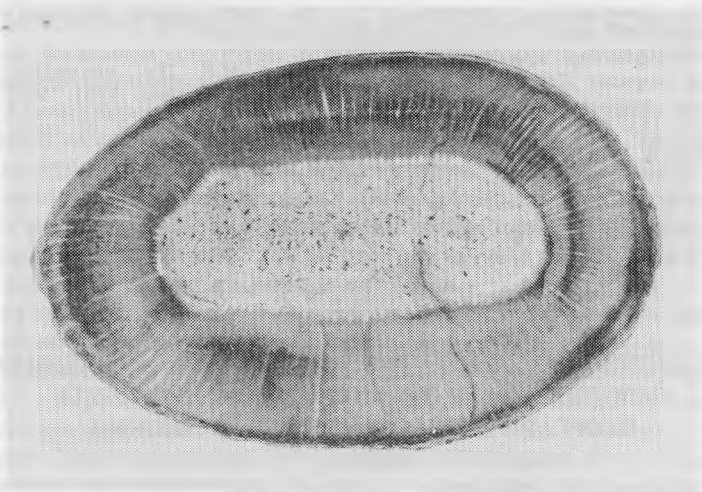


Рис. 18. Псевдоморфоза халцедона по кораллу, натур. вел. (обр. ПДК 1019)

Своеобразные округлые силицитовые желваки встречаются в некоторых карбонатных породах Северного Кавказа (р. Малка); для них характерны молочно-белый цвет и отдельные зоны серого полупрозрачного халцедона. Эти желваки имеют зонально-концентрическое внутреннее строение и очень четкие, ярко выраженные каналы, связывающие их центральную полость с поверхностью, чаще множественные, конусовидные с расширением в полость и сужением на периферии (83648–83650). Морфологически близки к ним и силицитовые желваки, встречающиеся в карбонатных толщах окрестностей Кисловодска, отличающиеся более четко выраженной почковидной поверхностью внутренних халцедоновых слоев (39030); в них же встречаются кристаллический кальцит и целестин (41493).

Особый интерес представляют и агаты, выполняющие полости выщелачивания (83663) в силицифицированных (окремнелых) карбонатных породах, причем форма халцедонового (агатового) выполнения определяется в этом случае формой полости выщелачивания — иногда она сравнительно изометрична (83671), иногда весьма причудлива (83672, 83673). Превосходные агаты этого типа известны в окрестностях г. Голутвина (примерно в 120 км к юго-востоку от Москвы) (83679, 83677, 83732; рис. 17), д. Старая Ситня (83680). Некоторые из их месторождений отличаются обилием хорошо развитых псевдосталактитов (83675, 73498, 83674, 74020, 83636). Для этих агатов также установлены каналы (ОП 3413, 83669). Близки к описанным и агаты в силицифицированных карбонатах г. Кособа, Целиноградская область Казахстана (83750, 73751, 83749, 83748, 83746), где установлены также флюорит и псевдоморфозы облекания его халцедоном (83750).

Наконец, халцедон возникает в полостях коралловых построек при силицификации кораллов. Превосходные образцы этого типа известны на побережье Флориды (75349, 75348, 75351, 75347, ПДК 6387), причем их образование связывают с современным выделением кремнезема из воды океана. Известны и псевдоморфозы халцедона по кораллам (ПДК 4076), в том числе одиночным (ПДК 1270, 1019, 1278; рис. 18).

Кремнезем в больших массах высвобождается в корях выветривания, развивающихся, в частности, по ультраосновным породам. Вместо агата в этом случае, однако, образуются кахолонговые желваки (ПДК 6222), скопления полуопала, иногда полупрозрачные. С корой выветривания связано и образование прожилков в песчанике знаменитых австралийских месторождений благородного опала (30541, 82440).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Годовиков А.А., Рупинен О.И., Моторин С.Г.* Агаты. М.: Недра, 1987. 348 с.
2. *Слегов В.А.* Морфология кремнистых тел в карбонатных породах Подмосковья и их генезис // Новые данные о минералах СССР. 1978. Вып. 26. С. 112–119.
3. *Пилипенко П.П.* К вопросу о генезисе агатов // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1934. Т. 12 (2). С. 281–295.
4. *Heddle M.F.* The mineralogy of Scotland. Edinburg: Douglas. 1901. Vol. 1. P. 58–84.
5. *Quick G.* The book of agates. Rander (Pa): Chilton. 1974. 232 p.

УДК 549.211

А.А. ГОДОВИКОВ

ПОСЛЕДНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В НАЦИОНАЛЬНОМ ИНСТИТУТЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЯПОНИИ (Обзор)

Во время поездки в сентябре 1984 г. в Японию мне представилась возможность ознакомиться с лабораторией высоких давлений Национального института для исследования неорганических материалов (NIRIM) Агентства науки и технологии Японии и с последними достижениями, полученными в ней. Поскольку эти работы могут представлять интерес для многих минералогов, кристаллохимиков, исследователей в области физики и химии твердого тела и других специалистов, ниже дается краткая их характеристика.

ИССЛЕДОВАНИЯ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ НА АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ

Для этих целей в группе была разработана усовершенствованная установка с алмазными наковальнями для рентгенодифрактометрических исследований до 250 кбар. Описаны схемы установки, монтаж наковален и приведены дифрактограммы GaAs (при 1 и

150 кбар) и кристаллического иода (при 206 кбар) [21]. Позже [22] было показано, что, если зависимость длины волны линии флюоресценции рубина для измерения температуры при высоком давлении от температуры линейна, давление (до 59 кбар) искажает эту монотонность, что необходимо учитывать в работе. В заключительной статье по этой методике [20] авторы сообщают, что в алмазной ячейке хорошие результаты по определению давления по *R*-линии рубина достигаются при использовании в качестве среды, передающей давление, смесей на основе спирта до 100 кбар, а жидкого азота до 200 кбар, тогда как температурные возможности ограничиваются 400°С, поскольку выше этой температуры интенсивность *R*-линии резко падает. Все эти работы носили оценочный характер относительно целесообразности использования указанной аппаратуры для экспериментальных работ. В настоящее время сотрудники группы оставили эти исследования, поскольку они дают материал лишь для теоретических построений и не ведут к синтезу значительных количеств вещества. Кроме того, они выполняются в той области давлений (до 200–250 кбар), которые пока еще недостижимы на аппаратуре, позволяющей использовать большие объемы, необходимые для синтеза сверхтвердых веществ и выращивания их кристаллов, которым посвящены основные усилия группы.

ИССЛЕДОВАНИЯ НА АППАРАТАХ ТИПА БЕЛТ¹

Группа высоких давлений практически с момента своего создания проводит исследование по синтезу алмаза и других сверхтвердых материалов, их спеканию, выращиванию кристаллов алмаза. Так, ей удалось вырастить кристаллы алмаза до 5 мм в ребре², исследовать особенности морфологии кристаллов алмаза, скульптуру поверхности их граней [5, 12–16], изучить условия спекания алмаза [5], *c*BN³, композиций алмаза и *c*BN, *c*BN и *h*BN. Особое внимание было обращено на условия синтеза *c*BN из *h*BN с использованием в качестве флюса $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ [8, 18]. Была изучена соответствующая фазовая диаграмма, выяснены некоторые детали механизма роста, в частности образование тонкой промежуточной пленки.

Цикл экспериментальных и теоретических исследований был посвящен изучению фазовых переходов оксидов $A_xB_yO_z$ под высоким давлением [10]. На этих результатах следует остановиться подробнее, поскольку авторами были установлены общие правила фазовых переходов в тройных оксидах под высоким давлением, имеющие как общетеоретическое значение, в том числе для предсказания кристаллических структур оксидов, так и определенное значение для разработки научной (естественной) систематики оксидов и, в частности, соответствующих минералов.

В качестве основных параметров, с которыми авторы связывали изменение структуры при изменении *P–T* условий, были выбраны $K = r_A/r_B$ и $t = r_C/r_O$, где r_A , r_B , r_O – ионные радиусы (по [19]) катионов групп *A*, *B* и аниона кислорода соответственно, а $r_C = (x r_A + y r_B)/(x + y)$, где *x* и *y* – формульные единицы при катионах *A* и *B*, т.е. r_C является средним катионным радиусом.

Эмпирически было установлено, что графики зависимости *K* от *t* позволяют лучше классифицировать рассматриваемые оксиды и установить последовательность смены отдельных структурных типов при повышении давления, чем это удавалось до сих пор. При этом ось *t* на графиках отвечает увеличению плотности упаковки, увеличению давления, при котором устойчив данный полиморф.

Наиболее подробно были рассмотрены оксиды типа ABO_4 . Имеющиеся данные о фазовых переходах под давлением авторы обобщили в виде таблицы (табл. 1) и схематического рисунка изменения структур и координационного числа (КЧ) в этих оксидах в

¹ Краткая характеристика использованной аппаратуры и некоторые методические особенности экспериментов описаны в последнем разделе.

² Мне демонстрировали двойниковый сросток такого размера, в основной массе черный, не прозрачный и лишь в отдельных местах (доли миллиметра) бесцветный и прозрачный.

³ Индексами *s* и *h* при BN обозначены кубическая и гексагональная модификация соответственно.

Т а б л и ц а 1

Фазовые переходы под давлением в оксидах ABO_4 [9, 10]

Вещество	Тип устойчивой структуры	
	нормальное давление	высокое давление
BPO_4 , $BAsO_4$	<i>H</i> -кварцалита	<i>L</i> -кварца
$AlAsO_4$	<i>L</i> -кварца	Рутила
$AlPO_4$	<i>L</i> -кварца	$CrVO_4$
$CrVO_4$	$CrVO_4$	Рутила
$CdCrO_4$	$CrVO_4$	Шеелита
$LnAsO_4$ ($Ln = Sm-Lu, Sc$) } $LnVO_4$ ($Ln = Pr-Lu, Sc$) }	Циркона } Циркона }	Шеелита
$CeVO_4$	Циркона	Монацита
$PrAsO_4$, $NdAsO_4$	Монацита	Шеелита
$BaWO_4$, $PbWO_4$	Шеелита	$BaWO_4$ -II
$InSbO_4$	Рутила	α - PbO_2
$FeTaO_4$	Рутила	Вольфрамита
$AMoO_4$ ($A = Ni, Co, Mn, Mg$)	α - $MnMoO_4$	Вольфрамита
$ASeO_4$ ($A = Mn, Mg, Co, Cu, Zn$)	$ZnSO_4$	$CrVO_4$

Т а б л и ц а 2

Изменение КЧ катионов и приведенного объема элементарной ячейки (V/Z , в \AA^3) для различных модификаций $FeVO_4$ [9]

Модификация	I	II	III	IV	V
Тип структуры	Триклинная	$CrVO_4$	Рутила	α - PbO_2	Вольфрамита
КЧ у Fe^{3+}	5,6	6	6	6	6
КЧ у V^{5+}	4	4	6	6	6
V/Z	78,2	71,9	67,8	61,3	60,4
Изменение объема					

координатах K и t (рис. 1), причем последняя из них в общем случае отвечает увеличению плотности упаковки, т.е. увеличению давления.

Из оксидов ABO_4 более подробно был рассмотрен $FeVO_4$, для которого установлено 5 полиморфов (рис. 2) с общим изменением объема при переходе от модификации I к модификации V, составляющим 23% (табл. 2). При этом было установлено, что последовательность смены структур $FeVO_4$ в зависимости от T и P хорошо соответствует общей последовательности изменения структур оксидов ABO_4 в координатах K и t (см. рис. 1).

Исходя из изложенного, О. Фукунага и С. Ямаока приходят к выводу, что они получили не только классификационную диаграмму для оксидов ABO_4 , распределяющую их по различным структурным типам в зависимости от кристаллохимических параметров K и t , но и диаграмму изменения структур полиморфных модификаций веществ указанного типа в зависимости от T и P .

Особого внимания здесь заслуживает то обстоятельство, что диаграмма, показанная на рис. 1, имеет большое сходство с диаграммой зависимости структур соединений типа $2AO_2 \rightarrow ABO_4 \rightarrow M [TO_4]$ от таких фундаментальных свойств элементов, как их сило-

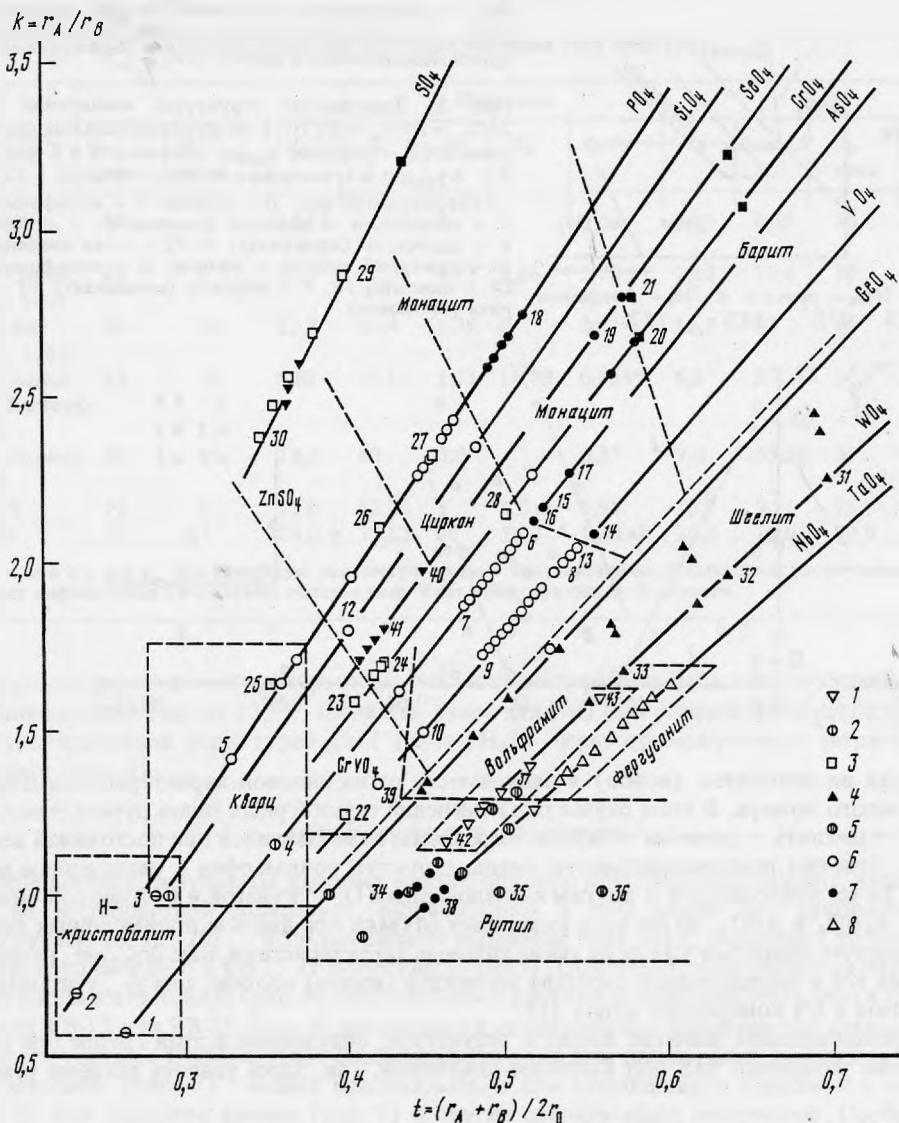


Рис. 1. Распределение оксидов ABO_4 по структурным типам в зависимости от параметров $k = r_A / r_B$ и $t = (r_A + r_B) / 2r_0$ [9]

Структурный тип: 1 – вольфрамита, 2 – кварца, 3 – барита, 4 – шеелита, 5 – рутила, 6 – циркона, 7 – монацита, 8 – фергусонита; цифры отвечают: 1 – BAO_4 ; 2 – BPO_4 ; 3 – SiO_4 ; 4 – $AlAsO_4$; 5 – $AlPO_4$; 6 – $SmAsO_4$; 7 – $LuAsO_4$; 8 – $PrVO_4$; 9 – $LuVO_4$; 10 – $ScVO_4$; 11 – $ScAsO_4$; 12 – $ZrSiO_4$; 13 – $CeVO_4$; 14 – $LaVO_4$; 15 – $PrAsO_4$; 16 – $NdAsO_4$; 17 – $LaAsO_4$; 18 – $LaPO_4$; 19 – $SrSeO_4$; 20 – $PbCrO_4$; 21 – $PbSeO_4$; 22 – $CrVO_4$; 23 – $NiCrO_4$; 24 – $ZnCrO_4$; 25 – $CrPO_4$; 26 – $InPO_4$; 27 – $TiPO_4$; 28 – $CdCrO_4$; 29 – $MnSO_4$; 30 – $NiSO_4$; 31 – $BaWO_4$; 32 – $PbWO_4$; 33 – $CaWO_4$; 34 – TiO_2 ; 35 – SnO_2 ; 36 – PbO_2 ; 37 – $InSbO_4$; 38 – $FeTaO_4$; 39 – $FeVO_4$; 40 – $MnSeO_4$; 41 – $ZnSeO_4$; 42 – $NiWO_4$; 43 – $CaWO_4$, $CdWO_4$

вые характеристики $\Delta\gamma_{орбн+}$ [2] и атомные номера ΣZ (рис. 3), построенной для выявления основ систематики оксидов, установления их принципиальной связи с оксоосолями в ряду простые оксиды \rightarrow сложные оксиды \rightarrow оксоосоли [3]. Все это представляется особо важным, поскольку позволяет подойти к предсказанию возможных структур полиморфов исходя не из характеристик самих этих структур, а лишь из свойств обра-

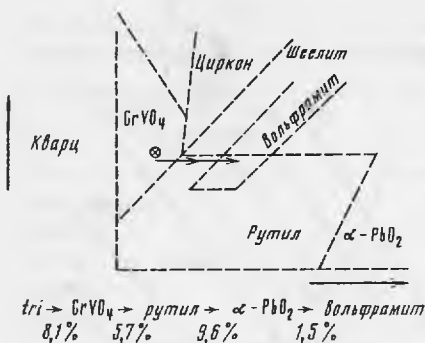
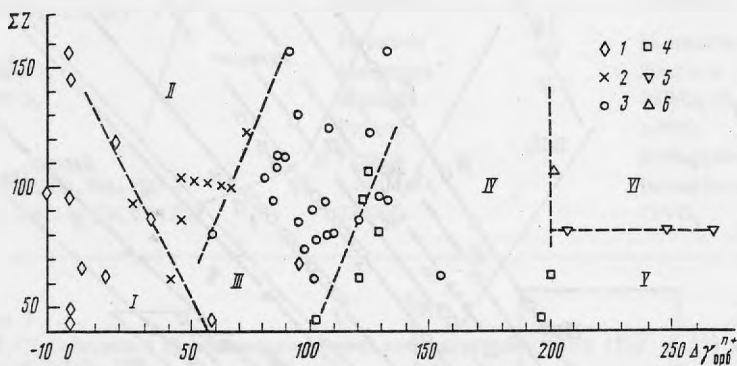


Рис. 2. Модификации высокого давления соединения FeVO₄ и увеличение плотности (в %) при переходе от одной модификации к другой [10]

Рис. 3. Зависимость структуры соединений типа 2AO₂ → AVO₄ → M[TO₄] от фундаментальных свойств элементов — разности $\gamma_{орб^{n+}}$ катионов А и В или М и Т — $\Delta\gamma_{орб^{n+}}$ и суммарного атомного номера — ΣZ [3]

Структурный тип: 1 — рутила, 2 — вольфрамита; 3 — шеелита, 4 — циркона (монацита), 5 — барита, 6 — англезита (крокоита); I—VI — поля соединений со структурой типа: I — рутила; II — вольфрамита; III — шеелита; IV, V — циркона (монацита); VI — барита (крокоита)



зующих их элементов (ионов) в зависимости от их силовой характеристики $\Delta\gamma_{орб^{n+}}$ и атомного номера. В этом случае ряд изменений структурных типов рутила → вольфрамита → шеелита → циркона → барита → крокоита, намечающийся при постоянной величине ΣZ , отвечает последовательности смены структур полиморфов с увеличением давления. То же приложимо и к другим исследованным О. Фукунагой и С. Ямаокой оксидам типа A_2BO_4 и ABO_3 , но во всех указанных случаях при анализе полиморфных переходов следует опираться уже не на такие силовые характеристики, как $\Delta\gamma_{орб^{n+}}$, не зависящие от КЧ и определяющие свойства элементов (ионов) вообще, а на γ_i , учитывающие различия в КЧ конкретных ионов [1].

Принципиальное значение имеют и результаты, полученные в этой группе при исследовании поведения BaS под высоким давлением. Так, здесь удалось впервые реализо-

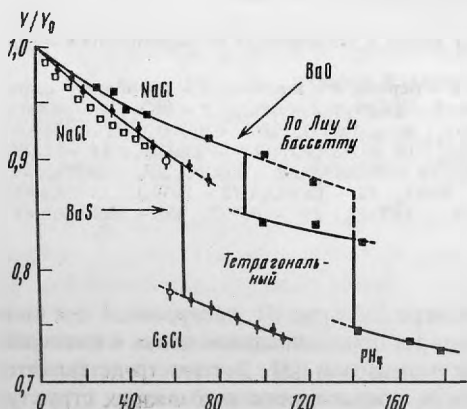


Рис. 4. Кривые сжимаемости BaS и BaO

Залитые и светлые кружки с указанными ошибками измерений — по С. Ямаока и др. [22, 23]; светлые квадраты — по П.В. Бриджмену для BaS [7]; залитые квадратики — по Л.Лиу и В.А. Бассетту [17]

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры аппаратов высокого давления типа Белт [10]

Авторы	Параметр										
	θ_c , град	ϕ_c , град	d_c	l_c	m	R_c	l_c/d_c	d_a	l_a	ϕ_a , град	l_a/d_a
Х.Т. Холл, 1960	83	11	10,16	24,23	0		2,39	8,89	6,35	30	0,714
К.В. Склар и др., 1963	86	4	12,7	21,66	0	4,06	1,70	7,62	10,6	30	1,39
А.П. Янг и др., 1963	90	35	12,7	25,4	6,35	0	0,5*	12,7	13	35	1,02
Ф.П. Банди, Р.Х. Венторф, 1963	83	38	5,02	23,15	1,77	16,83	0,353*	6,5	23	27,5	3,54
Р.Ф. Лоренц, 1973	40	35	10,0	60	3,0		0,3*	7,0	33,28	35	4,75
FB-13	72	0	13,0	12,22	5	6,0	0,94	10,0	9,2	16,7	0,92
FB-25	72	7	25,0	35,12	0	16,0	1,40	20,0	19,0	20,0	0,95

П р и м е ч а н и е. Все линейные параметры даны в мм; звездочкой выделены рассчитанные величины; маркировка FB означает аппарат типа Белт конструкции О. Фукунаги.

вать прямой переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl, сопровождающийся уменьшением объема на 13,7%, тогда как ранее для BaO был установлен переход к фазе с разупорядоченной структурой CsCl (типа Pn_4I) через промежуточную тетрагональную фазу (рис. 4).

АППАРАТУРНЫЕ РАЗРАБОТКИ

Исследования, результаты которых кратко описаны в предыдущем разделе, выполнялись на нестандартной аппаратуре, разработанной в этой группе под руководством О. Фукунаги [6, 11, 20], с использованием аппаратов типа Белт, названных по руководителю группы FB-13 и FB-25 (FB-Фукунага-Белт). Основные геометрические параметры их поршня и цилиндра (рис. 5) сопоставлены с другими аппаратами этого типа в табл. 3. Аппарат FB-13 или FB-25 (рис. 6) помещался в подштамповое пространство стандартного пресса усилием 14000 т [16]. В зависимости от задачи стандартная ячейка для высоких давлений (рис. 7) может использоваться для выращивания кристаллов алмаза (рис. 8) или спекания алмаза (рис. 9) и других сверхтвердых материалов. Особой заслугой является широкое использование в качестве среды, передающей давление, NaCl. В то же время это не чистый NaCl, как это можно понять из различных публикаций сотрудников, а с примесью до 15–20% порошка ZrO_2 .

Цилиндр аппарата FB-25 выдерживал около 200 опытов в условиях высоких температур и давлений, прежде чем требовалась замена сердечника из материала на основе карбида вольфрама. Мелкие же волосяные трещины, параллельные оси нагружения, развиваются постепенно после 100 опытов. Поршень оказался более стоек, чему способствовала, очевидно, закалка во время опытов.

Кроме отмеченных выше аппаратурных разработок, в специальном здании NIRIM (корпус 11) заканчивается монтаж пресса усилием до 30 000 т, для которого разработан крупный аппарат типа Белт [4]. Сам пресс имеет основание $3,8 \times 2,2$ м, высоту около 8 м и общую массу около 160 т. Столь небольшие его габариты¹ были достигнуты

¹ О. Фукунага [4] подчеркивает, что этот пресс усилием в 30 000 т примерно в 30 раз меньше по массе пресса на 50 000 т, установленного в Институте физики высоких давлений АН СССР.

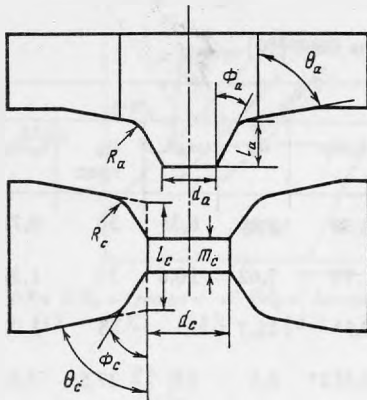


Рис. 5. Геометрические параметры поршня и цилиндра аппаратов типа Белт [9]

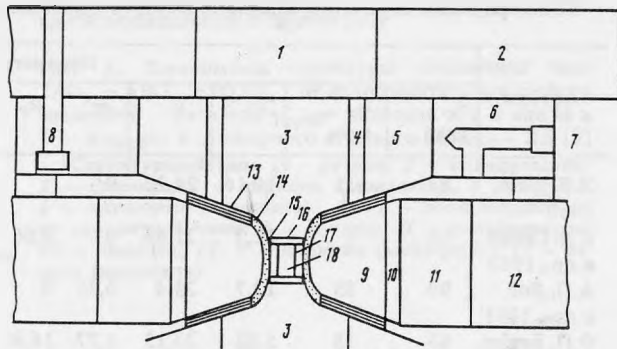


Рис. 6. Схематическое сечение усовершенствованного аппарата типа Белт FB-25

1 — опорная плита из WC; 2 — стальное кольцо; 3 — поршень из WC; 4 — прокладка; 5, 6 — стальные кольца; 7 — ввод холодной воды; 8 — стягивающий болт; 9 — цилиндр из WC; 10 — прокладка; 11, 12 — стальные кольца; 13 — бумажное уплотнение; 14 — пиррофиллитовое уплотнение; 15 — стальное кольцо; 16 — изолятор; 17 — графитовый нагреватель; 18 — пространство для образца [16]

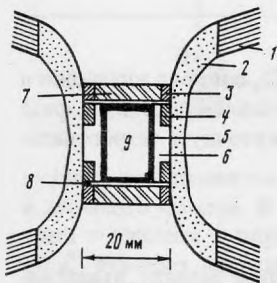


Рис. 7

Рис. 7. Схематический разрез ячейки аппарата высокого давления

1 — бумажное уплотнение; 2 — пиррофиллитовое уплотнение; 3 — тоководное подводящее кольцо; 4 — стальное кольцо; 5 — графитовый нагреватель; 6 — смесь NaCl и ZrO_2 ; 7 — ZrO_2 ; 8 — пластины Mo; 9 — пространство для выращивания алмаза [13]

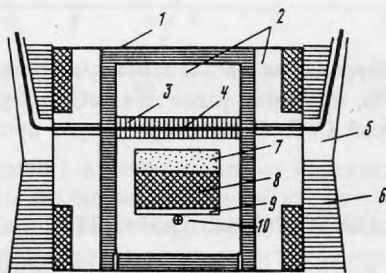


Рис. 8

Рис. 8. Ячейка для выращивания алмаза методом температурного перепада

1 — графитовый нагреватель; 2 — плотный порошок NaCl; 3 — пластина из нитрида бора; 4 — Pt-Rh-термопара; 5 — специальный цемент; 6 — пиррофиллит; 7 — источник углерода; 8 — никелевый род; 9 — платиновая фольга; 10 — затравочный кристалл [15]

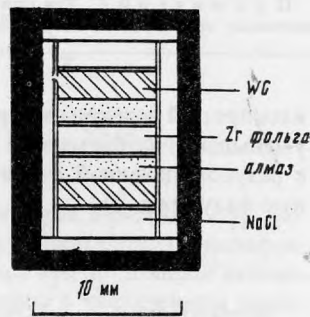


Рис. 9

Рис. 9. Ячейка для спекания алмаза под высоким давлением [5]

благодаря намотке по его внешнему периметру около 400 км холоднотянутой струнной проволоки из высокопрочной стали (предел текучести стали 160 кг/мм^2) с натяжением около 100 кг/мм^2 . Эта проволока имела сечение $6 \times 1,5 \text{ мм}$ и укладывалась в желоб шириной 900 и глубиной 200 мм. Намотка проволоки на станину выполнялась непосредственно на месте установки пресса с помощью специального приспособления¹.

Для этого же пресса разработан аппарат высокого давления типа Белт FB-120. Его цилиндр трехслойный. Внутренняя гильза изготовлена из твердого сплава — быстрорежущей стали SKH-9 ($HRC \sim 64$) — и охлаждается водой во время работы до 200°C . Следующее кольцо изготовлено из стали SKD-61, а наружное — из SKT-4. Каждое из колец имеет коническую поверхность и запрессовывается в предыдущее с использованием в качестве смазки порошка MoS_2 . Диаметр рабочего отверстия камеры 120 мм. Поршень

¹ Было израсходовано 27 т проволоки, подаваемой с барабанов по 250 кг.

аппарата FB-120 двухслойный. Внутренняя его часть изготовлена также из стали SKH-9 и посажена в натяг на конус во внешнее кольцо из стали JIS. Диаметр рабочей части поршня 150 мм. Аппарат FB-120 рассчитан на достижение давления до 60 кбар и температуры до 1600°С в рабочей ячейке объемом около 1000 см³.

Во время моего посещения NIRIM аппарат FB-120 был уже полностью готов. К концу года намечалось закончить монтаж пресса на 30 000 т и приступить к первым экспериментам на нем с аппаратом FB-120. В качестве первоочередных исследований предполагается изучение условий выращивания кристаллов алмаза, пригодных прежде всего для технических целей (полупроводниковые алмазы, высокоэффективные теллостоки и т.п.). Имеется план выращивания кристаллов алмаза массой до 20 карат и более.

Кроме того, аппарат FB-120 предполагается использовать также для получения спеченных сверхтвердых материалов большого размера, обработки более дешевой технологии производства кубического нитрида бора для абразивного инструмента, совершенствования оборудования для формовки крупных керамических изделий, исследования новых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 304 с.
2. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 647 с.
4. Фукунага О. Разработка установки для создания высокого давления с рабочей камерой большого объема. Сэрамиккусу, 1984. Т. 19, № 8. С. 637–643. На яп. яз.
5. Akaishi M., Kanda H., Sato Y., Setaka N., Ohsawa T., Fukunaga O. Sintering behaviour of the diamond-cobalt system at high temperature and pressure // J. Mater. Sci. 1982. Vol. 17. P. 193–198.
6. Akaishi M., Sato Y., Setaka N., Tsutsumi M., Ohsawa T., Fukunaga O. Effect of additive graphite on sintering of diamond // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1983. Vol. 62, N 6. P. 689–694.
7. Bridgman P.W. The measurements of hydrostatic pressure to 30,000 kg/cm² // Proc. Amer. Acad. Arts and Sci. 1940. Vol. 74. P. 1–21.
8. Endo T., Fukunaga O., Iwata M. The synthesis of cBN using Ca₃B₂N₄ // J. Mater. Sci. 1981. Vol. 16. P. 2227–2232.
9. Fukunaga O., Yamaoka S. Phase transformations in ABO₄ type compounds under high pressure // Phys. and Chem. Miner. 1979. Vol. 5. P. 167–177.
10. Fukunaga O., Yamaoka S. A comprehensive rule of pressure induced phase transformations in ternary oxides // High pressure science and technology. N.Y.: Pergamon press, 1980. P. 407–413.
11. Fukunaga O., Yamaoka S., Endo T., Akaishi M., Kanda H. Modification of belt-like high-pressure apparatus // Ibid. N.Y.: Plenum Publ. Corp., 1979. Vol. 1. P. 846–852.
12. Kanda H., Akaishi M., Setaka N., Yamaoka S., Fukunaga O. Surface structures of synthetic diamonds // J. Mater. Sci. 1980. Vol. 15. P. 2743–2748.
13. Kanda H., Fukunaga O. Growth of large diamond crystals // Advances in Earth and Planetary sciences. 1982. Vol. 12: High-pressure research in geophysics. P. 525–535.
14. Kanda H., Setaka N., Ohsama T., Fukunaga O. Asymmetries of the crystal shapes of synthetic diamonds // J. Cryst. Growth. 1981. Vol. 51. P. 629–631.
15. Kanda H., Setaka N., Ohsama T., Fukunaga O. Growth condition for the dodecahedral form of synthetic diamonds // Ibid. 1982. Vol. 60. P. 441–444.
16. Kanda H., Setaka N., Ohsawa T., Fukunaga O. Impurity effect on morphology of synthetic diamond // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1984. Vol. 22. P. 209–212.
17. Liu L., Bassett W.A. Effect of pressure on the crystal structure and lattice parameters of BaO // J. Geophys. Res. 1972. Vol. 77. P. 4934–4937.
18. Sato T., Endo T., Kashima S., Fukunaga O., Iwata M. Formation mechanisms of cBN crystals under isothermal conditions in the system BN–Ca₃B₂N₄ // J. Mater. Sci. 1983. Vol. 18. P. 3054–3062.
19. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta crystallogr. 1970. Vol. 1326. P. 1046–1048.
20. Shimomura O., Yamaoka S., Nakazawa H., Fukunaga O. Application of a diamond-anvil cell to high-temperature and high-pressure experiments // Advances in Earth and Planetary sciences. 1982. Vol. 12: High-pressure research in geophysics. P. 49–60.
21. Takemura K., Shimomura O., Tsuji K., Minomura S. Diamond-anvil pressure cell for X-ray diffraction with SSD and PSPC system // Techn. Rep. ISSP. A. 1979. N 973. P. 1–17.
22. Yamaoka S., Shimomura O., Fukunaga O. Simultaneous measurements of temperature and pressure by the ruby fluorescence line // Proc. Jap. Acad. B. 1980. Vol. 56, N 3. P. 103–107.
23. Yamaoka S., Shimomura O., Nakazawa H., Fukunaga O. Pressure-induced phase transformation in BaS // Solid. State Commun. 1980. Vol. 33. P. 87–89.

И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Г.А. СИДОРЕНКО, С.А. ПЕРЛИНА,
Г.А. ТАРХАНОВА, И.С. НАУМОВА, А.А. ВАЛУЕВА

О НАТРИЕВЫХ СИЛИКАТАХ УРАНИЛА

Щелочные силикаты уранила были обнаружены и изучены значительно позже, чем наиболее широко распространенные в природе кальциевые разновидности – уранофан и β-уранотил. Уже выявленные и индивидуализированные они продолжают считаться весьма редкими природными образованиями. Однако эти представления связаны с тем, что силикаты уранила очень близки не только морфологически, но и по своим оптическим характеристикам и, как правило, встречаются в тесном сростании друг с другом. Последние два десятилетия показали: щелочные силикаты уранила весьма часто встречаются в природных условиях и представлены минералами двух кристаллохимических групп [6, 7] – болтвудитом из I группы силикатов уранила, в составе слоя которых отношение $UO_2:SiO_4 = 1:1$, и викситом из III группы, где минералы имеют в своем составе молярное количество SiO_2 , преобладающее над UO_3 , т.е. $UO_2:SiO_4 < 1$.

Интересно отметить, что первыми были обнаружены калиевые разновидности этих минералов: болтвудит $K_2[UO_2(SiO_3OH)] \cdot H_2O$ [14] и виксит $K_2[(UO_2)_2(Si_2O_5)_3]4H_2O$ [16]. Позже выявлены минералы, как правило, смешанного калий-натриевого катионного состава [3, 8, 10, 11, 15] практически всегда с преобладанием калиевой составляющей. Натриевые разновидности болтвудита и виксита были получены только в результате синтеза и названы натриевым болтвудитом [15] и натриевым аналогом виксита [16]. В природе чисто натриевые разновидности не были установлены, и даже названный натриевым болтвудитом минерал [9, 11] имеет состав, представляемый формулой $Na_{0,7}K_{0,3}(UO_2)(SiO_3OH) \cdot 2H_2O$, и определенно модифицированную "болтвудитовую" кристаллическую структуру.

Это тем более неожиданно, что среднее содержание натрия в подземных водах сферы гипергенеза 45,5 мг/л [12], тогда как калия – 4,5 мг/л, так что в моляльных концент-

Т а б л и ц а 1

Химический анализ виксита

Компоненты	Na-аналог (синтетический)							
	Обр. 1			Обр. 2			[16]	
	мас.%	мол. кол-во	мол. отн.	мас.%	мол. кол-во	мол. отн.	мас.%	мол. отн.
UO_3	51,30	1800	2,0	52,70	1850	2,1	52,0	2
SiO_2	31,80	5300	6,0	30,60	5150	5,9	33,9	6,2
Na_2O	5,41	875	1	5,48	883	1	7,2	1,25
K_2O								
CaO								
H_2O^+	11,80	6600	7,5	11,60	6400	7,3	6,2	4,9
H_2O^-							1,9	
Сумма	100,31			100,38			101,2	
Формула	$Na_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 7,5H_2O$			$Na_2(UO_2)_{2,1}(Si_2O_5)_3 \cdot 7,3H_2O$			$Na_{2,5}(UO_2)_2(Si_2O_5)_{3,1} \cdot 4,9H_2O$	

рациях натрия преобладает над калием в 16,8 раза, для грунтовых вод аридного пояса превышение еще более значительное — 19,8 раза, а в океанической воде — 45,5 раза.

Вероятно, объяснение преобладания калиевых природных минералов следует искать как в физико-химических условиях образования, так и в кристаллохимических особенностях щелочных силикатов уранила, причем необходимую информацию могут дать синтетические аналоги природных минералов, состав которых регламентируется заданным соотношением компонентов в исходном растворе.

В результате синтезов, описанных в литературе [15, 16], были получены натриевые аналоги болтвудита и вискита, однако их порошкограммы оказались очень слабыми, что при наблюдении небольшого числа рефлексов позволило названным исследователям говорить об идентичности натриевой и калиевой разностей, несмотря на большое отличие радиусов ионов Na^+ и K^+ ($R_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$, $R_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$), отчасти это может быть связано с высокой степенью дисперсности синтетических образований и несовершенством их кристаллической структуры. Все это побудило авторов настоящей работы провести новые синтезы.

Болтвудит различного катионного состава был получен авторами по несколько видоизмененной методике Хонеа путем осаждения твердой фазы при последовательном прилипании к сантимольярному раствору ацетата уранила стехиометрических количеств растворов соответствующих щелочных силикатов и едких щелочей при 22 °С с последующим прогреванием полученного осадка с водой в запаянных стеклянных ампулах при 200 °С [4].

Среди полученных синтетических К, Na и Na–К силикатов рентгенографически были установлены две структурные разновидности болтвудита, отвечающие фазам различного катионного состава — натриевой $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$ и калиевой $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$ или натрий-калиевой $(\text{Na}_{0,3}\text{K}_{0,7})_2(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$, идентифицирующиеся с двумя аналогичными разновидностями природных болтвудитов. Причем даже при значительном избытке натрия в исходном растворе (до четырехкратного) в синтетическом минерале всегда наблюдается преобладание калия над натрием, а чисто натриевая разность формируется только из растворов, не содержащих калия.

К-вискит (природный) [16]		Na-К-вискит (природный)							
		[8]				[3]			
		475/1		475/2		обр. 1		обр. 2	
мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.	мас. %, привед. к 100	мол. отн.
52,0	2	51,56	2	50,48	2	51,54	2	54,98	2
34,0	6,2	34,33	6,2	33,49	6,3	32,57	6	30,70	5,5
0,7	1	1,44	1	1,49	1	2,05	1	2,29	1
5,6		4,91		4,43		5,22		5,54	
10		0,92		0,94		2,03		0,03	
5,6	4,2	6,64	4	9,26	5,8	6,59	4,2	6,49	4,4
1,1									
100,0		99,80		100,09		100,00		100,00	
$\text{K}_2\text{O}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}) \cdot (\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{1,1}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,2}) \cdot (\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_{3,1} \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{0,6}\text{Na}_{0,4})_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{K}_{0,6}\text{Na}_{0,4})_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4,4\text{H}_2\text{O}$	

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния и метрики элементарных ячеек природного и синтетических вискитов (дифрактометр ДРОН-3, FeK α)

Природный К-На-вискит				Обр. 1		Обр. 2	
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>l</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
020	8,94	8,944	45	9,065	72	9,00	43
001	7,09	7,113	100	7,10	39	7,08	82
				6,56	8	6,68	23
021	5,55	5,567	35	5,63	28	5,60	46
111	4,84	4,835	5	4,93	22	4,80	25
130	4,35	4,564	5	4,58	83	4,60	71
040	4,46	4,472	10				
131	3,83	3,841	10	3,89	39	3,85	43
002,200	3,54	3,557	100	3,52	100	3,54	100
022	3,304	3,305	40	3,29	22	3,30	17
150,201	3,186	3,194	10	3,18	94	3,17	78
221,060	2,983	2,991	25	2,99	42	2,995	60
				2,93	55	2,93	100
151	2,909	2,914	20				
132	2,799	2,805	5	2,80	20	2,80	14
042		2,784		2,75	16	2,76	28
				2,58	14	2,53	14ш
170	2,400	2,404	5	2,405	28	2,413	28
003	2,368	2,371	50			2,391	18
				2,309	19	2,309	21
023,062	2,288	2,294	15	2,281	13	2,281	14
171	2,279	2,278	10	2,254	14		
080	2,234	2,236	20			2,225	11
330	2,194	2,198	5	2,188	19	2,192	21
081	2,134	2,133	10				
133	2,101	2,104	5			2,119	21
331		2,100		2,103	9	2,091	22
172	1,992	1,992	5				
350,203	1,970	1,972	5	1,970	19	1,967	14
312	1,961	1,957	5				
223,262	1,923	1,925	5				
153,351	1,900	1,904	10	1,904	19	1,900	53
082,282	1,894	1,893	10				
332	1,867	1,870	5	1,877	9	1,877	21
281	1,825	1,828	5			1,833	10
0.10.1	1,788	1,789	15			1,792	10
004,400	1,777	1,775	55			1,774	11
						1,758	12
024	1,744	1,744	10				
420,370	1,737	1,739	10	1,735	17		
						1,713	10
173,192	1,687	1,688	10	1,691	9	1,687	11
134,044	1,655	1,657	5			1,649	10
083	1,627	1,627	5				
0.10.2	1,597	1,598	5			1,603	12
2.10.1	1,556	1,558	5			1,559	13
064	1,528	1,527	5				
0.12.1	1,459	1,459	5	1,465	10		
174	1,430	1,430	5				
005	1,423	1,423	5	1,425	5		

Т а б л и ц а 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
025	1,403	1,405	5ш				
530	1,376	1,380	5ш				
443	1,351	1,354	5ш				
1.13.1	1,328	1,327	5				
354	1,320	1,321	5ш				
225	1,307	1,306	5				
155	1,299	1,300	5ш				
$a = 7,081 \pm 0,002$				$a = 7,091 \pm 0,002$		$a = 7,097 \pm 0,002$	
$b = 17,891 \pm 0,006$				$b = 17,943 \pm 0,006$		$b = 17,881 \pm 0,006$	
$c = 7,099 \pm 0,002$				$c = 7,116 \pm 0,003$		$c = 7,100 \pm 0,003$	

Выделенные рентгенографически разновидности болтвудита, как подтвердили данные ИК-спектроскопии, относятся к одному структурному типу, но различаются параметрами элементарной ячейки и, как следствие, набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений на их порошкограммах. ИК-спектры поглощения, кроме того, свидетельствуют об индивидуальном характере воды для соединений разного катионного состава.

Полученные данные показывают, таким образом, несомненное влияние щелочного катиона на кристаллохимическую характеристику болтвудита.

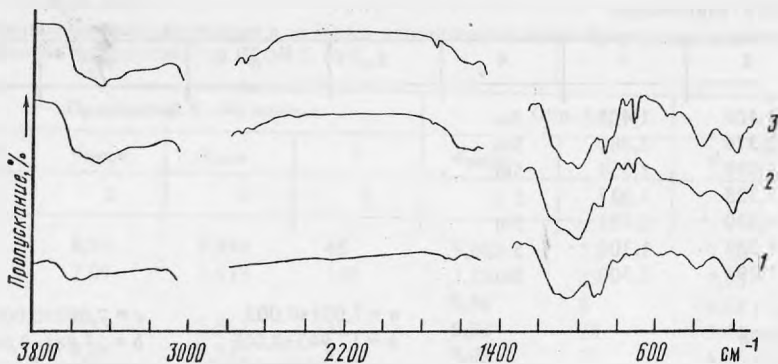
С целью проверки существования подобных явлений для минералов группы вискита была предпринята попытка синтеза не обнаруженного в природе натриевого аналога. Методика, описанная в литературе [16], заключалась в нагревании в запаянных стеклянных трубках щелочного уранового раствора при 150 °С. Это типичный случай гидротермального синтеза с заимствованием кремнезема из стекла. Нами был избран другой путь получения урановой фазы при осаждении из 0,4 М раствора нитрата уранила 0,8 М раствором силиката натрия с последующим прогреванием полученной суспензии в запаянных стеклянных ампулах в течение 3 дней при 130 °С. Основное отличие предложенной методики состоит в том, что прогреванию подвергается уже сформировавшаяся при нормальных условиях твердая фаза, а температурный фактор используется только для ускорения естественного процесса старения кремниевого геля.

Рентгенографическое исследование синтетических новообразований, сформировавшихся при стехиометрии (обр. 1) и избытке NaOH (обр. 2), показало, что они имеют структуру вискита.

Химический анализ синтезированных твердых фаз (табл. 1) установил состав, соответствующий формуле Na-вискита $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 7,3-7,5\text{H}_2\text{O}$ с повышенным по сравнению с теоретическим (4H₂O) содержанием воды [2]. Подобная закономерность уже отмечалась для синтетических разнокатионных болтвудитов, когда в составе Na-разности было обнаружено большее количество воды (5H₂O), промежуточное в K-Na-разности (3,6H₂O), и наименьшее – в K-болтвудите (2,4 H₂O).

В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний полученных образцов синтетического Na-вискита и природного K-Na-вискита [1].

По ИК-спектрам поглощения этих синтетических Na-соединений в сравнении с K-Na-вискитом наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения воды и смещение и изменение соотношения интенсивностей полос в области поглощения уранильных и силикатных группировок (см. рисунок). Последнее свидетельствует о преобразованиях молекулярных связей в пределах однотипной решетки, вызванных различным катионным составом соединений, что связано с особенностями изоморфно входящих катионов. Однако изменения эти менее значительны, чем ранее отмеченные для болтвудитов: если в случае Na- и K-болтвудитов имеет место гомеотипия их кристалличес-



ИК-спектры поглощения природных и синтетических викситов

1 – природный К–Na-виксит; 2 – синтетический виксит, обр. 1; 3 – синтетический виксит, обр. 2.

ких структур, то Na- и K-викситы изоструктурны, т.е. различие преобразований обусловлено различием мотивов кристаллических построек болтвудита и виксита.

Структура болтвудита относится к типу уранофановой, построенной уранил-силикатными слоями, связанными между собой межслоевыми катионами; смена катиона ведет к изменению межслоевых связей, координации этого катиона, участию в построении слоя уранильных катионов и молекул воды, поэтому замена K на Na значимо влияет на структуру болтвудита. В структуре виксита щелочные катионы размещены в каналах каркасной силикатной постройки, что имеет своим следствием менее ощутимые структурные изменения для Na–K-разностей. Более того, с переходом к урсилитам эта структура терпима и к широкому спектру изоморфных примесей. В то же время структура болтвудита более стабильна при крупном межслоевом катионе, т.е. калии, замена которого на Na требует повышения количества молекул воды для стабилизации кристаллической постройки при сохранении "болтвудитового" подтипа структуры, что и наблюдается по ИК-спектрам, тогда как натрий явно выступает в роли ее дестабилизатора.

Природные наблюдения и лабораторные исследования убедительно показывают, что основным фактором, обуславливающим ход процесса формирования зоны окисления, является изменение кислотно-щелочной обстановки. Анализируя экспериментальные данные по изучению зависимости растворимости силикатов уранила от pH раствора и результаты синтезов [5, 13], можно заключить, что этот фактор существенно влияет на формирование определенной кристаллической структуры и образование того или иного типа уранил-силикатного мотива кристаллической постройки силикатов уранила; однако очевидно, что не эти физико-химические условия определяют катионный состав силикатов уранила. На основе имеющихся данных можно представить себе следующий ход процесса формирования силикатов уранила из минералообразующего раствора.

К моменту раскристаллизации минерала его комплексная анионная составляющая начинает формировать определенный уранил-силикатный мотив в соответствии с благоприятствующей его построению кислотно-щелочной обстановкой.

Один или несколько катионов, присутствующих в растворе в достаточном для минералообразования количестве, заполняют собой межслоевое пространство и связывают слои между собой в болтвудите или структурные каналы в виксите [1], завершая конституционное построение силикатов уранила. Причем предпочтительны крупные катионы и среди них как наиболее широко распространенный – калий.

Если же в растворе обнаруживается дефицит наиболее свойственных данной структуре катионов, то вакансия в межслоевом пространстве замещается другим катионом или их смесью. В случае, если последние обладают меньшим ионным радиусом, он компенсируется дополнительными диполями воды, что имеет место в рассматриваемых случаях образования натриевого болтвудита и натриевого аналога виксита.

Таким образом, можно считать, что практическое отсутствие среди природных щелочных силикатов уранила типа болтвудита и вискита натриевых разновидностей связано с кристаллохимическими особенностями этих минералов, выражающимися в предпочтительности для создания таких кристаллических построек крупных катионов, в основном калия. Только при недостатке его в минералообразующем растворе образуются смешанокатионные разновидности минералов с компенсацией недостающей величины ионного радиуса за счет дополнительных молекул воды. Для образования чисто натриевой разновидности необходимо, вероятно, полное отсутствие калия в гипергенном процессе формирования щелочных силикатов уранила, что маловероятно в природных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батурин С.В., Сидоренко Г.А. Кристаллическая структура вискита $(K_{0,62}Na_{0,38})_2(UO_2)_2[Si_5O_{13}] \cdot 3H_2O$ // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1132.
2. Бонштедт-Куплетская Э.М. Новые минералы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1961. Т. ХС, вып. 1. С. 110.
3. Еременко Г.К., Ильменев Е.С., Азими Н.А. Находка минералов группы вискита в Афганистане // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 5. С. 1191–1193.
4. Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А., Карпова Л.Н., Тарханова Г.А., Валуева А.А. О двух структурных разновидностях болтвудита // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976. Вып. 25. С. 35–41.
5. Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А., Тарханова Г.А. Экспериментальная минералогия уранила и ее практическое значение // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии. М., 1985. С. 210–212.
6. Сидоренко Г.А., Мороз И.Х., Жильцова И.Г. К кристаллохимии силикатов уранила // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Т. 104. Вып. 5. С. 559–567.
7. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
8. Тарханова Г.А., Сидоренко Г.А., Мороз И.Х. Первая в СССР находка минерала группы вискита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Т. 104, вып. 5. С. 598–603.
9. Черников А.А., Шашкин Д.П. Натриевый болтвудит. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, № 1. С. 195–197.
10. Черников А.А., Сидоренко Г.А., Валуева А.А. Новые данные о минералах уранила группы урсилита-уиксита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. Т. 106. вып. 5. С. 553–564.
11. Черников А.А., Сидоренко Г.А. Новые данные по некоторым минеральным видам и условиям образования силикатов уранила // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978. Вып. 27. С. 147–160.
12. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1978. 281 с.
13. Шмаривич Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В., Шугина Г.А. Роль изменений pH среды в формировании первичного слюдкового уранового оруденения // Сов. геология. 1982. № 2. С. 33.
14. Frondel C., Ito J. Boltwoodite a new uranium silicate mineral // Science. 1956. Vol. 124. P. 931.
15. Honea R.M. New data on boltwoodite an alkali uranyl silicate // Amer. Miner. 1961. Vol. 46, N 1. P. 12–25.
16. Outerbridge W.F., Staatz M.H., Meyrowitz R.U., Pommer A.M. Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas range Juab County, Utah // Ibid. 1960. Vol. 45, N 1/2. P. 39–59.

Т.Н. ИВАНОВА, В.К. ГАРАНИН, Г.П. КУДРЯВЦЕВА,
Г.Ф. ПЛАХОВ, В.Г. ФЕКЛИЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ "СОСТАВ-СВОЙСТВА" У НЕКОТОРЫХ ГРАНАТОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ МИР

Гранаты в кимберлитовых трубках встречаются как порообразующие минералы ксенолитов глубинных пород ультраосновного и основного состава, как мономинеральные вкрапленники в кимберлитовых брекчиях, а также образуют включения в алмазе. Такая распространенность гранатов предопределяет использование типоморфизма их состава и свойств для решения ряда теоретических вопросов генезиса кимберлитов и прикладных задач, связанных с поиском новых кимберлитовых тел и оценкой алмазности последних.

Исследованию физических свойств гранатов из кимберлитов Якутии посвящено много работ. Это и такие работы обобщающего характера, как монографии Н.В. Соболева [8] и Е.Е. Лазько [3], это и глубокие исследования отдельных свойств гранатов — цвета, твердости и других с выявлением их связи с составом [1, 2, 5, 6 и др.]. Однако публикаций по комплексному исследованию зависимостей между свойствами и между ними и составом на конкретных образцах гранатов из кимберлитовых трубок известно мало.

Гранаты, послужившие объектами настоящих исследований, были отобраны из концентратов кимберлитовой трубки Мир. Они представляют собой зерна неправильной или близкой к округлой формы. Цвет зерен лиловый и красный с оттенками. Целью исследования явилось определение зависимостей между химическим составом и физическими свойствами этих гранатов. Электронно-зондовый анализ гранатов выполнен на рентгеновском микроанализаторе JXA-50A фирмы "Джеол" для 13 образцов, отобранных визуально по цвету. Результаты этих анализов представлены в табл. 1. Анализы пересчитаны на кристаллохимические формулы, на сумму катионов (восемь) и на миналы [8]. Содержание Са в анализах всегда больше, чем Ст, и кноррингитовый минал поэтому не рассчитывался, а всегда — гроссуляровый. Поскольку анализы выполнялись на микрозонде, то избыточность кремния за счет загрязнения материалом ступки не предполагалась, и он считался в общей сумме катионов. Трехвалентное железо рассчитывалось дополнением суммы катионов M^{3+} до 2,00. Пересчеты анализов на кристаллохимические формулы даны в табл. 2, пересчеты на миналы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 1

Электронно-зондовые анализы гранатов

Номер образца	Оксиды, мас.%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	FeO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	Σ
1Б	42,31	23,20	0,23	0,10	19,38	5,53	8,85	0,05	0,04	99,69
2Б	42,17	22,98	0,01	0,15	25,74	1,97	5,81	1,78	0,04	100,65
5Б	42,07	23,40	0,28	0,13	21,72	4,07	7,60	0,28	0,09	99,64
7Б	41,41	23,18	0,43	0,12	20,22	5,37	10,11	0,33	0,07	101,24
2Б-1	42,39	23,87	0,04	0,69	23,75	4,30	5,29	0,26	0,08	100,67
2Б-2	42,29	23,50	0,04	0,08	24,97	3,43	3,89	0,24	0,01	98,55
4Б-1	42,22	21,94	0,71	0,19	21,43	3,89	9,70	0,65	0,10	100,1
4Б-2	41,99	21,69	0,92	0,18	20,87	4,19	10,21	0,81	0,14	100,1
5Б-1	41,32	23,43	0,01	0,04	17,96	10,85	6,09	0,06	0,11	99,87
5Б-2	42,07	24,42	0,05	0,05	25,12	3,15	4,17	0,31	0,10	99,44
5Б-3	41,56	24,03	0,04	0,18	19,42	8,12	6,51	0,31	0,25	100,43
6Б-1	41,95	23,48	0,21	0,17	21,13	3,86	8,33	0,31	0,03	99,45
6Б-2	42,22	23,71	0,26	0,14	20,34	4,94	8,77	0,13	0,06	100,57

Т а б л и ц а 2

Кристаллохимические формулы гранатов

Номер образца	M ²⁺						M ³⁺					Si	O
	Na	Ca	Mg	Fe ²⁺	Mn	Σ	Al	Cr	Ti	Fe ³⁺	Σ		
1Б	0,01	0,42	2,06	0,49	0,01	2,99	1,95	—	0,01	0,03	1,99	3,02	24,02
2Б	—	0,15	2,64	0,30	0,01	3,10	1,86	0,10	—	0,04	2,00	2,90	23,80
5Б	0,01	0,31	2,28	0,42	0,01	3,03	1,94	0,02	0,01	0,03	2,00	2,97	23,93
7Б	0,01	0,40	2,12	0,55	0,01	3,09	1,91	0,02	0,02	0,05	2,00	2,91	23,83
2Б-1	0,01	0,32	2,44	0,26	0,04	3,07	1,94	0,01	—	0,04	1,99	2,93	23,82
2Б-2	—	0,26	2,60	0,17	—	3,03	1,94	0,01	—	0,05	2,00	2,96	23,90
4Б-1	0,01	0,29	2,25	0,46	0,01	3,02	1,82	0,04	0,04	0,11	2,01	2,97	23,94
4Б-2	0,02	0,32	2,19	0,50	0,01	3,04	1,80	0,05	0,05	0,10	2,00	2,96	23,90
5Б-1	0,02	0,83	1,90	0,32	—	3,07	1,96	—	—	0,04	2,00	2,93	23,84
5Б-2	0,01	0,23	2,59	0,24	—	3,07	1,99	0,02	—	—	2,01	2,91	23,80
5Б-3	0,03	0,61	2,03	0,38	0,01	3,06	1,99	0,02	—	—	2,01	2,92	23,80
6Б-1	—	0,29	2,23	0,49	0,01	3,02	1,96	0,02	0,01	0,01	2,00	2,97	23,92
6Б-2	0,01	0,37	2,13	0,50	0,01	3,02	1,97	0,01	0,01	0,01	2,00	2,97	23,91

Т а б л и ц а 3

Результаты расчета анализов гранатов на миналы

Номер образца	Миналы, %						
	пироп	альмандин	гроссуляр	андрадит	уваровит	Тi-андрадит	спессартин
1Б	69,07	16,57	11,72	1,68	0,14	0,62	0,20
2Б	82,34	9,24	1,81	1,79	4,53	0,02	0,27
4Б	84,75	5,58	8,22	0,32	0,93	0,13	0,07
5Б	74,87	13,87	7,13	2,38	0,77	0,73	0,25
6Б	84,94	6,13	8,41	0	0,30	0,06	0,16
7Б	68,85	17,78	8,84	2,30	0,89	1,11	0,23
2Б-1	79,79	8,51	7,50	2,08	0,70	0,10	1,32
2Б-2	81,61	5,61	5,05	6,86	0,62	0,10	0,15
4Б-1	69,91	14,42	6,89	4,99	1,68	1,76	0,35
4Б-2	72,65	16,51	0,68	5,14	2,25	2,42	0,35
5Б-1	62,26	10,64	25,02	1,80	0,17	0,03	0,08
5Б-2	84,43	7,86	6,66	0	0,83	0,13	0,09
5Б-3	66,94	12,59	19,17	0	0,85	0,10	0,35
6Б-1	73,92	16,04	7,82	0,46	0,86	0,56	0,34
6Б-2	70,69	16,70	10,70	0,60	0,36	0,68	0,27

По химическим особенностям изученные образцы представлены высокомагнезиальными малохромистыми и малотитанистыми гранатами. Содержание кальциевого компонента существенно только в образцах 5Б-1 и 5Б-3. Содержание альмандинового минала около 10–15%, пиропового — около 70–80%. Максимальное содержание андрадитового минала (около 9%) наблюдается в образце 7Б, а уваровитового (около 4,5%) — в образце 2Б. Большинство гранатов, таким образом, относится к ряду серии твердых растворов пироп—альмандин—гроссуляр.

Составы гранатов нанесены на треугольную модифицированную диаграмму Н.В. Соболева [8]. Модификация заключалась в том, что дополнительно к двум существующим полям на диаграмме (1 и 2) были еще околочурены (с частичным пересечением) дополнительные поля по материалам самой диаграммы Н.В. Соболева (ср. подписи к рис. 23

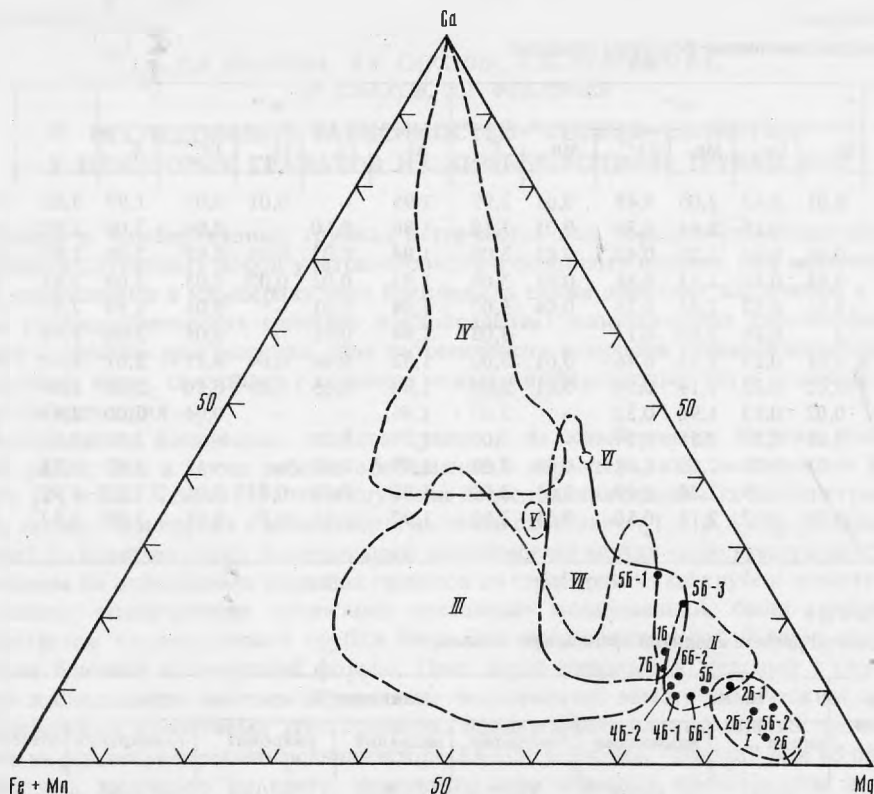


Рис. 1. Положение составов гранатов на модифицированной диаграмме Н.В. Соболева [8]

I – магнезиальные гранаты из алмаза; *II* – большинство гранатов из перидотитов; *III* – гранаты из алмазоносных эклогитов; *Mg-Fe-бесхромовые* гранаты из алмаза; *IV* – гранаты из ксенолитов дистеновых эклогитов и гроспидитов; *V* – гранаты из алмазоносных дистеновых и корундовых эклогитов; *VI* – гранат из корундового эклогита; *VII* – гранат из концентрата кимберлита

из монографии Н.В. Соболева [8] и к рис. 1 из настоящей работы). Точки, соответствующие проанализированным нами образцам (рис. 1), расположились в полях ксенолитов перидотитов, алмазоносных эклогитов и ксенолитов эклогитов, бесхромовых гранатов из алмаза и, наконец, концентратов кимберлита, преимущественно в высокомагнезиальной области диаграммы. Использование треугольной диаграммы позволило предварительно определить генетическую принадлежность наших образцов.

У проанализированных гранатов и двух непроанализированных образцов (4Б и 6Б) изучались разнообразные физические свойства. Показатель преломления n измерялся на приборе ППМ-1 [9]. Погрешность измерения $\pm 0,002$. Плотность измерялась методом гидростатического взвешивания с погрешностью измерений $\pm 0,003-0,005$ и микрометодом поплавка при погрешности $\pm 0,005-0,01$. Результаты показали удовлетворительную сходимость этих двух методик определения плотности. Как наиболее достоверные, взяты более точные данные гидростатического взвешивания. Магнитная восприимчивость наших гранатов измерялась Н.В. Добровольской в ВИМС методом Фарадея (чувствительность 10^{-9} ед. СИ). Параметры элементарной ячейки рассчитывались на основе рентгенометрических измерений, полученных двумя различными методами на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Для части образцов определения a_0 выполнены на автоматическом дифрактометре РТ фирмы "Синтекс" (США) при использовании $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. В качестве расчетных пиков использовались отражения {444}, {640}, {840}, {842}, {10.40}, {10.42}, {880}, {921}, {12.44}, {12.62}. Сходи-

Т а б л и ц а 4

Физические свойства гранатов

Номер образца	Показатель преломления n_D	Плотность d , г/см ³	Магнитная восприимчивость, $\chi/10^{-9}$ ед. СИ	Параметр элементарной ячейки a_0 , Å	Микротвердость H , кг/мм ²
1Б	1,745	3,675	11,60	11,499	1467
2Б	1,734	3,656	5,44	11,504	1427
4Б	1,754	3,713	15,40	11,513	1467
5Б	1,731	3,643	4,43	11,509	1509
6Б	1,744	3,702	13,10	11,540	1535
7Б	1,751	3,732	12,70	11,537	1330
2Б-1	1,736	3,637	3,44	11,505	1480
2Б-2	1,734	3,642	2,24	11,487	1445
4Б-1	1,752	3,718	12,80	11,527	1257
4Б-2	1,762	3,704	14,00	11,540	1435
5Б-1	1,740	3,667	5,60	11,582	1167
5Б-2	1,728	3,646	2,16	11,501	1316
5Б-3	1,743	3,674	7,00	11,501	1432
6Б-1	1,749	3,718	9,50	11,521	1558
6Б-2	1,751	3,739	12,00	11,538	1280

мость между указанными двумя методами измерения a_0 для нескольких образцов, измеренных тем и другим методом, хорошая: средняя разница в величине a_0 составляет 0,005 Å. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 по стандартной методике [4]. Использовалась нагрузка 100–150 Г. Погрешность измерения ± 10 –20 кгс/мм². Измеренные константы для указанных свойств представлены в табл. 4.

Диапазоны колебаний свойств составили для показателя преломления $1,728 \div 1,762$, плотности $3,637 \div 3,739$ Г/см³, магнитной восприимчивости $2,16 \cdot 10^{-9} \div 15,40 \cdot 10^{-9}$ ед. СИ, параметра a_0 $11,487 \div 11,582$ Å, микротвердости 1167–1558 кгс/мм². По совокупности физических свойств при сопоставлении с литературными данными [7,10] изученные гранаты близки к пиропу.

Графические построения обнаружили близкую к линейной прямой зависимость между показателями преломления, плотностью и магнитной восприимчивостью (рис. 2–4). Статистические расчеты подтвердили это: получены высокие положительные коэффициенты корреляции¹ около 0,85–0,8 (табл. 5). Графически, а затем аналитически (см. табл. 5) выявлена слабая обратная линейная зависимость между размером элементарной ячейки и величиной микротвердости (коэффициент корреляции около –0,5).

Причиной однотипной сильной зависимости между светопреломлением, плотностью и магнитной восприимчивостью гранатов должна являться общая природа зависимости этих свойств от химического состава гранатов, что, как увидим далее, подтвердилось. Обратная зависимость между размером элементарной ячейки и твердостью заставляла также искать те компоненты состава, которые по-разному влияют на эти свойства гранатов. Таким образом, анализ зависимостей "состав–свойства", зависимостей "свойст-

¹ Коэффициенты корреляции r_{xy} считались по обычной формуле математической статистики с учетом средних \bar{X}_i , \bar{Y}_i , дисперсий S_x^2 , S_y^2 , количества образцов n :

$$r_{xy} = \frac{\sum (X_i - \bar{X}_i)(Y_i - \bar{Y}_i)}{S_x \cdot S_y \cdot n},$$

$$\text{где } S_x = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X}_i)^2}{n-1}}; \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{n-1}}.$$

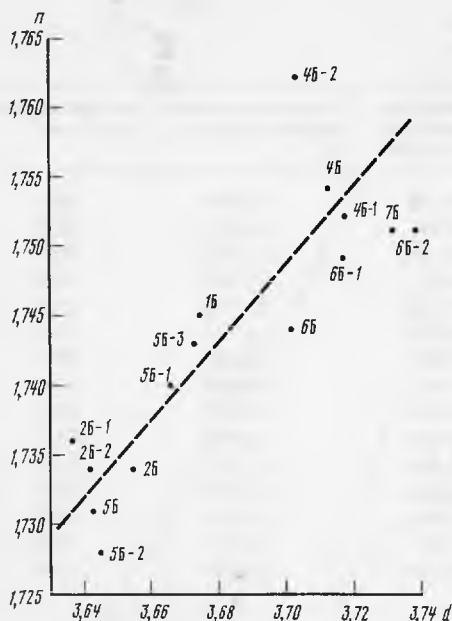


Рис. 2.

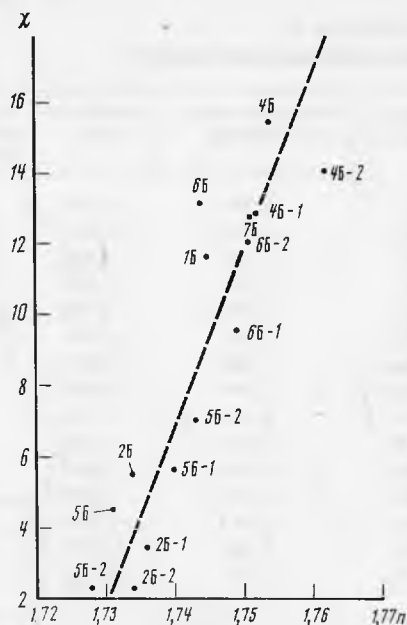


Рис. 3.

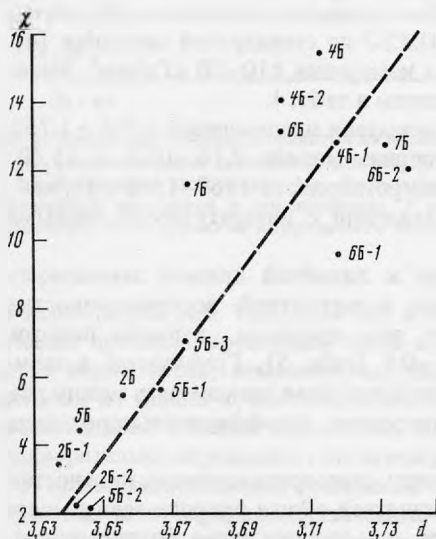


Рис. 4.

Рис. 2. Зависимость показателя преломления n и плотности d гранатов

Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости χ и показателя преломления n гранатов

Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости χ и плотности d гранатов

во-свойство” подсказал выбор компонентов состава и их группирование прежде всего по наиболее фундаментальным размерным и гравитационным характеристикам.

При поисках зависимостей между особенностями химического состава и физическими свойствами гранатов на первом этапе исследований использовался графический метод. Были подобраны следующие химические характеристики: $\Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ti}$ (сумма тяжелых компонентов), $\Sigma \text{Fe, Mn, Cr}$ (сумма катионов, определяющих магнитные свойства), $\Sigma \text{Mg, Al}$ (сумма самых малых катионов — катионная основа пирропа), CaO (содержание окисла наиболее крупного катиона в мас.%). Эти химические характери-

Т а б л и ц а 5

Статистические характеристики и корреляция физических свойств гранатов

Свойство, параметр	n_D	d	$\chi/10^{-6}$	$a_0, \text{Å}$	$H, \text{кГ/мм}^2$
Среднее	1,744	3,684	8,761	11,520	1407
Дисперсия	0,0000941	0,0012541	21,326148	0,0005864	12557,857
Корреляция					
n_D		0,7955	0,8439		
d	0,7955		0,8138		
$\chi/10^{-9}$	0,8439	0,8138			
a_0					-0,5029
H				-0,5029	

Т а б л и ц а 6

Химические характеристики, использованные в корреляционных зависимостях

Номер образца	Fe+Cr+Mn+Ti	Fe+Cr+Mn	Mg+Al	CaO, мас.%	Номер образца	Fe+Cr+Mn+Ti	Fe+Cr+Mn	Mg+Al	CaO мас.%
1Б	0,5486	0,5363	4,0080	5,53	4Б-2	0,6967	0,6580	3,9965	4,19
2Б	0,4406	0,4401	4,5059	1,97	5Б-1	0,3678	0,3672	3,8603	10,85
5Б	0,4863	0,4715	4,2276	4,07	5Б-2	0,2636	0,2610	4,5800	3,15
7Б	0,6419	0,6192	4,0290	5,37	5Б-3	0,4124	0,4105	4,0230	8,12
2Б-1	0,3619	0,3598	4,3844	4,30	6Б-1	0,5327	0,5215	4,1956	3,86
2Б-2	0,2465	0,2454	4,5381	3,43	6Б-2	0,5455	0,5318	4,1016	4,94
4Б-1	0,6557	0,6181	4,0670	3,89					

стики использованы при окончательных графических и аналитических построениях (табл. 6).

Графически установлена сильная положительная линейная корреляция Σ Fe, Cr, Mn, Ti с показателем преломления и плотностью гранатов. Такая же хорошая корреляция наблюдается между Σ Fe, Cr, Mn и магнитной восприимчивостью (рис. 5–7). Графически выявлена и значительная обратная зависимость между параметром элементарной ячейки и Σ Mg, Al (рис. 8). Все эти обнаруженные графические зависимости подтверждены статистическими расчетами (табл. 7). Кроме того, аналитически выявлена слабая положительная линейная зависимость между параметром элементарной ячейки и содержанием CaO (см. табл. 7), а также установлены весьма слабые зависимости между значениями микротвердости и величинами Σ Mg, Al (положительная) и CaO (отрицательная) (см. табл. 7).

Зависимости между свойствами и компонентами состава, выявляемыми (и объединяемыми) по принципу общности их размерных (крупные или малые катионы), гравитационных (тяжелые катионы) и магнитных свойств, говорят сами за себя. Так, ясно, что именно тяжелые компоненты вносят наибольший вклад в удельный вес и рефракцию. Остановимся на наиболее интересном результате – сильной обратной зависимости между параметром элементарной ячейки и суммарным содержанием самых мелких катионов в составе гранатов (Mg и Al). Чем больше этих катионов в составе граната, тем меньше объем элементарной ячейки. Это согласуется и с тем, что чистый пироп также обладает наименьшим из всех гранатов параметром элементарной ячейки. Выявленная связь величины микротвердости с компонентами состава, выделенными по размеру, легко объяснима, так как мелкие катионы Mg и Al повышают прочность связи в структуре граната, а крупный катион кальция понижает ее из всех учитываемых

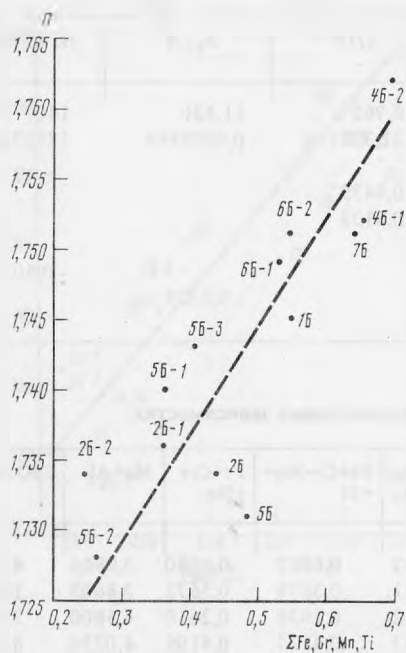


Рис. 5. Зависимость показателя преломления n от Σ Fe, Cr, Mn, Ti в гранатах

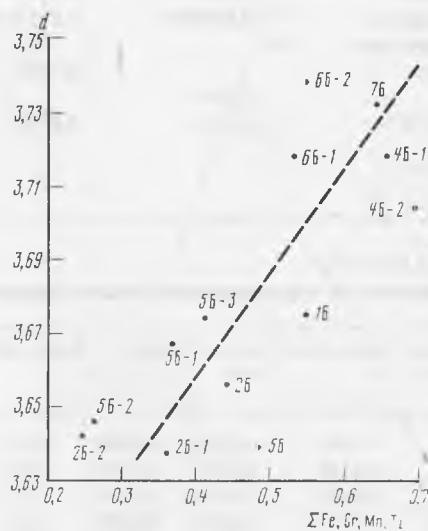


Рис. 6. Зависимость плотности d от Σ Fe, Cr, Mn, Ti в гранатах

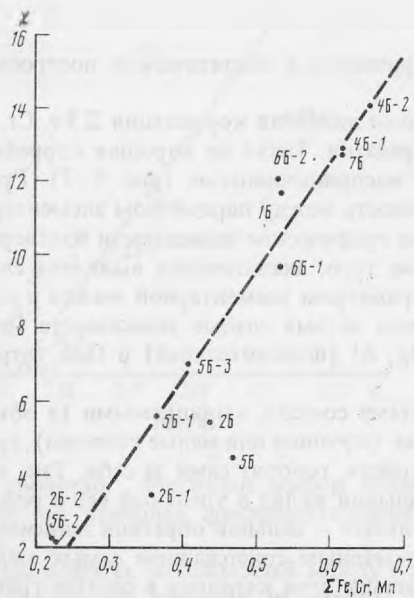


Рис. 7. Зависимость магнитной восприимчивости 10^{-9} ед. СИ (χ) от Σ Fe, Cr, Mn, Ti в гранатах

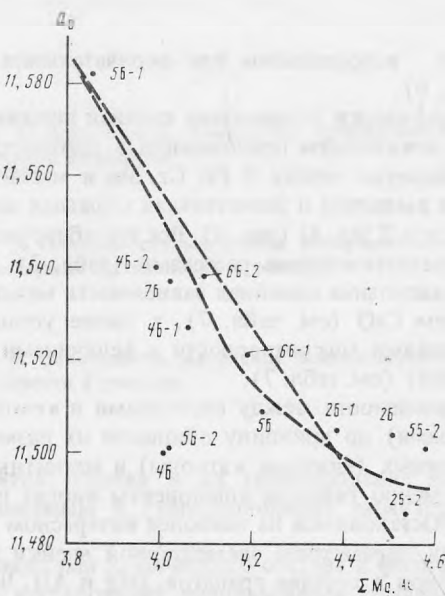


Рис. 8. Зависимость параметра элементарной ячейки a_0 от Σ Mg, Al в гранатах

Т а б л и ц а 7

Корреляция между составом и физическими свойствами гранатов

Свойство	Σ Fe, Cr, Mn, Ti	Σ Fe, Cr, Mn	Σ Mg, Al	CaO, мас. %
n	0,8103			
d	0,7205			
$\chi/10^{-6}$		0,8643		
a_0			-0,6379	0,5609
H			0,3010	0,4312

П р и м е ч а н и е. $N = 13$ — число изученных образцов. Обозначения физических свойств те же, что в табл. 3.

компонентов в наибольшей степени. Полученные нами независимо результаты по разному влиянию кальция и пиропового компонента на микротвердость гранатов хорошо согласуются с выводами из недавней работы А.Ю. Герасимова и др. [1].

Для всех выявленных зависимостей между парами физических свойств, а также между особенностями состава и свойств построены уравнения регрессии, как прямые, так и обратные. Приведенные 22 уравнения регрессии могут быть применены для описания взаимосвязей "состав—свойства" высокомагнезиальных низкохромистых гранатов из кимберлитовых трубок.

Уравнения регрессии для гранатов из кимберлитовой трубки Мир:

$$\begin{aligned}
 d &= 2,9042295 n - 1,3809762; & d &= 0,1838449 \Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ti} + 3,5931244; \\
 n &= 0,2179157 d + 0,9411986; & \Sigma \text{Fe, Cr, Mn} &= 0,026321 \chi/10^{-6} + 0,255543; \\
 \chi/10^{-6} &= 401,76995 n - 691,92579; & \chi/10^{-6} &= 28,379296 \Sigma \text{Fe, Cr, Mn} - 5,249155; \\
 n &= 0,0017727 \chi/10^{-6} + 1,7284694; & \Sigma \text{Mg, Al} &= -5,9212341 a_0 + 72,400295; \\
 \chi/10^{-6} &= 106,11871 - 382,18032; & a_0 &= -0,0687305 \Sigma \text{Mg, Al} + 11,807228; \\
 d &= 0,0062403 \chi/10^{-6} + 3,6293288; & \text{CaO} &= 50,89794 a_0 - 581,39537; \\
 a_0 &= 0,0001086 H + 11,672800; & a_0 &= 0,006182 \text{CaO} + 11,488721; \\
 H &= -2327,3262 a_0 + 28217,797; & \Sigma \text{Mg, Al} &= 0,0006287 H + 3,3184496; \\
 \Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ti} &= 12,018295 n - 20,470988; & H &= 144,08897 \Sigma \text{Mg, Al} + 787,7485; \\
 n &= 0,0546288 \Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ti} + 1,7169476; & \text{CaO} &= -0,008805 H + 17,15456; \\
 \Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ti} &= 2,8233 d - 9,915102; & H &= -21,113262 \text{CaO} + 1495,4127.
 \end{aligned}$$

Окраска гранатов изучалась количественно по спектрам поглощения, полученным в Институте геохимии и физики минералов АН УССР С.С. Мацюком, на микроспектрофотометре специальной конструкции. Зафиксированные полосы поглощения и общая форма кривых характерны для пиропов, в окраску которых основной вклад вносят примеси Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Были рассчитаны цветовые характеристики гранатов (табл. 8). Они использованы при нанесении цветовых характеристик измеренных гранатов на цветовую диаграмму, разработанную С.С. Мацюком и др. [6]. Наши точки легли на этой диаграмме в поля, соответствующие главным образом эклогитам и в меньшей степени перидотитам (рис. 9, табл. 8).

Инфракрасные спектры поглощения измерялись Е.Б. Бушуевой на инфракрасном спектрофотометре IR-435 фирмы "Шимадзу", снабженным микропроцессором (табл. 9). ИК-спектры поглощения изученных образцов характеризуются четырьмя полосами поглощения деформационных колебаний связей Si—O кремнекислородного тетраэдра в области частот $400 \div 600 \text{ см}^{-1}$ и тремя полосами валентных колебаний Si—O при $\nu = 870 \div 980 \text{ см}^{-1}$. По характеру спектра все гранаты соответствуют пиропам [11]. Изменения конфигураций, интенсивностей и количества полос в серии образцов не обнаружено, что свидетельствует об их структурном подобии. Однако наблюдаются заметные изменения смещения максимумов полос поглощения как деформационных,

Таблица 8

Колометрические параметры гранатов из кимберлитовой трубки Мир

Номер поля на диаграмме С.С. Мащюка [6]	Номер образца	Колометрический параметр				
		X	Y	λ_k , нм	P_c , отн.ед.	цвет граната в пластинке
3	2Б-2	0,324	0,313	493,6	0,037	Светло-красно-пурпурный
Диопсидиты и гранат-диопсидовые эклогиты						
6	2Б-1	0,337	0,324	593,9	0,096	Светло-оранжевый
	5Б-1	0,342	0,325	595,7	0,109	"
	5Б	0,328	0,319	600,6	0,057	"
6	5Б-2	0,349	0,329	591,2	0,139	"
6	5Б-3	0,364	0,348	584,8	0,232	Оранжево-желтый
Магнезиально-железистые эклогиты						
17	6Б-1	0,482	0,404	586,9	0,697	Густо-оранжево-желтый
	7Б	0,521	0,411	588,8	0,820	"
16	6Б-2	0,501	0,412	587,2	0,770	"
	6Б	0,435	0,389	585,1	0,532	"
Потенциально-алмазоносные магнезиально-железистые эклогиты						
15	7Б	0,513	0,418	587,2	0,817	Густо-оранжево-желтый
15	4Б-1	0,540	0,407	590,5	0,859	"
Ильменитовые гипербазиты						
13	4Б-2	0,622	0,370	600,3	0,980	Густо-оранжево-желтый
Гарибургиты						
2	1Б	0,357	0,280	500,4	0,232	Красный

Таблица 9

Полосы поглощения ИК-спектров гранатов

Номер образца	ν , см ⁻¹							
1Б	461	483	535	581	877	907	975	
2Б	462	485	530	578	872	900	970	
4Б	459	480	530	577	870	896	968	
5Б	462	485	532	578	875	900	970	
6Б	459	482	528	567	870	890	963	
7Б	460	483	530	575	873	900	970	3550
2Б-1	460	480	525	578	871	900	965	
2Б-2	461	484	530	578	876	900	970	
4Б-1	459	480	525	572	870	900	968	3550
4Б-2	460	480	530	570	870	900	965	
5Б-1	463	483	535	578	876	903	970	
5Б-2	462	484	535	580	876	902	970	
5Б-3	462	482	525	571	870	893	963	3620
6Б-1	459	480	530	576	870	900	970	3550
6Б-2	460	480	530	570	870	900	965	

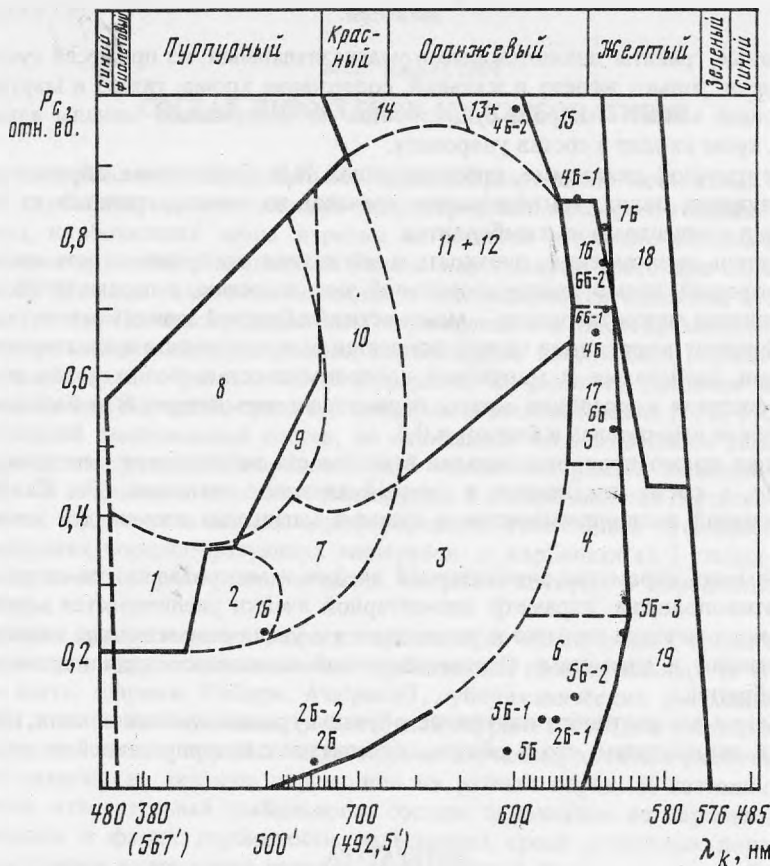


Рис. 9. Положение изученных образцов гранатов на цветной диаграмме С.С. Мацюка и др. [6]

P_c (в отн. ед.) — густота тона; λ_k (в нм) — значение цветового тона. 1 — потенциально-алмазоносные гарцбургиты; 2 — гарцбургиты; 3 — равномерно-зернистые гранатовые лерцолиты; 4 — вебстериты; 5 — слюдяные вебстериты; 6 — диопсидовые и пироп-диопсидовые эклогиты; 7 — гранат-шпинелевые ультрабазиты; 8 — потенциально-алмазоносные дуниты; 9 — дуниты; 10 — верлиты; 11 — катаклазированные лерцолиты порфиорового облика; 12 — магнезиально-железистые пироксениты; 13 — ильменитовые гипербазиты; 14 — желваки гранатов; 15 — алмазоносные и потенциально-алмазоносные магнезиально-железистые эклогиты; 16 — магнезиально-железистые эклогиты; 17 — слюдяные магнезиально-железистые эклогиты; 18 — алмазоносные и потенциально-алмазоносные дистеновые эклогиты; 19 — дистеновые эклогиты, гроспидиты

так и валентных колебаний в спектрах от образца к образцу. Величина смещения различных полос различна и составляет $4-14 \text{ см}^{-1}$. Ошибка эксперимента в области $\nu = 400 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ менее 5 см^{-1} , поэтому для выявления корреляции с составом были выбраны линии, смещающиеся более чем на 5 см^{-1} . Четко выраженных зависимостей не обнаружено. Только для полосы, колеблющейся в интервале $\nu = 570 \div 580 \text{ см}^{-1}$, наблюдается слабая положительная линейная зависимость положения линии от $\Sigma \text{Mg, Al}$. Таким образом, с увеличением суммы катионов с некоторыми ионными радиусами происходит смещение полосы поглощения в коротковолновую область. Вероятнее всего, в целом на положение полос поглощения ИК-спектра влияет содержание как двух-, так и трехвалентных катионов, находящихся в разных позициях [2]. Слабые полосы в области $3550 \div 3620 \text{ см}^{-1}$ у некоторых образцов предположительно связываются с колебаниями группы O-H.

ВЫВОДЫ

1. Изученные гранаты являются высокомагнезиальными, из примесей существенное значение имеют только железо и кальций, содержание хрома, титана и марганца мало. Преобладающий минал — пироп, существенны по содержанию миналы альмандина и гроссуляра, хром входит в состав уваровита.

2. На треугольной диаграмме, представленной Н.В. Соболевым, образцы располагаются в следующих полях: магнезиальных гранатов из алмаза, гранатов из эклогитов, перидотитов и концентрата из кимберлитов.

3. Показатель преломления, плотность и магнитная восприимчивость связаны друг с другом хорошей прямо пропорциональной зависимостью, а параметр элементарной ячейки и величина микротвердости — менее четкой обратной зависимостью.

4. Коэффициент корреляции между показателем преломления и плотностью, а также между этими свойствами и магнитной восприимчивостью положителен и близок к 0,8, а коэффициент корреляции между параметром элементарной ячейки и величиной микротвердости отрицателен и близок к 0,5.

5. Хорошая прямо пропорциональная зависимость наблюдается между показателем преломления, а также плотностью и суммой тяжелых катионов (Fe, Cr, Mn, Ti) и между магнитной восприимчивостью и суммой магнитных атомов (те же атомы без титана).

6. Зависимость параметра элементарной ячейки и микротвердости от химического состава противоположна: параметр элементарной ячейки увеличивается с увеличением окиси крупного металла кальция и уменьшается с увеличением суммы малоразмерных катионов магния и алюминия. Соответствующие зависимости для величины микротвердости обратны.

7. На диаграмме цветности изученные образцы граната попали в поля, отвечающие эклогитам и перидотитам, что в общем согласуется с интерпретацией их химического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Ю.А., Поваренных А.С., Мацюк С.С., Харьков А.Д. Твердость хромо-содержащих гранатов из кимберлитов // Минерал. журн. 1984. № 2. С. 42–50.
2. Гневушев М.А., Федорова Л.Г. О влиянии изоморфных замещений на некоторые особенности инфракрасных спектров граната // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146, № 3. С. 672–675.
3. Лазько Е.Е. Минералы-спутники алмаза и генезис кимберлитовых пород. М.: Недра, 1979. 192 с.
4. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 123 с.
5. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Харьков А.Д. Окраска как кристаллохимический индикатор гранатов глубинных минеральных ассоциаций // Минерал. журн. 1980. № 4. С. 27–43.
6. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Харьков А.Д. Типоморфное значение окраски гранатов глубинных минеральных ассоциаций // Минерал. журн. 1980. № 5. С. 12–25.
7. Минералы. М.: Наука, 1972. Том 3, вып. 1. С. 34–40.
8. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 266 с.
9. Фекличев В.Г. Массовые измерения светопреломления гранатов из осадочных пород на приборе ППМ-1 // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 5. С. 131–135.
10. Хрулева Т.А. Корреляция физических свойств гранатов с их химическим составом // Методические минералогические исследования. М.: Наука, 1971. С. 54–78.
11. Mönke H. Mineralspektren. В.: Acad. Verl. 1962. Vol. 1/2.

СОСТАВ ПИРОКСЕНОВ ИЗ КАРБОНАТИТОВ

Пироксены являются характерными породообразующими силикатами ранних кальцитовых карбонатитов, а в поздних гидротермально-метасоматических доломито-анкеритовых карбонатитах лишь изредка встречается игольчато-волоконистый эгирин, обычно ассоциирующий с цеолитами. Ранние карбонатиты постоянно сложены кальцитом (70–90%), но в различных массивах в них содержатся силикаты и часто присутствует магнетит. По непосредственным пересечениям и последовательности развития минеральных ассоциаций среди ранних карбонатитов выделяются породы двух последовательных стадий образования, за которыми закрепилось условное наименование карбонатитов I и II стадий, принятое многими исследователями [1, 2, 6]. Эти породы имеют близкий минеральный состав, но отличаются по ассоциациям редкометалльных акцессорных минералов: в карбонатитах I стадии содержатся дизаналит, латраппит, циркониевый шорломит, ниокалит, кальциртит, а в карбонатитах II стадии – пироксид, гатчеттолит, бадделейт и иногда церофергусонит. Установлена существенная разница и в ассоциациях породообразующих минералов: в карбонатитах I стадии часто встречаются шорломит, нефелин, монтчеллит, мелилит, которые в карбонатитах II стадии неустойчивы.

Пироксены присутствуют в ранних карбонатитах обеих стадий. Пироксеновые карбонатиты встречены в массивах любой глубинности: гипабиссальных (в массивах Балтийского щита, Африки, Сибири, Америки), субвулканических (массивы Карамоджи в Африке) и типичных вулканах (в Восточной Африке). Состав и свойства пироксенов из карбонатитов до сих пор систематически не изучались, хотя для различных регионов известны химические анализы пироксенов из разных пород. К настоящему времени установлена относительная стабильность состава пироксенов из карбонатитов различных регионов и фаций глубинности, залегающих среди различных пород [2, 5–9].

Нами в течение длительного периода исследовались пироксены из карбонатитов различных регионов СССР и из некоторых зарубежных месторождений, образцы карбонатитов из которых были получены из коллекций Г. фон Эккерманна, А.И. Полякова, В.И. Герасимовского, из Минералогического музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана и от фирмы "Ward's Natural", которым автор приносит свою благодарность.

При изучении минералов особое внимание обращалось нами на отбор образцов. Тела ранних карбонатитов часто формируются в зонах дробления, сопровождаются брекчиями и содержат обломки вмещающих пород, а еще чаще – реликтовые или реакционные минералы из них, устойчивые в карбонатитах. Обломки лейкократовых вмещающих фенитов, гнейсов, сиенитов и других полевошпатовых пород подвергаются ослуденению и пироксенизации; обломки ийолит-мельтейгитов, пикритов, пироксенитов и оливинитов перекристаллизовываются, а реликтовые минералы из них, и прежде всего пироксены, сохраняются в карбонатитах. Такие карбонатитовые брекчии часто именуются "карбонатитами" и среди типичных минералов карбонатитов описываются пироксены, слюды и титаномагнетит, по составу аналогичные минералам из вмещающих щелочных или ультраосновных пород, из которых они захвачены карбонатитами. Подобные геологические образования известны в Нижнесаянском массиве, у северного контакта которого поблизости от карбонатитового штока вмещающие ийолиты кальцитизированы в зоне мощностью до 15 м, и в них полностью сохраняются первичные шорломит, биотит и пироксен. Аналогичное явление ранее описано нами и в Верхнесаянском массиве, где у юго-восточного контакта карбонатитового штока карбонатизированные ийолиты постепенно переходят в карбонатиты [3]. То же явление наблюдается в Новополтавском и Озерноваракском массивах, где в участках кальцитизации фенитов сохраняются реликтовые пироксены и иногда альбит.

Химический состав (в мас.%), содержание элементов-примесей (в г/т) и свойства пироксена из карбонатов различных массивов

Компоненты	Ковдор			Себель-Явр	Новополтавский			Нижнесаянский		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	52,62	52,18	53,48	51,57	53,21	52,98	52,14	52,92	53,80	51,98
TiO ₂	0,42	0,37	0,18	0,36	0,43	0,34	0,33	0,21	0,53	0,23
Al ₂ O ₃	0,88	2,44	0,45	2,92	1,18	1,26	1,12	1,76	0,19	0,85
Fe ₂ O ₃	2,11	2,14	2,76	2,19	0,76	0,80	1,64	2,03	1,71	2,04
FeO	1,58	2,40	2,05	2,21	2,33	2,34	2,37	3,26	2,08	2,15
MnO	0,04	0,15	—	0,18	0,20	0,17	0,17	0,22	—	0,07
MgO	15,86	14,52	15,23	14,33	15,28	16,43	16,43	14,90	15,72	15,70
CaO	25,80	24,63	24,96	24,70	24,40	25,70	25,30	24,71	24,48	25,11
Na ₂ O	0,21	0,16	0,22	0,55	0,50	0,34	0,21	0,17	0,71	0,19
K ₂ O	0,03	0,04	—	0,16	0,11	0,09	0,04	0,06	—	0,04
H ₂ O	0,30	—	—	0,10	1,04	—	—	—	—	1,00
Прочие	—	—	—	0,99	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,85	99,03	99,33	100,26	99,42	100,45	99,75	99,54	99,32	99,36
Nb	7	25	15	28	16	19	17	21	12	—
Zr	70	110	160	70	116	121	70	90	100	—
Sr	390	570	520	760	1245	1187	1146	460	280	—
Ba	120	290	210	310	1170	976	886	190	140	—
Плотность	3,28	3,30	3,32	3,26	3,25	3,26	3,29	3,29	3,30	—
<i>N_g</i>	1,700	1,711	1,710	1,710	1,700	1,701	1,700	1,705	1,702	—
<i>N_m</i>	1,680	1,691	1,690	1,692	1,679	1,679	1,680	1,685	1,682	—
<i>N_p</i>	1,672	1,681	1,680	1,684	1,670	1,670	1,672	1,675	1,673	—

* P₂O₅.

Примечание. Анализы 1–3, 5–10, 13, 14, 20–30, 37 приведены по данным автора; анализы Т.А. Капитонова, В.А. Классен, П.И. Ферштаттер, Т.Е. Быкова; ан. 4 – по [2]; ан. 11–12, 15, 17–19 – по [4]; ан. 16 – по [5]; ан. 31 – по [7]; ан. 32–34 – по [6]. Пироксен из ранних карбонатов I стадии с дизаналитом (ан. 1, 11, 12, 15–17) и из карбонатов II стадии (прочие). Опре-

Если считать, что и реликтовые минералы свойственны самим карбонатитам, то в "карбонатитовых брекчиях" и зонах карбонатизации можно обнаружить кристаллы пироксенов, магнетита или слюд различного состава с резко варьирующим содержанием Fe, Mg, Al, Ca и Na. Учитывая вышеизложенное, нами при изучении минералов отбирались образцы карбонатитов, не содержащих обломков вмещающих пород или скопленных их реликтовых минералов.

Другая сложность в изучении состава пироксенов состоит в постоянном присутствии в их кристаллах включений ассоциирующих минералов, прежде всего слюд, магнетита и кальцита. В карбонатитах I стадии пироксен, как и флогопит, часто представлен крупными (до 3 см) пойкилообластами, переполненными включениями мелких кристаллов кальцита, апатита или магнетита. Постоянное присутствие включений мельчайших зерен этих минералов, а также дизаналита, пирохлора и бадделеита в кристаллах пироксенов в значительной степени обуславливает возрастание содержания в них Ca, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, K, Ti и Nb. Присутствие включений кальцита фиксируется и при прокаливании раздробленных фракций пироксенов по характерному эндотермическому пику при температуре 910–930 °С. Этим же фактором, вероятно, обусловлены и частые потери при прокаливании пироксенов, установленные при их химическом анализе [5–7]. В отдельных образцах пироксенов химическим анализом фиксировано и содержание до 3,8% P₂O₅, что может быть обусловлено только наличием включений апатита [7].

Нижнесаянский		Арбарастах	Озерный	Гулинский		Одихинча			Томтор
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
50,48	49,15	51,70	49,86	54,04	52,27	53,26	45,91	52,68	51,94
0,91	0,96	0,52	0,60	0,24	0,10	0,44	0,36	0,23	0,70
2,45	2,22	1,71	1,64	0,27	2,85	0,76	0,99	0,54	0,53
5,30	3,69	3,11	2,45	1,38	3,35	2,01	11,92	10,34	26,94
5,93	5,72	3,76	3,88	1,17	3,21	0,90	2,88	3,45	1,17
0,51	0,44	0,30	0,37	0,14	0,03	0,08	0,42	0,61	0,12
11,09	13,05	13,52	15,11	18,00	15,28	18,35	8,69	9,95	2,00
20,75	22,50	24,55	23,80	23,47	24,36	23,55	21,08	18,44	3,44
1,49	1,49	0,78	0,59	0,39	0,56	0,30	1,49	2,57	12,07
0,17	0,45	0,18	0,11	0,11	—	0,05	0,10	0,05	0,49
0,65	—	—	1,00	—	—	0,10	1,88	—	0,51
—	—	—	—	1,11	—	—	3,82*	0,95	—
99,73	98,67	100,13	99,41	100,32	102,01	99,80	99,54	99,81	99,81
—	—	43	39	6	—	—	—	—	29
—	—	250	240	75	—	—	—	—	314
—	—	590	420	460	—	—	—	—	1354
—	—	280	270	130	—	—	—	—	533
—	—	3,31	3,31	—	—	—	—	—	3,51
—	—	1,720	1,713	—	—	—	—	—	1,792
—	—	1,700	1,698	—	—	—	—	—	1,762
—	—	1,686	1,688	—	—	—	—	—	1,742

деления редких элементов для всех образцов приведены по нашим данным; Nb определялся химическим методом, Zr — спектральным количественным, Sr, Ba — методом фотометрии пламени в лабораториях ИМГРЭ и Бронницкой ГГЭ.

Многочисленные микровключения редкометалльных минералов в пироксенах — обычное явление [4], и отделить их чрезвычайно трудно. Поэтому нами проводилось неоднократное переизмельчение проб раздробленных фракций пироксенов, подготовленных для химического анализа, а также промывка их в слабой HCl для удаления кальцита. Для каждого образца изучались также оптические свойства, а затем производилось определение некоторых редких элементов: Zr, Nb, Sc, Sr, Ba, Cr, Ni, V, но из них лишь содержание Zr, Nb, Sr и Ba относительно высокое, содержание же прочих металлов ниже 10 г/т и меняется незакономерно. Содержание Cr, Ni, Sc и V в пироксенах из карбонатитов в 10–100 раз ниже, чем в пироксенах из ультрабазитов и даже щелочных пород.

Среди проанализированных образцов пироксенов из карбонатитов четко выделяются два типа: авгит-диопсид и эгирин. Авгит-диопсид распространен значительно шире и характерен для карбонатитов I и II стадий подавляющего большинства массивов. Эгирин встречен только в карбонатитах II стадии, залегающих среди нефелиновых сиенитов (в Верхнесаянском и Томторском массивах), лейкократовых фенитов или фенитизированных сланцев (в массивах Озерная Варака, Вуориярви и Верхнесаянский).

Авгит-диопсид из карбонатитов характеризуется относительно постоянным составом и представлен маложелезистой и низкоглиноземистой разновидностью с содержанием

Т а б л и ц а (окончание)

Компо- ненты	Богдо		Верхнесаянский		Верхнесаянский				Озерная Варак		
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
SiO ₂	51,32	53,84	50,04	50,52	51,08	50,50	50,20	50,00	51,94	51,73	
TiO ₂	0,51	0,53	0,64	0,59	0,60	1,00	0,84	0,53	0,70	0,38	
Al ₂ O ₃	0,89	0,19	0,80	0,61	0,15	0,20	0,45	0,45	0,96	0,72	
Fe ₂ O ₃	25,87	1,71	25,13	25,23	27,22	27,20	26,06	25,50	26,11	2,95	
FeO	2,23	2,08	2,11	1,00	2,70	1,21	4,65	3,38	1,90	2,14	
MnO	0,15	0,14	0,20	0,15	0,06	0,15	0,15	0,19	0,25	0,13	
MgO	2,45	15,72	3,00	3,20	1,43	3,40	2,30	4,00	2,10	15,62	
CaO	3,15	24,96	7,20	6,68	3,25	3,42	1,11	5,37	4,64	25,73	
Na ₂ O	12,86	0,14	11,08	11,20	12,65	13,00	12,60	10,60	10,13	0,37	
K ₂ O	0,38	0,09	0,35	0,44	0,41	0,38	1,46	0,27	0,38	0,04	
H ₂ O	1,00	—	—	0,16	0,16	—	0,17	—	0,17	0,17	
Прочие	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Сумма	99,81	99,40	99,55	99,78	99,71	100,46	99,99	100,29	99,28	99,98	
Nb	38	12	57	71	68	56	36	14	27	15	
Zr	360	120	354	312	243	287	140	210	160	170	
Sr	1287	620	539	611	585	623	650	720	720	570	
Ba	490	300	143	169	162	181	190	300	270	340	
Плотность	3,48	3,30	3,49	3,52	3,51	3,54	3,52	3,48	3,50	3,30	
<i>Ng</i>	1,793	1,700	1,783	1,777	1,800	1,805	1,795	1,780	1,793	1,704	
<i>Nm</i>	1,753	1,680	1,763	1,755	1,758	1,760	1,754	1,760	1,762	1,678	
<i>Np</i>	1,735	1,670	1,745	1,737	1,739	1,739	1,736	1,742	1,743	1,670	

1. (Ca_{1,05}Na_{0,01})_{1,06}(MgO_{0,91}Fe_{0,05}²⁺Fe_{0,05}³⁺)_{1,01}[Si_{2,00}O_{6,06}];
2. (Ca_{0,98}Na_{0,01})_{0,99}(MgO_{0,81}Fe_{0,07}²⁺Fe_{0,06}³⁺Ti_{0,01}Al_{0,05})_{1,00}[(Si_{1,95}Al_{0,05})_{2,00}O_{6,025}];
3. (Ca_{1,00}Na_{0,01})_{1,01}(MgO_{0,86}Fe_{0,06}²⁺Fe_{0,07}³⁺Al_{0,02})_{1,01}[Si_{2,00}O_{6,06}];
5. (Ca_{1,00}Na_{0,03})_{1,03}(MgO_{0,86}Fe_{0,07}²⁺Fe_{0,02}³⁺Ti_{0,01}Al_{0,05})_{1,01}[Si_{2,00}O_{6,07}];
6. (Ca_{1,01}Na_{0,01})_{1,02}(MgO_{0,91}Fe_{0,07}²⁺Fe_{0,02}³⁺Ti_{0,01})_{1,01}[(Si_{1,05}Al_{0,05})_{2,00}O_{6,02}];
7. (Ca_{1,01}Na_{0,01})_{1,02}(MgO_{0,92}Fe_{0,07}²⁺Fe_{0,05}³⁺Ti_{0,01})_{1,05}[(Si_{1,05}Al_{0,05})_{2,00}O_{6,075}];
8. (Ca_{0,98}Na_{0,01})_{0,99}(MgO_{0,82}Fe_{0,09}²⁺Fe_{0,05}³⁺Ti_{0,01}Al_{0,03})_{1,00}[(Si_{1,96}Al_{0,04})_{2,00}O_{6,015}];
9. (Ca_{0,97}Na_{0,05})_{1,02}(MgO_{0,87}Fe_{0,06}²⁺Fe_{0,05}³⁺Ti_{0,01})_{0,99}[Si_{2,00}O_{6,02}];
10. (Ca_{1,01}Na_{0,01})_{1,02}(MgO_{0,88}Fe_{0,06}²⁺Fe_{0,06}³⁺)_{1,00}[(Si_{1,06}Al_{0,04})_{2,00}O_{5,985}];
11. (Ca_{0,98}Na_{0,05})_{1,03}(MgO_{0,77}Fe_{0,12}²⁺Fe_{0,09}³⁺Ti_{0,01})_{0,98}[(Si_{1,92}Al_{0,08})_{2,00}O_{6,01}];
14. (Ca_{0,98}Na_{0,03})_{1,01}(MgO_{0,88}Fe_{0,12}²⁺Fe_{0,07}³⁺Ti_{0,02})_{1,09}[(Si_{1,92}Al_{0,08})_{2,00}O_{6,10}];
20. (Na_{0,88}Ca_{0,14}K_{0,02})_{1,04}(Fe_{0,78}²⁺MgO_{0,11}Fe_{0,03}³⁺Al_{0,02}Ti_{0,02})_{0,96}[Si_{2,00}O_{5,97}];

диоксидовой молекулы 80–93%, геденбергитового минала 5–10% и "авгитовой" составляющей 2–10%. Содержание в пироксене TiO₂ составляет 0,2–1%, MnO – до 0,8% (в массиве Ока до 2%), Na₂O – 0,1–1,5%, K₂O – до 0,6%, Al₂O₃ – до 5%. Основными компонентами в пироксене постоянно являются CaO (18–26%) и MgO (11–18%), за исключением одного образца из массива Альне (MgO 8,85%), где пироксен скорее реликтовый.

Между авгит-диоксидом из карбонатитов I и II стадий из различных массивов заметны несущественные различия (если не учитывать высокожелезистый пироксен, вероятно, реликтового характера из зон кальцитизации ийолитов). Август-диоксид из пород I стадии содержит больше Al (до 8%), Fe³⁺ (до 6%), Fe²⁺ (до 6%), Na₂O (до

Кайзерштуль	Альпе			Ока		Тороро	Напак	Сукулу	
	31	32	33	34	35	36	37	38	39
52,09	50,65	48,26	45,80	48,75	53,60	50,40	51,36	51,17	52,98
0,95	0,61	0,94	0,94	0,66	0,07	0,14	0,26	0,25	0,41
1,18	2,18	4,15	8,01	2,04	—	1,86	1,33	0,54	0,51
1,57	8,15	4,23	4,70	5,32	1,12	2,70	2,45	3,11	1,84
1,51	6,51	4,56	4,31	5,30	1,33	2,18	1,98	2,43	1,35
Сл.	0,55	0,47	0,13	1,83	1,33	0,11	0,22	0,20	0,15
18,10	8,85	12,35	11,08	11,73	16,38	14,86	14,73	15,11	14,27
23,56	19,56	21,82	23,59	22,12	25,33	25,30	25,47	25,89	25,03
0,48	2,11	1,19	0,92	1,58	0,04	0,71	0,37	0,44	0,28
0,48	0,42	0,57	0,27	0,04	0,01	0,22	0,20	0,17	0,21
—	0,03	10,2	0,37	0,14	0,49	1,00	—	—	1,50
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
99,90	99,62	99,56	99,92	99,51	99,70	99,48	98,17	99,31	98,53
—	—	—	—	—	—	12	26	11	7
—	—	—	—	—	—	180	210	170	—
—	—	—	—	—	—	580	600	420	320
—	—	—	—	—	—	360	290	310	170
—	3,476	3,338	3,328	3,570	3,29	3,27	—	3,25	—
—	1,733	1,730	1,738	1,722	1,709	1,716	1,714	1,709	1,706
—	—	—	—	—	—	1,700	1,699	1,692	1,685
—	1,708	1,669	1,700	1,700	1,685	1,680	1,680	1,680	1,676

21. $(\text{Na}_{0,96}\text{Ca}_{0,13}\text{K}_{0,02})_{0,11}(\text{Fe}_{0,75}^{3+}\text{Fe}_{0,07}^{2+}\text{Mg}_{0,06}\text{Ti}_{0,01}\text{Al}_{0,01})_{0,90}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{5,91}]$;
 22. $\text{Ca}_{0,99}(\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,06}^{2+}\text{Ti}_{0,02})_{0,95}\text{Si}_{2,00}\text{O}_{5,96}$;
 23. $(\text{Na}_{0,86}\text{Ca}_{0,30})_{1,16}(\text{Fe}_{0,77}^{3+}\text{Fe}_{0,07}^{2+}\text{Mg}_{0,02}\text{Ti}_{0,02}\text{Al}_{0,03})_{0,91}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,06}]$;
 24. $(\text{Na}_{0,86}\text{Ca}_{0,28}\text{K}_{0,02})_{1,16}(\text{Fe}_{0,77}^{3+}\text{Mg}_{0,02}\text{Fe}_{0,03}^{2+}\text{Ti}_{0,02}\text{Al}_{0,03})_{0,87}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,01}]$;
 25. $(\text{Na}_{0,96}\text{Ca}_{0,14}\text{K}_{0,02})_{1,12}(\text{Fe}_{0,80}^{3+}\text{Fe}_{0,08}^{2+}\text{Mg}_{0,08}\text{Ti}_{0,02})_{0,98}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,03}]$;
 26. $(\text{Na}_{0,97}\text{Ca}_{0,14}\text{K}_{0,02})_{1,13}(\text{Fe}_{0,81}^{3+}\text{Mg}_{0,20}\text{Ti}_{0,03}\text{Fe}_{0,04}^{2+})_{1,08}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,12}]$;
 27. $(\text{Na}_{0,96}\text{Ca}_{0,04}\text{K}_{0,07})_{1,06}(\text{Fe}_{0,78}^{3+}\text{Fe}_{0,15}^{2+}\text{Mg}_{0,14}\text{Ti}_{0,02}\text{Al}_{0,02})_{1,01}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,08}]$;
 28. $(\text{Na}_{0,81}\text{Ca}_{0,23}\text{K}_{0,01})_{1,05}(\text{Fe}_{0,76}^{3+}\text{Mg}_{0,24}\text{Fe}_{0,10}^{2+}\text{Al}_{0,02}\text{Ti}_{0,01})_{1,13}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,17}]$;
 29. $(\text{Na}_{0,76}\text{Ca}_{0,19}\text{K}_{0,02})_{0,97}(\text{Fe}_{0,75}^{3+}\text{Fe}_{0,11}^{2+}\text{Mg}_{0,12}\text{Al}_{0,03}\text{Ti}_{0,02})_{1,03}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_{6,02}]$;
 30. $(\text{Ca}_{1,04}\text{Na}_{0,03})_{1,07}(\text{Mg}_{0,90}\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{Fe}_{0,07}^{2+}\text{Ti}_{0,01})_{1,06}[(\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}\text{O}_{6,17}]$;
 37. $(\text{Ca}_{1,04}\text{Na}_{0,04})_{1,08}(\text{Mg}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}^{3+}\text{Fe}_{0,07}^{2+})_{1,00}[(\text{Si}_{1,92}\text{Al}_{0,08})_{2,00}\text{O}_{6,06}]$.

3%) и TiO_2 (до 1%) и соответственно меньше Ca и Mg (см. таблицу). В этом минерале содержание диоксидового минала около 70%, геденбергитового — до 15% и "авгитового" — до 15%. Наиболее высокожелезистый и глиноземистый пироксен в этих породах ассоциирует с биотитом, шорломитом и нефелином (в Нижнесаянском, Верхнесаянском и Ковдорском массивах), а наименьшее содержание Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al и Ti свойственно пироксену, ассоциирующему с магнетитом, магнезиальным флогопитом и форстеритом (из карбонатитов Ковдорского, Вуориярвинского, Нижнесаянского, Новополтавского и других массивов).

Авгит-диоксид из карбонатитов II стадии содержит диоксидового минала $\geq 90\%$, и количество в нем Al, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti в 2–10 раз меньше, чем в пироксене из пород I

стадии. Диопсид из пород II стадии характеризуется минимальной железистостью, глиноземистостью и щелочностью среди пироксенов из всех пород карбонатитовых комплексов. Этот пироксен ассоциирует преимущественно с форстеритом, магнезиальным флогопитом, магнетитом, но и в ассоциации с гастингситом и железистым флогопитом имеет тот же состав (в Новополтавском, Нижнесаянском и Верхнесаянском массивах). Даже в ассоциации с высокожелезистым гиалосидеритом в Новополтавском массиве этот пироксен представлен почти чистым диопсидом (см. анализы 5–7 в таблице).

В безмагнетитовых карбонатитах II стадии в массивах Верхнесаянском, Томтор, Богдо и Озерная Варака основным породообразующим силикатом является эгирин, ассоциирующий с высокожелезистым биотитом и пироксеном. Во всех этих массивах эгирин имеет весьма стабильный состав и содержит 10–13% Na_2O , 3–7% CaO , 25–27% Fe_2O_3 при небольшом количестве FeO (1–4%), MgO (1–4%) и постоянно низкой примеси, Al, K и Ti.

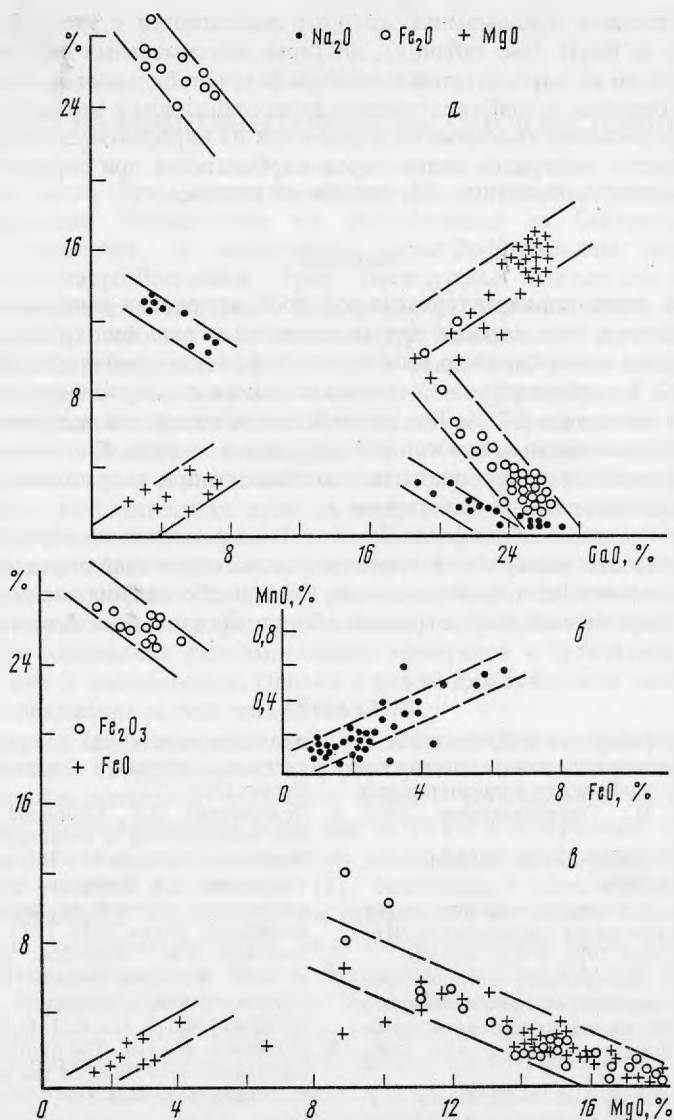
При пересчете результатов химических анализов пироксенов всех анализируемых образцов получена хорошая сходимость с типовой формулой $\text{AB Si}_2\text{O}_6$ с отнесением в группу A Na, Ca и K, в группу B Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Al. В проанализированных образцах пироксенов количество Al незначительно, но часть Al включена нами при расчете формул в группу Si (тетраэдрическая координация), когда формульный коэффициент при группе B < 1. Количество Ti в изученных образцах также мало и не может существенно повлиять на соотношение основных групп катионов в пироксенах. Нами весь Ti при расчетах формул включался в группу B, где он, возможно, изоморфно замещает Fe^{3+} . Вероятно, между группами A и B также существует ограниченный прямой изоморфизм, как это имеет место для ромбических пироксенов, оливина, слюд, так как у некоторых из проанализированных образцов в формуле коэффициент при группе A > 1, а при группе B < 1 даже при включении в группу B всего Al.

Для эгирина характерно содержание собственно эгиринового минала $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 90–99% при малой примеси Ca с соотношением в атомных количествах $\text{Na}/\text{Ca} = 3,5\text{--}24$. Содержание Ca может быть обусловлено как примесью миналов геденбергита и диопсида, так и входением минала $\text{CaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, изоструктурного с эгирином, поскольку при высоком содержании Fe^{3+} количество Mg невелико. В эгирине повышено содержание TiO_2 (до 1%) и K_2O (> 0,3%), превышающее их количество в авгит-диопсиде из карбонатитов II стадии; содержание Al_2O_3 в эгирине достигает 1%.

При анализе соотношений компонентов в пироксенах выявляется четкая линейная зависимость между содержанием MgO , FeO и Fe_2O_3 , а также между CaO , с одной стороны, и Na_2O , Fe_2O_3 и MgO — с другой. Эта закономерность имеет универсальный характер и одинакова для эгирина и пироксенов ряда авгит–диопсид–геденбергит. В эгирине количество FeO прямо пропорционально, а количество Fe_2O_3 обратно пропорционально содержанию MgO (см. рисунок, а); в диопсиде содержание FeO и Fe_2O_3 обратно пропорционально количеству MgO . Во всех пироксенах содержание Fe_2O_3 и Na_2O обратно пропорционально, а количество MgO прямо пропорционально количеству CaO (см. рисунок, б).

Соотношения этих компонентов на графиках укладываются в узкие линейные поля, но в интервалах 8–17% CaO и 5–8% MgO в этих полях наблюдается разрыв (см. рисунок, а, в). Лишь единичные, преимущественно старые анализы пироксенов не укладываются в эту закономерность, что может объясняться неточностью анализа или анализированием присутствующих в карбонатитах реликтовых пироксенов из карбонатизированных ийолитов или нефелиновых сиенитов, среди которых встречаются и разновидности промежуточного состава. Интересно отметить, что в высокомагнезиальных диопсидах наклон поля содержаний FeO и Fe_2O_3 более пологий, чем у эгирина (см. рисунок, а).

Содержание MnO во всех пироксенах постоянно прямо пропорционально количеству FeO , и, вероятно, Mn^{2+} непосредственно замещает Fe^{2+} в структуре пироксена (см. рисунок, б). Содержание MnO в целом мало зависит от типа пироксена, и лишь в наибо-



Графики соотношений компонентов в пироксенах

а — соотношение Na_2O , Fe_2O_3 , MgO и CaO ; б — соотношение FeO , Fe_2O_3 и MgO ; в — соотношение MnO и FeO . Отчетливо выражена прямая зависимость между содержаниями CaO и MgO , MgO и FeO , MnO и FeO , а также обратная зависимость между содержаниями CaO и Fe_2O_3 , Na_2O , между MgO и Fe_2O_3 , с разрывом непрерывности состава пироксенов в области средних содержаний компонентов

лее магнезиальных диопсидах количество MnO понижается до минимальных значений ($< 0,2\%$).

Во всех пироксенах содержится примесь редких элементов — Nb, Zr, Sr, Ba. Из них лишь количество Sr достигает существенного уровня ($> 0,1\%$), содержание же остальных элементов составляет 500 г/т, за исключением anomalно повышенного содержания Ba в авгит-диопсиде из Новополтавского массива ($> 0,1\%$). Увеличение содержания всех редких элементов характерно для эгирина (см. таблицу).

Физические свойства изученных пироксенов относительно стабильны и меняются в узких пределах. Высокомагнезиальный диопсид характеризуется наименьшими плот-

ностью и показателями преломления, которые повышаются с увеличением содержания FeO, Fe₂O₃ и Na₂O (см. таблицу), достигая максимальных значений у эгирина.

В целом пироксен из карбонатитов характеризуется стабильностью состава и свойств и представлен эгирином и слабозелезистым авгит-диопсидом с высоким содержанием Zr, Sr и Ba. Выдержанный типохимизм пироксенов из карбонатитов позволяет использовать их в качестве минералов-индикаторов карбонатитов при определении генетической принадлежности карбонатных пород неясного генезиса.

ВЫВОДЫ

1. Пироксены являются характерными пороодообразующими минералами карбонатитов и представлены в этих породах двумя основными разновидностями: низкомagneзиальным эгирином и относительно маложезистым авгит-диопсидом с низким содержанием Al, Ti, K. В карбонатитах не встречен пироксен с содержанием CaO в интервале 8–17% и MgO в интервале 5–8%. Все разновидности пироксена содержат примесь Nb, Zr, Sr и Ba, которые максимально концентрируются в эгирине. Плотность и показатели преломления пироксенов в карбонатитах повышаются при возрастании содержания в них FeO, Fe₂O₃ и максимальны для эгирина.

2. Специфика состава и обогащение Zr, Sr и Ba пироксенов из карбонатитов позволяют использовать эти минералы в качестве индикаторов при определении генезиса карбонатных пород неясного происхождения. Степень обогащения пироксенов редкими элементами в определенной мере отражает обогащенность ими и самих карбонатитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И., Гайдукова В.С., Фролов А.А. и др. Геологическое строение и минералогическо-геохимические особенности редкометаллических карбонатитов. М.: Госгеолтехиздат, 1962. Вып. 17. 153 с.
2. Капустин Ю.Л. Минералогия карбонатитов. М.: Наука, 1971. 287 с.
3. Капустин Ю.Л. О развитии нефелинсодержащих пород на контактах карбонатитов//Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 2. С. 49–57.
4. Капустин Ю.Л. Минеральные микровключения и формы нахождения элементов-примесей в минералах из пород щелочных комплексов//Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 3, вып. 4. С. 450–466.
5. Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных–щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.: Недра, 1965. 772 с.
6. Пожарицкая Л.К., Самойлов В.С. Петрология, минералогия и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука, 1972. 265 с.
7. Чернышева Е.А. Минералы карбонатитов как индикаторы условий их формирования. Новосибирск: Наука, 1981. 152 с.
8. Эпштейн Е.М., Анисеева Л.И., Михайлова А.Ф. Метасоматические породы и флогопитоносность Гулинской интрузии//Тр. НИИГА. 1961. Т. 122. С. 116–272.
9. Eckermann H., von. The pyroxenes of the Alnö carbonatite Sovite and of the surrounding fenites//Miner. Soc. India. IMA Vol. 1966. P. 72–76.

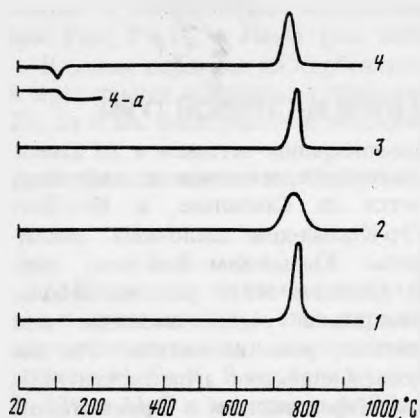
ЧЕВКИНИТ ИЗ ФЕНИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ ВОСТОЧНОЙ ТУВЫ

В восточной части Тувы известно свыше 30 щелочных массивов и дайковых полей. Подавляющее большинство их располагается на Сангилене, в Юго-Восточной Туве. Севернее, в междуречье Сарыг-Эр-Кызыл-хем щелочных массивов нет, а в Северо-Восточной Туве (междуречье Кызыл-хем—Бий-хем) описано всего 4 щелочных комплекса. Все щелочные массивы этого региона небольшие, площадью до 40 км² и сложены трахитоидными гастингситовыми или эгирин-авгит-геденбергитовыми нефелиновыми сиенитами, реже ийолитами. Эти породы характеризуются миаскитовым составом с коэффициентом агаптитности ≤ 1 , но в Коргеретабинском, Дугдинском, Пичехольском, Терехольском и Оруктыгском массивах известны небольшие тела эгириновых и эгирин-лепидомелановых нефелиновых сиенитов, пегматитов и альбититов агапитового характера. В миаскитовых породах наблюдается незначительная примесь акцессорных редкометалльных минералов: сфена, циркона, ильменита, апатита и магнетита, в редких случаях — пирохлора. Агапитовые породы содержат обильную редкометалльную минерализацию. В них встречаются акцессорные минералы: эвдиалит, ринколит, бритолит, спенсит, катаплеит, эльпидит, лопарит, рамзаит, астрофиллит, ловенит, гиоргдалит, велерит, бетафит и др. Общий уровень содержания редкометалльных минералов в агапитовых породах в 5–20 раз выше, чем в миаскитовых. Однако в целом для тувинских массивов характерно невысокое содержание редких элементов.

Практически все щелочные массивы Тувы сопровождаются ореолами фенитизации. Фениты чрезвычайно широко развиты и образуют также и самостоятельные поля в пределах Северо-Сангиленского щелочного пояса — региональной тектонической межблоковой зоны, протягивающейся более чем на 70 км и содержащей свыше 20 отдельных массивов, дайковых полей и крупных тел нефелиновых сиенитов, сиенитов, ийолитов, а также участков фенитизации [1]. Фенитизация здесь несомненно связана с проявлением щелочного магматизма, но развивается не только непосредственно вокруг отдельных щелочных интрузий, но и самостоятельно, вдоль зон тектонических нарушений. Таковы фенитовые поля в бассейнах рек Сольбельдер, Каргы, верховий рек Оруктыг, Харлы и южного истока р. Эрзин. Во всех случаях при фенитизации минимально изменяются чистые кальцитовые мраморы, лишь перекристаллизующиеся. Максимально интенсивно фенитизируются сланцы, превращающиеся в массивные эгирин-авгит-биотит-альбитовые породы, часто с канкринитом или нефелином. Граниты, диориты и лейкократовые гнейсы при фенитизации превращаются в сиенитоподобные пироксен-полевошпатовые породы.

При изучении фенитов Тувы нами был установлен низкий уровень их редкометалльной минерализации. Фенитизированные сланцы, диориты, амфиболиты и мраморы содержат редкую спорадическую вкрапленность апатита, циркона, ильменита, сфена, иногда шорломита. Участки фенитизированных гранитов более богаты редкометалльными минералами. В апогранитовых фенитах Дугдинского, Коргеретабинского, Улан-эргинского и Оруктыгского массивов содержится вкрапленность циркона, апатита и встречаются редкие кристаллы акцессорных пирохлора, бритолита, чевкинита, гадолинита, бетафита и гатчетолита [3].

Максимальные концентрации редкометалльных минералов содержатся в фенитизированных гранитных пегматитах, пегматоидных и щелочных гранитах, первоначально обогащенных минералами Ti, Nb, Zr и TR. Гранитные пегматиты широко распространены в Восточной Туве; наиболее крупные их поля известны на Сангилене, в Северо-Восточной Туве пегматиты развиты мало. Поблизости от щелочных интрузий пегма-



Кривые нагревания ДТА (1-4) чевкинита и кривая потери веса ТГ (4-а)

Массивы: 1, 2 — Уланэргинский (орб. 2 — кристаллический чевкинит); 3 — Коргердабинский; 4 — Дугдинский. Дериwаtограф МОМ (Венгрия); скорость съемки 10 град/мин; аналитик Л.К. Фотина, ИМГРЭ (навески 150 мг)

титы встречены нами в верховьях рек Чахырттой, Улан-Эрге и Хурхерен-гол, Баянкол, Сольбельдер и Малый Пучук, а также к северу от оз. Дахунур.

В бассейне рек Улан-Эрге и Чахырттой нами обнаружены тела древних гранитных пегматитов мощностью до 25 м, первоначально содержавшие концентрации циркона, сфена, турмалина, фосфата TR, ортита и гадолинита. В скаль-

ных стенках русла верховий р. Улан-Эрге наблюдаются выходы фенитизированных гранитных пегматитов с четкой первичной зональностью и мощным кварцевым ядром. Эти пегматиты пересечены прожилками и содержат гнезда сахаровидного альбита с обильной вкрапленностью длиннопризматических кристаллов циркона.

Чевкинит — характерный минерал фенитизированных пегматитов и образует в них таблитчато-призматические кристаллы размером до 7 X 3 X 2 см с неровными гранями. Эти кристаллы трещиноваты и обычно раскалываются и выкрашиваются при раскалывании шгуфов. Наиболее крупные кристаллы чевкинита встречены в пегматитах, вскрытых каньоном р. Улан-Эрге. Редкие мелкие (до 0,5 см) кристаллы чевкинита обнаружены в фенитизированных пегматоидных гранитах к западу от истока р. Хурхерен-гол, в апогранитовых фенитах у северного контакта Коргердабинского массива и в арфведсонит-кварцевых прожилках среди фенитов Коргердабинского и Оруктыгского массивов. Во всех этих случаях чевкинит образует уплощенные кристаллы с неровными гранями, врастающие в кварцевый агрегат, нарастающие на крупных кристаллах арфведсонита или микроклин-пертита или располагающиеся в сахаровидном альбите. Повсеместно чевкинит ассоциирует с циртолитом, бетафитом, молибденитом и апатитом.

В Дугдинском массиве чевкинит обнаружен В.С. Кудриным среди слабо фенитизированных пород в виде вкрапленности в рибекитовых гранитах. Однако к юго-востоку от этого участка, за пределами фенитового ореола, нами встречено крупное тело щелочных рибекитовых гранитов с вкрапленностью ортита, гадолинита, пирохлора и флюорита. Вероятно, неравномерно фенитизированные жилы чевкинитсодержащих "гранитов" образуются при изменении щелочных гранитов в ходе фенитизации. И здесь чевкинит образует мелкие (до 5 мм в длину) уплощенно-шестоватые или таблитчатые кристаллы с неровными гранями и ассоциирует с бетафитом, циртолитом, молибденитом и флюоритом. Редкие кристаллы чевкинита в той же ассоциации встречены в дайках фенитизированных гранитов с эгирин-авгитом в 1 км к северу от Дугдинского массива.

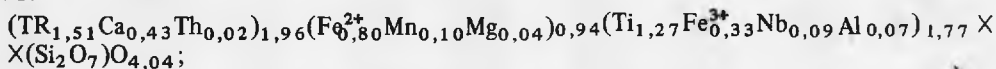
Таким образом, чевкинит присутствует в качестве акцессорного минерала в фенитах ряда тувинских массивов, но образует концентрации только в участках фенитизации пород, первоначально значительно обогащенных минералами TR, чаще всего ортитом. Ассоциация чевкинита при этом постоянна, и его спутниками являются циртолит, бетафит (менделеевит), иногда гадолинит, молибденит и флюорит.

Свойства чевкинита из всех изученных массивов идентичны. Он черного цвета, с сильным смолистым блеском на свежем сколе, раковистым изломом, хрупок, плотность его 4,62—4,70 г/см³; повсеместно рентгеноаморфен. При прокаливании его кристаллическая структура восстанавливается при 850—860°C, и на его кривых нагревания фиксируется экзотермический пик (см. рисунок). Иногда на них проявляется и небольшой эндотермический пик при 100—120°C, обусловленный выделением воды

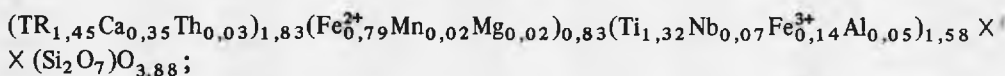
и сопровождающийся потерей веса до 2%. Оптически чевкинит изотропен, $N = 2,00-2,05$. В некоторых крупных кристаллах чевкинита из фенитизированных пегматитов массива Улан-Эрге отмечается зональность и вокруг изотропного ядра тонкая периферическая кайма (до 1 мм) сложена агрегатом мелких анизотропных зерен чевкинита с сильным плеохроизмом в бурых тонах. Для этих кристаллов определены $N_g = 2,09$ и $N_p = 2,04$; анизотропный чевкинит двуосный отрицательный. Дебаеграммы анизотропного чевкинита крайне низкого качества, на них выделяется от 5 до 10 слабых размытых линий.

Химический состав чевкинита из различных мест относительно стабилен. В нем варьирует содержание Th и Nb, количество же прочих компонентов меняется мало (табл. 1). Результаты химического анализа различных образцов пересчитываются на типовую формулу чевкинита $TR_2Fe^{2+}Ti_2(Si_2O_7)O_4$ достаточно хорошо:

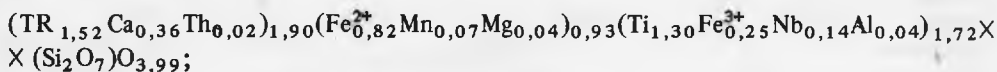
ан. 1.



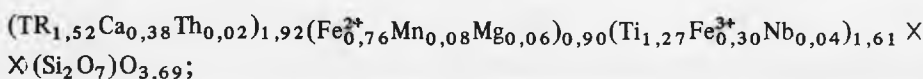
ан. 2.



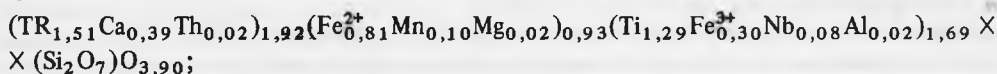
ан. 3.



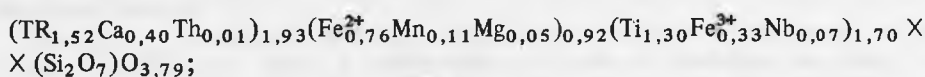
ан. 4.



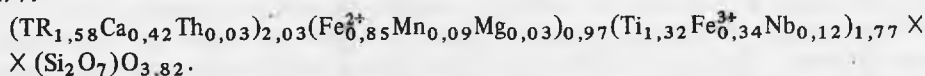
ан. 5.



ан. 6.



ан. 7.



Содержание основных компонентов в чевкините выдержанно, однако во всех проанализированных образцах отмечается дефицит катионов, особенно значительный в группах Fe^{2+} и Ti. Коэффициент при группе Ti устойчиво меньше 1,8 даже при введении в эту группу всего Al.

Спектральным анализом в чевкините фиксируется также присутствие примеси Sc, Ba, Be, Zr, Zп и V в количестве $< 0,01\%$. Соотношение редкоземельных элементов и скандия в чевкините также стабильно и характеризуется резким преобладанием элементов цериевой группы при крайне малом содержании элементов иттриевой группы и содержании скандия 2–5,8% (табл. 2). В целом по составу тувинский чевкинит близок к чевкиниту из Ильменских и Вишневых гор на Урале и из других мест.

Сопоставление условий нахождения чевкинита из различных регионов показывает, что чевкинит является характернейшим аксессуарным минералом фенитов и фенитизированных пегматитов. Во всех случаях идентичны и ассоциации чевкинита, и он со-

Таблица 1

Химический состав и свойства чевкинита

Компоненты	Улан-Эрге						Коргередаба	
	1		2		3		4	
	мас. %	атом. кол-во	мас. %	атом. кол-во	мас. %	атом. кол-во	мас. %	атом. кол-во
SiO ₂	20,29	0,3281	20,85	0,3475	19,77	0,3295	20,23	0,3438
TiO ₂	16,68	0,2085	18,43	0,2303	17,06	0,2132	17,54	0,2192
ThO ₂	0,79	0,0030	1,61	0,0061	1,12	0,0042	0,60	0,0022
Nb ₂ O ₅	1,78	0,0122	1,63	0,0117	3,26	0,0235	0,71	0,0051
TR ₂ O ₃	41,93	0,2505	41,12	0,2429	41,26	0,2501	42,92	0,2595
Al ₂ O ₃	0,62	0,0121	0,44	0,0086	0,30	0,0058	0,17	0,0033
Fe ₂ O ₃	4,11	0,0514	1,90	0,0238	3,38	0,0423	4,16	0,0520
FeO	9,60	0,1330	9,85	0,1368	9,75	0,1354	9,39	0,1304
MnO	0,91	0,0126	0,24	0,0034	0,82	0,0115	0,95	0,0134
MgO	0,25	0,0062	0,18	0,0045	0,24	0,0060	0,38	0,0095
CaO	3,93	0,0702	3,41	0,0609	3,34	0,0596	3,71	0,0662
Прочие	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,89	—	100,66	—	100,30	—	100,76	—
Аналитик	А.В. Быкова						Г.В. Любомилова	
Плотность, г/см ³	4,65		4,62		4,70		4,64	
n	2,00		2,02		2,02		2,05	

Таблица 2

Содержание редкоземельных элементов и скандия в чевкините из Тувы (ΣTR = 100 %)

Массив	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y	Sc	
Улан-Эрге															
(1)	32	52	3	10	1	0,2	0,4	—	0,1	—	0,2	0,1	1	3,5	
(2)	32	54	3	8,7	0,5	0,1	0,3	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1	1	3,3	
(3)	30	53	4	12	0,4	—	0,5	—	0,1	—	—	—	—	—	
Коргередаба															
(4)	30	53	3,2	10,1	1,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	1,2	5,1	
(5)	31	50	4	11	1,2	0,1	0,7	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	1,3	5,8	
Оруктыг	(6)	34	50	3	9	1,3	0,1	0,6	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	2,1	3,8
Терехоль		32	52	3	9	1	0,1	0,8	—	0,1	—	0,2	0,1	1,7	4,1
Дугду	(7)	32	52	4,2	9	0,4	0,1	0,7	0,1	0,2	—	0,2	0,1	1	3,5
Дугду		37	45	4	12	1	—	0,9	—	0,1	—	—	—	—	
Чавач		30	47	4	11	1,5	0,2	1,4	0,2	0,5	0,1	0,3	0,2	3,6	6,1
Урал	(10) [4]	34	51	3,8	11	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	

Примечание. Анализы приведены по данным автора и выполнены в лаборатории ИМГРЭ рентгеноспектральным и спектральным количественным методами; аналитик Л.Г. Логинова. Номера в скобках отвечают номерам химических анализов в табл. 1.

Коргередаба		Оруктыг		Дугду		Улан-Эрге [3]		Урал [4]
5		6		7		8	9	10
мас. %	атом. кол-во	мас. %	атом. кол-во	мас. %	атом. кол-во	мас. %		
19,92	0,3220	20,11	0,3352	19,11	0,3185	18,42	19,23	17,26
17,16	0,2145	17,30	0,2162	16,85	0,2100	16,40	19,61	15,94
0,71	0,0027	0,84	0,0032	1,33	0,0050	1,42	0,73	3,22
1,42	0,0103	1,67	0,0121	2,38	0,0172	4,52	0,01	7,40
41,33	0,2505	41,50	0,2515	41,86	0,2537	43,25	40,22	37,42
0,20	0,0039	—	—	0,14	0,0027	0,16	2,60	—
4,21	0,0526	4,37	0,0546	4,37	0,0546	2,56	2,17	1,80
9,69	0,1345	9,17	0,1274	9,73	0,1351	9,95	8,75	9,70
1,15	0,0162	1,24	0,0175	1,11	0,0156	0,25	1,11	0,91
0,21	0,0052	0,30	0,0075	0,21	0,0052	—	0,05	0,20
3,64	0,0650	3,77	0,0673	3,68	0,0657	1,76	2,49	3,79
—	—	—	—	—	—	1,18	1,16	1,60
99,64	—	100,27	—	100,77	—	98,87	98,13	99,24
Г.В. Любомилова		Т.А. Капитонова						
4,63		4,65		4,68		—		—
2,03		2,05		2,03		—		—

проводятся бетафитом и циртолитом. Особенно характерен чевкинит для фенитизированных пегматитов, первоначально обогащенных редкоземельными минералами, и образуется при их фенитизации и альбитизации. В арфведсонит-кварцевых жилах, пересекающих уже фенитизированные породы, чевкинит более поздний, чем в эгириновитовых жилах [2].

Чевкинит — устойчивый минерал и хорошо сохраняется, не изменяясь на поздних стадиях фенитизации. Лишь в Уланэргинском массиве кристаллы чевкинита часто с периферии окружены кавернозной коричневой массой, обохренной с поверхности. Эта масса оказалась кристаллическим агрегатом торнебомита. В зонах альбитизации фенитов у юго-западного контакта Уланэргинского массива на кавернозной поверхности кристаллов чевкинита в виде новообразований наблюдались мелкие кристаллы светло-коричневого бастнезита, а в отдельных образцах — агрегата бастнезита и сфена.

В гипергенных условиях холодного горного климата Восточной Тувы чевкинит не изменяется, содержащиеся в дезинтегрированном элювии его кристаллы совершенно свежие и лишь на старых сколах теряют сильный смолистый блеск, становясь более тусклыми.

ЛИТЕРАТУРА

- Капустин Ю.Л. Новый, Северо-Сангиленский щелочной пояс, его петрогенезис и редкометалльная минерализация // Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978. С. 58–76.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2: Минералогия редких элементов / Под ред. К.А. Власова. М.: Наука, 1964. 745 с.
- Коркин В.И. Геологическое строение и редкометалльная минерализация щелочного массива Улан-Эрге (Южный Сангилен) // Краткие сообщения по научно-исследовательским работам за 1959 г. М.: ИМГРЭ, 1959. С. 104–110.
- Макарошкин Б.И., Гончарова К.А., Макарошкина М.С. Чевкинит из Ильменских гор // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Ч. 88, вып. 5. С. 61–70.

ХОДРУШИТ $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ — ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР

Очень редкий сульфовисмутит меди ходрушит $\text{Cu}_8\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ ($A2/m$; $a = 27,21$, $b = 3,93$, $c = 17,58$ Å; $\beta = 92^\circ 9'$), впервые описанный в жиле "Розалия" месторождения Банска Годруша (ЧССР) более 15 лет назад [5], до настоящего времени в других месторождениях мира не встречался.

Минерал, по составу и структурным особенностям отвечающий ходрушиту, установлен нами в составе ассоциаций висмутовых минералов, приуроченных к кварц-барит-полисульфидной минерализации рудопоявления Кайрагач (Средняя Азия), приуроченного к верхнепалеозойским вулканитам андезито-дацитового состава. Среди рудных минералов основное место занимают пирит, халькопирит, галенит, а также промежуточные члены теннантит-тетраэдрит-анивит-голдфилдитовой серии, содержащие до 10–15 мас.% теллура и 8–10 мас.% висмута. Заметным распространением пользуются висмутовые сульфосоли — эмплектит, висмутин, линдстрёмит, айкинит, а также минералы люционит-фаматинитового ряда и разнообразные сульфостаннаты меди и железа, в том числе моусонит и оловянный аналог колусита некрасовит [2]. Постоянно, но в очень небольших количествах встречаются самородные висмут и селенистый теллур (до 10–15 мас.% Se), алтаит, штюцит, гессит, колорадоит, калаверит, лайтакариит, минерал Bi_3Se_2 . По данным [4], в рудах спорадически также отмечаются ванадийсодержащий касситерит и разнообразные сульфотеллуриды и сульфоселенотеллуриды висмута. Отличительная черта химизма рудных минералов — повышенные содержания в них селена — от 0,3–1,0 мас.% (в блеклых рудах, фаматините, сульфостаннатах меди и железа) до 3–7 мас.% (в висмутовых сульфосолях) и еще более высокие (15–20 мас.%) — в сульфоселенидах.

Ходрушит представлен, как правило, агрегатами пластинчатых зерен, располагающихся в кварц-баритовой жильной массе либо нарастающих на блеклую руду. Практически всегда ходрушит тесно ассоциируется с айкинитом, нарастающим на ходрушит и замещающим его (рис. 1). Размеры выделений ходрушита редко достигают 100–120 мкм.

Минераграфические наблюдения структурных взаимоотношений минералов позволяют наметить последовательность их образования. Не вызывает сомнения принадлежность висмутовых сульфосолей к одной ассоциации, отложение минералов которой происходило после кристаллизации Bi–Te-содержащих блеклых руд на фоне повышения активностей висмута и селена в гидротермальном растворе. Наиболее поздним минералом ассоциации висмутовых сульфосолей является айкинит, возникновение которого связано с повышением активности свинца.

Ассоциации с сульфотеллуридами, сульфоселенидами и сульфоселенотеллуридами висмута отложились после образования висмутовых сульфосолей. Их появление знаменует собой дальнейшее смещение в пользу селена отношения $[\text{Se}^{2-}]/[\text{S}^{2-}]$ в гидротермальном растворе, происходящее в связи с увеличением окислительного потенциала минералообразующей среды [1].

Химический состав ходрушита из Кайрагача изучен на микрозонде MS-86 "Каめка" (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА; эталоны — стехиометрические Bi_2S_3 , PbS, CuFeS_2 , PbSe, NiAs, чистые Ag и Sb; аналитические линии: L_{α_1} для Bi, Ag, Sb, Se; K_{α_1} для S, Cu, Fe; K_{β_1} для As; M_{α_1} для Pb). Результаты определения приведены в табл. 1, в которой также помещен микрозондовый анализ ходрушита из места первой находки [6]. Сопоставление приведенных данных показывает, что состав ходрушита из Кайрагача отличается от состава минерала из Годруши присутствием главным образом заметных содержаний селена, замещающего серу, и небольших переменных количеств серебра, мышьяка, сурьмы и свинца.

При расчете формул принималось, что элементарная ячейка ходрушита содержит

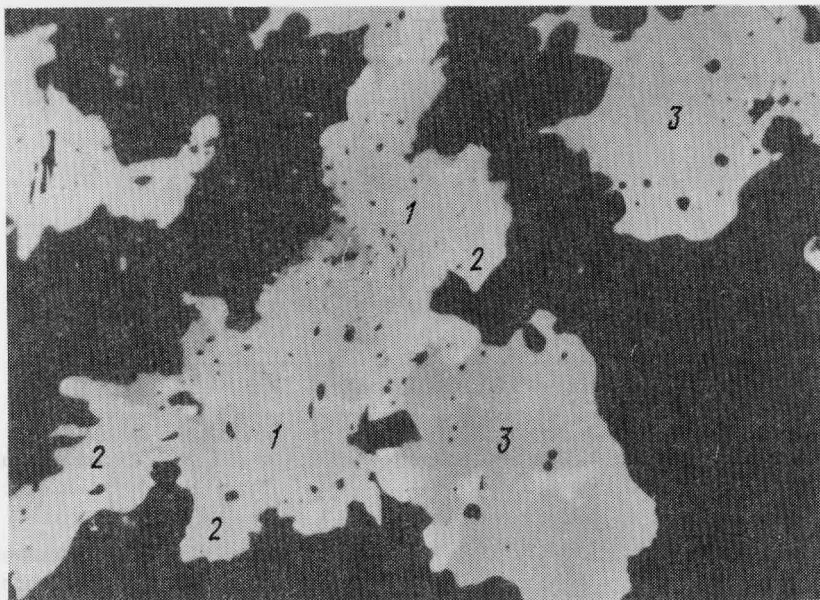


Рис. 1. Срастание ходрушита (1), айкинита (2) и Bi-Te-тетраэдрита (3) среди барита (темно-серое), аншлиф, увел. 200

42 атома [5], при этом серебро и железо объединялись с медью, свинец, сурьма и мышьяк — с висмутом, а селен — с серой.

На диаграмме, построенной в координатах $\text{Cu}(\pm\text{Ag}, \text{Fe})\text{-Bi}(\pm\text{Pb}, \text{Sb}, \text{As})\text{-S}(\pm\text{Se})$ (рис. 2) хорошо видно, что точки состава изученных зерен ходрушита (№ 1–7) располагаются в непосредственной близости от точки теоретического состава минерала (№ 9), отвечающего стехиометрии $\text{Cu}_3\text{Bi}_{12}\text{S}_{22}$ [5]. По соотношению $\text{Me}:\text{S}$ состав ходрушита из места первой находки (№ 8) также практически не отклоняется от теоретического, однако по отношению меди к висмуту он ближе к составам синтетической фазы $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$, отождествляемой с купробисмутитом [7], и синтетического ходрушита, реальный состав которого по данным анализа на микрозонде отвечает формуле $\text{Cu}_{4,38}\text{Bi}_{5,97}\text{S}_{11}$ [8].

Составы ходрушита и других близких к нему по соотношению меди, висмута и серы фаз ($\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$, $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$) располагаются на линии, соединяющей виттихенит (Cu_3BiS_3 , $\text{Me}:\text{S} = 1,33$), эмплектит (CuBiS_2 , $\text{Me}:\text{S} = 1$) и висмутин (Bi_2S_3 , $\text{Me}:\text{S} = 0,75$) (см. рис. 2). При этом состав ходрушита по соотношениям $\text{Me}:\text{S}$ и $\text{Cu}:\text{Bi}$ занимает промежуточное положение между $\text{Cu}_6\text{Bi}_8\text{S}_{15}$ и теоретическим составом соединения $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$. Реальный же состав этой искусственной фазы ($\text{Cu}_{2,93}\text{Bi}_{4,89}\text{S}_9$ [3]) отличается от ходрушита только величиной отношения $\text{Me}:\text{S}$ (см. рис. 2).

Структурные особенности ходрушита из Кайрагача изучены методом дифракции электронов. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе "JEM-100C". Необходимый для приготовления препарата материал извлекался с поверхности аншлифа посредством ультразвукового пробоотборника конструкции Л.Н. Вяльсова. Элементный химический состав каждой частицы минерала контролировался непосредственно в колонне микроскопа с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра "Kevex-Ray".

При определенных ориентировках микрообломков монокристаллов ходрушита относительно пучка электронов были зафиксированы микроэлектроннограммы, имеющие частые систематические ряды рефлексов с периодичностью $(27,1 \text{ \AA})^{-1}$ (рис. 3, а). Интервалы между этими рядами, измеренные на различных снимках, составили: $(8,95)^{-1}$, $(3,84)^{-1}$, $(3,28)^{-1}$, $(2,65)^{-1}$, $(2,15)^{-1}$, $(1,97)^{-1}$, $(1,80)^{-1}$ и $(1,49)^{-1} (\text{ \AA})^{-1}$.

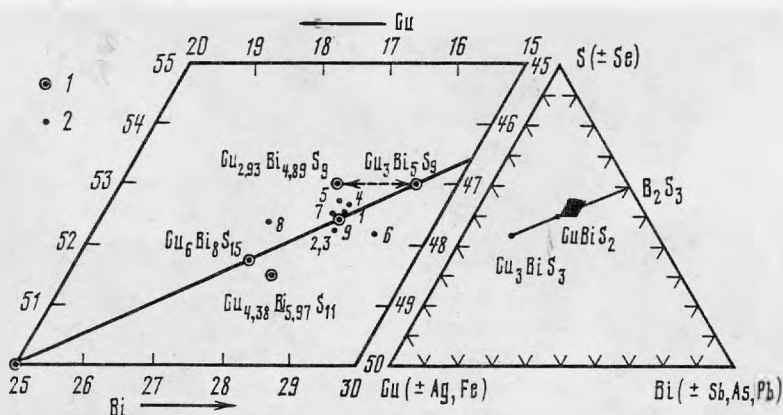


Рис. 2. Положение ходрушита на диаграмме состава Cu(+Ag, Fe)–Bi(± Pb, Sb, As)–S(± Se)

1 – теоретические составы, 2 – реальные составы ходрушита (цифры на рисунке соответствуют данным в табл. 1)

При этом углы между центральным $(27,1)^{-1}$ рядом отражений и направлениями на ближайшие рефлексы соседнего ряда изменялись от 90° (модуль соответствующего радиус-вектора $(1,97 \text{ \AA})^{-1}$) до 88° (модуль радиус-вектора $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$) (рис. 3, б–е). Такие вариации углов обратной решетки возможны при вращении кристаллов моноклинной или триклинной (при $\gamma \neq 90^\circ$) сингонии вокруг оси \vec{c}^* .

Полагая, что изучаемый минерал, так же как ходрушит из Годруши, имеет решетку моноклинной сингонии [5], $(27,1 \text{ \AA})^{-1}$ -ряд отражений которой характеризует периодичность по оси \vec{c}^* , ось \vec{a}^* выбрана вдоль радиус-вектора длиной $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$, составляющего с осью \vec{c}^* угол $\beta = 88^\circ$ (см. рис. 3, е).

Третья координатная ось (\vec{b}^*) в этом случае располагается параллельно вектору, ве-

Т а б л и ц а 1

Химический состав ходрушита из Кайрагача

№ п/п	Cu	Ag	Fe	Pb	Bi	Sb	As	Se	S	Сумма
1	12,32	0,74	0,50	0,41	64,45	Не обн.	0,41	3,47	17,16	99,46
	7,36	0,26	0,34	0,08	11,72	"	0,20	1,66	20,34	42
2	13,09	0,75	0,56	Не обн.	65,16	"	1,47	2,09	18,54	101,66
	7,46	0,26	0,36	"	11,30	"	0,72	0,96	20,96	42
3	13,47	0,51	0,18	"	65,21	0,29	1,00	0,84	18,81	100,31
	7,78	0,18	0,12	"	11,44	0,08	0,50	0,38	21,52	42
4	12,06	1,12	0,78	"	64,50	Не обн.	1,31	1,72	18,52	100,01
	7,00	0,38	0,52	"	11,38	"	0,64	0,80	21,28	42
5	13,18	0,63	Не обн.	0,23	65,52	"	0,46	1,37	18,51	99,90
	7,72	0,22	"	0,04	11,66	"	0,22	0,64	21,46	42
6	11,39	2,18	0,27	1,44	62,90	"	1,00	3,28	17,05	99,51
	6,86	0,78	0,20	0,26	11,50	"	0,50	1,58	20,32	42
7	13,12	Не обн.	0,34	Не обн.	64,38	0,14	0,56	4,31	16,93	99,78
	7,80	"	0,23	"	11,64	0,04	0,28	2,06	19,95	42
8	13,88	"	0,44	"	64,92	Не обн.	Не опр.	Не обн.	18,98	98,22
	8,12	"	0,30	"	11,56	"	"	"	22,02	42
9	13,66				67,39				18,95	100,00
	8,00				12,00				22,00	42

П р и м е ч а н и е. Для каждого анализа: верхняя строка – мас. %, нижняя – формульные коэффициенты при $\Sigma_{\text{ат}} = 42$. 1–7 – ходрушит из Кайрагача, 8 – из жилы "Розалия" (Банска Годруша, ЧССР [6]), 9 – теоретический состав.

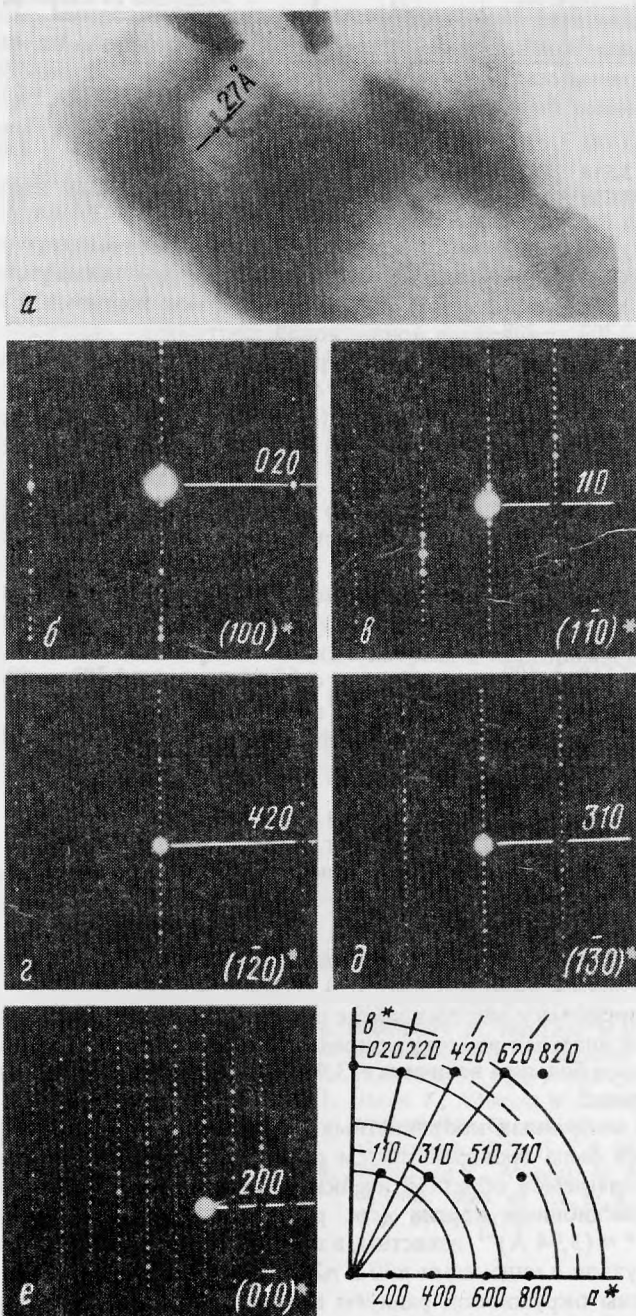


Рис. 3. Прямое изображение плоскостей (001) кристаллической решетки хондруита из Кайрагача (а), микродифракционные картины, отображающие различные сечения обратной решетки (б-е) и схема реконструкции координатной плоскости (a^* a^{**}) (ж)

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета рентгенограммы ходрушита

№ п/п	Ходрушит из Кайрагача			[5]		№ п/п	Ходрушит из Кайрагача			[5]			
	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$	$d_{расч. \text{ \AA}}$	<i>nkl</i>	<i>I</i>		$d_{изм. \text{ \AA}}$	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$	$d_{расч. \text{ \AA}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{изм. \text{ \AA}}$
1					<i>w/vw</i>	4,38	30	5	1,941	1,938	1.1.12	<i>w</i>	1,947
2					<i>vw</i>	4,04	31					<i>vw?</i>	1,873
3	3	3,61	3,596	207	<i>s</i>	3,62	32	1	1,841	1,842	3.1.12	<i>w</i>	1,835
4	2	3,51	3,514	405	<i>m</i>	3,48	33					<i>vw?</i>	1,750
5	2	3,42	3,389	405			34	2	1,723	1,722	719	<i>m</i>	1,722
6			3,380	008			35					<i>vw?</i>	1,688
7			3,380	008			36					<i>vw</i>	1,672
8	2	3,22	3,237	406	<i>m/s</i>	3,22	37					?	1,643
9			3,211	312			38					?	1,616
10			3,202	208			39					<i>vw</i>	1,607
11	10	3,13	3,125	208	<i>vs</i>	3,102	40					<i>vw?</i>	1,575
12					<i>vw?</i>	2,976	41					<i>vw??</i>	1,566
13	1	2,83	2,836	315	<i>vw</i>	2,823	42					<i>vw?</i>	1,539
14	9	2,72	2,716	117	<i>s</i>	2,715	43	1	1,493	1,494	12.0.1	<i>vw</i>	1,487
15	3	2,56	2,563	2.0.10	<i>m</i>	2,545	44			1,493	12.0.0		
16			2,562	513			45			1,493	11.1.3		
17					<i>vw?</i>	4,450	46	2	1,455	1,455	629	<i>w/m</i>	1,450
18	1	2,34	2,349	2.0.11	<i>vw?</i>	2,382	47			1,454	823		
19					<i>vw</i>	2,301	48			1,453	12.0.5		
20					<i>vw</i>	2,223	49					<i>w</i>	1,440
21	2	2,16	2,167	2.0.12	<i>w</i>	2,160	50					<i>vw</i>	1,419
22			2,159	517			51	1	1,393	1,393	11.1.8	<i>w</i>	1,402
23			2,158	609			52			1,393	827		
24	2	2,10	2,110	712	<i>w</i>	2,104	53			1,393	6.2.10		
25			2,103	804			54					<i>vw?</i>	1,353
26			2,103	713									+ 7 реф-
27					<i>vw</i>	2,048							лексов
28													до <i>d</i> =
29	6	1,967	1,969	6.0.10	<i>w/vw</i>	2,003							= 1,083 \AA

Примечание. *s* – сильный, *v* – очень сильный, *w* – слабый, *m* – очень слабый.

личина которого равна $(1,97 \text{ \AA})^{-1}$, имеющему с осями \vec{a}^* и \vec{c}^* углы в 90° . Однако параметр элементарной ячейки по оси *b* в прямой решетке не может иметь величину, равную $1,97 \text{ \AA}$, поскольку она сравнима с размером лишь одного ионного радиуса серы ($1,84 \text{ \AA}$), а такой интервал не может определять ячейку. В этой связи для параметра b^* была принята вдвое большая величина – $3,94 \text{ \AA}$. Значение *k* соответствующего рефлекса в этом случае равно 2.

Правильность выбранных координатных осей и величины параметров обратной элементарной ячейки была проверена путем реконструкции строения плоскости (a^*b^*) : на основе предполагаемой обратной ячейки были проиндицированы рефлекссы различных микродифракционных картин (см. рис. 3, в, г, д). Так как параметры $a^* = (8,95 \text{ \AA})^{-1}$ и $b^* = (3,94 \text{ \AA})^{-1}$ известны, в произвольном масштабе была отстроена примитивная сетка узлов с индексами $n00$ и $n20$ (*n* – любые целые числа) (рис. 3, ж). На эту сетку нанесены окружности, радиусы которых равны найденным модулям векторов, т.е. $R = (3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,28 \text{ \AA})^{-1}$, $(2,61 \text{ \AA})^{-1}$ и т.д. Из данной схемы (см. рис. 3, ж) видно, что окружности, отвечающие рефлексам второго порядка $R = (2 \times 3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(2 \times 3,28 \text{ \AA})^{-1}$, и окружность с радиусом, равным $(2,61 \text{ \AA})^{-1}$, точно совпадают с узлами построенного координатного сечения. Рефлекссы первого порядка будут иметь рациональные индексы в том случае, если плоскость (a^*b^*) центрирована

и первый узел на оси a^* имеет индекс 200. При этом окружности с радиусами, равными $(3,84 \text{ \AA})^{-1}$, $(3,28 \text{ \AA})^{-1}$, $(2,65 \text{ \AA})^{-1}$ и др., совпадут с узлами, с индексами 110, 310, 510 соответственно.

Таким образом, микроэлектрограммы, отображающие различные сечения обратной решетки, хорошо индицируются в выбранной моноклинной обратной ячейке при условии, что координатный вектор \vec{a}^* имеет величину, в 2 раза меньшую измеренного значения $(8,95 \text{ \AA})^{-1}$, т.е. $a^* = (2 \times 8,95 \text{ \AA})^{-1}$. Параметры прямой элементарной ячейки в этом случае равны: $a = (2 \times 8,95)/\sin\beta = 17,92 \text{ \AA}$, $b = 3,94 \text{ \AA}$, $c = 27,08/\sin\beta = 27,1 \text{ \AA}$; $\beta = 180 - \beta^* = 92^\circ$.

Анализ индексов наблюдаемых отражений позволил выявить законы погасаний: $hkl-h+k$ — четные, $hol-h$ — четные, $h00$, $0k0$ — четные и $00l$ — любые, которые отвечают одной из трех пространственных групп симметрии — $C2/m$, $C2$ или Cm .

Расчет порошкограммы ходрушита из Кайрагача, полученной из небольшого количества материала и имеющей всего 18 отражений (табл. 2), показал, что она хорошо индицируется в значениях параметров моноклинной ячейки, определенных микродифракционным методом. Уточненные параметры изученного минерала ($a = 17,92 \pm 0,04$, $b = 3,94 \pm 0,04$, $c = 27,1 \pm 0,04 \text{ \AA}$; $\beta = 92,2 + 0,1^\circ$) близки параметрам кристаллической решетки ходрушита из жилы "Розалия" [5] при условии перемены местами осей a и c , как предлагалось И. Костовым [3]. Такая перемена местами осей a и c представляется логичной, поскольку позволяет привести в соответствие структуры ходрушита и купробисмутита ($C2/m$, $a = 17,520$, $b = 3,926$, $c = 15,261 \text{ \AA}$; $\beta = 100^\circ 11'$ [8]), поскольку структура ходрушита состоит из двух параллельных (100) слоев, одни из которых сходны со слоями купробисмутита [5].

Проведенные исследования показали близость состава и кристаллохимических особенностей ходрушита из Кайрагача и ходрушита из жилы "Розалия" месторождения Банска Годруша в ЧССР. Это вторая находка минерала в месторождениях мира и первая — в СССР. Показано, что в состав этого минерала могут входить значительные количества селена, а также серебра. Прямое электронно-дифракционное изображение плоскостей (001), полученное в свете 12 рефлексов $00l$ (см. рис. 3, а), свидетельствует о высоком совершенстве кристаллов ходрушита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балицкий В.С., Озерова Н.А., Цепин А.И.* и др. О некоторых особенностях вхождения селена в антимонит при перекристаллизации его в селеносодержащих гидротермальных растворах // Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1983. С. 89–105.
2. *Коваленко В.А., Евстигнеева Т.Л., Малов В.С.* и др. Некрасовит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ — новый минерал группы колусита // Минерал. журн. 1984. № 2. С. 88–97.
3. *Костов И., Минчева-Стефанова Й.* Сульфидные минералы: Кристаллохимия, парагенезис, систематика. М.: Мир, 1984. 280 с.
4. *Спиридонов Э.М., Бадалов А.С.* Ванадийсодержащий касситерит и сульфосоли вулкано-генного месторождения Кайрагач, Восточный Узбекистан // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274, № 2. С. 407–409.
5. *Kodera M., Kupcik V., Makovicky E.* Hodrushite — a new sulphosalt // Miner. Mag. 1970. Vol. 37, N 290. P. 641–648.
6. *Makovicky E., MacLean W.H.* Electron microprobe analysis of hodrushite // Canad. Miner. 1972. Vol. 11, pt 5. P. 504–513.
7. *Ozawa T., Nowacki W.* Die Kristallstruktur von synthetischen Cuprobismutit // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1975. H. 2. S. 99–100.
8. *Srikrishnan T., Nowacki W.* Preliminary crystallographic data of $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ // Ibid. 1973. H. 10. P. 449–451.

В.А. КОРНЕТОВА, Г.Е. КАЛЕНЧУК, О.Л. СВЕШНИКОВА,
Е.В. КОРНЕТОВА, Е.В. ВЛАСОВА

КАЛЬЦИЕВЫЙ РОДОХРОЗИТ, БЛИЗКИЙ К КУТНАГОРИТУ В КЕРЧЕНСКИХ ЛИМОНИТОВЫХ БОБОВЫХ РУДАХ

Кальциевый родохрозит (инв. № 83736) встречен в некоторых горизонтах керченских позднегерцинских железных руд в карьере Е. Он образует псевдоморфозы облекания, а иногда и замещения по раковинам моллюсков или корки на скоплениях оолитов лимонита, намытых в полости раковин. Цвет Са-родохрозита бледно-розовый, обычно он полупрозрачен. Когда же он покрывает тонкой (до 0,1 см) корочкой оолиты и они просвечивают сквозь нее, корка приобретает голубовато-синий оттенок. Минерал, слагающий корки, очень вязкий, его трудно расколоть или раздробить. Корочка, облекающая почти целиком измененную известковую стенку раковины (рис. 1, а), состоит из сферолитов, которые слагаются кристаллами-волоконцами. Под микроскопом при большом увеличении видно, что сферолиты образованы тончайшими неделимыми (рис. 1, б), а вещество минерала вполне однородно. Легко вскипает в HCl. $n_o = 1,70$, $n_e = 1,520$, оптически отрицательный.

Иногда Са-родохрозит находится в ассоциации с темно-желтым баритом, но последний образуется позже, формируя на поверхности Са-родохрозита радиально-лучистые игольчатые агрегаты.

Дифрактограмма Са-родохрозита практически идентична рентгенограмме кутнагорита из Франклина, Нью-Джерси [3] (табл. 1). Однако необходимо отметить расщепление ряда пиков, что может быть связано с различными причинами (неоднородностью состава, снижением симметрии за счет упорядочения структуры и т.п.), что требует специального исследования.

Был произведен химический анализ Са-родохрозита (табл. 2). Помимо элементов, определенных химическим анализом, в минерале были спектрально установлены: Ag ~ 0,08; Si, Al, Nb, Ti ~ 0,1; Ba ~ 0,05; Y, La ~ 0,01 (?); Sr ~ 0,02; Bi ~ 0,002%.

Было произведено термическое изучение образца Са-родохрозита на дериватографе фирмы "МОН", Венгрия, системы Паулик и др. (рис. 2, а). Исходная навеска 900 мг, потеря веса 320 мг ~ 36%; чувствительность 500 мг, ДТА 1/10, скорость съемки 10 град/мин. Температурные (max) эндопики: 592, 708, 750, 783, 840, 883, 951°. Форма кривой ДТА-а достаточно своеобразна.

Условия съемки: Дрон-2; 40 kV – 20ма, излучение медное, внутренний стандарт – германий.

Т а б л и ц а 1

Рентгенограмма Са-родохрозита (1) и сравнение ее с кутнагоритом (2)
из Франклина, Нью-Джерси [3]

1		2		1		2	
I	d	I	d	I	d	I	d
8	4,270	5	4,268	—	—	4	2,095
10	3,738	20	3,753	40	2,014	19	2,043
100	2,950	100	2,935	—	—	9	1,876
—	2,903	—	—	30	1,831	27	1,837
—	—	5	2,730	35	1,800	31	1,814
—	—	4	2,593	—	—	6	1,588
20	2,442	—	—	10	1,565	4	1,566
10	2,404	14	2,437	10	1,546	3	1,540
20	2,191	19	2,225	—	—	7	1,486

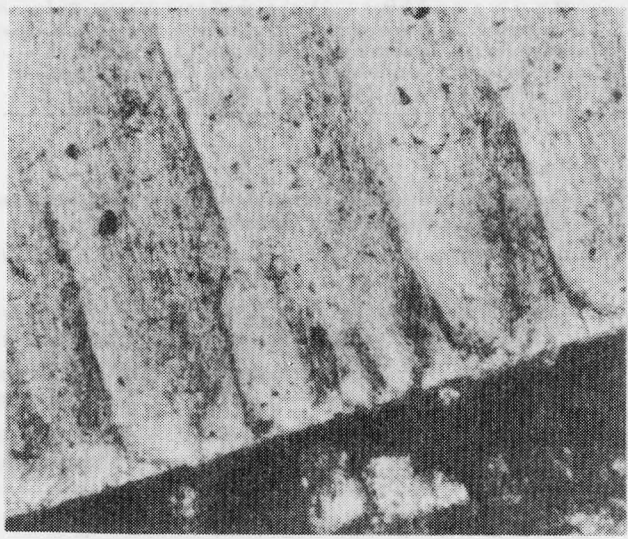
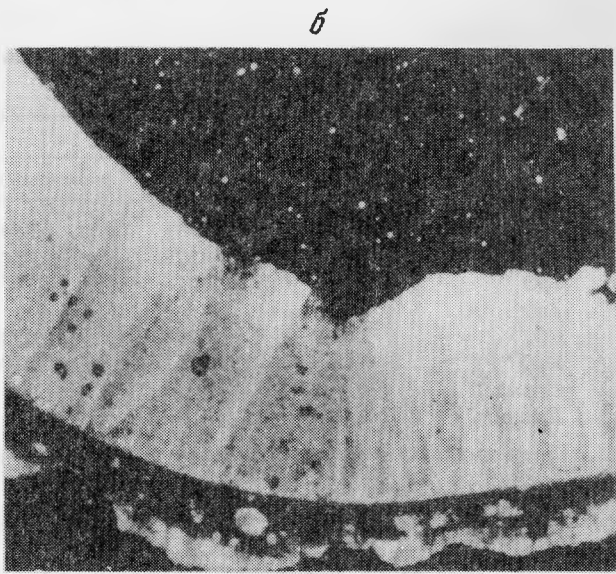
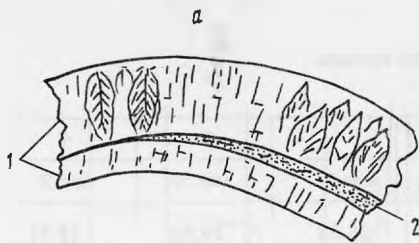


Рис. 1. Разрез через стенку раковины моллюска (2), на которой в виде сферолитовой корки (1) развился Сародохрозит (а); сферолитовая корка Са-родохрозита (б) под микроскопом, николи скрещены, увел. 30 и 120

В том же режиме были сняты кутнагорит из Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси (инв. № 66285), бледно-розовый и крупнокристаллический (образца из Франклина, Нью-Джерси, в нашем распоряжении не оказалось).

Кривая для кутнагорита из Стерлинг-Хилл (рис. 2, ДТА-б) по конфигурации совпадает с кривой, приводимой К. Фронделем [3] для образца кутнагорита из Франклина, Нью-Джерси (на кривой видны два крупных эндопика). Однако для кривой ДТА-а исследуемого Са-родохрозита можно отметить лишь совпадение температур эндотермических пиков кривых а и б: это 783 и 785°, а также 883 и 881°. Кривая ДТА-а также не похожа на кривую родохрозита из Джидинского месторождения, полученную при тех же условиях, хотя положения первого главного эндопика для исследуемого образца (597°) и эндопика родохрозита (593°) совпадают.

В целом форма кривой ДТА-а свидетельствует о возможной неоднородности состава исследуемого минерала. Последнее подтверждается и изучением на рентгене. Эта неоднородность может найти свое объяснение в небольшом геологическом возрасте

Т а б л и ц а 2

Химический состав Са-родохрозита из Керчи и сравнение его состава с кутнагоритом и родохозитами

Окислы	1			2	3	4
	мас.%	атом. кол-во	формульн. ед.	мас.%	мас.%	мас.%
MnO	36,40	0,5131	0,5549	35,28	29,80	28,31
CaO	23,40*	0,4178	0,4518	—	3,13	27,44
FeO	0,017 ² *	—	—	26,18	13,93	0,50
ZnO	0,006	—	—	—	14,88	—
CO ₂	39,59	0,8998	0,9732	37,98	37,45	41,80
MgO	0,65	0,0161	0,0174	—	Сл.	2,21
Сумма	100,15 ³ *			99,44	99,44 ⁴ *	100,26
Делитель	1,6741					

* Среднее из трех определений. Са при разведении в 1000 раз — 25, 22; в 50 раз — 21,76; в 33,4 раза — 22,90.

²* Пересчет из Fe₂O₃ = 0,02%.

³* В сумму также входят: Na₂O — 0,06; K₂O — 0,02; Fe₂O₃ — 0,02; CoO < 0,002; NiO < 0,0002; PbO < 0,003; CuO < 0,001%.

⁴* В сумму входят S — 0,05, H₂O — 0,20.

П р и м е ч а н и е. 1 — кальциевый родохрозит, Керчь. Аналитик Г.Е. Каленчук, ИГЕМ АН СССР; 2 — железистый родохрозит ("олигонит"), Ледвилл, Колорадо [2, с. 265]; 3 — цинковый родохрозит (капиллит), Капиллитас, Аргентина [2, с. 265]; 4 — кутнагорит, Франклин, Нью-Джерси [3]. После пересчета химического анализа Са-родохрозита из Керчи и умножения на 2 его формула: (Ca_{0,90}Mg_{0,03}Mn_{0,10})Mn_{1,00}[CO₃]_{1,95}.

Т а б л и ц а 3

Сравнительная таблица частот поглощения деформационных колебаний CO₃-иона в родохрозите и кутнагоритах

Минерал	ν_2 внеплоскостные колебания	ν_4 плоскостные колебания	Минерал	ν_2 внеплоскостные колебания	ν_4 плоскостные колебания
Родохрозит	870	730	Кутнагорит, инв. № 79407	877	725
Кутнагорит, инв. № 66285	875	724	Са-родохрозит из Керчи, инв. № 83736	868	722

образца (около 2 млн. лет), в его тончайшей сферолитовой структуре, в степени упорядоченности и т.д.

Проводилось исследование ИК-спектра образца Са-родохрозита из Керчи и сравнение полученной кривой с кривыми кутнагорита из Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси (инв. № 66285), кутнагорита из Кутна Гора, Чехословакия (инв. № 79407), а также родохрозита из Джидинского месторождения (рис. 3). ИК-спектры этих образцов были получены на приборе UR-10 фирмы "Карл Цейс, Йена", в диапазоне 400–2000 см⁻¹. Препараты для съемки готовились методом суспендирования в изобутиловом спирте с последующим осаждением частиц на пластинку КВг. В ИК-спектре для исследованного Са-родохрозита из Керчи отмечены следующие полосы поглощения: 722 см⁻¹ — плоскостные деформационные колебания CO₃-иона, 868 см⁻¹ — внеплоскостные деформационные колебания CO₃-иона, 1420–1430 см⁻¹ антисимметричные валентные колебания С–О. Положение этих полос поглощения ближе к родохрозиту (727, 870, 1435 см⁻¹), чем к доломиту (729, 880, 1450 см⁻¹). Однако и в том и другом случае можно говорить лишь о практически неискаженной локальной симметрии треугольников CO₃.

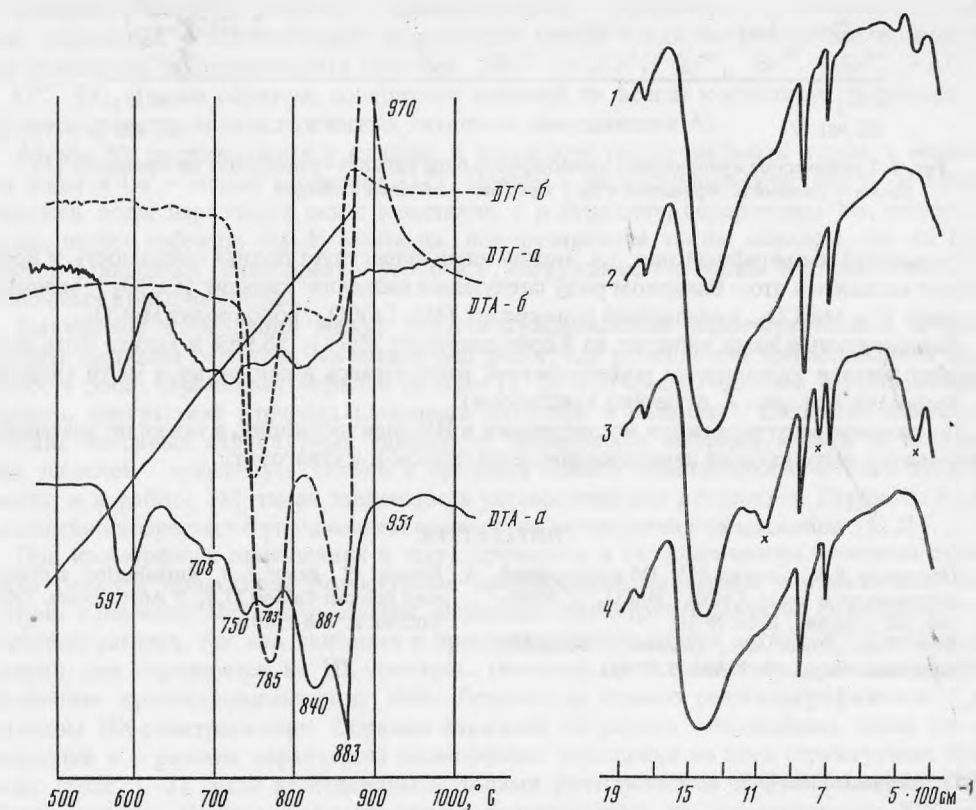


Рис. 2. Кривые нагревания Са-родохрозита (ДТА-а) и кутнагорита (ДТА-б) из метеорождения Стерлинг Хилл, Нью-Джерси, США

Рис. 3. ИК-спектры: родохрозита из Джидинского месторождения (1), кутнагорита из Стерлинг Хилл (обр. 66285) (2), кутнагорита из Кутна Гора, Чехословакия, крестик — примесь кварца (3), Са-родохрозит из Керчи (4)

Но поскольку для карбонатов наиболее характеристична полоса ν_4 , то сравнение данных ИК-спектроскопии (табл. 3) этих карбонатов свидетельствует в пользу близости керченского образца к кутнагориту.

Пересчет же данных химического анализа вполне удовлетворяет составу Са-родохрозита — $(Mn, Ca)CO_3$.

В природе известны железистый родохрозит (см. табл. 2, ан. 2) и цинковый родохрозит (см. табл. 2, ан. 3) [2], а также кутнагорит, представляющий собой карбонат Mn и Ca, содержащий примерно в равных количествах СаО и MnO и имеющий структуру доломита. Однако во всех приводимых примерах для химического состава кутнагоритов характерна некоторая примесь Mg и Fe [3]. При этом, по-видимому, незначительная примесь железа достаточна, чтобы Са—Mn-карбонат приобрел структуру доломита. В случае же нашего минерала (см. табл. 2, ан. 1) содержание этих элементов весьма невелико — менее 1%. Наиболее чистый от примесей кутнагорит из Франклина, Нью-Джерси (см. табл. 2, ан. 4), содержит примесь MgO и FeO в сумме 2,71%.

К. Фрондель и Л. Бауэр [3] приводят график изоморфных взаимоотношений между кальцитом и родохрозитом (рис. 4). В средней части графика обнаруживается разрыв смесимости от 36,14 до 81,47 содержания $MnCO_3$, а точки, соответствующие Са-родохрозитам, соответствуют минералам с высоким марганцевым компонентом — 81,77—83,5 мас.% $MnCO_3$.

В.И. Павлишин и М.М. Сливко [1] считают, что кальцит и родохрозит составляют

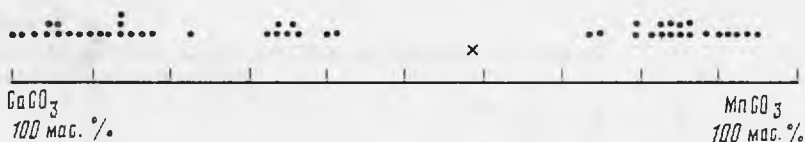


Рис. 4. Графическое изображение изоморфного ряда кальцит—родохрозит по Фронделю [3]
Точки — данные К. Фронделя и др.; крестик — образец из Керчи

непрерывный изоморфный ряд, т.е. между ними существует полная смесимость, и предлагают оставить в этом бинарном ряду следующие названия: кальцит (CaCO_3), манганокальцит $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$, кальциевый родохрозит $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$, родохрозит MnCO_3 .

Исследованный нами минерал из Керчи содержит MnCO_3 58,98% и может быть справедливо назван кальциевым родохрозитом, располагаясь в центральной части графика К. Фронделя (см. рис. 4, отмечено крестиком).

По данным рентгеновского исследования и ИК-спектроскопии, а также по значениям температур эндопиков на дериватограмме он близок к кутнагориту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлишин В.И., Сливко М.М. Об изоморфной смесимости в ряду CaCO_3 — MnCO_3 // Минерал. сб. (Львов). 1962. № 16.
2. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. L., 1962. Vol. 5. P. 371.
3. Frondel C., Bauer L.H. Kutnahorite: a manganese dolomite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ // Amer. Miner. 1955. Vol. 40. P. 748—760.

УДК 549.646.1:535.343.2

В.С. КУРАЖКОВСКАЯ, И.И. КУПРИЯНОВА, М.И. НОВИКОВА

ИК-СПЕКТРЫ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ БЕРИЛЛА

Берилл кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе $P6/mcc$. Теоретические параметры чистого $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ должны быть $a_0 = 9,20$, $c_0 = 9,17 \text{ \AA}$ [11]. Однако природные бериллы всегда содержат значительное число добавочных компонентов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg , Mn , Cr , Li , Na , Cs , H_2O и др.), которые вызывают деформации кристаллической структуры и изменение параметров ячейки [1, 2, 8]. Существуют две главные схемы изоморфизма в бериллах: $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$ и $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}$, Mg , Mn , а R^+ — крупные щелочные катионы, заполняющие в соответствии со своими размерами пустоты в каналах структуры и служащие компенсаторами валентности при гетеровалентном изоморфизме. В соответствии с этими схемами предложено выделять три кристаллохимических типа: "нормальные", или *n*-бериллы, с составом, близким к стехиометрическому; *t*-бериллы, в которых тетраэдрические позиции Be частично заняты ионами Li ; *o*-бериллы с замещениями в октаэдрических позициях Al на Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg [1]. Однако сложная система изоморфных замещений в структуре минерала не ограничивается указанными схемами. Во всех анализах бериллов наблюдается недостаток Be , который может быть частично восполнен не только Li^+ , но также Si^{4+} и Al^{3+} . В результате замещения Be^{2+} более высоковалентными катионами суммарный коэффициент группы Be в формуле оказывается меньше трех. По определению Н.В. Белова, такие бериллы являются "дефектными", или "дефицитными", структурами вычитания [4]. Дефицит бериллия может также возникать путем вхождения лишь щелочей в каналы: $\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^+ + \square_{\text{Be}}$. Возможны также случаи, когда часть ионов Al^{3+} входит в Si -тетраэдры, восполняя дефицит Si^{4+} [3]. Тогда щелочные ионы, помещаясь внутри шестичленных колец, компенсируют пониженный заряд тех

тетраэдров, в которых ионы Si^{4+} замещены на Al^{3+} . Кроме того, отмечаются изоморфные замещения с компенсацией валентности между стехиометрическими позициями без появления дополнительных щелочей: $3\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{Li}^{+} + \text{Si}^{4+}$; $\text{Be}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ [9]. Таким образом, содержание щелочей не всегда коррелирует с дефицитом Ве или количеством октаэдрических катионов, замещающих Al.

Атомы Na располагаются в каналах в плоскости гексагональных колец, а молекулы воды и Gs — между кольцами [12]. Причем в бесщелочных бериллах Н—Н вектор молекул воды параллелен оси *c* кристалла, а в бериллах, содержащих Na, молекулы воды, чтобы избежать Na—Н контакта, поворачиваются таким образом, что их Н—Н вектор становится перпендикулярен оси *c*. Окружающие позиции в плоскости гексагональных колец вакантны.

Выявлению корреляции между рентгенографическими характеристиками и химическим составом бериллов посвящен ряд работ, где установлена прямолинейная зависимость роста параметра *c* берилла от $\Delta\text{Ве}$ [1, 2] и от суммы щелочей [8]. Поскольку, однако, присутствие крупных щелочных катионов в каналах — следствие изменения состава основных структурных единиц, то зависимость метрики ячейки от содержания щелочей существует только в пределах одного кристаллохимического типа берилла, и в работе [8] такая зависимость установлена для *t*-бериллов. Параметр *a* прямолинейно возрастает с увеличением количества октаэдрических катионов [1, 2].

При изоморфных замещениях в тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры берилла происходят структурные превращения, связанные с изменением симметрии кремнекислородного кольца. Вариации симметрии кольца не сказываются на рентгенограммах, так как сингония и пространственная группа остаются постоянными, однако они отражаются на ИК-спектрах. Поэтому представляет интерес исследовать различные кристаллохимические типы берилла не только рентгенографически, но и методом ИК-спектроскопии. Образцы бериллов из разных генетических типов месторождений и с разным характером изоморфных замещений во всех структурных позициях (табл. 1–3) были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Съемка дифрактограмм производилась на дифрактометре УРС-50И, CuK_α -излучение, Ni — фильтр, скорость сканирования $1/2^\circ$ в минуту. Эталоном служил кремний высокой чистоты. Для расчета параметров бериллов, согласно данным работ [1, 2], были использованы рефлексы (541) и (336), расположенные в области углов θ 45 и 49° . Спектры поглощения образцов, приготовленных по методу тонкодисперсных пленок на подложке из КВт записывались на спектрофотометре UR-10W.

Используя принятую терминологию, образцы разделили на три типа. К *n*-бериллам отнесены образцы с небольшим количеством примесей (см. табл. 1–3, № 1–13). Дефицит бериллия в них составляет 0,10–0,20 формульных единиц и восполняется в основном Al^{3+} . Примесные катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Mn занимают 0,05–0,10 октаэдрических позиций. Этот ряд характеризуется постепенным увеличением дефицита Si^{4+} и вхождением в его позиции Al^{3+} . Щелочные атомы выступают компенсаторами дефицита положительной валентности в Al-октаэдрах, Si-тетраэдрах и (в ряде образцов) в вакантных Ве-тетраэдрах (см. схемы изоморфизма в табл. 4). Это наиболее распространенный тип весьма обычен для кварцевожильно-грейзеновых комплексных месторождений W, Sn, Mo, Be, а также для ранних генераций берилла в редкометалльных пегматитах; нередко он в слюдяных и керамических пегматитовых жилах (см. табл. 2). Обр. 13, замыкающий этот ряд, является по своему составу переходным к следующим кристаллохимическим типам: $\Delta\text{Ве}$ составляет 0,56 формульной единицы и компенсируется Si, подобно *n*- и *o*-бериллам, и частично Li, как в *t*-бериллах. Примесных катионов в октаэдрах мало.

К *t*-бериллам принадлежат щелочные разновидности (см. табл. 1–3, № 14–21), в которых тетраэдрические позиции Ве частично заняты ионами Li^{+} и изоморфизм осуществляется в основном по схеме $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^{+} + \text{R}^{+}$ (см. табл. 4). Дефицит Ве в ряду возрастает от 0,14 до 0,55 формульной единицы. К концу ряда заметно увеличивается содержание Cs. Роль октаэдрических катионов в изоморфных замещениях незначительна.

Таблица 1

Химический состав изученных бериллов (в мас. %)

Компоненты	л-Бериллы							
	87*(1)	Ш.Г. (2)	2425 (3)	3628 (3)	1531 (5)	1025 (6)	Д-1 (7)	У95-21 (8)
SiO ₂	66,80	65,76	65,30	65,83	66,30	65,79	64,17	64,98
Al ₂ O ₃	17,76	18,53	18,53	18,77	19,03	18,77	18,21	18,60
TiO ₂	He обн.	0,033	—	—	—	—	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	0,11	0,72	0,20	0,43	0,21	0,43	0,27	0,60
FeO	0,48	0,49	—	0,06	—	0,06	0,39	0,43
MnO	He обн.	—	—	0,009	0,006	0,009	0,02	0,16
CaO	„	0,46	—	—	—	—	0,07	0,24
MgO	„	0,22	0,32	0,37	0,30	0,37	0,25	0,16
BeO	12,91	12,80	13,20	13,02	13,37	13,02	12,61	12,93
Li ₂ O	0,013	—	0,01	0,052	0,09	0,12	0,014	—
Na ₂ O	0,15	0,29	0,42	0,26	0,25	0,30	0,70	0,63
K ₂ O	0,40	0,19	0,10	0,20	0,18	0,68	0,48	0,26
Rb ₂ O	0,02	—	—	0,01	0,01	0,007	0,04	—
Cs ₂ O	0,27	—	—	0,04	0,01	0,02	0,008	—
H ₂ O*	0,18	1,86	1,87	1,37	0,70	—	2,42	1,60
Σ	100,22	101,433	100,016	100,421	100,49	101,377	99,67	100,47
Аналитики	Л.И. По- лупано- ва	—	Т.М. Ко- стырева	Л.И. По- лупано- ва	К.А. До- рофеева	Л.И. По- лупанова	К.А. Дорофеева	—

*Номер образца, в скобках — номер по порядку.

l-Бериллы встречаются только в редкометальных пегматитах, богатых литием и цезием, в ассоциации со сподуменом, лепидолитом, петалитом, поллуцитом (см. табл. 2).

Тип *o*-бериллов представлен разновидностями, обогащенными железом и магнием (0,35–0,55 формульной единицы), замещающими Al³⁺ (см. табл. 1–3, № 22–24). Компенсация дефицита положительных зарядов при этом замещении происходит за счет щелочей (преимущественно Na), а частично путем перехода Al³⁺ из октаэдрических позиций в тетраэдрические и замещения в них Be²⁺ (см. табл. 4, № 23). Следует отметить, что в восполнении существующего в этой серии дефицита бериллия ($\Delta\text{Be} = 0,30\text{--}0,40$ формульной единицы) в отличие от *l*-бериллов атомы Li практически не участвуют. *o*-Бериллы образуются при формировании бериллиевого оруденения среди вмещающих пород основного или ультраосновного состава, а также среди доломитов. Их кристаллизация сопряжена с ранней или поздней стадиями отложения катионов при грейзенизации, реже с более низкотемпературными процессами пропилитизации или березитизации. Во всех этих случаях по сравнению со стадией кислотного выщелачивания активность щелочей (в первую очередь Na и K) повышена.

Различный, часто сложный характер изоморфных замещений в представленных сериях образцов берилла иллюстрируется рис. 1 и 2.

л-Бериллы образуют на графиках области значений, не выстраивающиеся в определенную зависимость, так как в них осуществляется в разных соотношениях сразу несколько схем изоморфизма в тетраэдрических Be- и Si-позициях. Отклонение некоторых *l*-бериллов от прямолинейной зависимости $\Delta\text{Be}\text{--Li}$ и особенно $\Delta\text{Be}\text{--}\Sigma\text{R}^+$

n-Бериллы					t-Бериллы		
40 (9)	4534 (10)	M-2 (11)	Mr-3 (12)	36-3 (13)	M-6 (14)	H-4 (15)	42 (16)
63,42	63,84	64,70	63,89	66,10	64,88	65,00	64,75
18,84	18,55	16,82	18,88	16,60	18,12	18,16	18,26
—	0,05	<0,01	0,005	0,014	—	He обн.	0,006
0,69	0,79	0,60	0,74	—	0,69	0,72	0,36
0,27	0,43	0,91	0,23	0,41	0,13	0,23	0,14
0,032	0,08	0,02	0,008	—	0,008	0,012	0,006
—	0,13	0,07	—	0,16	—	He обн.	—
—	0,12	0,24	0,170	0,20	—	„	—
12,82	12,78	12,81	12,70	10,69	12,89	12,47	12,37
0,10	0,013	0,014	0,16	—	0,32	0,37	0,76
0,46	0,51	0,63	0,56	0,85	0,82	0,40	0,82
0,31	0,26	0,40	0,06	0,31	0,05	0,09	0,05
0,05	—	<0,04	0,007	<0,006	0,02	0,03	0,02
0,29	0,015	0,037	0,23	0,023	0,16	0,12	0,06
2,89	2,31	2,74	2,00	1,66	2,25	2,36	2,58
100,172	99,85	100,03	99,64	99,44	100,438	99,962	100,182
Л.М. Панина	С.П. Пурусова		Л.М. Панина	Г.Н. Авдеева, В.Г. Косарева, Т.Н. Свирина	Л.М. Панина		

(см. рис. 1) объясняется тем, что в них, помимо Li, в Be-тетраэдры входит некоторое количество высокочargedных катионов Al^{3+} и Si^{4+} с соответствующим понижением количества щелочных ионов. В *o*-бериллах, помимо основной схемы $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+} + R^+$, наблюдается изоморфизм между стехиометрическими Be- и Al-позициями без появления дополнительных щелочей $Be^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Al^{3+} + Me^{2+}$ (№ 23). Отсюда пониженное содержание щелочных ионов и повышенное — двухвалентных металлов в этом образце по сравнению с обр. 24 и 22 (в последнем, кроме того, Al-позиции не полностью заняты) (см. рис. 2).

Расчет параметров бериллов разных кристаллохимических типов показал, что параметр *c* *t*-бериллов прямолинейно возрастает с ростом ΔBe от 9,210 до 9,250 Å (рис. 3, *a*), что связано с большим значением ионного радиуса Li^+ (0,68 Å), замещающего Be^{2+} ($r = 0,35$ Å) в этих образцах. Небольшое отклонение от линии зависимости параметра *c* обр. 20 объясняется вхождением в Be-тетраэдры, помимо Li, катионов Si^{4+} , имеющих размеры гораздо меньшие, чем у Li^+ . Параметр *c* *n*- и *o*-бериллов с Be^{2+}/Al^{3+} и Be^{2+}/Si^{4+} замещениями ниже значений *c* *t*-бериллов с аналогичным дефицитом Be из-за разницы ионов радиуса Li^+ (0,68), Al^{3+} (0,51), Si^{4+} (0,42 Å) и размеров бериллиевых вакансий. Разброс значений *c* *n*-бериллов происходит из-за различных соотношений нескольких схем изоморфизма, осуществляемых в них. Увеличению *c* препятствует также разворот кремнекислородных колец и стягивающих их полиэдров при вхождении примесных ионов в октаэдрические позиции, что вызывает наклон общего ребра и уменьшение его роли в вертикальной составляющей [1, 10]. Так, параметр

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Компоненты	l-Бериллы					o-Бериллы		
	Мр-66 (17)	Му-7 (18)	М-5 (19)	Мр-1 (20)	М-1 (21)	СгА-1(22)	Б-1 (23)	Тш1-8 (24)
SiO ₂	63,35	64,76	64,12	63,82	63,07	65,29	61,93	64,80
Al ₂ O ₃	18,51	18,10	17,88	17,70	18,55	15,00	15,91	16,50
TiO ₂	0,006	0,007	0,009	0,01	0,02	0,08	0,010	0,14
Fe ₂ O ₃	0,53	0,10	0,08	0,07	—	2,05	1,17	0,28
FeO	0,10	0,10	0,03	0,05	0,15	0,96	2,22	0,93
MnO	0,008	0,013	0,005	0,007	—	0,02	0,14	0,023
CaO	—	—	—	—	—	1,07	0,22	0,10
MgO	—	—	—	—	0,02	0,36	1,80	1,85
BeO	12,12	11,83	11,89	11,04	10,72	12,02	11,80	11,74
Li ₂ O	0,72	0,93	0,92	1,14	0,91	—	0,039	0,026
Na ₂ O	0,97	1,14	1,33	1,09	0,84	1,08	1,03	1,55
K ₂ O	0,07	0,06	0,05	0,07	0,66	0,50	0,15	0,37
Rb ₂ O	0,06	0,04	0,05	0,11	<0,03	—	<0,03	0,008
Cs ₂ O	0,72	0,24	1,13	2,83	3,00	—	0,047	0,074
H ₂ O ⁺	2,63	2,57	2,41	2,45	2,61	1,20	3,55	2,64
Σ	99,794	99,89	99,904	100,387	100,58	100,08	100,12	101,191
Аналитики	Л.М. Панина				С.П. Пу- русова	А.А. Ли- патова	С.П. Пу- русова	Т.М. Кос- стырева

Т а б л и ц а 2

Условия нахождения образцов берилла

№ п/п	Номер образца	Генетический тип месторождений	Место локализации (нахождения)	Минеральная ассоциация
l-Бериллы				
1	87	Кварцевожильно-грейзеновый	В прожилках и жилах	Кварц, полевой шпат
2	Ш.Г.	Грейзеновый	Жеоды и прожилки в грейзене	Топаз, кварц
3	2425	Грейзеновый, мусковит-берилл-флюоритовый	Прожилки в апокарбонатном грейзене	Флюорит, мусковит
4	3628	Комплексный кварцевожильно-грейзеновый	Кварцевая жила	Кварц, вольфрамит
5	1531	То же	В прожилках и жилах	Кварц, касситерит
6	1025	Кварц-вольфрамит-молибденит-берилловый	В прожилках и зонах дробления	Кварц, полевой шпат, вольфрамит
7	Д-1	Комплексный кварц-берилл-молибденитовый	Кварцевые жилы	Кварц, молибденит
8	У95-21	Скарново-грейзеновый	Прожилки в грейзенизированных скарнах и сланцах	Полевой шпат, флюорит, флогопит, мусковит
9	40	Слюдяные пегматиты	Контакт кварцевого ядра и графической зоны	Кварц, микроклин
10	4534	Берилловые пегматиты	Контакт кварцевого ядра с блоковой зоной	То же

Т а б л и ц а 2 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Генетический тип месторождений	Место локализации (нахождения)	Минеральная ассоциация
11	М-2	Сподумен-альбитовые пегматиты с танталитом и бериллом	Зона висячего бока вблизи кварцевого ядра	Альбит, кварц, мусковит
12	Мр-3	Сподуменные пегматиты	Зона висячего бока	Мусковит, кварц, альбит
13	36-3	Грейзеновый, флогопит-маргарит-берилловый	Мощная жила в тальковом сланце	Альбит, мусковит, кварц, флюорит
			<i>t</i> -Бериллы	
14	Мп-6	Сподуменные пегматиты с петалитом (Ta, Nb, Be)	В лежачем контакте блоковой зоны	Кварц, альбит, плагиоклаз
15	Н-4	Сподумен-микроклин-альбитовый	Вблизи с танталсодержащей зоной	Клевеландит
16	42	Сподуменные пегматиты	Контакт зоны блокового кварца со сподуменовой зоной	Кварц, мусковит
17	Мр-66	Лепидолит-берилл-сподуменные пегматиты	Висячий контакт тела	Клевеландит, кварц, сподумен, лепидолит, шерл
18	Му-7	Сподумен-микроклин-альбитовый с лепидолитом, поллуцитом, петалитом	Вблизи блокового кварца (ядра)	Кварц, альбит, сподумен, поллуцит
19	М-5	То же	Кварц-лепидолит-альбитовая зона	Кварц, лепидолит, альбит
20	Мр-1	Альбит-сподумен-лепидолитовый с бериллом, танталитом, микролитом, поллуцитом	Сподумен-кварц-клевеландитовая зона	Клевеландит, кварц, сподумен, лепидолит
21	М-1	То же	Лепидолит-клевеландит-кварцевая зона	Альбит, лепидолит, кварц, микролит
			<i>o</i> -Бериллы	
22	СтА-1	Грейзеновый, топаз-мусковит-флюоритовый	Прожилки в гранитной дайке среди апокарбонатных грейзенов	Мусковит, флюорит, топаз
23	Б-1	Комплексный кварцевожильный	Зона брекчий	Кварц, полевой шпат, вольфрамит, молибденит
24	Тш1-8	Пропилитовый полевошпат-фенацитовый	Метасоматическая зона в песчанике	Кварц, ортоклаз, серицит

с у обр. 23, содержащего большее количество октаэдрических катионов, ниже, чем у обр. 22 и 24.

Содержание щелочей коррелирует с возрастанием *c* в пределах *t*- и *o*-кристаллохимических типов бериллов (рис. 3, б, в). Однако зависимость $c-R^+$ носит вторичный характер, поскольку щелочные ионы не образуют собственные полиэдры в структуре минерала и являются лишь следствием изоморфизма в тетра- и октаэдрических позициях. Отсюда и сильное отклонение от линии зависимости значений *c* обр. 14, 16, с одной стороны, и попадание на эту линию точки обр. 13, сильно отличающегося по характеру изоморфизма от остальных *t*-бериллов, — с другой.

На рис. 4 показано прямолинейное возрастание параметра *a* *o*-бериллов с повышением содержания в Al-позициях более крупных примесных катионов. Значения *a* *n*- и *t*-бериллов колеблются от 9,212 до 9,218 Å, т.е. их вариации почти не выходят за пределы точности эксперимента.

Т а б л и ц а 3

Кристаллохимические формулы и параметры элементарной ячейки бериллов

№ п/п	Номер образца	Заполнение позиций	
		Be	Si
1	87	$(\text{Be}_{2,83}\text{Si}_{0,10})_{2,93}$	
2	Ш.Г.	$(\text{Be}_{2,80}\text{Al}_{0,10})_{2,90}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
3	2425	$(\text{Be}_{2,91}\text{Al}_{0,05}\text{Li}_{0,02})_{2,98}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
4	3628	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,09}\text{Li}_{0,02})_{2,96}$	$(\text{Si}_{5,99}\text{Al}_{0,01})_6$
5	1531	$(\text{Be}_{2,89}\text{Al}_{0,07}\text{Li}_{0,03})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,97}\text{Al}_{0,03})_6$
6	1025	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,08}\text{Li}_{0,04})_{2,96}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
7	Д-1	$(\text{Be}_{2,82}\text{Al}_{0,06}\text{Li}_{0,01})_{2,89}$	$(\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{0,02})_6$
8	У95-21	$(\text{Be}_{2,85}\text{Al}_{0,07})_{2,92}$	$(\text{Si}_{5,96}\text{Al}_{0,04})_6$
9	40	$(\text{Be}_{2,87}\text{Al}_{0,06}\text{Li}_{0,04})_{2,97}$	$(\text{Si}_{5,92}\text{Al}_{0,08})_6$
10	4534	$(\text{Be}_{2,86}\text{Al}_{0,07}\text{Li}_{0,01})_{2,94}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
11	М-2	$(\text{Be}_{2,87}\text{Si}_{0,04}\text{Al}_{0,02})_{2,93}$	Si_6
12	Мр-3	$(\text{Be}_{2,83}\text{Al}_{0,10}\text{Li}_{0,06})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,93}\text{Al}_{0,07})_6$
13	36-3	$(\text{Be}_{2,44}\text{Si}_{0,27}\text{Li}_{0,08})_{2,79}$	Si_6
14	Мп-6	$(\text{Be}_{2,86}\text{Al}_{0,01}\text{Li}_{0,12})_{2,99}$	$(\text{Si}_{5,98}\text{Al}_{0,02})_6$
15	Н-4	$(\text{Be}_{2,78}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,02}\text{Li}_{0,14})_{2,99}$	Si_6
16	42	$(\text{Be}_{2,75}\text{Al}_{0,02}\text{Li}_{0,28})_{3,05}$	Si_6
17	Мр-66	$(\text{Be}_{2,73}\text{Li}_{0,27}\text{Al}_{0,04})_{3,04}$	$(\text{Si}_{5,94}\text{Al}_{0,06})_6$
18	Му-7	$(\text{Be}_{2,65}\text{Li}_{0,35}\text{Si}_{0,03})_{3,03}$	Si_6
19	М-5	$(\text{Be}_{2,68}\text{Li}_{0,34}\text{Si}_{0,01})_{3,03}$	Si_6
20	Мр-1	$(\text{Be}_{2,52}\text{Li}_{0,42}\text{Si}_{0,06})_{3,00}$	Si_6
21	М-1	$(\text{Be}_{2,46}\text{Al}_{0,10}\text{Li}_{0,35}\text{Si}_{0,02})_{2,93}$	Si_6
22	СГА-1	$(\text{Be}_{2,71}\text{Si}_{0,14})_{2,85}$	Si_6
23	Б-1	$(\text{Be}_{2,72}\text{Al}_{0,27}\text{Li}_{0,01})_{3,00}$	$(\text{Si}_{5,93}\text{Al}_{0,07})_6$
24	Тш1-8	$(\text{Be}_{2,63}\text{Al}_{0,17}\text{Si}_{0,05}\text{Li}_{0,01})_{2,86}$	Si_6

Пр и м е ч а н и е. R — щелочи в каналах структуры.

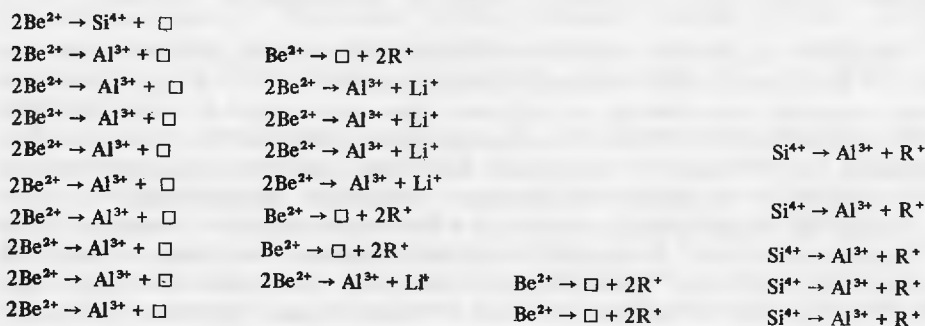
Т а б л и ц а 4

Баланс зарядов различных позиций в кристаллохимических формулах бериллов

№ п/п	Номер образца	Заряды позиций				Схема изоморфных замещений
		Be(6 ⁺)	Si(24 ⁺)	Al(6 ⁺)	R ⁺	
1	87	+0,06	0	-0,16	+0,09	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
2	Ш.Г.	-0,10	-0,01	-0,07	+0,17	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
3	2425	-0,01	-0,01	-0,05	+0,09	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
4	3628	-0,01	-0,01	-0,05	+0,07	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
5	1531	+0,02	-0,03	-0,07	+0,06	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
6	1025	-0,02	-0,06	-0,04	+0,13	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
7	Д-1	-0,17	-0,02	-0,02	+0,21	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
8	У95-21	-0,09	-0,04	-0,06	+0,18	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
9	40	-0,04	-0,08	-0,02	+0,14	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$
10	4534	-0,06	-0,06	-0,03	+0,14	$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$

Заполнение позиций	Пустоты в каналах структуры		Параметр. А	
	Al	R	H ₂ O	a ₀
(Al _{1,91} Fe _{0,01} ³⁺ Fe _{0,04} ²⁺) _{1,96}	(Na _{0,03} K _{0,05} Cs _{0,01}) _{0,09}	0,10	9,213	9,211
(Al _{1,88} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,04} ²⁺ Mg _{0,03}) ₂	(Na _{0,05} K _{0,02} Ca _{0,05}) _{0,12}	0,56	9,210	9,194
(Al _{1,94} Fe _{0,01} ³⁺ Mn _{0,01} Mg _{0,04}) ₂	(Na _{0,08} K _{0,01}) _{0,09}	0,57	9,216	9,198
(Al _{1,92} Fe _{0,03} ³⁺ Mg _{0,05}) ₂	(Na _{0,05} K _{0,02}) _{0,07}	0,42	9,216	9,194
(Al _{1,92} Fe _{0,01} ³⁺ Mg _{0,07}) ₂	(Na _{0,04} K _{0,02}) _{0,06}	0,21	9,218	9,191
(Al _{1,96} Fe _{0,03} ³⁺ Mg _{0,01}) ₂	(Na _{0,05} K _{0,08}) _{0,13}	0,29	9,215	9,209
(Al _{1,92} Fe _{0,02} ³⁺ Fe _{0,03} ²⁺ Mg _{0,03} Ti _{0,01}) _{2,01}	(Na _{0,13} K _{0,06} Ca _{0,01}) _{0,20}	0,75	9,218	9,197
(Al _{1,90} Fe _{0,04} ³⁺ Fe _{0,03} ²⁺ Mg _{0,02} Mn _{0,01}) ₂	(Na _{0,11} K _{0,03} Ca _{0,02}) _{0,16}	0,49	9,214	9,195
(Al _{1,93} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,02} ²⁺) ₂	(Na _{0,08} K _{0,04} Cs _{0,01}) _{0,13}	0,90	9,212	9,205
(Al _{1,90} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,03} ²⁺ Mg _{0,02} Mn _{0,01}) _{2,01}	(Na _{0,09} K _{0,03} Ca _{0,01}) _{0,13}	0,72	9,219	9,204
(Al _{1,83} Fe _{0,04} ³⁺ Fe _{0,10} ²⁺ Mg _{0,03}) ₂	(Na _{0,11} K _{0,05} Ca _{0,01}) _{0,17}	0,85	9,228	9,208
(Al _{1,91} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,02} ²⁺ Mg _{0,02}) ₂	(Na _{0,10} K _{0,01} Cs _{0,01}) _{0,12}	0,63	9,212	9,208
(Al _{1,86} Fe _{0,03} ³⁺ Mg _{0,03}) _{1,92}	(Na _{0,16} K _{0,04} Ca _{0,02}) _{0,22}	0,53	9,219	9,228
(Al _{1,94} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,01} ²⁺) ₂	(Na _{0,15} K _{0,01} Cs _{0,01}) _{0,17}	0,69	9,218	9,213
(Al _{1,93} Fe _{0,05} ³⁺ Fe _{0,02} ²⁺) ₂	(Na _{0,07} K _{0,01}) _{0,08}	0,73	9,218	9,219
(Al _{1,97} Fe _{0,02} ³⁺ Fe _{0,01} ²⁺) ₂	(Na _{0,15} K _{0,01}) _{0,16}	0,82	9,215	9,221
(Al _{1,95} Fe _{0,04} ³⁺ Fe _{0,01} ²⁺) ₂	(Na _{0,18} K _{0,01} Cs _{0,03}) _{0,22}	0,82	9,212	9,225
(Al _{1,99} Fe _{0,01} ³⁺) ₂	(Na _{0,21} K _{0,01} Cs _{0,01}) _{0,23}	0,80	9,216	9,227
(Al _{1,98} Li _{0,01} Fe _{0,01} ³⁺) ₂	(Na _{0,24} K _{0,01} Cs _{0,04}) _{0,29}	0,75	9,216	9,232
(Al _{1,98} Fe _{0,01} ³⁺ Li _{0,01}) ₂	(Na _{0,20} K _{0,01} Cs _{0,11}) _{0,32}	0,77	9,218	9,234
(Al _{1,99} Fe _{0,01} ³⁺) ₂	(Na _{0,15} K _{0,08} Cs _{0,12}) _{0,35}	0,83	9,215	9,247
(Al _{1,66} Fe _{0,14} ³⁺ Fe _{0,07} ²⁺ Mg _{0,05} Ti _{0,01}) _{1,93}	(Na _{0,20} K _{0,06} Ca _{0,04}) _{0,30}	0,38	9,236	9,219
(Al _{1,46} Fe _{0,08} ³⁺ Fe _{0,18} ²⁺ Mg _{0,26} Mn _{0,01} Ti _{0,01}) ₂	(Na _{0,19} K _{0,02} Ca _{0,02}) _{0,23}	1,13	9,279	9,204
(Al _{1,64} Fe _{0,02} ³⁺ Fe _{0,07} ²⁺ Mg _{0,26} Ti _{0,01}) ₂	(Na _{0,28} K _{0,04} Ca _{0,01}) _{0,33}	0,84	9,263	9,221

Схема изоморфных замещений



Т а б л и ц а 4 (окончание)

№ п/п	Номер образца	Заряды позиций				Схема изоморфных замещений
		Be(6 ⁺)	Si(24 ⁺)	Al(6 ⁺)	R ⁺	
11	M-2	-0,04	0	-0,13	+0,18	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺
12	Mp-3	+0,02	-0,07	-0,04	+0,12	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺
13	36-3	+0,04	0	-0,27	+0,24	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺
14	Mn-6	-0,13	-0,02	-0,01	+0,17	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
15	H-4	-0,07	0	-0,02	+0,08	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
16	42	-0,16	-0,03	-0,01	+0,16	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
17	Mp-66	-0,15	-0,06	-0,01	+0,22	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
18	Mу-7	-0,23	0	0	+0,23	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
19	M-5	-0,26	0	-0,02	+0,29	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
20	Mp-1	-0,30	0	-0,02	+0,32	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
21	M-1	-0,35	0	-0,01	+0,35	Be ²⁺ → Li ⁺ + R ⁺
22	СтА-1	-0,02	0	-0,32	+0,34	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺
23	Б-1	+0,26	-0,07	-0,44	+0,25	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺
24	Тш1-8	-0,02	0	-0,32	+0,34	Al ³⁺ → Me ²⁺ + R ⁺

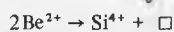
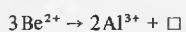
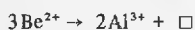
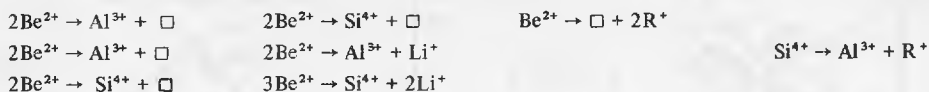
П р и м е ч а н и е. о — октаэдрическая позиция, т — тетраэдрическая.

На рис. 5–7 приведены ИК-спектры исследованных серий бериллов. Кольцевые силикаты обнаруживают в области 1200–900 см⁻¹ интенсивный дублет, отвечающий трижды вырожденному валентному асимметричному колебанию ν_{as} связи Si–O–Si [7]. Незначительное нарушение симметрии Td кубического тетраэдра при образовании кольцевого мотива приводит к частичному снятию вырождения с трижды вырожденного колебания тетрасиликатной группы, что реализуется в расщеплении основных полос дублета. В кольцевых силикатах в области 850–750 см⁻¹ наблюдается полоса, которую относят к валентному невырожденному полностью симметричному колебанию ν_s связи Si–O–Si [6]. Полносимметричное колебание проявляется в спектре только в результате деформации сложного иона, в данном случае при объединении тетраэдров в кольца. Таким образом, полоса 815 см⁻¹ отвечает ν_s Si–O–Si. Характеристические полосы в области 750–590 см⁻¹ отнесены к колебаниям BeO₄-тетраэдра. Алюминию в шестерной координации соответствует полоса 524 см⁻¹. Полосы в области 500–400 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям δ связи Si–O–Si.

ИК-спектры трех кристаллохимических типов бериллов различаются главным образом характером расщепления полос, их смещением и интенсивностью в основной области валентных Si–O–Si колебаний 1200–960 см⁻¹, отражающим изменение симметрии кремнекислородного кольца под влиянием изоморфных замещений в соседних группах. Кроме того, по-разному меняется интенсивность остальных полос спектра.

Для *n*-бериллов характерен спектр с интенсивными, четкими, узкими полосами (см. рис. 5). В спектрах ряда гидротермальных бериллов (№ 1–3 и 13), в которых кольцевые тетраэдры практически не содержат примесных ионов Al, структура дублета полос в области 1215–970 см⁻¹ осложнена максимумом 1110 см⁻¹, исчезающим при замещении части атомов Si алюминием или изоморфных замещениях в других кристаллографических позициях, вызывающих изменения конфигурации основной полосы. Наличие этого максимума отмечалось в [2, 6] для бериллов с составом, близким к стехиометрическому. В спектрах остальных образцов этого ряда полосы дублета в области 1215–970 см⁻¹ резко ограничены, между ними лежит максимум пропускания. При переходе от гидротермальных к пегматитовым бериллам происходит

Схема изоморфных замещений



увеличение диффузности спектра — уменьшение четкости полос, что характерно для неупорядоченного состояния. Спектр обр. 13, являющегося переходным к *t*- и *o*-бериллам, в основной области осложнен едва заметной полосой 1065 см⁻¹, которая четко выражена в следующей серии бериллов.

ИК-спектры *t*-бериллов обнаруживают смещение к более длинным волнам и дальнейшее расщепление полос в основной области Si—O—Si колебаний (см. рис. 6). Наиболее существенно смещение коротковолновой полосы: 1215 → 1205 → 1180 см⁻¹, причем оно пропорционально увеличению дефицита бериллия (рис. 8). Полоса 970 см⁻¹ также смещается к 960 см⁻¹. На ее контуре появляется плечо 1065 см⁻¹, которое при постепенном повышении содержания Li в тетраэдрических позициях увеличивается в интенсивности и превращается в широкую полосу, сливающуюся с полосой 1020 см⁻¹ и поглощающую последнюю. Дублет преобразуется в триплет, причем интенсивность среднего пика приближается к интенсивности основных полос. В [5] появление триплета интенсивных полос 1180, 1140 и 1060 см⁻¹ в спектрах Li-содержащих бериллов также связывается с Be/Li изоморфизмом. Преобразование в основной области объясняется дальнейшим понижением позиционной симметрии SiO₄-тетраэдров в результате их деформации под влиянием поля объединенных с ними в четырехчленные кольца BeO₄-тетраэдров, в которых Be²⁺ частично замещен на крупные ионы Li⁺. "Кольцевая" полоса принимает значение 820 см⁻¹. Относительная интенсивность полос колебаний BeO₄-тетраэдра 680 см⁻¹ и особенно 595 см⁻¹ уменьшается, что также связано с понижением содержания Be и вхождением в его позиции Li⁺.

В *o*-бериллах повышенное содержание Fe, Mg, Mn в октаэдрических позициях и соответствующее понижение в них доли Al с переходом последнего в больших количествах в Be-тетраэдры приводят к такому изменению позиционной симметрии SiO₄-тетраэдров, которое проявляется в резком увеличении интенсивности полосы 1020 см⁻¹ и смещении полос основного дублета: 1215 → 1190 см⁻¹; 970 → 960 см⁻¹ (см. рис. 7). Смещение, как и в *t*-бериллах, пропорционально ΔBe (см. рис. 8). Обр. 13 с Be²⁺/Si⁴⁺ изоморфизмом не попадает на линию зависимости из-за близости размеров Si и Be. Полоса 1020 см⁻¹ проявляется в спектре в результате деформации кольца

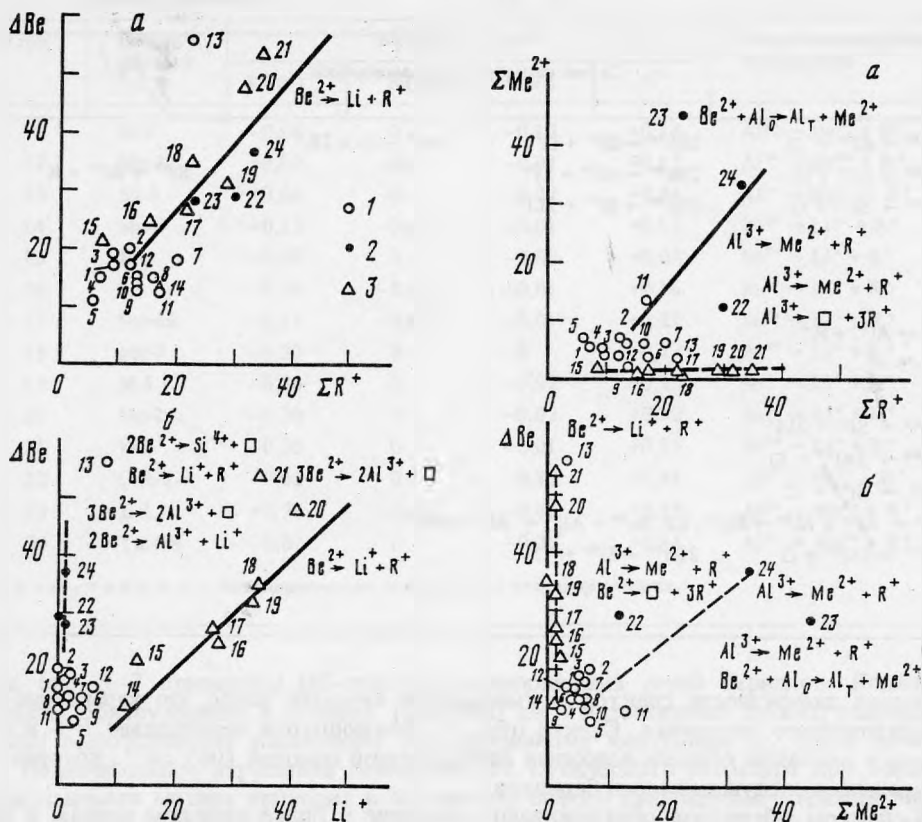


Рис. 1. Зависимости между дефицитом Be (ΔBe) и суммой крупных щелочных ионов в каналах (а) и между ΔBe и Li в *t*- и *o*-бериллах (б), соответствующие разным схемам изоморфизма: $Be^{2+} \rightarrow Li^{+} + R^{+}$ (г) и $3Be^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \square$; $2Be^{2+} \rightarrow Al^{3+} + Li^{+}$ (п, *o*-бериллы) 1 - *n*-бериллы; 2 - *o*-бериллы; 3 - *t*-бериллы

Рис. 2. Зависимости между суммой двухвалентных ионов в октаэдрических позициях и суммой щелочных ионов в каналах (а), а также между дефицитом Be и ΣMe^{2+} (б), соответствующие двум схемам изоморфизма в *o*-бериллах: $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+} + R^{+}$ (№ 24) и $Be^{2+} + Al_{\sigma} \rightarrow Al_{\tau} + Me^{2+}$ (№ 23) Обозначения те же, что на рис. 1

главным образом при вхождении в соседние Ве-тетраэдры ионов Al и в гораздо меньшей степени Si^{4+} , близкого по размерам к Be^{2+} . Она мало интенсивна в спектрах *n*-бериллов, практически исчезает в спектрах *t*-бериллов, где перекрывается полосой 1065 см^{-1} . В спектрах же *o*-бериллов с большим ΔBe , восполняемым в основном Al, основная область представляет собой триплет равной интенсивности полос: $1190, 1020, 960 \text{ см}^{-1}$. Минерал миларит, в котором треть некольцевых тетраэдров занята Al, имеет ИК-спектр, где полоса 1020 см^{-1} наиболее интенсивна в дублете, полоса 960 см^{-1} преобразуется в плечо на ее контуре, коротковолновая полоса дублета имеет значение 1130 см^{-1} . В длинноволновой области спектра *o*-бериллов наблюдается уменьшение относительной интенсивности полосы колебаний $Al^{VI}-O$ (524 см^{-1}), что соответствует изменениям их состава. Понижение содержания Ве проявляется в относительном уменьшении интенсивности полосы 750 см^{-1} .

В области деформационных $1800-1500 \text{ см}^{-1}$ и валентных $3800-3000 \text{ см}^{-1}$ колебаний молекул воды бериллов наблюдаются полосы, отвечающие двум типам молекул воды: с вектором Н-Н, параллельным оси с кристалла (полосы 1542 и 3700 см^{-1}), и с вектором Н-Н, перпендикулярным оси с (полосы 1630 см^{-1} и $3600, 3650 \text{ см}^{-1}$)

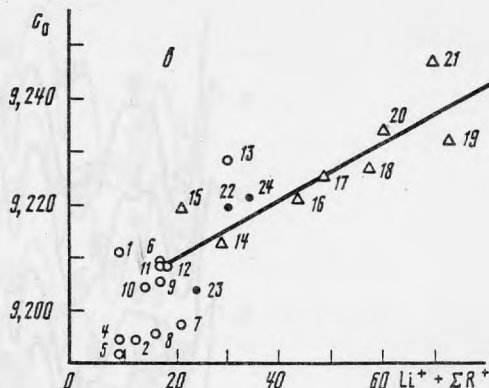
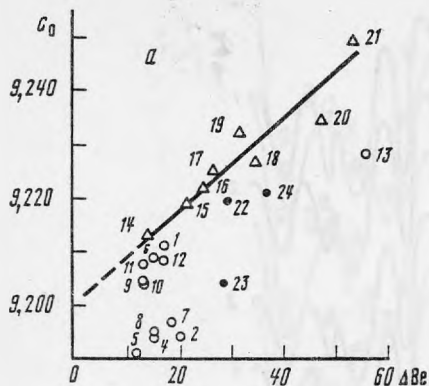


Рис. 3. Зависимость параметра c_0 элементарной ячейки бериллов от дефицита бериллия (а: ΔBe), суммы крупных щелочных ионов в каналах (б; ΣR^+), $\Sigma R^+ + \text{Li}^+$ (в)
Обозначения те же, что на рис. 1

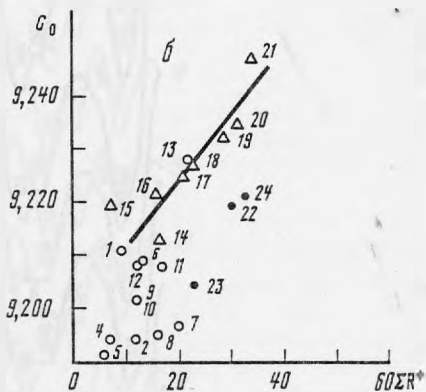
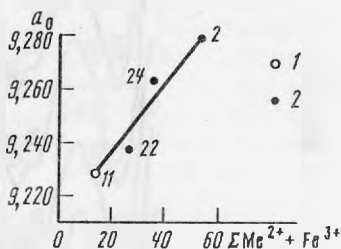


Рис. 4. Зависимость параметра a элементарной ячейки берилла от содержания примесных катионов в октаэдрических позициях

1 — *t*-бериллы; 2 — *o*-бериллы



[13]. В спектре обр. 1 полосы воды мало интенсивны. В спектрах следующих обр. 2–5, содержащих невысокое количество щелочей, преобладает первый тип воды (рис. 9, 1). В обр. 6–12 повышается содержание щелочей, в основном Na, это заставляет часть водных молекул поворачиваться, чтобы избежать Na–H контакта, количество воды обоих типов выравнивается (рис. 9, 2). Обр. 13, имеющий в своем составе еще большее количество атомов щелочных элементов при относительно невысоком содержании молекулярной воды, обнаруживает в спектре присутствие полос только второго типа (рис. 9, 3). *t*- и *o*-бериллы имеют в этой области аналогичный спектр, причем интенсивность полос второго типа усиливается (рис. 9, 4). В двух обогащенных Cs *t*-бериллах (№ 20, 21) Na присутствует в достаточном количестве, чтобы подавляющая часть молекул воды были развернута своим H–H вектором перпендикулярно оси *c*, и на спектре в отличие от чисто цезиевого искусственного берилла [9] отсутствуют полосы первого типа.

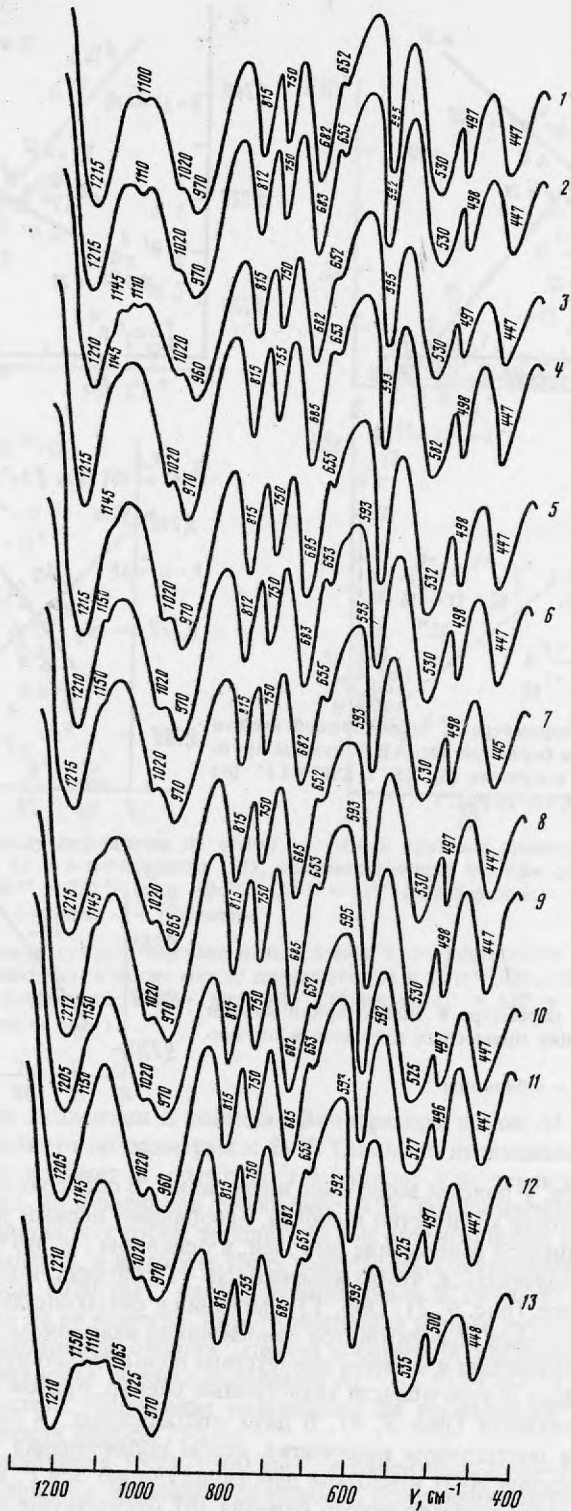


Рис. 5. ИК-спектры n-бериллов

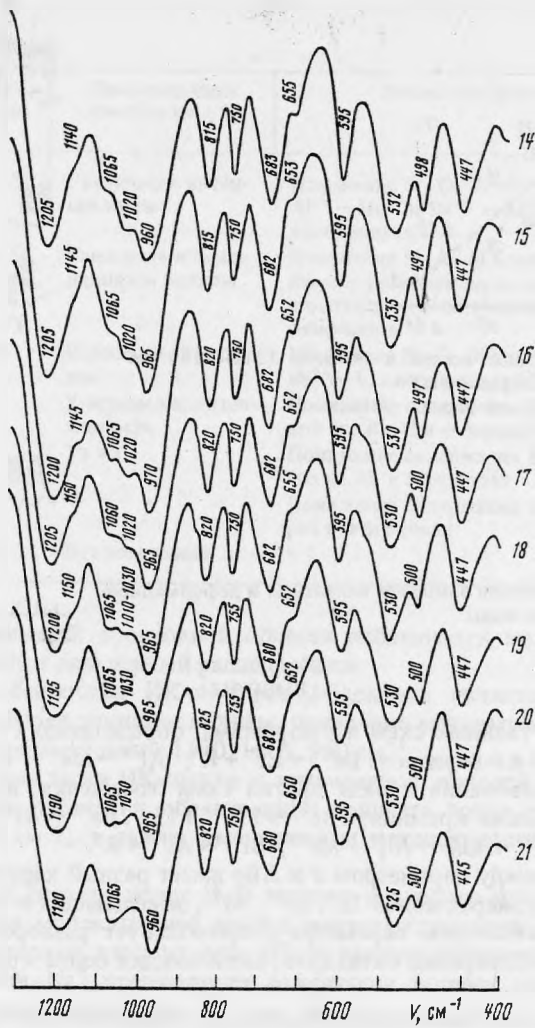


Рис. 6. ИК-спектры *t*-бериллов

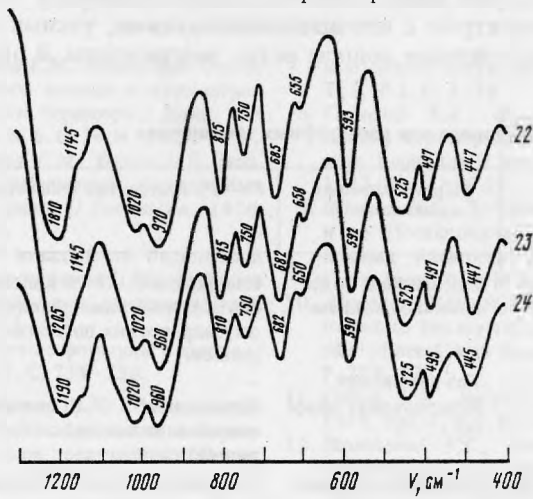


Рис. 7. ИК-спектры *o*-бериллов

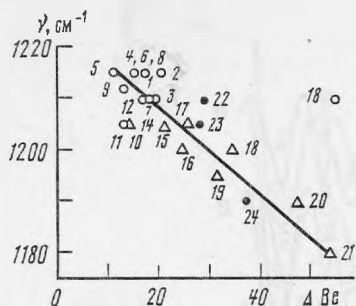


Рис. 8. Зависимость длины волны в области 1215–1180 cm^{-1} ИК-спектра берилла от дефицита ΔBe . Обозначения те же, что на рис. 1

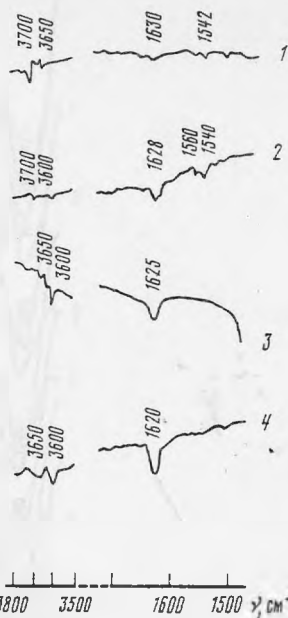


Рис. 9. ИК-спектры бериллов в области валентных и деформационных колебаний молекул воды

ВЫВОДЫ

1. Помимо двух главных схем изоморфизма, определяющих появление кристаллохимических типов *t*- и *o*-бериллов: $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$; $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$, следует принимать во внимание существование и ряда других схем замещения, вызванных дефицитом ионов бериллия, а также кремния: $3\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$; $2\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Li}^+$; $\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^+ + \square$; $2\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+} + \square$; $\text{Be}^{2+} + \text{Al}_3^+ \rightarrow \text{Al}_4^+ + \text{Me}^{2+}$; $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$.

2. Корреляция между параметром *c* и ΔBe имеет разный характер у *t*- и *o*-бериллов за счет разницы в размерах ионов Li^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , замещающих в них Be^{2+} , и, кроме того, в *o*-бериллах увеличению параметра *c* препятствует разворот кольцевых тетраэдров под влиянием расширения октаэдров, включающих более крупные, чем Al^{3+} , ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} .

3. Выявлены характерные черты ИК-спектров бериллов трех кристаллохимических типов, каждый из которых имеет свою отчетливую специфику (табл. 5). *n*-Бериллы характеризуются ИК-спектром с интенсивными, четкими, узкими полосами. В области 1215–970 cm^{-1} две основные полосы резко разграничены. В образцах с минималь-

Таблица 5

Изменения ИК-спектра берилла при изоморфных замещениях

Длина волны, cm^{-1}	Природа колебания	Происходящие изменения	Влияющие факторы	№ обр. (см. рис. 7–9)
1215–1180	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Смещение к более длинным волнам	Изменение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при изоморфных замещениях в тетра- и октаэдрических позициях <i>t</i> - и <i>o</i> -бериллов	1–24
1150–1145	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Без изменений	–	1–24
1110	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Исчезновение полосы	Изменение $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при отклонении состава от стехиометрического	1–3, 13
1065	$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	Появление и увеличение интенсивности	Расщепление $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ колебаний при $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ замещении в <i>t</i> -бериллах	14–21

Т а б л и ц а 5 (окончание)

Длина волны, см ⁻¹	Природа колебания	Происходящие изменения	Влияющие факторы	№ обр. (см. рис. 7-9)
1020	ν_{as} Si-O-Si	Увеличение интенсивности	Изменение Si-O-Si колебаний при $Al^{3+} \rightarrow Me^{2+}$ и $Be^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ замещениях в <i>o</i> -бериллах	22-24
970-960	ν_{as} Si-O-Si	Смещение к более длинным волнам	Изменение Si-O-Si колебаний при изоморфных замещениях в тетра- и октаэдрических позициях <i>t</i> - и <i>o</i> -бериллов	1-24
815	ν_s Si-O-Si	Небольшое смещение	Изменение Si-O-Si колебаний при $Be^{2+} \rightarrow Li$ замещении в <i>t</i> -бериллах	14-21
750	Be-O	Уменьшение интенсивности	Понижение содержания Be с заменой его на Al в <i>o</i> -бериллах	22-24
680, 595	Be-O	То же	Понижение содержания Be с заменой его на Al в <i>t</i> -бериллах	14-21
525	$Al^{VI}-O$	"	Понижение содержания Al в октаэдрах в <i>o</i> -бериллах	22-24
500-400	δ Si-O-Si	Без изменений	-	1-24

ным количеством примесей в основной области наблюдается максимум 1110 см⁻¹, природа которого требует дальнейшей расшифровки.

Отличительной особенностью ИК-спектров *t*-бериллов является смещение основных полос дублета к более длинным волнам, появление максимума 1065 см⁻¹ и образование в результате триплета полос 1180, 1065, 960 см⁻¹.

Для *o*-бериллов характерен ИК-спектр с интенсивной полосой 1020 см⁻¹, смещением основных полос дублета и образованием триплета полос равной интенсивности: 1190, 1020, 960 см⁻¹, а также уменьшением интенсивности полосы 526 см⁻¹ ($Al^{VI}-O$).

4. Появление на ИК-спектре полос H₂O первого и второго типов зависит от содержания Na и количества молекулярной воды в каналах структуры. При увеличении Na наблюдаются полосы только второго типа (H-N вектор перпендикулярен оси *c*), так как присутствие ионов Na⁺ препятствует ориентации водных молекул по первому типу (H-N вектор параллелен оси *c*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173, № 6. С. 1404-1407.
2. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. Рентгенографическая диагностика изоморфных разновидностей берилла // Геохимия. 1970. № 11. С. 1302-1310.
3. Барабанов В.Ф. О зональности бериллов и причинах ее возникновения // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: ЛГУ, 1975. С. 223-242.
4. Белов Н.В. Развернутые формулы берилла // Геохимия. 1959. № 8. С. 734-736.
5. Зорина М.Л., Гордиенко В.В. О возможности диагностики Li-Be замещений в бериллах по их ИК-спектрам поглощения // Вестн. ЛГУ. 1981. № 24. С. 77-80.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов // М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
7. Поваренных А.С. Инфракрасные спектры кольцевых силикатов // Минерал. журн. 1979. Т. 1, № 2. С. 3-18.
8. Соседко Т.А., Франк-Каменецкий В.А. По поводу структурного типоморфизма щелочных бериллов // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1972. Вып. 2, № 26. С. 159-170.
9. Шацкий В.С., Лебедев А.С., Павлюченко В.С. и др. Исследование условий вхождения щелочных катионов в структуру берилла // Геохимия. 1981. № 3. С. 351-360.
10. Almeida S.F.H., Sighinolfi G.P., Galli E. Contribution to the crystal chemistry of beryl // Contribs Mineral and Petrol. 1973. Vol. 38, N 4. P. 279-290.
11. Gaines R.V. Beryl - a review // Miner. Rec. 1976. Vol. 7, N 5. P. 211-223.
12. Hawthorne F.C., Černý P. The alkali-metal positions in Cs-Li beril // Canad. Miner. 1977. Vol. 5, N 3. P. 414-421.
13. Wood D.L., Nassau K. Infrared spectra of foreign molecules in beryl // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47, N 7. P. 2220-2228.

Н.И. МОДНИКОВ, Т.И. ГЕТМАНСКАЯ, К.В. ЮРКИНА

ОБ ОЛОВЯННО-СЕРЕБРЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОДНОМ РЕДКОМЕТАЛЬНОМ ПРОЯВЛЕНИИ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Рудопоявление расположено на площади докембрийского складчатого сооружения, сложенного кристаллическими сланцами нижнего протерозоя, вытягивающимися в субширотном (280°) направлении и падающими в южных румбах под углом $50-55^\circ$. Сланцы прорваны комплексом даек диабазовых порфиров, гранит-порфиров и онгоцитов, а также небольшим (150×60 м) более поздним штоком лейкократовых литий-фтористых гранитов. В пределах участка проявлено интенсивное многократное брекчирование пород на магматическом и постмагматическом этапах. Предположительно выделяются четыре этапа брекчирования. Формирование брекчированных пород происходило в близповерхностных условиях при многократных газовых прорывах. Метасоматические изменения пород в пределах участка носят площадной характер и обнаруживают переходы от грейзеновой к пропилитовой турмалин-хлоритовой формации. Во внешней зоне проявлены хлоритизация, серицитизация, турмалинизация и эпидотизация пород, сменяющиеся во внутренней зоне развитием топаза, литиевых слюд, альбита, криолита и флюорита. Выделяются следующие рудные ассоциации, соответствующие последовательным стадиям минерализации: 1 — кварц-топаз-слюдистые метасоматические зоны с рутил-касситеритовой минерализацией; 2 — кварц-касситерит-вольфрамитовые жилы и прожилки; 3 — минерализованные брекчии и жилы кварц-топаз-флюорит-криолитового состава с вольфрамитом, касситеритом, бериллом и бертрандитом; 4 — сульфидно-сульфосольные прожилки с оловянно-серебряной минерализацией.

Рудные тела представляют собой минерализованные зоны дробления, прожилково-метасоматические и жильные зоны с вкрапленным и прожилково-вкрапленным оруденением. Сульфидно-сульфосольная ассоциация является наиболее поздней, наложенной на более ранние рудные ассоциации. Наиболее интенсивно она проявлена в метасоматических зонах слюдисто-топазовых грейзенов и кварц-касситерит-вольфрамитовых жилах. Мощность прожилково-метасоматических зон составляет 5–10 см, строение их тонкополосчатое за счет чередования полос различного состава и зернистости.

Таблица 1

Содержание элементов-примесей (в мас.%) в пиритах и сфалеритах (по данным количественного спектрального анализа)

Номер образца	Минерал	Ассоциация	As	Sn	Cu	Ti	Mn	Mo
Ут-233г	Пирит	Кварц-топаз-криолит-слюдистая с сульфидами	0,57	0,63	0,096	0,063	0,027	< 0,0004
Ут-104	Пирит	Кварц-полевошпат-топаз-слюдистая с криолитом	< 0,1	0,0028	0,042	1,6	0,026	< 0,0004
Ут-131А	Пирит	То же	0,17	0,0045	0,03	0,33	0,02	< 0,0004
Ут-131	Сфалерит	Кварц-топаз-криолит-сидеритовая с сульфидами	< 0,1	> 1	0,93	0,19	1,6	< 0,0004

Перемежаются полосы кварц-топазовые, топазовые и топаз-полевошпатовые. Топазовые прослои представлены микросферолитами, сноповидными, лапчатыми, иногда колломорфными агрегатами, прорастающими с кварцем и флюоритом. Топаз-полевошпатовые полосы более крупнозернистые. Зальбандовые зоны представлены тонкочешуйчатыми слюдистыми агрегатами с гнездами криолита, сидерита и вкрапленностью касситерита. Вольфрамит наблюдается в виде нитевидных мономинеральных просечек и прожилков, а также в виде тонкой вкрапленности в сульфидном агрегате. По составу он относится к фербериту с незначительной примесью гюбнеритовой молекулы. Содержание тантала в вольфрамите составляет сотые-тысячные доли процента, ниобия — сотые-десятые доли процента.

Сульфидно-сульфосольная минерализация проявлена крайне неравномерно, образует линзы, гнезда, прожилки. Среди рудных минералов преобладают пирит, арсенопирит и пирротин. В подчиненных количествах присутствуют халькопирит, галенит, сфалерит, станнин, касситерит и вольфрамит. Серебросодержащие минералы представлены канфилдитом, фрейбергитом, пираргиритом, пруститом и аргентитом. Ниже приводится характеристика важнейших рудных минералов.

Пирит и арсенопирит близки по времени выделения, но пирит, видимо, является более поздним, так как в совместных выделениях с арсенопиритом последний присутствует иногда в виде призматических включений в пирите. Размер таких включений колеблется от 0,02 до 0,1 мм. Пирит встречается в основном в виде кубических кристаллов размером 0,3–1 мм, а также мелких ксеноморфных выделений (0,03–0,01–0,3 мм). Для арсенопирита характерны выделения клиновидной и прямоугольной формы, реже — неправильные ксеноморфные зерна размером от 0,05 до 1 мм, редко 2–3 мм. Кроме арсенопирита, с пиритом ассоциируют галенит, сфалерит, халькопирит, пирротин, станнин и фрейбергит. Элементы примеси в пиритах исследованы с применением количественного спектрального метода (табл. 1). В них обнаружены примеси олова, серебра, меди, цинка, свинца, мышьяка, никеля, кобальта и других элементов. Значительное содержание большинства из этих элементов связано с присутствием микровключений самостоятельных минеральных форм — станнина, касситерита, сфалерита, галенита и арсенопирита.

Пирротин наблюдается в виде отдельных зерен и их агрегатов размером от 0,01 до 0,4 мм, часто образуя совместные выделения с халькопиритом, а также каплевидные и округлые включения в сфалерите. Кроме того, встречаются редкие мелкие включения в арсенопирите, реже — сростания пирротина с галенитом. Мельчайшие включе-

Bi	Ni	V	Ag	Cd	Zn	Co	Pb	Cr	Sb	W
0,0033	0,0042	0,0015	>0,003	0,006	0,9	0,0051	0,81	< 0,0001	0,019	0,01
<0,001	0,003	0,0016	0,0013	<0,005	0,035	0,016	0,069	<0,0001	<0,015	<0,003
<0,001	0,003	0,0015	0,00075	<0,005	0,011	0,0087	0,042	<0,001	<0,015	0,012
0,014	0,0051	0,0022	>0,003	0,069	3	0,011	0,6	<0,001	0,029	0,016

Таблица 2

Химический состав сульфоселей олова и серебра по данным локального рентгеноспектрального анализа (в мас.%)

Элементы	Фрейбергит	Станнин	Канфильдит		Аргентит
	1	2	3	4	5
Cu	16,3	30,2	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Ag	32,2	0,4	71,3	72,3	84,0
Zn	1,5	0,5	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Sn	Не опр.	28,0	9,8	9,6	"
Fe	4,6	11,8	Не опр.	Не опр.	"
Sb	24,4	Не опр.	"	"	"
S	22,1	29,6	16,8	16,8	13,5
As	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Bi	"	"	"	"	Не опр.
Se	Не опр.	Не опр.	"	"	"
Te	"	"	"	"	"
Ge	"	"	"	"	"
Сумма	99,1	100,5	97,9	98,7	97,5

Примечание. Анализы выполнены К.В. Юркиной (ВИМС).

Кристаллохимические формулы

1. $(Cu_{4,83}Ag_{5,64}Fe_{1,55}Zn_{0,43})_{12,47}Sb_{3,47}S_{13}$;
2. $Cu_{2,06}Fe_{0,92}Sn_{1,02}Zn_{0,03}Ag_{0,02}S_4$;
3. $Ag_{7,8}Sn_{0,98}S_6$;
4. $Ag_{7,7}Sn_{0,93}S_6$;
5. $Ag_{2,04}S$.

ния пирротина (0,001–0,004 мм) в халькопирите и сфалерите, вероятно, образовались в результате распада твердого раствора, возникшего вследствие понижения температуры в ходе процесса минералообразования. В единичных случаях в пирротине наблюдаются микроскопические выделения вытянутой формы более светлого минерала. С помощью микрозонда удалось установить, что это никельсодержащий сульфид, предположительно пентландит. По мелким трещинкам наблюдается замещение пирротина марказитом. На основании проведенных исследований выделяются две генерации пирротина: пирротин первой генерации близок по времени образования к пириту и арсенипириту, но более ранний по сравнению с ними. Он представлен самостоятельными выделениями и сростаниями с халькопиритом, касситеритом, реже с рутилом; пирротин второй генерации образовался в результате распада твердого раствора и наблюдается в тесной ассоциации с галенитом, сфалеритом, станнином и мелкими выделениями халькопирита второй генерации.

Галенит, сфалерит и халькопирит, как правило, находятся в тесной ассоциации и образуют совместные тонкие сростания. Часто с этими минералами ассоциирует станнин и в единичных случаях – фрейбергит. Эта ассоциация обнаруживает признаки более поздней кристаллизации в сравнении с пиритом и арсенипиритом. Халькопирит после пирита является наиболее часто встречающимся сульфидом. Он представлен двумя генерациями. Ранняя генерация образует самостоятельную рассеянную вкрапленность в грейзенизированных сланцах в виде зерен размером 0,02–0,5 мм, а также сростания с пиритом, арсенипиритом и пиротином. Вторая генерация представляет эмульсионную вкрапленность в сфалерите, а также тонкие сростания с галенитом и сфалеритом. Галенит формирует ксеноморфные агрегаты размером 0,05–1 мм, выполняющие свободное пространство между зернами и кристаллами других минералов. Он часто образует включения в арсенипирите, реже – пирите (от 0,006 до 0,1 мм),



Рис. 1. Канфильдит (1) и касситерит (3) в пирротине (2)

a — в поглощенных электронах; в рентгеновском характеристическом излучении: *б* — серебра, *в* — олова, Увел. 800

частично корродирует и замещает более ранние сульфиды. Рентгеноспектральным методом в монофракциях галенита установлено высокое содержание серебра (7–10%). При детальном исследовании галенита локальным рентгеноспектральным анализом в нем обнаружены включения фрейбергита и самородного серебра. Сфалерит образует тонкие сростания с галенитом и халькопиритом, а также встречается в виде самостоятельных выделений размером 0,03–1 мм и в виде включений в арсенипирите и пирите. В наиболее крупных выделениях сфалерита наблюдаются продукты распада твердого раствора — включения халькопирита, станнина, реже пирротина. По данным количественного спектрального анализа сфалерит содержит примеси олова, меди, титана, висмута, никеля, ванадия, серебра, сурьмы и вольфрама (табл. 1). Значительное содержание большинства из этих элементов, так же как и в пиритах, связано с микровключениями самостоятельных минеральных форм. Олово и медь — генетически важные примеси в сфалерите и связаны как с хорошо наблюдаемыми микровключениями станнина, так и с изоморфным вхождением в структуру сфалерита [4]. Оловосодержащий сфалерит является характерной минералогической особенностью Боливийских оловянно-серебряных месторождений, также известен на Циновце, Корнуолле и других грейзеновых оловянных месторождениях.

Станнин встречается редко, в основном в виде мелких ксеноморфных выделений (0,05–0,15 мм), ассоциирующих с халькопиритом, сфалеритом и пирротинном, реже галенитом и касситеритом. По данным локального рентгеноспектрального анализа станнин содержит 0,4% серебра (табл. 2).

Канфильдит обнаружен в тесной ассоциации со станнином и касситеритом (рис. 1) и является одним из наиболее поздних минералов сульфидно-сульфосольной ассоциации. Он отмечен в единичных случаях в виде мелких (0,02 мм) изометричных включений в пирротине наряду с включениями касситерита. Химический состав канфиль-

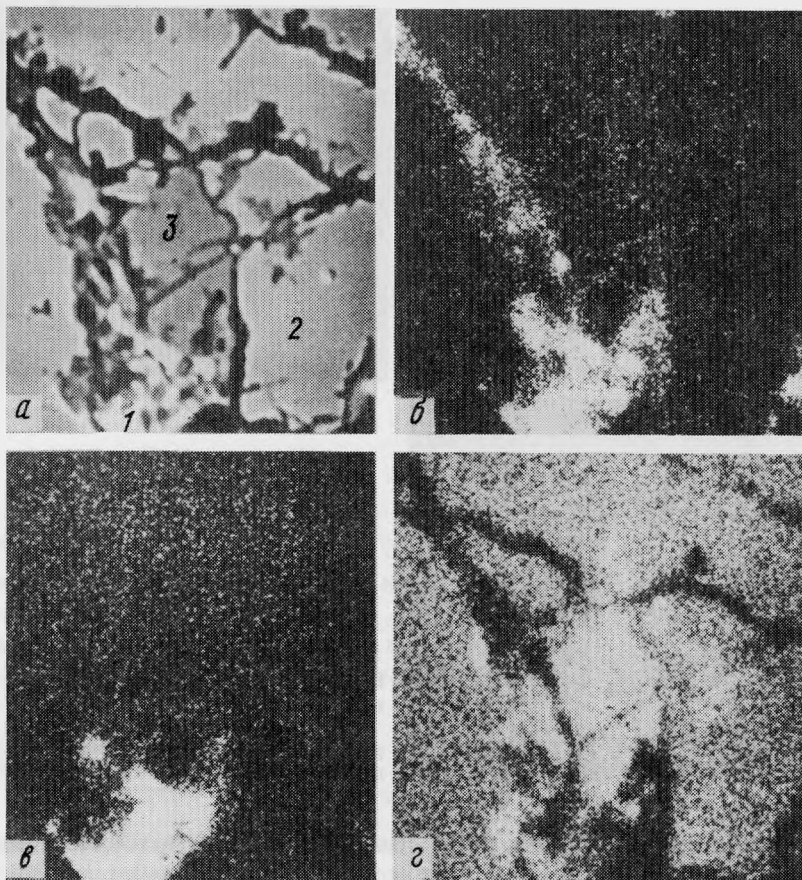


Рис. 2. Срастание пирраргирита с фрейбергитом (1) в ассоциации с пиритом (2) и халькопиритом (3)
а — в поглощенных электронах; в рентгеновском характеристическом излучении: *б* — серебра,
в — сурьмы, *г* — серы. Увел. 800

дита (см. табл. 2) отличается от канфильдитов, близких по генезису, отсутствием таких изоморфных примесей, как селен и теллур, элементов, особенно характерных для канфильдитов из полиметаллических месторождений [1–3, 6]. Эти вариации состава, по-видимому, отражают специфику генезиса минерала.

Фрейбергит — основной серебряный материал в сульфидной ассоциации. Он установлен в виде мельчайших (0,1 мм) округлых выделений в галените, реже — в сфалерите. Более мелкие (0,01 мм) выделения в ассоциации с касситеритом наблюдаются в пирротине, сростки с пирраргиритом размером 0,04 мм установлены в пирите и халькопирите (рис. 2). По данным локального рентгеноспектрального анализа фрейбергит относится к разновидности, в которой железо резко преобладает над цинком. Важной особенностью состава фрейбергита является высокое содержание серебра (см. табл. 2).

Аргентит, прустит и пирраргирит встречаются редко в виде примазок, мелкодисперсных зернистых агрегатов и зерен размером 0,05 мм. Совместно с фрейбергитом они образуют включения в сульфидах, а также установлены в гётите, замещающем вольфрамит (рис. 3). Иногда вместе с этими минералами находится тонкая сыпь зернышек самородного серебра. Установленные серебряносодержащие минералы представляются наиболее поздними образованиями в сульфидной ассоциации. Большая часть этих минералов, по-видимому, развивается в результате замещения фрейбергита под

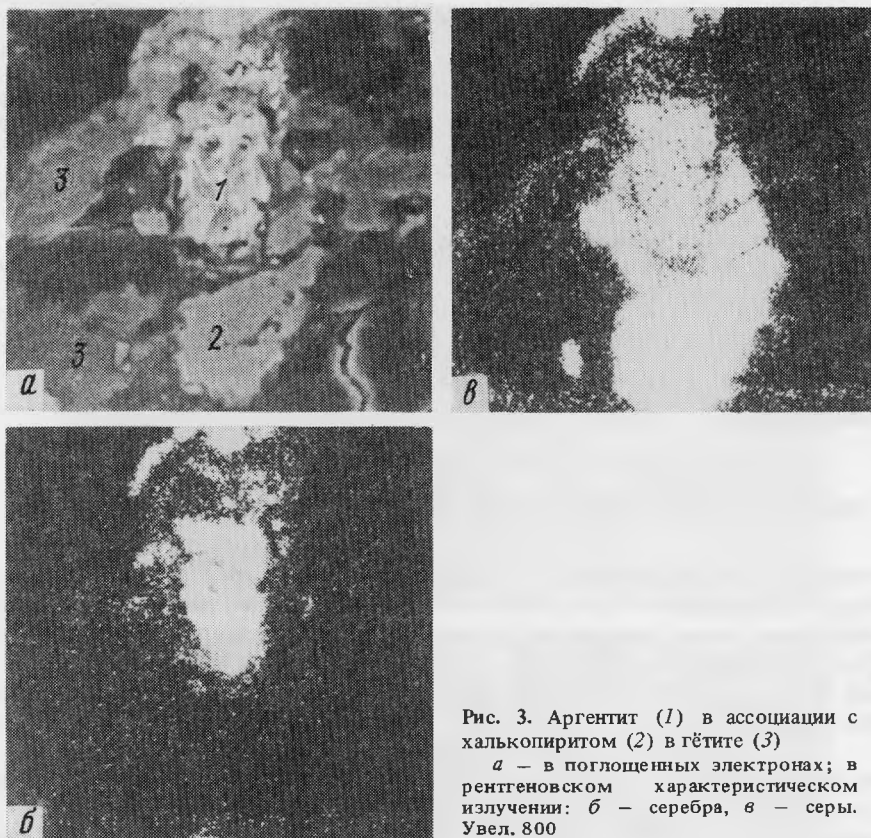


Рис. 3. Аргентит (1) в ассоциации с халькопиритом (2) в гётите (3)
a — в поглощенных электронах; в рентгеновском характеристическом излучении: *б* — серебра, *в* — свинца.
 Увел. 800

воздействием низкотемпературных остаточных растворов. Химический состав аргентита приведен в табл. 2, прустит и пираргирит определены по данным качественного рентгеноспектрального анализа. Этим же методом установлены тончайшие включения самородного серебра в кварц-альбитовом агрегате основной массы даек онгонитов, содержащих от 30 до 100 г/т серебра (данные количественного рентгенорадиометрического анализа).

ВЫВОДЫ

1. В рудах комплексного криолит-олово-вольфрамового проявления выявлена оловянно-серебряная минерализация, представленная высокосеребряной разновидностью фрейбергита, канфильдитом, аргентитом, пираргиритом, пруститом и самородным серебром. Оловянно-серебряная минерализация является наиболее поздней ассоциацией, завершающей грейзеново-гидротермальный процесс минералообразования.

2. Широко проявленная сереброносность рудных минералов наряду с такими геологическими особенностями, как пространственная и генетическая связь оруденения с субвулканическими порфиоровыми фациями гранитоидных пород, широкое развитие магматических и рудных брекчий, телескопирование, развитие тонкозернистых структур минеральных агрегатов позволяют отнести оруденение к близповерхностным грейзеновым образованиям, сопоставимым с Боливийскими вольфрам-олово-серебряными месторождениями [5, 7].

3. Неравновесность оловянно-серебряной минерализации с грейзеновым парагенезисом позволяет предполагать, что выявленное на поверхности проявление представлено верхней слабо эродированной частью сложной многостадийной рудогенерирующей системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасова А.Н., Бородаев Ю.С. Первая находка селеносодержащего канфилдита // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203, № 4. С. 907–910.
2. Онтоев Д.О., Тронева Н.В., Цепин А.И., Вяльцев Л.Н. Первая находка теллуристого канфилдита // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201, № 3. С. 693–696.
3. Подольский А.М., Рябова Е.Г., Юркина К.В. и др. Первая находка чистого канфилдита в СССР // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235, № 5. С. 1174–1177.
4. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Мир, 1962. 1132 с.
5. Тернор Ф. Сравнительная характеристика главных рудных месторождений Центральной Боливии // Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1964. С. 197–233.
6. Harris D.C., Owens D.R. A tellurium-bearing canfieldite, from Revelstoke // Canad. Miner. 1971. Vol. 10, pt 5. P. 895–898.
7. Turneure F.S. The Bolivian tin-silver province // Econ. Geol. 1971. Vol. 66. P. 215–225.

УДК 553.491.4.553.48

А.И. ПОНОМАРЕНКО, В.А. КОВАЛЕНКЕР, Н.В. ТРОНЕВА

СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЬ-СОДЕРЖАЩЕГО ПАРКЕРИТА

В зоне верхнего эндоконтакта сплошных сульфидных руд на одном из участков развития симплектитовых сростков галенита с мойхукитом, пирротиниом и пентландитом обнаружена новая разновидность минерала из ряда паркерит ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$) – шандит ($\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$) – Pb-содержащий паркерит.

Ранее на этом же месторождении был обнаружен и изучен обычный паркерит без заметных содержаний свинца и сурьмы – не более первых десятых долей процента [2].

Сульфидные руды на данном участке представлены в основном мойхукитом, пирротиниом и пентландитом с подчиненным значением галенита и магнетита.

Преимущественно среди мойхукита находятся каплевидные выделения сложного зонального строения размером от 0,2–0,3 до 6–8 мм, которые представлены самородными элементами и нитерметаллидами и с которыми связано образование Рb-содержащего паркерита. В строении каплевидных выделений установлена определенная закономерность. Так, выделения размером 0,1–0,3 мм имеют более простое строение, т.е. их центральные участки обычно представлены золотом, а периферия – сплошной каймой из кристаллов паркерита, ориентированных по нормали к поверхности ядра обособления.

В строении более крупных выделений, кроме золота, в их центре расположены такие минералы палладия, как соболевскит (PdBi) и фрудит (PdBi_2). Характер внешней оторочки остается прежним, т.е. сложен паркеритом. В более крупных (до 3 мм) выделениях мощность паркеритовой оторочки достигает 0,4–0,7 мм, ее строение мозаичное, размер отдельных кристаллов – до 0,05–0,65 мм, ориентировка их произвольная. В поляризованном свете Рb-содержащий паркерит обнаруживает полисинтетическое двойниковое строение. В крупных обособлениях (до 8 мм) проявляется классическая зональность, в центре (до 1 мм) образовано изометрическое зерно паоловита (PdSn) с тончайшими просечками фрудита и минерала, обладающего сильным двуотражением и сильной анизотропией в черно-белых тонах. Паоловит окружен каймой (0,7–1,1 мм) кабриита (Pd_2SnCu), состоящей из агрегата ксеноморфных кристаллов размером от 0,02–0,05 до 0,08–0,12 мм, при этом крупность зерен увеличивается от центра к периферии, для большинства из них характерно полисинтетическое двойниковое строение. Среди зерен кабриита распространены включения фрудита и золота (0,01–0,03 мм), при этом количество включений золота заметно увеличивается к внешней зоне кабриита. Далее от центра зона кабриита окружена сплошной пленкой золота (0,01–0,2 мм). И наконец, после золота расположена внешняя оторочка (0,01–

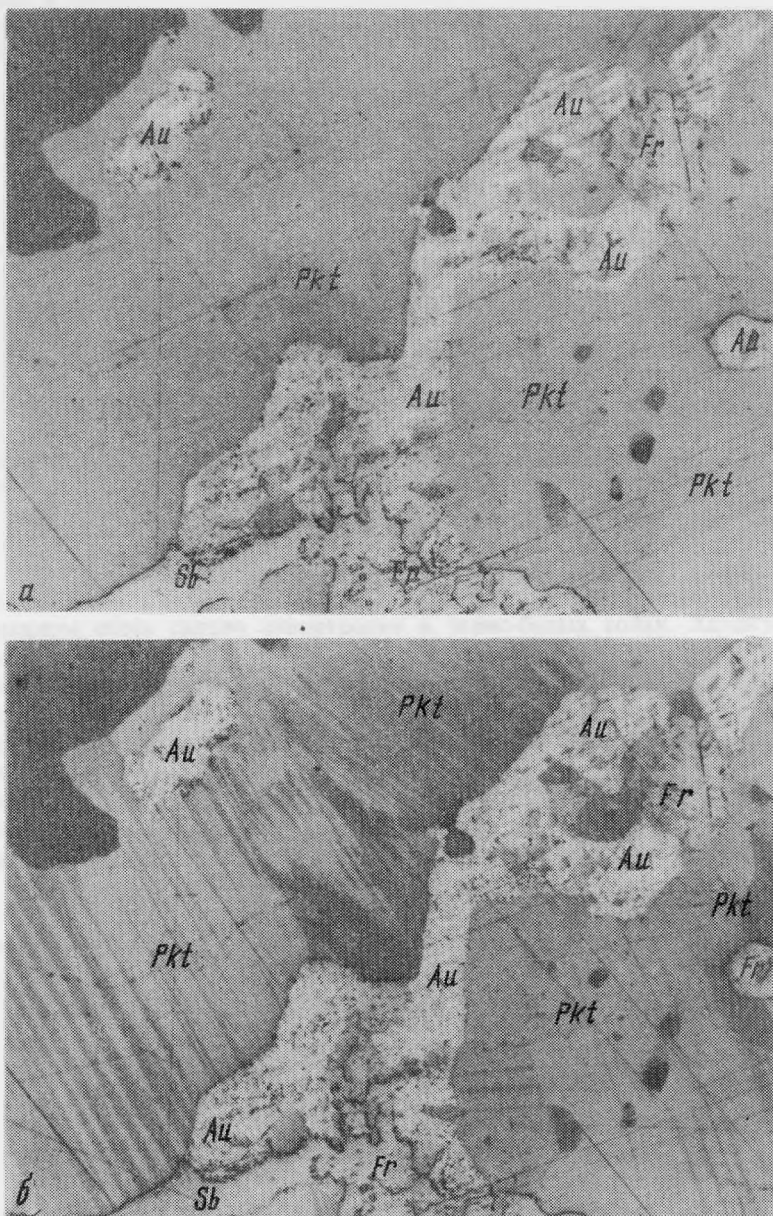


Рис. 1. Характер выделений и строение зерен Рb-содержащего паркерита (*Pkt*) и его взаимоотношения с золотом (*Au*), фрудитом (*Fr*) и соболеvскимитом (*Sb*). Увел. 260
 а — отраженный свет; б — отраженный поляризованный свет

0,08 мм), состоящая из ксеноморфных sdвойникованных кристаллов Рb-содержащего паркерита (0,02–0,04 мм).

Из приведенного выше видно, что в подавляющем большинстве Рb-содержащий паркерит в тесной парогенетической ассоциации связан с интерметаллидами палладия — соболеvскимитом, фрудитом, паоловитом и кабриитом. В процессе изучения этим минералам также уделялось определенное внимание.

Как известно из литературных источников, Рb-содержащая разновидность паркерита очень редка, обычно в его составе не более 1–2% свинца. Кроме того, известен пар-

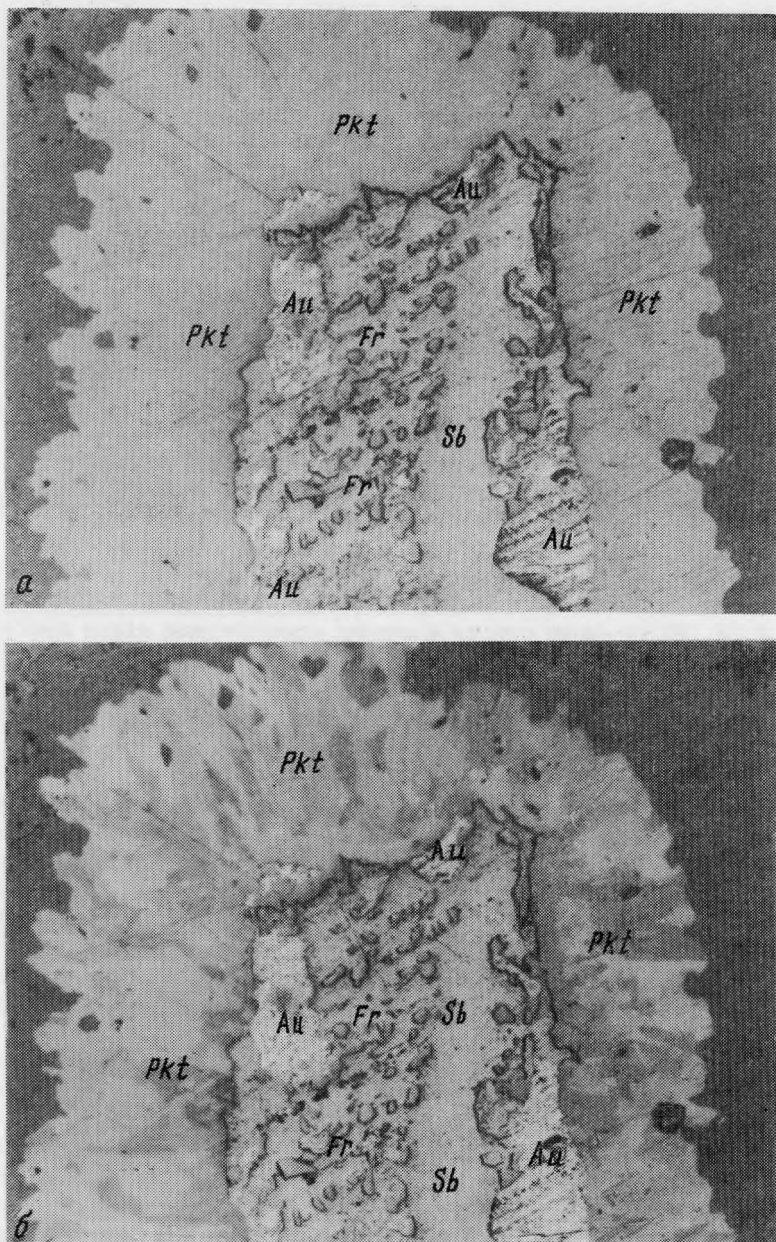


Рис. 2. Оторочка из кристаллов Pb-содержащего паркерита (*Pkt*), образованная вокруг фрудита (*Fr*), соболевскита (*Sb*) и самородного золота (*Au*). Увел. 260

a – отраженный свет; *б* – отраженный поляризованный свет

керит с малыми (до 2 мас.%) примесями сурьмы – $Ni_3(Bi, Sb)_2S_2$ [5]. В данном случае мы исследовали паркерит с довольно высокими и переменными содержаниями свинца (8–12 мас.%). Также предполагалась возможность изменения структурных особенностей паркерита с высоким содержанием свинца, так как паркерит ($Ni_3Bi_2S_2$) – ромбический, а шандит ($Ni_3Pb_2S_2$) – тригональный.

В отраженном свете Pb-содержащий паркерит обладает высокой отражательной способностью – более 50%, почти белый со слабым кремовым нацветом. Характерно дву-

Таблица 1

Химический состав Рb-содержащего паркерита.
Обр. 82913

Элементы	5-1	4-1	4-1	2-1	3-4	Элементы	5-1	4-1	4-1	2-1	3-4
	Мас. %						Атом. %				
Bi	54,66	55,20	55,18	52,32	53,53	Bi	0,2615	0,2641	0,2640	0,2503	0,2561
Pd	0,04	0,12	0,12	0,02	0,16	Pd	0,0004	0,0011	0,0011	0,0002	0,0015
Cu	0,14	0,36	0,36	0,22	0,18	Cu	0,0022	0,0056	0,0056	0,0034	0,0028
Sn	0,02	0,03	0,03	0,02	0,07	Sn	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0006
Ni	25,52	25,57	25,54	25,44	25,25	Ni	0,4347	0,4355	0,4350	0,4333	0,4301
S	9,22	8,92	8,92	9,17	9,20	S	0,2875	0,2782	0,2782	0,2860	0,2870
Au	0,56	0,68	0,72	0,69	0,58	Au	0,0028	0,0034	0,0036	0,0035	0,0029
As	0,07	0,07	0,06	0,09	0,25	As	0,0099	0,0009	0,0008	0,0012	0,0033
Sb	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	Sb	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
Pb	8,16	9,31	9,31	10,92	12,41	Pb	0,0393	0,0449	0,0449	0,0527	0,0598
Сум-ма	98,41	100,26	100,24	98,89	101,66	Сум-ма	1,0297	1,0339	0,9885	1,0308	1,0442

отражение на границе зерен и особенно в крупных полисинтетических двойниках. В поляризованном свете сильно анизотропен в черно-белых тонах. Характерно полисинтетическое двойниковое строение (рис. 1, 2). Твердость вдавливания при нагрузке 50 Г колеблется от 57 до 61 Кг/мм².

Состав Рb-содержащего паркерита и наиболее распространенных сопутствующих минералов определен на рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы "Сатеса" по точкам (5-10 точек для каждого анализируемого зерна). Ускоряющее напряжение 20 кВ и ток поглощенных электронов 20 кА одинаковые для всех определяемых элементов. Аналитические линии K_{α} Fe, Ni, Cu, S; L_{α} As, Pd, Sn, Sb, Pt, Bi; M_{α} As (наличие Рb в анализируемых фазах препятствует использованию K_{α} As в качестве аналитической

Таблица 2

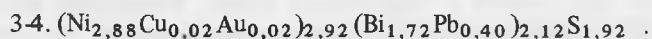
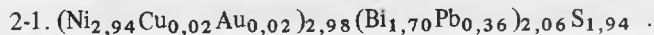
Результаты расчета рентгенограммы Рb-содержащего паркерита. Обр. 82913

№ п/п	I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl	№ п/п	I	$d_{изм}$	$d_{выч}$	hkl
1		5,780	5,704	0 0 1	16	4	1,658	1,647	2 0 2
2		3,990	4,035	1 0 0	17	2	1,619	1,609	1 3 1
3	9	3,980	3,976	0 1 1	18		1,430	1,426	0 0 4
4		3,300	3,293	1 0 1	19		1,382	1,381	0 1 4
5		2,850	2,852	0 0 2	20		1,382	1,384	2 0 3
6		2,850	2,830	1 1 1	21		1,347	1,344	1 0 4
7		2,530	2,535	0 1 2	22		1,347	1,342	2 1 3
8		2,340	2,329	1 0 2	23	3	1,318	1,324	0 3 3
9		2,300	2,382	1 2 0	24	1	1,216	1,216	3 0 2
10		2,130	2,147	1 1 2	25	1	1,216	1,209	1 2 4
11		2,030	2,017	2 0 0	26	3	1,188	1,188	3 1 2
12		1,998	1,986	0 2 2	27	1	1,133	1,139	2 1 4
13		1,808	1,798	0 1 3	28	2	1,117	1,117	0 1 5
14		1,795	1,782	1 2 2	29	2	1,079	1,077	1 1 5
15	4	1,658	1,642	1 1 3					

Примечание. Камера РКД-57, 3 мм. Диаметр 0,2 мм. Fe — без фильтра. $a_0 = 4,03$, $b_0 = 5,53$, $c_0 = 5,70$ Å. Орторомбическая сингония.

линии, а отсутствие Sb позволяет использовать для определения As линию L_{α} [3]. Пересчет измеренных интенсивностей в определяемые содержания выполнен по программе ИГЕМ в варианте ПУМА [2]. Относительное стандартное отклонение методики при доверительной вероятности 0,95 составляет 1–3% от суммы (в области содержания более 10 мас.%, предел обнаружения Cu, Pd, Sn, Sb – 0,05 мас.%, As, Pt, Pb, Bi – 0,2 мас.%).

Результаты определения химического состава отдельных зерен Pb-содержащего паркерита из четырех каплевидных обособлений приводится в табл. 1, из которой видно, что основными элементами в составе паркерита являются никель, висмут, свинец и сера. Характерно стабильное содержание никеля – 25,25–25,57 мас.%, т.е. отклонение не более 0,5%, в отношении висмута и свинца отмечается обратная зависимость. Кроме основных элементов, заметная роль в составе этого минерала принадлежит меди (0,14–0,36 мас.%) и золоту (0,56–0,72 мас.%), в двух случаях повышен палладий (ан. 4-1 и 3-4) – 0,12–0,16 мас.%. Другие проанализированные элементы – олово, мышьяк и сурьма – присутствуют в очень малых количествах, особенно сурьма, которая либо отсутствует, либо присутствует на грани разрешающей способности аппаратуры. Химические анализы позволили сделать пересчет на кристаллохимические формулы:



Особая тщательность была проявлена при подготовке материала для рентгеноструктурного анализа. Для отбора материала для анализа был выбран участок паркерита размером более 1 мм. Это полностью исключило загрязнение другими минералами. При экспонировании получена довольно четкая рентгенограмма. В табл. 2 приводятся результаты расчета рентгенограммы Pb-содержащего паркерита и параметры элементарной ячейки:

1. Изучаемый минерал: $a_0 = 4,03$, $b_0 = 5,53$, $c_0 = 5,70$ Å .

2. Паркерит из Канады: $a_0 = 4,03$, $b_0 = 5,53$, $c_0 = 5,73$ Å .

3. Сурьмянистый паркерит [5]: $a_0 = 4,02$, $b_0 = 5,60$, $c_0 = 5,68$ Å .

Сравнение исследуемого минерала с паркеритом из Канады по приведенным параметрам показывает почти полную их идентичность, за исключением параметра c_0 , который на 0,03 Å меньше, чем у паркерита из Канады, однако Sb-паркерит заметно отличается по $b_0 - 0,07$ Å и $c_0 -$ на 0,02 Å.

Несмотря на удовлетворительные результаты рентгеноструктурного анализа, необходимо провести более тщательное изучение Pb-паркерита на камере РКУ-140.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в природе существует минерал со структурой паркерита, содержащий до 8–12 мас.% свинца, присутствие которого в таких количествах мало или почти не влияет на детали структуры паркерита.

Как отмечалось выше, кроме паркерита, изучался состав некоторых сопутствующих минералов, таких, как фрудит и кабриит. Фрудит присутствует в большинстве каплевидных выделений совместно с другими минералами палладия, часто образует изометричные зерна размером 0,05–0,3 см, иногда – просечки размером менее 0,01 мм. Отражательная способность высокая, цвет бледно-зеленоватый, слабо анизотропен. Химический состав фрудита из двух обособлений приводится в табл. 3. Из таблицы видно, что фрудит из разных обособлений мало меняется, существенными примесями

Таблица 3

Химический состав фрудита. Обр. 82913

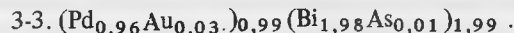
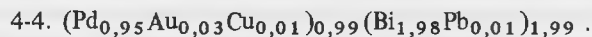
Элементы	4-4	4-5	3-3	Элементы	4-4	4-5	3-3
	Мас. %				Атом. %		
Bi	78,33	79,10	79,77	Bi	0,3748	0,3785	0,3817
Pd	19,08	18,92	19,78	Pd	0,1793	0,1778	0,1859
Cu	0,10	0,30	0,06	Cu	0,0016	0,0048	0,0009
Sn	0,04	0,02	0,02	Sn	0,0003	0,0002	0,0002
Ni	0,05	0,19	0,07	Ni	0,0008	0,0032	0,0012
S	0,14	0,29	0,09	Au	0,0060	0,0059	0,0058
Au	1,18	1,16	1,14	As	0,0016	0,0010	0,0021
As	0,12	0,08	0,16	Sb	0,0002	0,0004	0,0002
Sb	0,02	0,05	0,02	Pb	0,0020	0,0013	0,0009
Pb	0,42	0,27	0,19	Сумма	0,5666	0,5731	0,5789
Сумма	99,48	100,38	101,30				

Таблица 4

Химический состав кабриита. Обр. 82913

Элементы	4-2	3-2	2-2	Элементы	4-2	3-2	2-2
	Мас. %				Атом. %		
Bi	1,17	0,86	1,29	Bi	0,0056	0,0041	0,0062
Pd	50,93	51,60	52,53	Pd	0,4787	0,4849	0,4937
Cu	15,97	15,19	15,06	Cu	0,2513	0,2390	0,2370
Sn	30,75	30,70	31,72	Sn	0,2590	0,2586	0,2672
Ni	0,08	0,06	0,17	Ni	0,0013	0,0010	0,0030
S	0,52	0,15	0,15	Au	0,0220	0,0149	0,0155
Au	4,34	2,94	3,06	As	0,0006	0,0010	0,0002
As	0,05	0,08	0,02	Sb	0,0000	0,0006	0,0022
Sb	0,00	0,08	0,27	Pb	0,0010	0,0005	0,0006
Pb	0,22	0,11	0,13	Сумма	1,0195	1,0046	1,0256
Сумма	104,03	101,72	104,40				

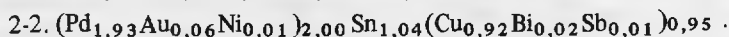
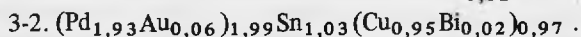
являются Au — более 1% и Pb — 0,19–0,42 мас.%. Содержание серы 0,9–0,29% мы объясняем тем, что изученные минералы находятся в окружении мойхукита, который, разрушаясь, выделяет сульфиды меди (халькозин?), в виде тонкой пленки, кристаллизующиеся на поверхности окружающих минералов. Поэтому при расчете на формулу сера исключалась. Химические анализы хорошо рассчитываются на формулу и практически соответствуют почти стехеометрическому составу фрудита:



Состав другого минерала, сопутствующего Pb-содержащему паркериту, — кабриита определен в трех обособлениях. Состав и оптические свойства минерала с формулой Pd_2SnCu известны давно [1], однако детально изучены и опубликованы только в 1983 г. [4]. В данной ассоциации кабриит практически связан с такими минералами, как паоловит, соболевскит и фрудит. В одних обособлениях это редкие изометричные выделения 0,02–0,5 мм, в других — сплошные каймы изометричных зерен, где мощность каймы может достигать более 1 мм. Цвет минерала розовый, но несколько темнее, чем у паоловита (PdSn). Этот эффект можно уловить лишь на границе зерен обоих

минералов. В скрещенных николях сильно анизотропен с цветным эффектом — от желто-серого до темного индиго-синего. Для большинства зерен характерно полисинтетическое двойниковое строение. Химический состав кабриита из трех обособлений приведен в табл. 4. Кроме основных элементов минерала (Pd, Sn, Cu), в его составе существенная роль принадлежит золоту (Au = 2,94—4,34 мас.%) и висмуту (Bi = 0,86—1,29 мас.%), в меньшей мере — свинцу и сурьме, мышьяк составляет сотые доли процента.

Кристаллохимические формулы соответствуют почти стехеометрическому составу:



ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А.Д., Гладышев Г.Д., Дистлер Р.В. и др. Авторефераты сотрудников ИГЕМ АН СССР. М., 1971.
2. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Безухов В.Д. Мартиит-II — палладиевый минерал экзоконтактных медно-никелевых руд Октябрьского месторождения // Геология руд месторождений. 1978. № 2. С. 111—115.
3. Тронева Н.В., Лопутина И.П., Ценин А.И., Игамбердиев Ш.Х. Программа дисперсионного и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе для ЭВМ БЭСМ-6 на языке АЛГОЛ-60 // Алгоритмы и программы. Ташкент, 1975. Вып. 23. С. 49.
4. Evstigneeva T.L., Genkin A.D. Cabriite Pd, SnCu, a new species in the mineral group of palladium, tin and copper compounds // Canad. Miner. Vol. 21, N 3. P. 1983.
5. Paar W.H., Chen T.T. Gersdorffit (in zwei Strukturvarietäten) und Sb-Haltiger Parkerit, Ni₂(Bi, Sb)₂S₂, von der Zinkwand, Schladminder Tauern, Osterreich // Tschemaks miner und petrogr. Mitt. 1979. Bd. 26. S. 59—67.

УДК 553.22

О.Л. СВЕШНИКОВА, Л.И. ШАБЫНИН

О НОВОЙ ЭКСПОЗИЦИИ "МИНЕРАЛЫ СКАРНОВ" В МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ МУЗЕЕ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА АН СССР

Необходимость коренных изменений в экспозиции "Минералы скарнов" продиктована стремлением отразить в ней то новое, что появилось в отечественной науке в области исследования скарнов за последние десятилетия.

Основные положения учения о скарнах, которыми мы руководствовались при разработке музейной экспозиции, изложены в ряде известных работ [1—4, 8—10, 13]. Здесь мы остановимся лишь на тех моментах, которые необходимы для характеристики особенностей этой экспозиции.

Скарновые породы являются высокотемпературными метасоматическими образованиями. Современные представления о процессах скарнообразования сводятся к тому, что признается возможность возникновения скарнов как в условиях подъема геозотерм (магматический этап), так и в постмагматическом этапе. Флюиды, участвующие в образовании скарнов первой группы (трансмагматические растворы — по Д.С. Коржинскому), слабощелочные; в условиях снижения температуры в постмагматическом этапе они сначала достигают нейтральности, а затем испытывают инверсию и приобретают кислотный характер. Степень кислотности флюидов зависит от ряда условий, в частности от химических особенностей магмы, генерирующей флюиды, исходных физико-химических параметров флюидов, состава пород, через которые они просачиваются, и температурных и иных условий контакта.

Соответственно указанной эволюции постмагматических флюидов выделяются три

стадии минералообразования: ранняя щелочная (или скарновая), стадия кислотного выщелачивания и поздняя щелочная стадия, в конце которой флюиды приобретают нейтральный характер.

В зависимости от магнезиальности исходных карбонатных пород¹ различают две главные формации скарнов: магнезиальную и известковую. Некоторые исследователи выделяют также марганцевую формацию, которая изучена крайне слабо и не нашла отражения в музейной экспозиции. Как показали исследования последних 20 лет, более распространены магнезиальные скарны, среди которых преобладают инфильтрационные разности магматического этапа. После формирования, в постмагматическом этапе, они подвергаются гистерогенному преобразованию и известково-скарновому замещению. Процессы эти носят обменно-диффузионный характер. Собственно постмагматические магнезиальные скарны распространены в природе ограниченно и представлены биметасоматическими разностями, исключительно в абиссальной фации глубинности.

В противоположность этому в формации известковых скарнов образования магматического этапа крайне редки² и абсолютно главенствуют постмагматические разности. В большинстве это биметасоматические скарны, возникающие в результате реакционного взаимодействия алюмосиликатных пород с любыми карбонатными породами — известняками, доломитами, известковыми сланцами, мергелями. В породах эндоконтакта известны трещинные жильные скарны, существование которых в зоне экзоконтакта среди высокотемпературных разностей не доказано. Инфильтрационные экзоскарны известковой формации андрадит-манган-геденбергитового состава относятся к низкотемпературной фации и, по существу, причисляются к скарнам лишь в силу традиции, возникая уже в физико-химических условиях, близких к стадии кислотного выщелачивания [3, 13].

Среди пород скарнового семейства различают экзоскарны, возникающие на месте карбонатных масс, и эндоскарны, образующиеся с замещением различных алюмосиликатных пород.

Важная особенность скарнов — наличие в них метасоматической зональности, состав и строение которой зависят от физико-химических и геологических условий минералообразования. Как известно, различают инфильтрационную и биметасоматическую зональности. Последняя наблюдается в сечениях скарновых тел, перпендикулярных контакту пород, взаимодействовавших в присутствии флюидов. Смена зон инфильтрационной метасоматической колонки происходит при следовании вдоль столба или жилы независимо от вертикального или горизонтального их положения [13]. Как биметасоматическая, так и инфильтрационная зональности позволяют четко характеризовать пространственное положение (и возможную минеральную ассоциацию) образца скарна, взятого из той или иной зоны, хотя изменения в минеральном составе скарнов после их образования обычно довольно значительно сказываются на четкости границ сосуществующих зон.

С различного рода скарновыми образованиями и продуктами их изменения закономерно связаны весьма разнообразные по минеральному составу руды, а также неметаллическое сырье. По вопросу о характере связи рудоотложения со скарнообразованием существуют различные точки зрения. Некоторые исследователи [6] считают эти процессы независимыми друг от друга. По их мнению, скарны — это всего лишь одна из сред, благоприятных для рудоотложения. Авторы данной статьи придерживаются взглядов Д.С. Коржинского о генетическом единстве процессов скарно- и рудообразования [12]. В нашем представлении смена одних минеральных ассоциаций в скарнах другими является закономерной и определяется эволюцией физико-химических особенностей флюидов по мере снижения температуры минералообразования в конкретных геологических условиях. Соответственно данному представлению, скарны и руды в них и

¹ Имеются в виду чистые от силикатных примесей карбонатные породы.

² Эти скарны лишены рудной минерализации.

Систематика скарновых и послескарновых образований

Формация	Этап	Фация скарнов	Примеры месторождений
Магнезиальных скарнов	I. Магматический	1. Инфильтрационные скарны (фронтальные, жильные, межпластовые тела)	Таежное (Южная Якутия), месторождения Северной Якутии, Горной Шории, Юго-Западного Памира, Гиждарва (Таджикистан)
		II. Постмагматический	2. Гистерогенно преобразованные обменно-диффузионные скарны
		3. Инфильтрационные жильные эндоскарны	Таежное
		4. Диффузионные (биметасоматические) скарны	Флогопитовые месторождения Алдана, Прибайкалья, лазуритовые месторождения
		5. Известковые апомagneзиальные обменно-диффузионные экзоскарны	Майхура, Кансай, Акташ, Яхтон, Солонго
Известковых скарнов	III. Постмагматический	6. Диффузионные (биметасоматические скарны)	Тырнауз, Дашкесан, железорудные месторождения Урала
		7. Инфильтрационные жильные эндоскарны	Чорух-Дайрон
		8. Инфильтрационные низкотемпературные экзоскарны	Дальнегорск, Курусай
Магнезиальных и известковых скарнов	IV. Послескарновых образований	9. Скарново-грейзеновые образования	Все перечисленные выше типы месторождений, кроме 4 и 8
		10. Низкотемпературные, в том числе околорудные апоскарновые породы	Большинство скарновых месторождений
		11. Рудная минерализация	

в продуктах их изменений вошли в экспозицию как две закономерно связанные ее части.

Выделяют два главных генетических типа оруденения скарнов:

1) оруденение, которое непосредственно следует за процессом скарнообразования и происходит в границах ранней щелочной стадии послемагматического этапа;

2) оруденение стадии кислотного выщелачивания, включая скарново-грейзеновое и поздней щелочной стадии. Это оруденение сопровождается практически полным замещением минералов исходных скарнов, уступающих здесь место более железистым и марганцовистым разностям пироксенов, амфиболов, гранатов и других скарновых силикатов. Отложение рудных минералов происходит с замещением всех этих силикатов и, кроме того, сопровождается отложением значительных количеств кварца.

Руды первого типа, представленные главным образом магнетитом, боратами, флогопитом и в незначительной степени сульфидами Fe и Cu, показаны на выставке в витринах со скарновыми минералами. Руды второго типа, среди которых преобладают сульфиды различных металлов, представлены в разделе "Послескарновые образования".

В основу обсуждаемой музейной экспозиции положена генетическая классификация скарнов и продуктов их гистерогенного изменения, основные положения которой общепризнанны [13]. С некоторыми сокращениями эта классификация может быть

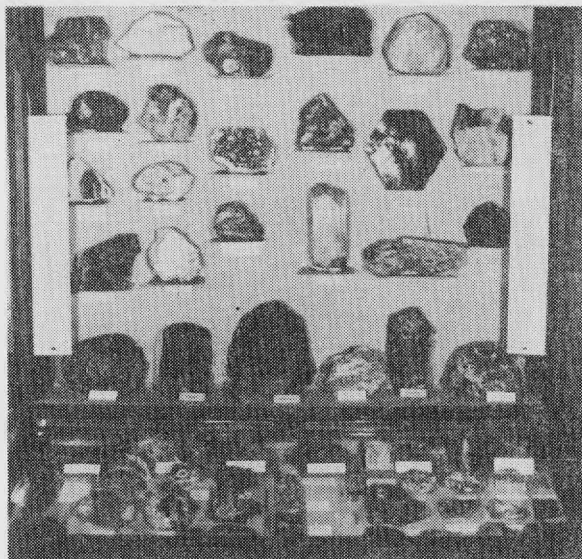


Рис. 1. Общий вид витрины, в горизонтальной плоскости которой размещена генетическая часть выставки, в вертикальной — иллюстративная

представлена в виде приведенной выше таблицы, которая, по существу, является планом выставки. Именно поэтому в нее включены также и различные послескарновые образования, в том числе и несущие оруденение, и сами руды, отсутствующие в авторском варианте классификации и нашедшие отражение в музейной экспозиции.

Прежде чем перейти к непосредственному рассмотрению выставки, необходимо отметить один из важных принципов в демонстрации минералов, принятых в музее для экспозиций "Процессы минералообразования". Поскольку эти выставки отражают обобщенный тип того или иного процесса, то делаются они не на примере конкретных месторождений, что обычно сужает возможности развернутой минералогической характеристики геологического процесса, а с использованием наиболее характерных минералов из различных месторождений данного генетического типа.

Экспозиция "Минералы скарнов" по своему содержанию и по характеру выставленных в ней образцов отчетливо подразделяется на две части, одну из которых условно можно назвать генетической, другую — иллюстративной. Первая в большей степени рассчитана на специалистов, вторая — на широкий круг посетителей. Генетическая часть выставки размещена в горизонтальной плоскости витрин, иллюстративная — в вертикальной (рис. 1). Если последняя не нуждается в пояснениях, так как представлена яркими, в основном мономинеральными образцами, произвольно расположенными в выставочном пространстве витрины, то генетическая часть выставки, несущая основную информацию об особенностях того или иного типа скарнов и отличающаяся сложным характером выставленных образцов скарновых пород, требует детального рассмотрения.

Внутренним стержнем генетической части выставки является метасоматическая колонка. Она приводится практически для каждого вида скарнов и по своему характеру типизированная. Положение отдельных минералов в этой части выставки не произвольно, а строго фиксировано принадлежностью к той или иной скарновой зоне. При этом положение образца в витрине соответствует его месту в том или ином сечении скарнового тела. Подобный принцип размещения образцов дает возможность наглядно видеть не только строение данного скарнового тела, но также сходство и различие между ним и другими скарновыми телами.

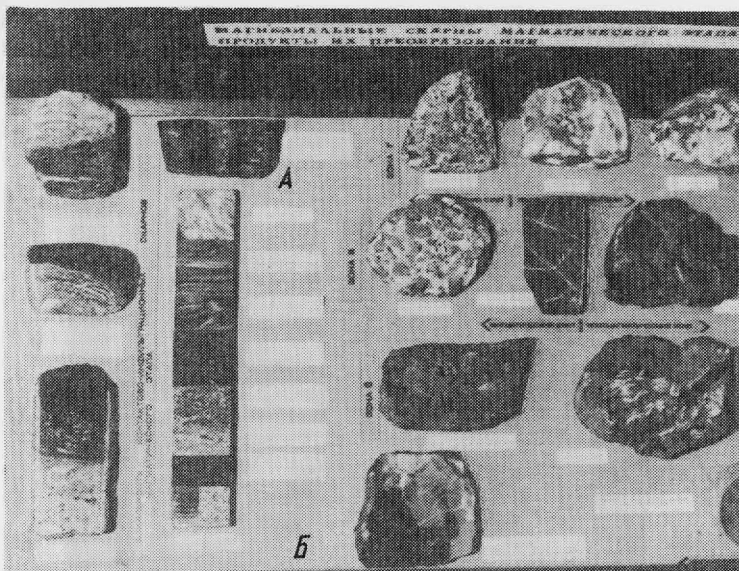


Рис. 2. Фрагмент экспозиции "Магнезиальные скарны магматического этапа"

Видна монтированная метасоматическая колонка, слева от которой располагаются образцы зональных скарнов с природными контактами зон; справа — образцы скарнов и минералов, иллюстрирующие состав отдельных зон колонки. Обр. А — зональные скарны в контакте с габбро-диоритами (месторождение Гавасай, КиргССР); обр. Б — зональные скарны в контакте с эгирин-нефелиновой породой (месторождение Тажеран, Иркутская обл.)

1. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СКАРНЫ МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА

В магнезиальных скарнах магматического этапа (1.1)¹, отличающихся большим однообразием минеральных парагенезисов, распространенных в абиссальной фации глубинности, метасоматическая колонка² схематически имеет следующий вид:

Индекс зоны	a ²	a ¹	a	б	в	г	д
Состав	Би-Гип-Пиш	Пи-Пл	Фас-Пл	Шп-Фас	Шп-Фор	Шп-Фор-Ка (+Дол)	Дол
	Околоскарновые породы			Скарны		Кальцифир	Доломит

Би — биотит; Гип — гиперстен; Пиш — полевой шпат; Пи — пироксен; Пл — плагиоклаз; Фас — фассайт; Шп — шпинель; Фор — форстерит; Ка — кальцит; Дол — доломит.

Для демонстрации этой зональности в экспозиции мы, вслед за В.И. Синяковым, применили искусственное монтирование колонки. С этой целью из образцов скарнов, иллюстрирующих минеральный состав отдельных зон, выпиливались (без учета мощности этих зон) одинаковые по размеру квадратные (реже прямоугольные) пластинки, которые затем склеивались в единую линейку, копирующую приведенное выше графическое изображение колонки (рис. 2). Подобный прием дает возможность представить строение и состав скарнового тела, однако при этом остается вне поля зрения характер природных контактов между отдельными зонами скарнов. Для иллюстрации всех тонкостей этих контактов в экспозиции представлен ряд образцов, в которых развиты две или несколько скарновых зон. В выставочном пространстве

¹ Здесь и далее в тексте цифровые обозначения отдельных типов скарнов отвечают таковым в приведенной выше классификационной таблице.

² Существуют некоторые различия в метасоматических колонках различных фаций глубинности, однако этот момент не нашел отражения в музейной экспозиции.

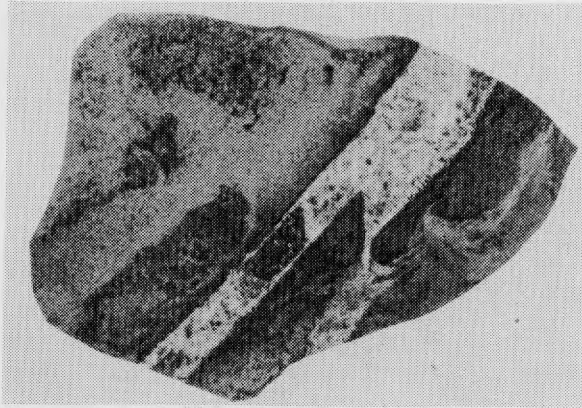


Рис. 3. Инъекция гранодиорита в шпинель-фассаитовый скарн, Тип I.1, зона б (Кедабек, АзССР), натур. вел.

витрины эти образцы располагаются слева от монтированной колонки на уровне тех зон, контакты между которыми они иллюстрируют (см. рис. 2). Всем зонам метасоматической колонки даны буквенные обозначения, которые вместе с цифровыми обозначениями отдельных типов скарнов классификационной таблицы используются в этикетках образцов для внесения в них в закодированной форме соответствующей информации. Важность подобной информации в этикетках будет показана ниже.

Магнезиальные скарны магматического этапа часто появляются в контактах доломитов с различными магматическими породами. В экспозиции можно видеть скарны, развивающиеся в контактах с аляскитовыми мигматитами, гранодиоритами, габбродиоритами, сиенитами (см. рис. 2). Заслуживает внимания образец, в котором жилки материнских гранодиоритов рассекают шпинель-фассаитовые скарны (рис.3), что свидетельствует о принадлежности скарнов к магматическому этапу. Об этом же однозначно говорит и отсутствие в природе магнезиальных эндоскарнов магматического этапа.

Минеральный состав магнезиальных скарнов магматического этапа представлен следующими главными минералами: ромбические и моноклинные пироксены, магнезиальная шпинель, форстерит, монтчеллит и мервинит, периклаз, основные плагиоклазы, кальцит. Моноклинные пироксены обычно принадлежат к фассаитам. Все эти минералы, как уже говорилось, расположены в витрине в соответствии с их входением в ту или иную зону метасоматической колонки (см. рис. 2).

II. МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СКАРНЫ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА

Гистерогенно-преобразованные скарны (II. 2). В постмагматических условиях снижение температуры и эволюция состава и свойств флюидов влекут изменения в составе минералов и их ассоциаций в скарнах магматического этапа. Поскольку эти процессы протекают без привноса и выноса инертных компонентов, в основном с перегруппировкой последних, они могут рассматриваться как гистерогенные. В результате этих процессов в скарнах развиваются такие минералы, как диопсид, гумит, хондродит, паргасит, флогопит, брусит и др. Минералы преобразованных магнезиальных скарнов демонстрируются в той же витрине, что и минералы скарнов магматического этапа (см. рис. 2), так как в природных условиях оба эти минеральных комплекса почти всегда совмещены. Расположение гистерогенных минералов по зонам метасоматической колонки магматического этапа дает возможность проследить их связь с исходными скарнами.

Здесь же показана и рудная минерализация скарновой стадии, представленная магне-

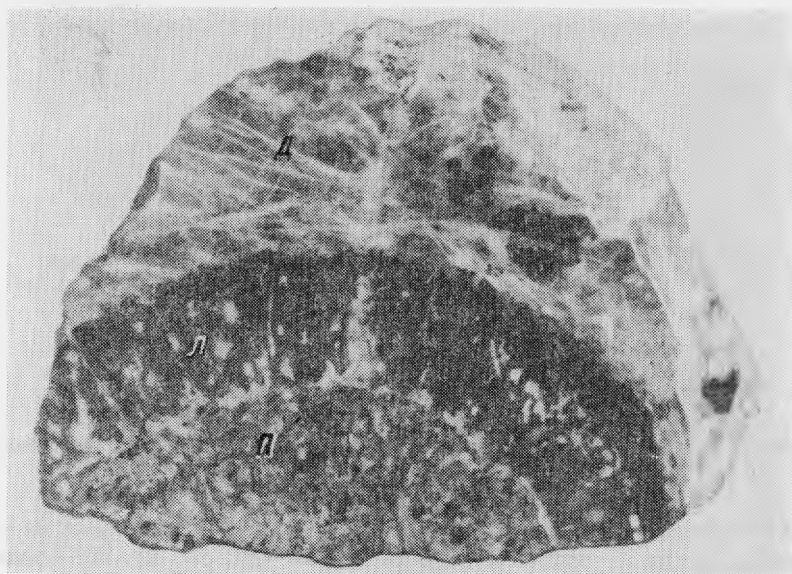


Рис. 4. Лазурит (Л), развивающийся на контакте пегматита (П) с доломитом (Д). Тип П.4 (Мало-Быстринское, Иркутская обл.), натур., вел.

титом и различными боратами (людвигитом, суанитом, котоитом), встречающимися, как правило, в тех участках магнезиальных скарнов, которые подверглись тем или иным постмагматическим изменениям [7]. Оба типа оруденения расположены в основном в форстеритовой зоне. Бораты могут также встречаться в кальцифирах, а магнетит — в пироксеновой зоне в случае, если слабо развита форстеритовая зона. Приуроченность оруденения к определенным зонам метасоматической колонки, как известно, имеет важное поисковое значение.

Инфильтрационные жильные эндоскарны (П.3) имеют своих представителей в различных фациях глубинности [9]. Наиболее ярко они представлены и лучше изучены в абиссальной фации. Скарновые жилы подобного типа известны в гнейсах и кристаллических сланцах и месторождениях флогопита и железных руд Алдана. Образование их в значительной мере связано с условиями просачивания трансмагматических флюидов, выносящих магний и кальций, которые освобождаются при скарнировании доломитов.

Диффузионные (биметасоматические) магнезиальные скарны (П.4) возникают в постмагматическом этапе в условиях абиссальной фации глубинности в контактах доломитов с пегматитами, гнейсами и амфиболитами докембрия. Со скарнами этой группы связаны известные месторождения флогопита (район Алдана, Слюдянка) и лазурита (Мало-Быстринское и Бадахшанское). Богатый, минералогически яркий материал из этих месторождений широко представлен в экспозиции. Среди образцов прекрасно образованные, значительных размеров кристаллы форстерита, шпинели, флогопита, диопсида, скаполита, апатита (см. рис. 1). Ряд образцов наглядно иллюстрирует реакционный характер лазурита, возникающего на контакте пегматитов с доломитами (рис. 4).

Апомagneзиальные известковые скарны (П.5). В фациях малых и средних глубин для магнезиальных скарнов магматического этапа в постмагматических условиях характерно замещение известковыми скарнами. Часть возникающих при этом пород бывает трудно отличима по минеральному составу от собственно известковых скарнов. Этим объясняется, в частности, тот факт, что в большом числе месторождений с различным составом оруденения скарны, долгие годы считав-

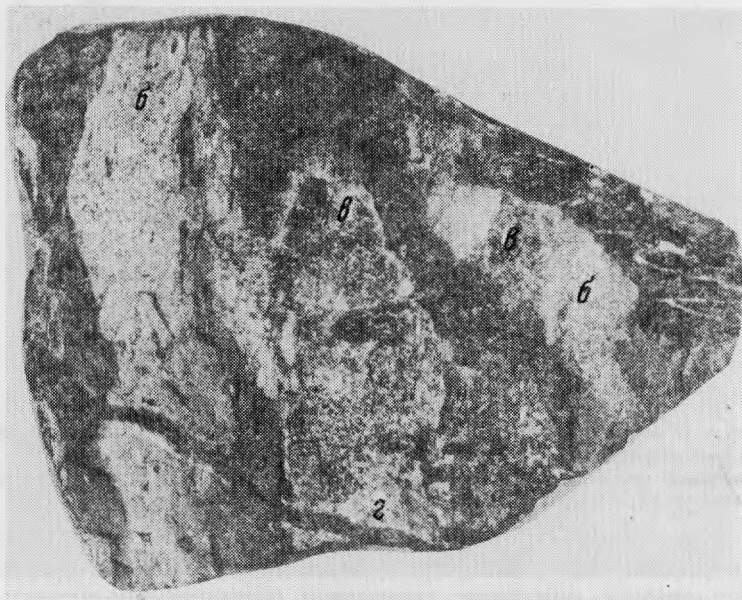


Рис. 5. Замещение зонального магнезиального скарна I.1 (светлое) (зоны: б – пироксеновый скарн, в – форстеритовый скарн, г – кальцифир) известковым гранат-геденбергитовым скарном (тип П.5 – темное) (Майхура, ТаджССР), уменьш. 1,5

щиеся обычными известковыми, в действительности оказались апомагнезиальными (например, в полиметаллических месторождениях Кансайского и Алмалыкского рудных полей, шеелитовых месторождениях рудного поля Ингичке, Яхтона, Майхуры, Рарза, в медном месторождении Курутегерек, во многих железорудных месторождениях Горной Шории) [12, 13].

В этой связи специально подобранная для выставки серия образцов, демонстрирующая развитие известковых скарнов по магнезиальным, представляет особый интерес (рис. 5). В качестве реликтов в известковых скарнах могут наблюдаться как неизменные магнезиальные скарны, так и претерпевшие (гистерогенные) изменения. Поскольку различие собственно известковых (образовавшихся на месте известняков) и апомагнезиальных известковых скарнов не только сложно, но и важно из-за типоморфизма некоторых видов оруденения, отметим ряд моментов, облегчающих подобное различие (речь идет лишь о некоторых характеристиках, нашедших отражение в музейной экспозиции).

А. Различия в строении скарновых тел:

1. В апомагнезиальных известковых скарнах волластонит развивается в эндоконтакте и в крайней тыловой зоне экзоскарнов (рис. 6), в то время как в скарнах по известнякам – исключительно во внешних зонах экзоконтакта.

2. Значительное развитие магнезиального (более 2,5 мас.% MgO) везувиана в экзоскарнах на месте чистых карбонатных пород дает основание относить такие скарны к апомагнезиальным [10]. Источником глинозема в таких случаях служат шпинель и фассаит. Особенно часто и интенсивно везувиан развивается по геленит-монтчеллитовым скарнам, и в ряде месторождений мощность тел везувиановых скарнов такого происхождения достигает нескольких метров [13].

Б. Типоморфизм минералов пород магнезиально-скарновой формации:

1. Для апомагнезиальных известковых скарнов характерно совместное присутствие пироксенов различной железистости, благодаря чему порода обычно выглядит пятнистой (что определяется обменно-диффузионным характером преобразования исходного скарна).

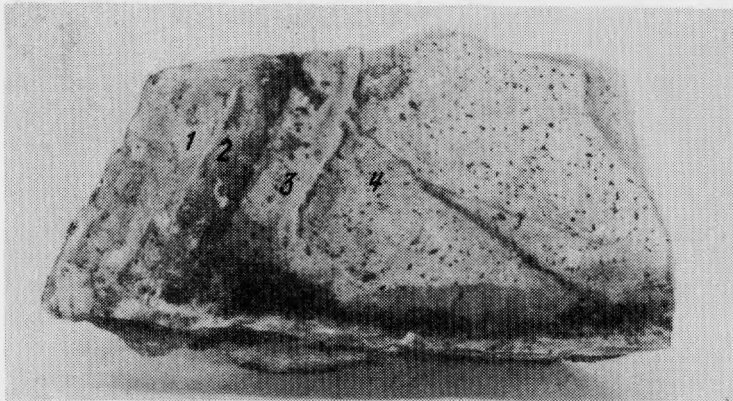


Рис. 6. Известковые волластонит-гранит-пироксеновые скарны (тип II.5), развивающиеся на контакте гранитов с магнезиальными скарнами (тип I.1)

1 — магнезиальный шпинель-пироксеновый скарн; 2 — пироксен-гранатовый экзоскарн; 3 — волластонитовый эндоскарн; 4 — гранит (Наледное, Якутская АССР), натур. вел.

2. Такие минералы, как ксантофиллит, вонсенит, монтичеллит, будучи встречены в известковых скарнах, однозначно определяют последние как апомагнезиальные¹.

3. Важную роль при решении вопроса о формационной принадлежности скарнов играет состав борных минералов, развивающихся иногда в скарнах. Для магнезиальных скарнов и их производных характерен комплекс магнезиальных, магнезиально-железистых и кальциевых боратов, среди которых котоит, суанит, людвицит, гулсит, пайгеит, курчатовит, федоровскит, фроловит, а также группа борато-карбонатов, представленная харкеритом, боркаритом и сахаитом. Турмалин, широко развитый в некоторых магнезиально-скарновых месторождениях, отвечает по составу увит-дравиту с содержанием увитовой составляющей около 70%. Для скарнов известковой формации развитие турмалина не характерно. В породах этой группы типоморфны и местами образуют крупные скопления лишь боросиликаты: аксинит, данбурит и датолит.

4. Послескарновая минерализация также может иметь диагностическое значение. Такие минералы, как тремолит, серпентин, гидроталькит и амезит, при их значительном развитии свидетельствуют о магнезиально-скарновой природе известкового скарна, в котором они обычно неравномерно распределены.

III. СКАРНЫ ИЗВЕСТКОВОЙ ФОРМАЦИИ

Эти скарны представлены в экспозиции как преобладающими в природе биметасоматическими (III. 6), так и инфильтрационными образованиями (III. 7, 8). Фрагменты биметасоматической колонки и состав ее отдельных зон иллюстрируются рядом образцов зональных скарнов из месторождений Койташ (Узбекистан), Тырныауз (Кабардино Балкарская АССР), Каньон (Магаданская обл.), Джангалык (Таджикистан).

Последний образец, подаренный Музею академиком Д.С. Коржинским, можно считать классическим не только для демонстрации зональности скарнов, но и для объяснения механизма их образования диффузионным способом. В этом образце отчетливо видно, как скарны в виде двух резко обособленных зон — серовато-белой волластонитовой и красновато бурой гранатовой — развиваются на контакте мраморизованных известняков и гранитов (рис. 7).

Полная биметасоматическая зональность, возникающая в контакте мраморов с

¹ Монтичеллит может возникать в магнезиальных скарнах и в магматический этап.

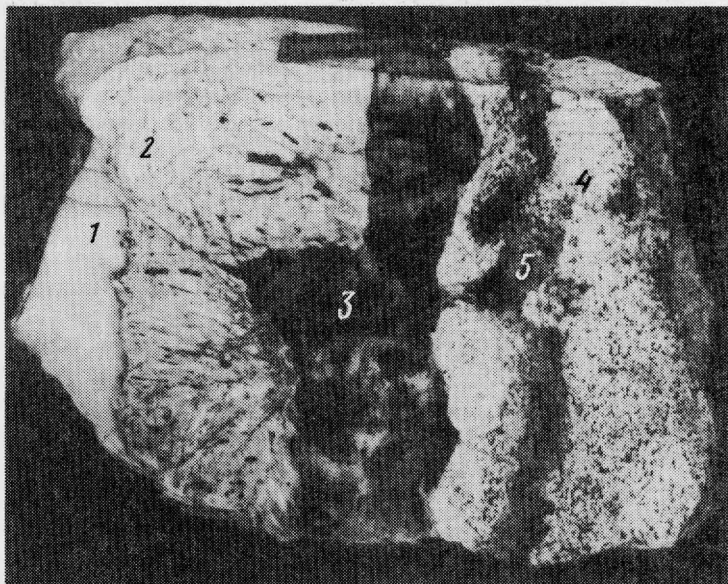


Рис. 7. Зональные известковые скарны на контакте мраморизованных известняков и гранитов (тип III.6)

1 – мрамор; 2 – волластонитовый экзоскарн; 3 – гранатовый эндоскарн; 4 – гранит; 5 – эпидот (Джангалык, ТаджССР), уменьш. 2

роговиками, показана с помощью монтированной колонки на примере месторождения Тырныауз. Схематически эта зональность имеет следующий вид:

Мрамор	Гранат-пироксено- вый экзоскарн	Пироксен-гранато- вый эндоскарн	Пироксен-плаггио- клазовый роговик	Биотитовый ро- говик
---------------	--	--	---	---------------------------------

В действительности, что видно даже на образцах монтированной колонки, эта зональность более сложная и не столь четкая из-за развития практически во всех зонах более поздних пироксен-плаггиоклазовых метасоматитов.

Главные минералы известковых скарнов: пироксены ряда диопсид–геденбергит, гранаты ряда гроссуляр–андрадит, везувиан и волластонит – расположены в витрине в соответствии с принадлежностью их к той или иной зоне. Но в то время, как волластонит образуется исключительно по карбонатным породам, а везувиан – на месте силикатных пород, остальные минералы могут встречаться как в экзо-, так и в эндо-контакте. И здесь определяющим фактором является их состав: в эндоскарнах пироксен обычно менее железистый, а гранат более высокой гроссуляровости, чем в экзо-скарнах.

Оруденение скарновой стадии, представленное в этом типе скарнов главным образом магнетитом, может встречаться в различных зонах метасоматической колонки. В околоскарновых породах магнетит нередко ассоциирует со скаполитом, образуя особый тип скаполит-магнетитовых руд, к которым, в частности, относятся всем хорошо известные "белые оспенные" руды горы Благодать (Урал).

Характер инфильтрационной зональности жильных эндоскарнов (III. 7) показан на примере скарнов Cu–Mo–W месторождения Чорух-Дайрон (Таджикская ССР). Эти скарны развиваются в различных по составу изверженных породах: гранодиоритах и монцонитах. Различаются по составу и их метасоматические колонки.

Фрагмент простейшей колонки в монцонитах:

Монцо- нит	Пироксен-скаполитовая околоскарновая порода	Гранатовый скарн	Гранат-скаполитовая около- скарновая порода
-----------------------	--	-------------------------	--

Фрагмент скарновой колонки в гранодиоритах:

Гранодиорит	Ортоклазированный гранодиорит	Пироксен-ортоклазовая порода (позднее альбитизированная)	Пироксен-скаполитовая околоскарновая порода
-------------	-------------------------------	--	---

Отличительная особенность этих двух монтированных колонок состоит в том, что отдельные фрагменты ее выпилены из пород с сохранением природных контактов между отдельными зонами. Материал для составления этих колонок был любезно предоставлен Д.К. Власовой.

Мощные зоны скарнирования, которые наблюдаются в изверженных породах Чорух-Дайрона, возникают обычно при слиянии нескольких таких метасоматических колонок.

Породы обеих демонстрируемых метасоматических колонок Чорух-Дайрона содержат вкрапленность рудных минералов: халькопирита и шеелита, образование которых происходило уже в послескарновую стадию. Отчетливо видна приуроченность этих минералов к определенным зонам: шеелита и халькопирита к гранатовым скарнам, а халькопирита также к гранат-скаполитовой породе (в скарнах по монцонитам).

Инфильтрационные низкотемпературные экзоскарны (III. 8) представлены в экспозиции серией образцов хорошо известных скарнов Дальнегорска, отличающихся богатством минерального состава и необычным разнообразием текстур.

IV. ПОСЛЕСКАРНОВЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ С РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

К послескарновым образованиям мы относим все многочисленное семейство руд, а также разнообразные продукты изменения скарнов, которые возникают в стадию кислотного выщелачивания в условиях снижающейся температуры и нарастающей (с последующим уменьшением) кислотности растворов. С кислотной стадией выщелачивания в скарнах связано образование руд большого количества металлов: меди, кобальта, золота, серебра, свинца, цинка, сурьмы, висмута, мышьяка, вольфрама, молибдена, олова, редких земель. Рудные минералы — носители большинства из перечисленных выше металлов показаны в экспозиции и размещены в вертикальной плоскости витрины. Среди них: халькопирит, кобальтин, галенит, сфалерит, арсенопирит, молибденит, шеелит, касситерит и ряд других минералов.

Формирование руд данного типа всегда сопровождается соответствующим метасоматическим преобразованием вмещающих пород. В зависимости от характера этого метасоматического процесса образуются те или иные типы руд. Так, например, интенсивное проявление в скарнах высокотемпературных процессов кислотного выщелачивания в виде кварц-полевошпатового метасоматоза и грейзенизации (тип IV. 9, см. таблицу) приводит к образованию шеелит-молибденитовых, шеелит-халькопиритовых, оловянных и различных редкометалльных руд. Для апомагнезиальных грейзенов с редкометалльной, оловянной, вольфрамовой и иными видами минерализации весьма характерны, в частности, различных размеров концентрически-ритмически-полосчатые образования трубчатой формы [10]. Образцы подобных образований из различных скарновых месторождений можно видеть в витрине выставки. Для этой части парагенезисов, кроме скарновых силикатов, типичны протолитионитовые слюды, флюорит, иногда селлаит. Для другой части парагенезисов стадии кислотного выщелачивания в скарнах обеих формаций характерны водные силикаты повышенной железистости и марганцовистости, а также значительные количества кварца.

Отмечается, что распространение пропилитизации (тип IV.10, см. таблицу) характерно в связи с полиметаллическим оруденением, с кварц-серицитовым же метасоматозом и березитизацией в скарновых контактах связаны обычно шеелит-сульфидное, халькопиритовое (нередко с золотом) и другие типы оруденения. Мы не ставили целью отразить в экспозиции все наблюдающееся в природе многообразие послескарновых изменений. Основная задача состояла в том, чтобы показать наметившуюся связь этих изменений с характером оруденения и приуроченностью последнего к зонам скарнов определенного состава в различных частях метасоматических колонок.

В магнезиальных скарнах околорудным изменениям стадии кислотного выщелачивания подвержены все три комплекса минералов: скарнов магматического этапа, преобразованных и аномagneзиальных известковых. В скарнах известковой формации высокотемпературные изменения менее разнообразны. Среди многочисленных образцов в этой витрине особого внимания заслуживают кварц-геденбергитовые породы с шеелитом из месторождения Майхура. Длительное время подобные породы описывались как окварцованные известковые скарны. В настоящее время установлено их развитие с замещением магнезиальных скарнов и продуктов их гистерогенного преобразования уже на стадии кислотного выщелачивания [11].

В разделе "Послескарновые образования" выделяется витрина, в которой выставлены друзы прекрасно образованных кристаллов кальцита и различных рудных минералов: галенита, сфалерита, халькопирита, пирротина, пирита, образующихся в продуктивных скарнов Дальнегорского месторождения. По мнению одного из первых исследователей этого месторождения Н.Н. Мозговой [5], образование этих минерализованных продукций связано с явлениями растворения и выщелачивания, имевшими место в уже оруденелых скарнах, с последующим переотложением в них рудного вещества.

Выше отмечалось, что описываемая экспозиция подразделяется на две части: генетическую и иллюстративную. Положение образцов в первой части выставки строго фиксировано принадлежностью их к той или иной зоне метасоматической колонки, приводимой для каждого типа скарна. Во второй части выставки расположение образцов произвольно и поэтому нуждается в пояснении. Этикетки к этим образцам несут расширенную информацию. В них в закодированной форме в соответствии с принятыми для отдельных типов и зон скарнов цифровыми и буквенными обозначениями даются сведения о зоне, типе и формации скарнов, к которым принадлежит демонстрируемый образец. Важность подобной информации особенно важна в тех случаях, когда по минеральному составу образца невозможно судить об условиях его образования. Так, например, в ряде скарновых месторождений известны рудоносные геденбергит-андрадитовые массы, существенной частью которых является кварц. Они возникают в результате изменения скарнов различного типа, и соответственно индекс в этикетках к образцам этих пород с общим названием "Кварц-андрадит-геденбергитовый скарн" будет различен:

III. 6 — для биметасоматических скарнов известковой формации;

III. 7 — для инфильтрационных скарнов, развивающихся по породам эндоконтакта (монцититам и гранодиоритам в месторождении Чорух-Дайрон);

II. 5 — для известковых скарнов, образующихся по магнезиальным скарнам магматического этапа.

В случае, если известны зоны замещаемых магнезиальных скарнов (например, а, б, в), то запись в этикетке принимает вид II, 5, зоны а-в. Внесение подобной информации в этикетку помогает, на наш взгляд, глубже понять историю формирования образца и его место в процессе скарнообразования.

Опыт экспозиции "Минералы скарнов", созданной на принципиально новой основе, по-видимому, может служить предметом обсуждения. Нам представляется, что в течение ближайших 10 лет главные принципы ее построения вряд ли подвергнутся коренному пересмотру. Соответственно главной задачей в улучшении экспозиции мы склонны считать постоянное текущее улучшение качества демонстрируемых образцов и расширение круга представленных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В.А. Опыт классификации метасоматических образований на примере скарновых полей Западного Карамазара//Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1956. Ч. 85, вып. 3. С. 344—357.
2. Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара//Тр. ИГЕМ АН СССР. 1959. Вып. 14. С. 371.
3. Жариков В.А. Скарновые месторождения//

- Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968. С. 220–302.
4. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов//Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 335–456.
 5. *Мозгова Н.Н.* Минерализованные полости в скарнах Тетюхе//Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1963. Ч. 92, вып. 6. С. 645–663.
 6. *Павловский А.Б., Маршукова Н.К.* Скарны и оловянные руды, их пространственные и возрастные отношения//Тр. ИГиГ СО АН СССР. 1983. Вып. 546. С. 95–102.
 7. *Перцев Н.Н.* Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука, 1971. 112 с.
 8. *Перцев Н.Н.* Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
 9. *Шабынин Л.И.* Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1973. 213 с.
 10. *Шабынин Л.И.* Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 1974. 208 с.
 11. *Шабынин Л.И.* Еще раз о скарнах и роговиках Майхура (Южный Гиссар)//Метасоматиты и оруденение. М.: Наука, 1975. С. 81–94.
 12. *Шабынин Л.И., Хаджиев Т.Ш., Мусин Р.А., Еникеева Л.Н.* Месторождения полиметаллов в скарнах доломитовых контактов. Ташкент: Фан, 1983. С. 186.
 13. *Шабынин Л.И., Перцев Н.Н., Зотов И.А.* Вопросы образования рудноостных скарнов доломитовых контактов. М.: Наука, 1984. 105 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК (549.06:537.533.35):549.752.215

В.С. ГАЙДУКОВА, В.Т. ДУБИНЧУК, Л.К. ПОЖАРИЦКАЯ, Л.Л. ФЕСЮТИНА

О МИКРОВКЛЮЧЕНИЯХ ГИЛЛЕБРАНДИТА В МИНЕРАЛАХ ВИШНЕВОГОРСКОГО МАССИВА

Геологическое строение Вишневогорского массива детально охарактеризовано в ряде работ. Пироклор и циркон в этом массиве встречаются в различных участках и в различных образованиях: нефелиновых пегматитах, пегматоидных обособлениях в миаскитах, деформированных и измененных миаскитах, сиенитах, а также в карбонатитах и фенитах [2, 6]. Отобранная для электронно-микроскопического исследования коллекция пироклоров и цирконов включала образцы из разных участков массива и различных образований. В нее вошли: 1) циркон из крупного тела нефелиновых пегматитов, секущего миаскиты Центрального массива; 2) пироклор и циркон из зоны северо-западного контакта Центрального массива, в том числе: а) пироклор из деформированного и измененного миаскита, б) пироклор и циркон из крупного пегматоидного обособления в тех же миаскитах, в) пироклор из карбонатитового штокверка в тех же миаскитах; 3) пироклор из Седловидной залежи: а) пироклор из деформированного и измененного миаскита, б) пироклор из крупного пегматоидного обособления в миаските, в) пироклор из биотит-кальцитовой оторочки вокруг пегматоидного обособления.

Пироклор во всех образцах представлен округлыми зернами или октаэдрами со сглаженными ребрами и округленными вершинами размером 0,5–1,5 мм. В пегматите и пегматоидных обособлениях цвет его буровато-красный, в остальных образцах — светло-красный до оранжево-красного или темно-медового. В некоторых зернах видно зональное распределение окраски: периферические зоны — светлее, ядра — темнее, иногда — до темно-коричневых. По трещинам наблюдается помутнение и осветление пироклора, на поверхности отдельных зерен видны светлые корочки вторичного пироклора. Кроме того, в пироклоре часто видны очень мелкие включения тонкозернистого светлого полупрозрачного минерала и волосовидные просечки того же материала.

Все образцы пироклора кристаллические с размером $a_0 = 10,41–10,42 \text{ \AA}$. По химическому составу (см. таблицу) он близок к идеальной форме $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, отличается лишь присутствием заметного количества титана и H_2O . Его химический состав следующий (в мас.%): $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 66,80$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0,18$, $\text{SiO}_2 - 0,43$, $\text{TiO}_2 - 3,27$, $\text{ThO}_2 - 0,23$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,05$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,34$, $\text{TR}_2\text{O}_3 - 1,05$, $\text{CaO} - 15,25$, $\text{Sr} - 0,56$, $\text{Na}_2\text{O} - 7,75$, $\text{K}_2\text{O} - 0,047$, $\text{H}_2\text{O}^+ - 0,74$, $\text{H}_2\text{O}^- - 0,15$, $\text{F} - 5,69$; сумма — 100,15. ИК-спектр пироклора близок к стандартному.

Циркон образует дипирамидальные кристаллы (иногда со слабым развитием граней призм) размером 0,1–10 мм. В пегматоидных обособлениях он большей частью розовато-серый или розовато-бурый, часто полупрозрачный. В остальных образцах циркон прозрачный, розоватого или желтоватого оттенка. Иногда в цирконе включены зерна пироклора.

При изучении образцов пироклора и циркона в электронном микроскопе обращалось внимание на микростроение самого минерала (матрицы) и на наличие микровключений тех или иных минеральных фаз [1].

В пироклорах электронно-микроскопическое изучение выявляет наличие раковис-

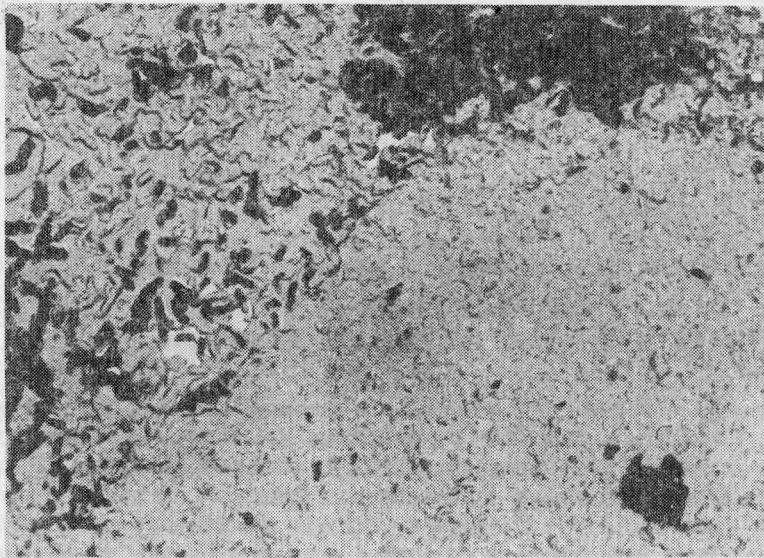


Рис. 1. На сильно корродированной поверхности пирохлора зерна перекристаллизованного пирохлора (обр. 032-1), увел. 7000



Рис. 2. Сrostок волокнистых кристаллов гиллебрандита в пирохлоре (обр. 032-1), увел. 7000

тых, ступенчатых и занозистых сколов. С процессами растворения и перекристаллизации пирохлора связано появление шагреновых корродированных поверхностей и своеобразных сетчатых коррозионных структур. Обычно процессы растворения начинают развиваться по микротрещинкам, между которыми сохраняются участки неизменного пирохлора с гладкой поверхностью.

В качестве микровключений в пирохлоре присутствуют единичные кристаллики циркона призматической формы, зерна слоистого силиката (сланцы?). По микротрещинкам развиты пленки, кристаллы и радиально-лучистые сrostки гётита, нередко наблюдаются скопления его тонкодисперсных частиц, среди которых видны более крупные чечевицеобразные зерна.

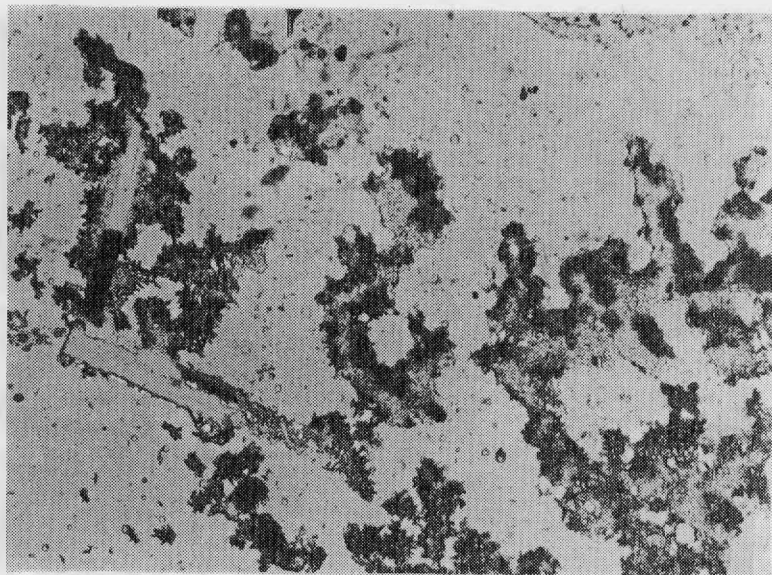


Рис. 3. Скопление тонкодисперсных зернышек гиллебрандита в пирохлоре (обр. 032-1), увел. 10 000

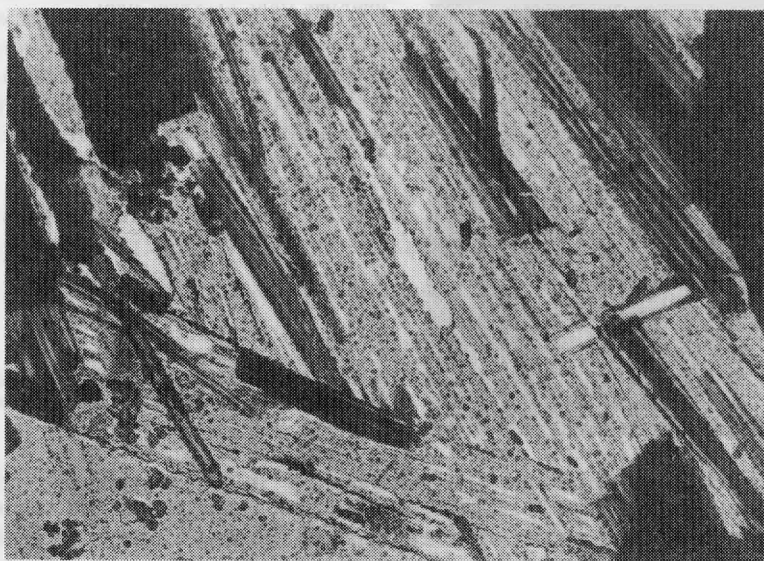


Рис. 4. Строение волокон гиллебрандита, увел. 30 000

Очень характерно присутствие переотложенного пирохлора в виде мелких изометричных или слегка удлинённых зерен, часто образующих скопления (рис. 1). Иногда удлинённые зерна переотложенного пирохлора распределены зонально. Изредка наблюдаются срастания переотложенного пирохлора с мелкими зёрнами ThO_2 (по данным микродифракции).

На корродированной поверхности, иногда вместе с переотложенным пирохлором, располагаются тонкоигльчатые кристаллы, диагностированные с помощью микродифракции, как гиллебрандит, редкий водный силикат кальция. Гиллебрандит чаще всего наблюдается в виде крупных призматических кристаллов или игльчатых сростков (рис. 2), иногда образует скопления мелкозернистого агрегата, выделения остро-

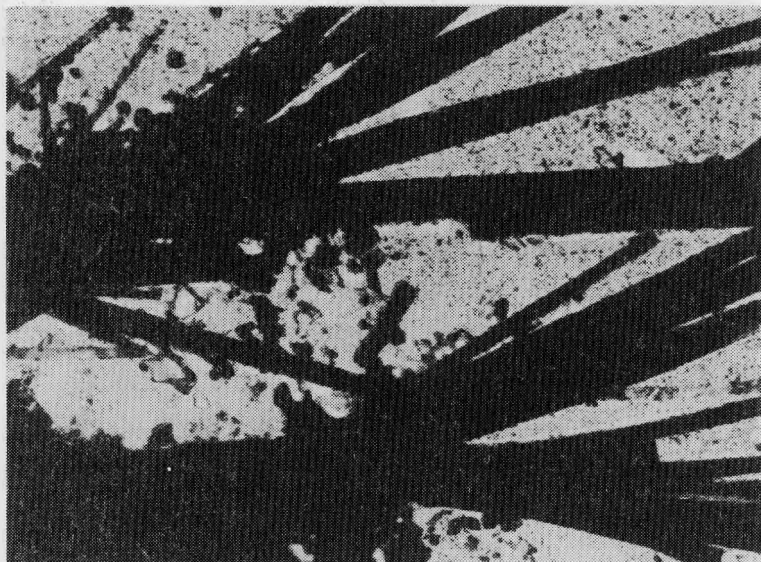


Рис. 5. Агрегаты – “метелки” гиллебрандита в цирконе (обр. 2), увел. 3000

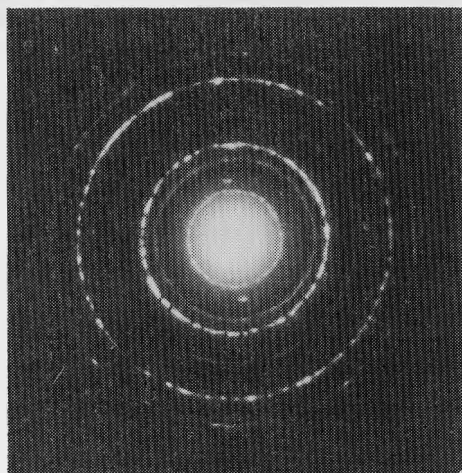


Рис. 6. Кольцевая микродифракционная картина от скопления тонкодисперсных частичек гиллебрандита

угольной формы, дендритовидные образования и радиально-лучистые сростки волокнистых кристаллов (рис. 3). При больших увеличениях видно, что волокна гиллебрандита состоят из мельчайших частичек (рис. 4). Только в одном образце пирохлора из карбонатита (обр. 0102) не отмечено микровключений гиллебрандита, зато в нем наблюдались зерна неправильной или изометричной формы, диагностированные (по микродифракции) как кубический окисел CaO (известь).

В цирконе всех образцов лишь изредка наблюдаются гладкие слабоступенчатые сколы, поверхности большей частью шагреневые, явно корродированные. На них располагаются изометричные и пластинчатые зерна перетолженного циркона или его тонкозернистые агрегаты в сростании с гидроокислами железа. Кроме того, в качестве микровключений в цирконе отмечены тонкодисперсные выделения слоистого алюмосиликата (слюды?), единичные призматические кристаллы апатита и скопления мелких зерен кубического ZrO_2 . В цирконах, которые находятся в парагенезисе с пирохлором, также постоянно присутствуют выделения гиллебрандита. Как правило, он располагается на сильно корродированной поверхности. Отмечены скопления мелких призматических зерен или игольчатых кристалликов гиллебрандита, но наи-

более характерны длинно-призматические кристаллы, образующие параллельно-волокнистые сростки или своеобразные "метелки" (рис. 5).

Как видно из приведенного описания, в вишневогорских пироклоре и цирконе в виде микровключений встречены те же фазы, которые отмечались нами в этих минералах из других месторождений: в пироклоре — циркон, слоистый алюмосиликат, ThO_2 , гётит; в цирконах — апатит (единичные зерна), слоистый алюмосиликат, кубический ZrO_2 .

Уникальной особенностью вишневогорских минералов является присутствие в них очень редкого минерала — гиллебрандита $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В природе гидросиликаты кальция, такие, как ксонотлит, фошагит, афвиллит, гиrolит, гиллебрандит, изредка в небольших количествах встречаются в скарнах вместе с кальцитом. Обычно совместно находятся два-три гидросиликата кальция, причем гиллебрандит чаще встречается совместно с фошагитом и афвиллитом. У всех гидросиликатов кальция, в том числе у гиллебрандита, сильно проявлены свойства "горной шерsti" — тонкая волокнистость.

Внимание многочисленных исследователей в разных странах было привлечено к этим минералам, когда выяснилось, что они — основные и наиболее важные компоненты твердеющих цементов [7].

Структура некоторых синтезированных гидросиликатов кальция была расшифрована Н.В. Беловым и Х.С. Мамедовым [3, 4, 5]. Если ранее считалось, что в структуре гиллебрандита основными строительными блоками являются волластонитовые кремнекислородные цепочки $3[(\text{SiO}_3)_\infty] = [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, то этими исследователями было показано, что в основе их структур лежат более сложные сдвоенные цепочки с формулой $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, названные ксонотлитовыми. Гиллебрандит — игольчатый и одновременно слоистый минерал с совершенной спайностью вдоль оси иголок. По данным Н.В. Белова и Х.С. Мамедова, из трех параметров гиллебрандита два точно совпадают с соответствующими параметрами ксонотлита:

Ксонотлит	Гиллебрандит
$a = 16,6, b = 7,26, c = 7,0 \text{ \AA}$	$a = 16,6, b = 7,26, c = 11,85 \text{ \AA}$
$Z = 2\text{Ca}_6 [\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot (\text{OH})_2$	$Z = 12 \{ \text{Ca}_2 [\text{SiO}_4] \} \text{H}_2\text{O}$

Ячейка гиллебрандита составлена чередующимися слоями ксонотлита и портландита:

	Ca	Ca	Ca	} ксонотлит
		Si_6O_{17}	Si_6O_{17}	
	Ca	Ca	Ca	} портландит
Совершенная		ОН	ОН	
спайность		ОН	ОН	
	Ca	Ca	Ca	
		Si_6O_{17}	Si_6O_{17}	} ксонотлит
	Ca	Ca	Ca	

По середине слоя портландита проходит плоскость совершенной спайности (001). Эта структура хорошо объясняет наличие в природных и синтетических образцах закономерных сростаний (или прорастаний) гиллебрандита с портландитом по указанной плоскости: может возникнуть не один, а несколько промежуточных слоев $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем снова начаться рост гиллебрандита. Образуется гиллебрандит при низкотемпературном синтезе, особенно легко выпадает в условиях избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Изученный гиллебрандит дает великолепные микродифракционные картины от различных плоскостей волокон, тонкодисперсный гиллебрандит — четкие кольцевые

микродифракции (рис. 6). Просмотр большого числа микродифракционных картин показал, что некоторые из них принадлежат ксонотлиту.

Расчет дает следующие параметры элементарной ячейки:

$a = 16,8$, $b = 7,30$, $c = 11,90$ Å — исследуемый гиллебрандит;

$a = 16,60$, $b = 7,26$, $c = 11,85$ Å — справочные данные;

$a = 16,8$, $b = 7,28$, $c = 7-8$ Å — исследуемый ксонотлит (размытые линии);

$a = 16,6$, $b = 7,26$, $c = 7,0$ Å — справочные данные.

Иногда на одной микродифракционной картине отмечалось присутствие двух отражений по оси c_0 — $(00l)$ и $(00\frac{2}{3}l)$, т.е. отражений двух фаз с разными значениями

c_0 . Вероятнее всего, это результат дегидратации минерала под электронным пучком с превращением части гиллебрандита в ксонотлит. Иногда на дифракционных картинах в плоскости $a^x b^x$ наблюдаются эффекты, указывающие на возможный дефицит или неупорядоченное положение Са в слое.

Необходимо отметить, что микровключения гиллебрандита отмечены не только в вишневогорских пироклорах и цирконах, но и в ассоциирующих с ними сфенах и ильменитах (данные Т.С. Улановой). Кроме того, обращает на себя внимание присутствие в одном из образцов пироклора зерен кубического СаО (известь). Поскольку наблюдения показывают, что портландит под электронным пучком неустойчив и, теряя воду, превращается в СаО, не исключено, что первоначально эти зерна были портландитом.

С чем связано появление микровключений гиллебрандита и портландита (?) в акцессорных минералах Вишневогорского массива, сказать пока трудно. Не исключено, что электронно-микроскопические исследования обнаружат их присутствие и в породообразующих минералах, и это поможет установить причину и условия появления гиллебрандита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гайдукова В.С.* Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. М.: Недра, 1983. 224 с.
2. *Еськова Е.М., Жабин А.Г., Мухитдинов Г.Н.* Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых Гор. М.: Наука, 1964. 319 с.
3. *Мамедов Х.С., Белов Н.В.* О кристаллической структуре гиллебрандита // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123, № 4. С. 741–743.
4. *Мамедов Х.С., Белов Н.В.* Кристаллическая структура фошагита $\text{Ca}_8[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot (\text{OH})_6$ // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121, № 5. С. 901–903.
5. *Мамедов Х.С., Белов Н.В.* Кристаллическая структура минералов группы волластонита. 1. Структура ксонотлита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1956. Ч. 85, вып. 1. С. 13–38.
6. *Роненсон Б.М.* Происхождение миаскитов и связь с ними редкометального оруденения // Геология месторождений редких элементов. М.: 1966. Вып. 28. 176 с.
7. *Торопов Н.А., Никогосян Х.С., Бойкова А.И.* Синтез и исследование некоторых свойств гиллебрандита и других гидросиликатов кальция // Тр. 5-го совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 46–54.

САМОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ИЗ МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА ЭЛЬГЫГЫТГЫН

Установление в течение последних лет ряда самородных металлов в различных типах пород на Земле [8–10, 12], а также в образцах лунного грунта [3, 13, 15] свидетельствует о важности их изучения для восстановления условий минералообразования. Выделение самородных свинца, олова, цинка и некоторых других металлов определяется существованием восстановительных условий при их образовании.

При изучении метеоритного кратера Эльгыгытгын на Чукотке [5] с целью поисков реликтов метеоритного вещества и возможного установления состава кратерообразующего метеорита в различных точках структуры отбирались шлиховые пробы с исходным весом до 700 кг. В составе тяжелой фракции шлихов, промытых в четырех точках кратера, установлены единичные немагнитные металлические частицы преимущественно шарообразной формы. Они обнаружены в составе рыхлых отложений высоких террас кратерного озера, обогащенных импактным материалом. Во внутренней части кратерной воронки металлические частицы встречаются в составе проб из южной и западной ее частей. Кроме того, частицы были выделены из проб, отобранных из отложений высоких террас ключей, стекающих с коренного вала кратера в юго-западном направлении. Импактный материал в изучавшихся отложениях представлен обломками пористых импактитов, стекловатыми бомбами, а также вулканогенными породами высоких ступеней ударного метаморфизма, представленных пузырчатыми и пористыми вулканитами, претерпевшими селективное плавление [4, 5]. Породы низких ступеней ударного метаморфизма распространены в подчиненном количестве. Импактиты и ударно-метаморфизованные породы составляют до 70% исследовавшегося материала. Металлические частицы выделены из немагнитной фракции шлихов с плотностью выше $4,2 \text{ г/см}^3$.

Размер частиц колеблется от 0,1 до 0,6 мм. Преобладают частицы правильной шарообразной формы с гладкой поверхностью, не несущей следов механической обработки при транспортировке в составе рыхлых отложений. Реже наблюдаются частицы слабо удлиненной формы с отношением длины к диаметру, равным 1,03–1,05. Одна из частиц имела форму двух сложенных полусфер различного диаметра. Поверхность одной из частиц диаметром 0,5 мм содержала глубокие каверны шарообразной формы с блестящей внутренней поверхностью, которые напоминали вскрытые газовые полости на стекловатых частицах в лунном реголите [2], а также газовые каверны на поверхности частиц иргизитов – импактных стекол из кратера Жаманшин [11]. Установлена одна частица веретенообразной формы струйчатого строения.

Выделены два типа частиц, отличающихся по свойствам и составу. Более распространенными являются шарообразные частицы темно-серого цвета с тусклым металлическим блеском. Частицы мягкие, ковкие, легко раскатываются в тонкие пластинки. В свежих срезах имеют сильный металлический блеск. В отраженном свете неоднородности строения частиц не обнаружены. Рентгенограммы всех проанализированных частиц этого типа идентичны. В табл. 1 приведены межплоскостные расстояния одной из частиц, которые близко соответствуют межплоскостным расстояниям олова (тетрагональная сингония, $a_0 = 0,5831$, $c_0 = 0,3182$ нм) и свинца (кубическая сингония, $a_0 = 0,4951$ нм) [14]. В хорошем соответствии с полученными данными находятся результаты микронзондового анализа. Состав двух проанализированных частиц отвечает смеси олова и свинца с небольшой примесью меди (табл. 2). Распределение олова и свинца в поперечном срезе одной из частиц показывает значительные колебания в содержании указанных элементов. Висмут, кадмий и железо по данным микронзондового анализа в составе частиц не установлены. Рентгенофлюоресцентным методом в составе одной из частиц определены примеси сурьмы, индия, золота и циркония в количестве десятых процента. По составу свинцово-оловянные частицы

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния свинцово-оловянных частиц

1		2			3		
<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>hkl</i>
3	0,2902				100	0,2915	200
6	0,2849	100	0,2855	111			
3	0,2780				90	0,2793	101
5	0,2452	50	0,2475				
2	0,2058				34	0,2062	220
4	0,2010				74	0,2017	211
4	0,1746	31	0,1750	220			
3	0,1661				17	0,1659	301
10ш	0,1490	32	0,1493	311	23	0,1484	112
1	0,1451				13	0,1458	400
1	0,1443				20	0,1442	321
1	0,1431	9	0,1429	222			
1	0,1305				15	0,1304	420
1	0,1296				15	0,1292	411
1	0,1238	2	0,1238	400			
4	0,1207				20	0,1205	312
4	0,1137	10	0,1136	331			
2	0,1107	7	0,1107	420			
1	0,1100				13	0,1095	501
1	0,1044				3	0,1043	103
					5	0,1040	332
					2	0,1031	440
1	0,1027				5	0,1025	521
1	0,1011	6	0,1010				
					2	0,0972	600
3	0,0955	5	0,0953	511			
2	0,0931				3	0,0931	303
					13	0,0929	512

Сокращено, далее
еще 5 линий

Сокращено, далее
еще 3 линии

Сокращено, далее
еще 9 линий

П р и м е ч а н и е. 1 – металлическая частица из кратера Эльгыгытгын; условия съемки: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $D = 57,3$ мм; 2 свинец по [14]; 3 – олово по [14]. ш – широкая линия.

из кратера Эльгыгытгын близки к металлическим частицам из россыпей на Урале [1], траппов Сибирской платформы [8] и вулканических пород Сихотэ-Алиня [10]. Отличием состава изучавшихся частиц является постоянное присутствие в них меди, а также примеси индия, золота и циркония.

Второй тип металлических частиц представлен шариками серого цвета с матовой, шероховатой поверхностью. Частицы немагнитные, ковкие, также раскатываются в тонкие пластинки. Межплоскостные расстояния частиц этого типа соответствуют межплоскостным расстояниям цинка (гексагональная сингония, $a_0 = 0,2680$ нм, $c_0 = 0,4946$ нм) [7] (табл. 3). По данным микронзондового анализа одной частицы ее состав отвечает цинку с примесью меди и железа (см. табл. 2). Примесь кадмия, висмута, сурьмы и индия не установлена. Цинковая частица характеризуется более постоянным составом по сравнению со свинцово-оловянными частицами. От самородного цинка, описанного в траппах [8], цинк из кратера Эльгыгытгын отличается содержанием меди до 2,5%, а также более высоким содержанием железа, достигающим 1,5%.

Изучение условий образования самородных металлов в различных типах пород

Таблица 2

Состав металлических частиц из кратера Эльгыгытгын

Компонент	1	2	3	Компонент	1	2	3
	\bar{x}_3	\bar{x}_3	\bar{x}_4		\bar{x}_3	\bar{x}_3	\bar{x}
Sn	63,0	67,0	—	Cu	0,3	0,3	2,1
Pb	35,0	30,0	—	Fe	—	—	1,3
Zn	—	—	96,6	Сумма	98,3	97,3	100,0

Примечание. 1, 2 — свинцово-оловянные частицы; 3 — цинковая частица.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния цинковых частиц

1			2			1			2		
<i>I</i>	<i>d</i> , нм		<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , нм		<i>I</i>	<i>d</i> , нм	<i>hkl</i>
1	0,2805		2	(0,274)	0002	4	0,1232		4	0,1235	0004
1	0,2578		1	(0,2552)	10 $\bar{1}$ 0	5	0,1170		9	0,1173	2020
5	0,2449		4	0,2473	0002	1	0,1154		3	(0,1154)	2022
3	0,2292		5	0,2311	10 $\bar{1}$ 0	4	0,1121		6	0,1128	2023
8	0,2080		10	0,2092	10 $\bar{1}$ 1	3	0,1089		5	0,1090	10 $\bar{1}$ 4
			3	(0,1858)	10 $\bar{1}$ 2	3	0,1044		5	0,1046	2022
5	0,1678		8	0,1683	10 $\bar{1}$ 2				2	(0,1017)	10 $\bar{1}$ 5
3	0,1467		5	(0,1476)	11 $\bar{2}$ 0	5	0,0945				
1	0,1377		1	0,1357	10 $\bar{1}$ 3	7	0,0908				
10	0,1337		9	0,1339	11 $\bar{2}$ 0	3	0,0859				
			3	(0,1297)	2020	2	0,0844				
						3	0,0835				

Примечание. 1 — цинковая частица из кратера Эльгыгытгын; условия съемки: CuK α -излучение, $D=57,3$ мм; 2 — цинк по [7].

свидетельствует об их выделении в высокотемпературных восстановительных условиях, которые наиболее часто реализуются в импактном процессе или при магматическом минералообразовании. Большая роль фракционирования ряда микроэлементов при процессах испарения—конденсации силикатных пород доказана в экспериментах [6, 15 и др.]. При образовании метеоритных кратеров процессы испарения и генерации высокотемпературных расплавов играют большую роль. В этих условиях легко подвижными элементами, испытывающими селективное испарение и конденсацию, являются цинк, свинец, щелочные металлы и некоторые другие элементы [5, 6, 15]. Потери импактным расплавом свинца вследствие селективного испарения установлены на примере Болтышского кратера в результате сравнения содержания его в составе ударного расплава и пород мишени. На этом основании образование цинковых и свинцово-оловянных частиц в кратере Эльгыгытгын представляется наиболее вероятным в результате конденсации из высокотемпературной газовой фазы. Признаками происхождения частиц вследствие конденсации могут служить их правильная шарообразная форма, следы кипения расплава в виде вскрытых каверн на их поверхности, а также особенности состава, отличающие их от самородных металлов магматического происхождения.

Установление самородных металлов в кратере Эльгыгытгын — первая находка подобных образований в структурах метеоритного происхождения, которая расширяет представления об особенностях импактного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А.И. О самородном олове в аллювиальных россыпях р. Ис (Средний Урал) // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1955. Ч. 84, вып. 4. С. 462–464.
2. Атлас микрофотографий поверхности частиц лунного реголита. Прага: Академия. 1979. 76 с.
3. Ашихмина Н.А., Диков Ю.П., Степанчиков В.А., Фрих-Хар Д.И. Исследование частички лунного самородного алюминия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 4. С. 951–954.
4. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Стадии ударного метаморфизма вулканогенных пород кислого состава (на примере метеоритного кратера Эльгыгытгын, Чукотка) // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249, № 5. С. 1197–1201.
5. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Геологическое строение и ударный метаморфизм вулканогенных пород метеоритного кратера Эльгыгытгын: Препринт № 81-4. Киев: Ин-т геол. наук, 1981. 60 с.
6. Маркова О.М., Яковлев О.И., Колесов Г.М. Фракционирование микроэлементов в процессе испарения-конденсации: экспериментальные исследования // Тезисы докладов XVIII Всесоюзной метеоритной конференции. М.: Изд-во АН СССР, 1981. С. 9–10.
7. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с.
8. Округин А.В., Олейников Б.В., Заякина Н.В., Лескова Н.В. Самородные металлы в траппах Сибирской платформы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1981. Ч. 110, вып. 2. С. 186–204.
9. Филимонова Л.Г., Горшков А.И., Корина Е.А., Трубкин Н.В. О находке самородных металлов в вулканитах Южного Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 4. С. 962–965.
10. Филимонова Л.Г., Горшков А.И. и др. О самородных металлах и муассоните в калиевых риолитах Богопольской свиты Южного Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 5. С. 1217–1220.
11. Флоренский П.В., Дабига А.И. Метеоритный кратер Жаманшин. М.: Наука, 1980. 127 с.
12. Франк-Каменецкий В.А. Вопросы самородного минералообразования // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, вып. 2. С. 263–264.
13. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир. 1978. 334 с.
14. ASTM. Powder diffraction File. Search Manual (Hanawalt Method). Inorganic. USA, Joint committee on powder diffraction standards, 1973. Cards 4-0673, 4-0686, 4-0831.
15. Cirlin E.H., Housley R.M. Behaviour of volatiles during regolith evolution // Meteoritics. 1980. Vol. 15, N 1. P. 273.

УДК 549.755.35.01

И.Г. ЖИЛЬЦОВА, Л.И. ПОЛУПАНОВА, Е.М. ШМАРИОВИЧ, С.А. ПЕРЛИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИРИГИНИТЕ

В стандартных условиях методом растворимости определена величина произведения растворимости иригинита $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $10^{21,60 \pm 0,05}$ и свободная энергия Гиббса его образования $-837,70 \pm 0,07$ ккал/моль. Показано, что иригинит возникает в кислой среде, и область наибольшей устойчивости этого минерала отвечает диапазону pH 1,5–5,0 [11].

Водный уранилмолибдат — иригинит — обычный минерал зоны окисления гидротермальных уран-молибденовых месторождений, содержащих настуран, колломорфный пирит и легко окисляемые дисульфиды Мо — иордизит или фемолит [1, 10, 12]. Г.Ю. Эпштейн, впервые обнаружившая иригинит в 1951 г. [14], представила его как водную молибденовокислую соль уранила $\text{H}_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ю.В. Казищев [5] — как водную соль молибденовой кислоты, содержащую гидроксил и U^{VI} . Работами одного из авторов настоящей статьи, выполненными совместно с рядом других исследователей, был осуществлен синтез данного минерала, описываемого формулой $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и установлена его моноклиная сингония. А.А. Черниковым [12] предложено рассматривать иригинит как водный уранилмолибдат, содержащий оксоний, — $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, однако, с точки зрения кристаллической структуры минерала [9], более оправданна формула $\text{UO}_2(\text{HMoO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Иригинит, близкий по параметрам к природному, был синтезирован нами двумя

Аналитические данные определения содержаний в растворе компонентов ($-\lg C_i$, моль/кг H_2O) и расчета произведения растворимости иригинита (pL°)

рН	Ионная сила	$-\lg C_i$				$-\lg A_i$		pL°
		ΣU (замер)	ΣMo (замер)	ΣU (принято)	ΣMo (принято)	UO_2^{2+}	MoO_4^{2-}	
1,70	0,011	3,69	3,41	3,70	3,40	3,88	7,16	21,65
1,00	0,010	3,80	3,50	3,80	3,50	3,97	6,79	21,55

независимыми способами из кислых (рН 2,20–2,26) растворов, содержащих Мо и U с большим преобладанием последнего, при атмосферном давлении и температуре порядка $100^\circ C$ [6] и при воздействии на синтетический повеллит концентрированных (более 3% U) кислых растворов нитрата уранила [2]. Экспериментальным путем было показано, что рассматриваемый минерал наиболее устойчив в кислой среде (искусственно полученный при рН 2,7, его природные аналоги при рН 3–6).

В настоящей статье излагаются результаты изучения растворимости чистого синтетического иригинита, имеющего следующий состав: $UO_3 \cdot 1,98 MoO_3 \cdot 3,48 H_2O$, которое производилось при значениях рН 1,7 и 2,0. Методика исследований была такой же, что и при изучении растворимости уранилванадатов и уранилфосфатов [3, 4, 13].

Навески минерала (200 мг) заливались 200 мл раствора соответствующей концентрации, приготовленного из соляной кислоты квалификации ОСЧ и бидистиллята. Растворение проводилось в полиэтиленовой посуде с термостатированием при $25^\circ C$ и периодическим перемешиванием в течение дня ручным способом. В конце рабочего дня после отстаивания раствора из его верхней части отбирали 5 мл для определения компонентов, входящих в состав исходного минерала – U и Mo. Первый из них определялся ванадатометрическим, второй – полярографическим методом с последующей проверкой полученных результатов плазматронно-квантометрическим методом на спектрометре "Поливак Е-1000".

Равновесие в системе устанавливалось на 12–15-е сутки. Результаты итоговых замеров приведены в таблице (левая часть). Как видно, соответствие между данными определений молярных концентраций U и превышающих их вдвое концентраций Mo хорошее.

Полученные аналитические данные использовались для расчета произведения растворимости иригинита. Коэффициенты активности, как и ранее [3, 4], рассчитывались по формуле Дебая–Хюккеля, в которой величина a° принималась для однозарядных ионов равной 3,5, двухзарядных – 6; необходимые для расчетов термодинамические константы заимствовались из справочника [7] и работы Р.П. Рафальского [8].

Валовая концентрация урана в рассматриваемой системе определяется суммой молярностей уранила, его хлоркомплекса и гидроксидных комплексов:

$$C_{\Sigma U} = \frac{a_{UO_2^{2+}}}{\gamma_{UO_2^{2+}}} + \frac{a_{UO_2Cl^+}}{\gamma_{UO_2Cl^+}} + \frac{a_{UO_2OH^+}}{\gamma_{UO_2OH^+}} + \frac{a_{(UO_2)_2(OH)_2^{2+}}}{\gamma_{(UO_2)_2(OH)_2^{2+}}} + a_{UO_2(OH)_2^0}; \quad (1)$$

валовая концентрация молибдена – суммой молярностей молибденовой кислоты и ее производных:

$$C_{\Sigma Mo} = \frac{a_{MoO_4^{2+}}}{\gamma_{MoO_4^{2+}}} + \frac{a_{MoO_2OH^+}}{\gamma_{MoO_2OH^+}} + a_{H_2MoO_4^0} + \frac{a_{HMoO_4^-}}{\gamma_{HMoO_4^-}} + \frac{a_{MoO_4^{2-}}}{\gamma_{MoO_4^{2-}}}. \quad (2)$$

Так как изучение растворимости иригинита проводилось в кислой области, то тремя последними слагаемыми уравнения (1) и последним слагаемым уравнения (2) можно

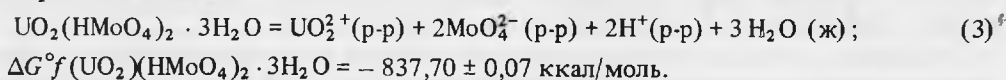
пренебречь в связи с ничтожностью этих величин. Тогда, используя имеющиеся термодинамические данные, получаем

$$a_{\text{UO}_2^{2+}} = C_{\Sigma \text{U}} \frac{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}} \gamma_{\text{UO}_2 \text{Cl}^+}}{\gamma_{\text{UO}_2 \text{Cl}^+} + a_{\text{H}^+} 10^{0,21}}; \quad (1a)$$

$$a_{\text{MoO}_4^{2-}} = \frac{C_{\Sigma \text{Mo}}}{\frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-8,34} \cdot \gamma_{\text{MoO}_2^{2+}}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-7,89} \cdot \gamma_{\text{MoO}_2 \text{OH}^+}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-6,85}} + \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-5,01} \cdot \gamma_{\text{HMoO}_4^-}}}. \quad (2a)$$

Значение произведения растворимости иригинита находим перемножением активности иона UO_2^{2+} и квадратов активностей ионов H^+ и MoO_4^{2-} . Результаты вычислений представлены в первой части таблицы.

Как видим, логарифмы произведений растворимости иригинита, полученные при двух показателях pH, разнятся на 0,10. Принимая в качестве усредненной величины $pL^{\circ} 21,60$, определяем значение стандартной свободной энергии Гиббса исследуемого минерала:



На рис. 1 приведены рассчитанные на основе полученного термодинамического показателя кривые зависимости растворимости характеризруемого уранилмолибдата от pH для двух случаев: отсутствия в системе сульфатного и карбонатного анионов и при активностях $\Sigma \text{SO}_4 = \Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2,5}$ моль/кг H_2O ; последнее отвечает природным гидрогеохимическим средам сферы гипергенеза аридных и семиаридных провинций. Методика построения подобных диаграмм изложена в наших ранее опубликованных работах [3, 4, 13].

Как видно, участок минимальной растворимости иригинита, характеризующийся величинами выхода урана в раствор $10^{-6,30} - 10^{-6,15}$ моль/кг H_2O , располагается в кислой области и отвечает диапазону pH 1,5–5,0, отражающему преобладание среди растворенных форм молибдена аниона HMoO_4^- . В еще более кислых средах растворимость иригинита повышается (до $10^{-4,08}$ моль/кг H_2O при pH 1,0), однако несравненно более значительный ее рост имеет место в нейтральных и особенно в щелочных средах. Резко асимметричной формой кривой растворимости и смещением ее минимума в кислую область рассматриваемый уранилмолибдат контрастно отличается от других минералов уранила — от уранилванадатов, фосфатных и мышьяковистых слюдок.

В области минимальной растворимости величина ПР иригинита достигается при относительно невысоких концентрациях U и Mo — порядка $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. В случае шахтных вод, где содержания U становятся более значительными ($n \cdot 10^{-3}$ г/л), для выпадения из раствора рассматриваемого уранилмолибдата оказываются достаточными концентрации Mo $n \cdot 10^{-5}$ г/л.

Таким образом, для образования иригинита, помимо присутствия в окисляющихся рудах урана и молибдена, обязательным является высокая степень сульфидности субстрата, обуславливающая существенное повышение кислотности гидрогеохимической среды. В этих условиях становится возможным развитие иригинита по первичным минералам U, Mo или продуктам их частичного окисления и возникновение ассоциации уранилмолибдатов с гипсом, гётитом, каолинитом, галлуазитом [10]. А.А. Черников [12] отмечает, что иригинит нередко выделяется на стенках горных выработок, вскрывающих сульфидоносные уран-молибденовые руды, осаждаюсь совместно с гипсом, ильземанитом и сульфатами уранила.

Повышение щелочности среды должно приводить к растворению рассматриваемого минерала или замещению его другими молибдатами, более устойчивыми в нейтральной и щелочной обстановке. Таковым является, в частности, кальциевый молибдат — повел-

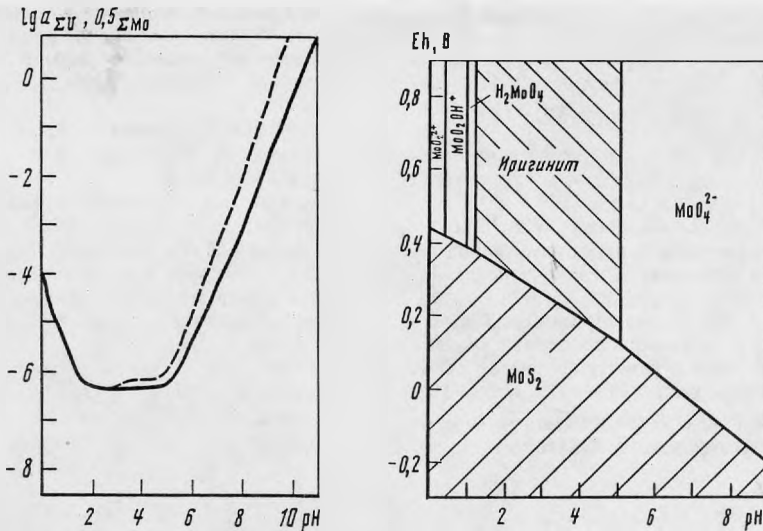


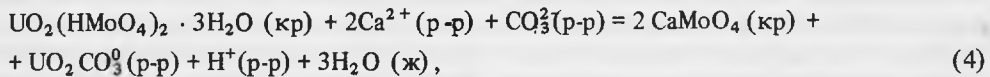
Рис. 1. Диаграмма зависимости растворимости иригинита от pH при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар

Сплошная линия — при отсутствии сульфатного и карбонатного анионов; прерывистая — при $a_{\Sigma\text{SO}_4} = a_{\Sigma\text{CO}_2} = 10^{-2.5}$ моль/кг H_2O

Рис. 2. Диаграмма полей преобладания соединений Mo в координатах Eh—pH

Значения активностей: $\Sigma\text{CO}_2 = \Sigma\text{SO}_2 = 10^{-2.5}$ моль/кг H_2O , $\Sigma\text{Mo} = \Sigma\text{U} = 10^{-6}$ моль/кг H_2O , $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар; при расчете равновесий в качестве потенциалопределяющей в системе серы принята реакция $\text{S}_{\text{р-р}}^{2-} = \text{S}_{\text{кр}} + 2e$, обратимая в стандартных условиях [11]

лит, который, как показывают расчеты, выполненные в соответствии с уравнением реакции



при фоновых концентрациях кальция, близких к 10^{-3} моль/кг H_2O , должен замещать иригинит в интервале pH 4,9–5,8 в зависимости от суммарной активности урана, варьирующей в пределах $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/кг H_2O .

На рис. 2 приведена построенная с учетом полученной величины произведения растворимости диаграмма полей преобладания соединений молибдена в координатах Eh—pH. Поле иригинита располагается в кислой окислительной области, сменяясь в сторону усиления щелочности среды полем молибдат-иона (в ассоциации с уранилкарбонатными комплексами), в сторону ультракислой области полем молибденовой кислоты и катионов Mo (в ассоциации с уранил-ионом), в сторону восстановительной обстановки полем молибденита (в ассоциации с окислами U^{IV}). Соответственно иригинит может формироваться в природных условиях как при окислении первичных уран-молибденовых руд, так и при резком снижении pH щелочных или близонейтральных водных растворов, богатых ураном и молибденом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Л.Н. Зона окисления гидротермальных месторождений урана. М.: Недра, 1975. 158 с.
2. Жильцова И.Г., Карпова Л.Н., Сидоренко Г.А., Валуева А.А. Образование метастабильной и стабильной модификаций иригинита при воздействии на повеллит урансодержащих растворов // Геохимия. 1970. № 8. С. 1019–1023.
3. Жильцова И.Г., Шмариович Е.М., Полупанова Л.И., Перлина С.А. Физико-химические условия образования рудной карнотитовой минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 6. С. 49–60.
4. Жильцова И.Г., Полупанова Л.И., Шмариович Е.М., Перлина С.А. Физико-химические условия формирования рудной уранилфос-

- фатной минерализации // Литология и полез. ископаемые. 1985. № 6. С. 71–82.
5. *Казыцын Ю.В.* Кристаллооптическое и рентгеновское исследование иригинита // Материалы Всесоюз. н.-и. геол. ин-та. 1961. Вып. 45. С. 117–124.
 6. *Карпова Л.Н., Жильцова И.Г., Сидоренко Г.А.* и др. Об условиях образования иригинита // Геохимия. 1968. № 2. С. 166–172.
 7. *Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
 8. *Рафаэльский Р.П.* Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые условия осаждения урана в зоне гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 1. С. 96–108.
 9. *Сидоренко Г.А.* Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.
 10. *Скворцова К.В., Жильцова И.Г., Карпова Л.Н.* Геохимические особенности образования молибдатов и ураномолибдатов в зоне гипергенеза // Геохимия. 1973. № 4. С. 595–602.
 11. *Стацук М.Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 208 с.
 12. *Черников А.А.* Поведение урана в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1981. 208 с.
 13. *Шмаринич Е.М., Жильцова И.Г., Пакульнис Г.В., Шугина Г.А.* Роль изменения рН среды в формировании первичного слюdkового оруднения // Сов. геология. 1982. № 2. С. 33–43.
 14. *Эпштейн Г.Ю.* О молибдатах урана – мо-лураните и иригините // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1959. Ч. 88, вып. 5. С. 564–570.

УДК 549.355

*В.А. КОВАЛЕНКЕР, Д. ЦОНЕВ, В. БРЕСКОВСКА, Н.В. ТРОНЕВА,
М.Т. ДМИТРИЕВА, В.С. МАЛОВ*

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛДФИЛДИТЕ: ПЕРВАЯ НАХОДКА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОЛГАРИИ

Теллуристая разновидность блеклой руды известна с начала века, однако минерал этот, названный голдфилдитом по месту первой находки (месторождение Голдфилд, Невада, США), был недостаточно полно изучен и долгие годы считался сомнительным. К группе блеклых руд голдфилдит был отнесен Р.М. Томсоном [10] в 1946 г. на основании рентгеноструктурных исследований. Вплоть до начала 70-х годов для голдфилдита предлагались различные формулы, включавшие медь, теллур и серу, причем чаще всего теллур объединялся с серой. Характерно, что мышьяк в формулах голдфилдита не упоминался и название "голдфилдит" обычно рассматривалось как синоним теллуристого тетраэдрита [4]. Только применение в практике минералогии электронного микросонда позволило уточнить состав и формулу этого минерала, которая сейчас в обобщенном виде записывается так: $Me_{12}(Te_{3-4} \dots)_4S_{13}$ [5].

Голдфилдит относится к числу весьма редких минералов. По данным Н.Н. Мозговой и А.И. Цепина [5], теллур в количестве более 1 мас.% обнаружен лишь в 48 из 1294 учтенных анализов блеклой руды. Еще реже встречается собственно голдфилдит, к которому мы относим минерал с $Te > (Sb, As, Bi)$, а Н.Н. Мозгова и А.И. Цепин [5] – блеклую руду, содержащую более трех атомов теллура в формуле. До настоящего времени известно всего несколько местонахождений голдфилдита: месторождения Голдфилд и Бьютт в США, Калабона на о-ве Сардиния в Италии, Кочбулак, Биттибулак и некоторые рудопроявления Камчатки и о-в Кунашир в СССР [1, 3, 5, 7, 9]. В последнее время высокие содержания теллура (до 10–15 мас.%) установлены В.А. Коваленкером в висмутсодержащих блеклых рудах малоглубинных рудопроявлений Кайрагач и Актурпак в Средней Азии.

В месторождениях Болгарии голдфилдит до настоящего времени не был известен, хотя небольшие содержания теллура (до 1 мас.%) отмечались в существенно цинковистых теннантитах–тетраэдритах месторождения Персенк [5].

Нами голдфилдит с содержанием теллура 20–25 мас.% установлен в медно-колчеданных месторождениях Челопеч и Елшица, расположенных в Центральном Средне-

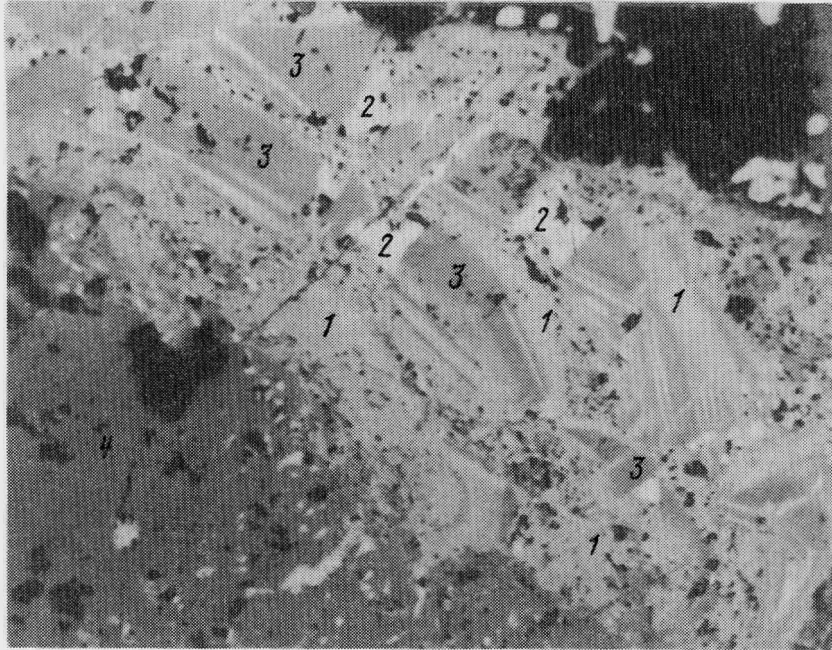


Рис. 1. Тонкая эмульсионная вкрапленность халькопирита (1) и самородный теллур (2), возникающие при замещении голдфилдита (3) теннантитом (4)

Черное — карбонат. Месторождение Челопеч. Ахшиф, увел. 200

горье. Месторождение Челопеч приурочено к Челопечской синклинали, простирающейся в субширотном направлении (110°). Рудоконтролирующими и рудовмещающими являются субпараллельные, кулисообразно расположенные сложнопостроенные субширотные зоны разломов, имеющие почти вертикальное падение. Разнообразные по морфологии и степени сульфидности рудные тела (штокверки, штоки, линзы, жилы) тяготеют к указанным выше зонам разломов и располагаются среди гидротермально измененных пород вулканогенно-туфогенного комплекса. Минеральный состав руд Челопеча, по данным Г. Терзиева [8], весьма сложен. Основные рудные минералы — пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, энаргит, люционит, теннантит и борнит. В небольших количествах встречаются марказит, галлит, идаит, халькозин, дигенит, ковеллин, фаматинит, реньерит, колусит, изостаннин, хемусит, виттихенит, ширмерит, висмутин, тетрадимит, теллуrowисмутит, сильванит, костовит, нагиагит, алтаит, эвкайрит, теллур. Присутствие большинства из указанных минералов подтверждено нами с помощью инструментальных количественных методов, однако некоторые минералы (галлит, нагиагит, эвкайрит, реньерит и др.) при изучении руд Челопеча мы не встретили. Дополнительно к приведенному списку минералов нами диагностированы клаусталит, колорадоит, моусонит, айкинит, арсеносульванит, а также голдфилдит.

Рудная минерализация месторождения Елшица (штокверки, штоки, линзы) приурочена к андезитам, трахиандезитам, плагиолипаритам и их туфам, выполняющим лкнеаментный геосинклинальный желоб, вытянутый в субширотном направлении и ограниченный с севера альпийскими гранодиоритами Елшицкого плутона, а с юга кристаллическими сланцами. Минеральный состав руд месторождения более простой, чем в Челопече. Здесь встречаются пирит, халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин, сфалерит, галенит, тетрадимит, теннантит, энаргит, бетехтинит, а также гематит, магнетит и касситерит. Кроме перечисленных минералов и голдфилдита, нами в рудах Елшицы установлены самородный теллур и алтаит.

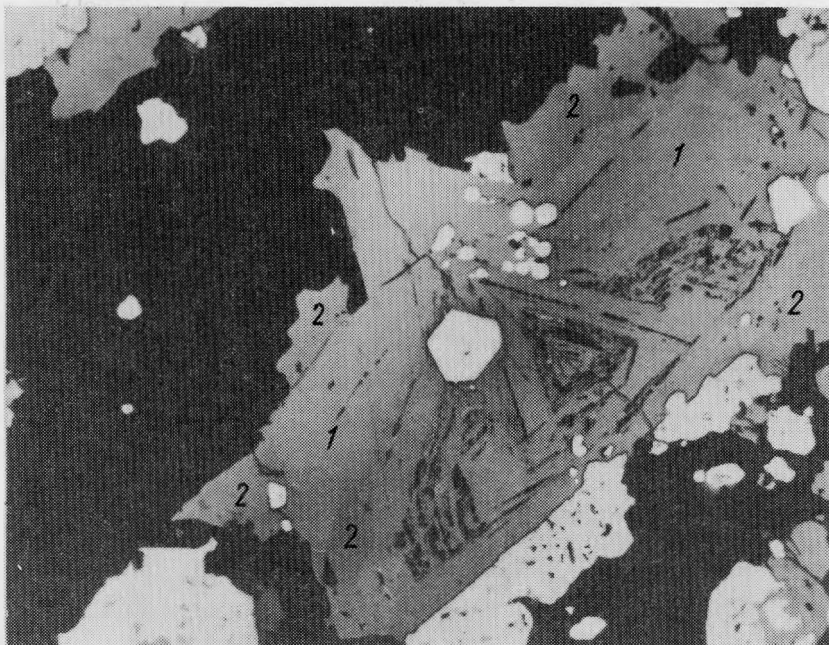


Рис. 2. Агрегат зональных зерен голдфилдита (1) замещается теннантитом (2)

Белые рельефные зерна — пирит; черное — карбонат. Месторождение Елшица. Аншлиф, увел. 200

В месторождении Челопеч голдфилдит слагает реликтовые агрегаты зональных зерен среди теннантита (рис. 1), халькопирита и энаргита. Минерал тесно ассоциирует с самородным теллуrom, костовитом, алтаитом и колорадоитом. Голдфилдит интенсивно замещается теллуросодержащим цинковистым теннантитом состава $Cu_{10,42}(Zn_{1,30}Fe_{0,37})_{1,67}(As_{3,52}Sb_{0,24}Te_{0,22})_{3,98}S_{13}$. При этом происходит разложение голдфилдита — в его полях возникает множество эмульсионных выделений халькопирита, а по границам зон образуются мелкие включения алтаита и теллура.

В рудах Елшицы голдфилдит встречен в виде изолированных зональных кристаллов и их агрегатов (рис. 2), располагающихся как среди теннантита, пирита и халькопирита, так и среди жильных минералов. Здесь голдфилдит также замещается теннантитом, но в его составе в отличие от Челопеча железо преобладает над цинком, а сурьма отсутствует: $Cu_{10,48}(Fe_{1,22}Zn_{0,06})_{1,28}(As_{3,86}Te_{0,15})_{4,01}S_{13}$. При разложении голдфилдита появляются мельчайшие зерна новообразованных пирита, алтаита и теллура.

Ближние картины замещения и разложения голдфилдита в рудах Кочбулака В.А. Коваленкером и В.Л. Русиновым интерпретировались как результат изменения окислительной обстановки на восстановительную в ходе минералообразующего процесса [2].

Химический состав голдфилдита из Челопеча и Елшицы изучен на микронзонде MS-46 "Камека". Использовались аналитические линии: K_{α_1} — для Fe, Zn, Cu, As и S, L_{α_1} — для Bi, Te, Sb, Se. Эталоном сравнения служили $CuFeS_2$, NiAs, PbSe и чистые Zn, Sb, Bi, Te. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда на образце 15–20 нА.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Все анализы удовлетворительно рассчитываются на кристаллохимическую формулу голдфилдита. В минерале из Челопеча (№ 1–3) содержание теллура варьирует от 17,64 до 26,16 мас.%, мышьяка — от 2,48 до 6,42 мас.%, сурьмы — от 1,45 до 2,26 мас.%, висмута — от 0,21 до 0,69 мас.%, железа — от 0,51 до 4,06 мас.% и меди — от 39,64 до 45,34 мас.%. В голдфилдите из Елшицы содержания теллура (19,83–26,44 мас.%) и меди (42,48–46,56 мас.%) изменяются примерно в тех же пределах, мышьяка — в более узкой (4,05–6,84 мас.%), а висмута —

Т а б л и ц а 1

Химический состав голдфилдита (в мас.%) из месторождений Челопеч и Елшица

№ п/п	Номер образца	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Te	Bi	S	Сумма
1	Чп-1/1	39,64	4,06	Не обн.	2,02	2,48	26,16	0,34	24,79	99,48
2	Чп-1/2	40,30	3,89	"	1,45	4,29	24,38	0,21	24,90	99,40
3	Чп-2/1	45,34	0,51	0,45	2,26	6,42	17,64	0,69	25,28	98,59
4	Ел-1/4	42,48	0,27	0,03	0,23	4,05	26,44	2,62	25,68	101,80
5	Ел-1/3	44,95	0,16	0,04	0,27	4,32	25,85	0,47	25,43	101,49
6	Ел-1/8	43,38	0,39	Не обн.	0,23	5,30	25,74	Не обн.	25,55	100,59
7	Ел-1а	43,62	0,42	"	0,31	5,33	25,64	0,31	25,69	101,32
8	Ел-2/6	42,71	0,64	"	0,15	4,75	24,52	3,38	25,25	101,40
9	Ел-2е	42,49	0,55	0,03	0,38	5,66	24,38	1,38	25,51	100,38
10	Ел-1/7	44,72	0,15	Не обн.	0,20	5,23	23,97	0,17	26,43	100,87
11	Ел-2/5	43,35	0,20	"	0,39	5,04	23,75	0,23	26,13	99,09
12	Ел-2/8	43,07	1,03	0,03	0,16	5,26	23,01	1,30	25,71	99,57
13	Ел-1/6	45,15	0,63	0,04	0,20	6,39	22,31	0,14	26,72	101,58
14	Ел-2/7	43,83	0,84	Не обн.	0,16	6,44	22,07	0,07	26,14	99,45
15	Ел-2/4	44,83	0,13	"	0,36	6,84	21,26	1,49	26,51	101,42
16	Ел-2/2	44,47	0,26	"	0,18	5,47	21,24	2,96	26,52	101,10
17	Ел-1/2	46,56	0,20	"	0,14	6,84	19,83	0,27	26,35	100,19

П р и м е ч а н и е. В образцах Чп-1/2 и Ел-22 установлен также селен соответственно 0,19 и 0,15 мас.%.

в более широкой области (0,07–3,38 мас.%). Сурьма и железо здесь играют подчиненную роль. Минерал из Елшицы имеет более ярко выраженное зональное строение с изменением состава зон от центра к периферии. По сравнению с центральной зоной кристаллов (Ел-1а и Ел-2е в табл. 1) ближайшая к ней зона (Ел-1/2 и Ел-2/2, 2/4, 2/7) обогащается медью и мышьяком, но обедняется теллуром. В следующих двух зонах (соответственно Ел-1/7, 2/5, 1/3, 2/8 и Ел-1/4, 1/8, 2/6) по направлению к краевым частям происходит последовательное снижение концентрации меди, мышьяка и возрастание — теллура. Приведенные данные можно рассматривать как свидетельство вариаций активностей компонентов в минералообразующем флюиде при кристаллизации голдфилдита.

Приведенные данные и сравнение их с опубликованными анализами голдфилдита [1, 3, 5, 7, 9] показывают, что голдфилдит из Челопеча и Елшицы содержит наибольшее количество теллура (до 80% голдфилдитовой молекулы) среди природных блеклых руд. При этом видно, что изученные голдфилдиты принадлежат не тетраэдрит-голдфилдитовому ряду, как минералы из Кочбулака [1, 6], а относятся к ряду теннантит-голдфилдит, максимально приближаясь к конечному теллуоровому члену. К этому же ряду относятся минералы из Бьют и Биттибулаха, но они содержат значительно меньшие количества теллура (30–50% голдфилдитовой молекулы).

Параметр элементарной ячейки голдфилдита из Елшицы (~ 26 мас.% Те) рассчитан по рентгенограмме, полученной в камере РКУ-114,6 мм на FeK_{α_1} -излучении. Систематические ошибки в определении параметра исключены за счет введения внутреннего стандарта — кремния. Значения параметров элементарных ячеек образцов голдфилдита из Елшицы, Кочбулака [6] и теннантита (ASTM-11-102), а также соответствующие межплоскостные расстояния приведены в табл. 2.

Сходство дифракционных данных и величин элементарных ячеек голдфилдита из Кочбулака и исследованного минерала из Елшицы в определенном смысле следует рассматривать как случайное, обусловленное различным влиянием взаимозамещающихся ионов полуметаллов на размеры элементарных ячеек этих двух образцов. В первом

Таблица 2

Результаты расчета и сравнения рентгенограммы голдфилдита из Елшицы

№ п/п	Голдфилдит из Елшицы ($a_0 = 10,32 \pm 0,007 \text{ \AA}$)			hkl	Голдфилдит из Коч-булака [6] ($a_0 = 10,33 \text{ \AA}$)		Теннантит ASTM-11-102 ($a_0 = 10,21 \text{ \AA}$)	
	J	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{теор}}$		J	$d_{\text{эксп}}$	J	$d_{\text{эксп}}$
1	2	5,16	5,160	002	2	5,17		
2	1	4,63		β (112)				
3	2	4,19	4,21	112	2	4,20	10	4,15
4	2	4,00		β (022)				
5	3	3,64	3,649	022	5	3,66	5	3,60
6	4	3,29		β (222)	6	3,29	5	3,23
7	10	2,98	2,979	222	10	2,98	100	2,94
8	2	2,83		β (004)	3	2,84		
9	2	2,759	2,758	123	4	2,763	10	2,71
10	1	2,666		β (033, 114)	2	2,679		
11	4	2,580	2,580	004	8	2,579	20	2,55
12	3	2,430	2,432	033, 114	6	2,432	20	2,40
13	1	2,338*						
14	3	2,309	2,308	024	2	2,306		
15	1	2,202	2,200	233	1	2,232	5	2,17
16	1	2,186*						
17	2	2,108	2,107	224	3	2,108	5	2,07
18	1	2,076		β (125)				
19	4	2,004	2,024	015	6	2,009	20	1,994
20	3	1,880	1,884	125	5	1,885	20	1,855
21	9	1,820	1,824	044	10	1,823	80	1,801
22	3	1,672	1,674	116	5	1,675	20	1,653
23	2	1,632	1,632	026				
24	8	1,556	1,556	226	10	1,555	50	1,535
25	1	1,522	1,522	136	1	1,522		
26	2	1,491	1,490	444	3	1,490	10	1,467
27	2	1,457	1,459	017	4	1,459	10	1,439
28	1	1,422*						
29	1	1,403	1,404	127,255	2	1,404	5	1,386
30	2	1,379	1,379	246			5	1,358
31	3	1,290	1,290	008	5	1,289	5	1,296
32	2	1,271	1,270	118	3	1,271	20	1,274
33	1	1,250	1,251	028				
34	2	1,233	1,233	356	5	1,233	10	1,217
35	2	1,200	1,200	138, 347	7	1,199	20	1,185
36	3	1,183	1,184	266	7	1,184	30	1,169
37	2	1,153	1,154	048			5	1,139
38	1	1,125	1,126	248			10	1,100
39	2	1,114	1,113	129				
40	3	1,087	1,088	039	5	1,088	5	1,074
41	2	1,064	1,064	239, 367	4	1,065	5	1,052
42	4	1,051	1,053	448			30	1,041

* Рефлексы в размерах элементарной ячейки голдфилдита не индицируются.

случае замещение теллуrom (22 мас.%) сурьмы в решетке тетраэдрита ($a_0 = 10,349$, ASTM-25-281) не вызывает заметного изменения размера ячейки последнего, что объясняется близостью их ионных радиусов ($RSb^{3+} = 0,90 \text{ \AA}$, $RTe^{4+} = 0,89 \text{ \AA}$). Существенное увеличение параметра a_0 голдфилдита из Елшицы относительно параметра теннантита связано с заметно большим размером ионного радиуса у Te^{4+} , чем у As^{3+} (0,69Å).

Примечательной особенностью голдфилдита является то, что входящий в его состав теллур выполняет роль катиона с высоким зарядом (Te^{4+}).

В ассоциирующих с голдфилдитом фаматините (Кочбулак, Кайрагач) или люцитините и энаргите (Актурпак, Калабона, Бьютт, Биттибулах, Челопеч, Елшица) полуметаллы также находятся в высшей степени окисления (Sb^{5+} , As^{5+}). Эти данные показывают, что образование голдфилдита может происходить при относительно высоком потенциале кислорода. Так, для голдфилдита из Кочбулака В.А. Коваленкером и В.Л. Русиновым [2] показано, что его отложение происходило при повышенных значениях fO_2 ($lg fO_2$ до -18) и в относительно кислой (рН до 3–5) среде. Высокоокислительные условия характерны и для образования $Te-Vi$ -содержащего теннантита в месторождении Биттибулах [3]. Такие условия обычны при формировании минерализации в условиях малых глубин. Характерно, что ассоциации голдфилдита с фаматинитом, люцитинитом и энаргитом развиты, как правило, на самых верхних горизонтах месторождений.

Другое необходимое условие для образования голдфилдита — относительно высокая активность серы. Действительно, все месторождения, в которых установлен голдфилдит, характеризуются значительной ролью сульфидов в рудах. Именно низкой активностью серы можно объяснить отсутствие голдфилдита в близповерхностной, но убого-сульфидной золото-серебряной минерализации Северо-Востока СССР, хотя собственно теллуриды играют в ней заметную роль.

В заключение отметим, что находка голдфилдита в месторождениях Болгарии не только расширила географию его распространения и представления о пределах вхождения теллура в природные блеклые руды, но и позволила сделать вывод о типоморфном значении этого минерала для близповерхностной, обогащенной сульфидами минерализации. В этой связи следует ожидать присутствие голдфилдита на верхних горизонтах месторождений Радка, Красен, Бор и других, близких по типу к Челопечу и Елшице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980. С. 140–164.
2. Коваленкер В.А., Русинов В.Л. Парагенезисы минералов — индикаторы условий формирования золото-сульфидно-кварцевых руд // Минеральные ассоциации, структуры и текстуры руд. М.: Наука, 1984. С. 150–188.
3. Логинов В.П., Магриби А.А., Русинов В.Л. и др. Первая находка голдфилдита в месторождении колчеданного типа // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, вып. 2. С. 437–440.
4. Минералы. М.: Изд-во АН СССР. 1960. Т. 1. 618 с.
5. Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды. М.: Наука, 1983. 280 с.
6. Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т. Новый изоморфный ряд в группе блеклых руд // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1978. Ч. 107, вып. 1. С. 100–110.
7. Сахарова М.С., Лебедева Н.В., Чубаров В.М. Первая находка на Камчатке редких минералов теллура — голдфилдита, раклиджита, самородного теллура // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278, № 5. С. 1217–1220.
8. Терзиев Г. О гипогенной зональности руд полиметаллического месторождения Челопеч // Геология руд. месторождений. 1966. № 3. С. 37–48.
9. Frenzel G., Otteman J., Manhal Al-Tabaghcali, Nuber B. The Calabona copper ore deposits of Alghero, Sardinia // Neues Jb. Mineral. Abh. 1975. H. 2. S. 107–155.
10. Tompson R.M. Goldfieldite: tellurian tetrahedrite // Univ. Toronto Stud. Geol. Ser. 1946. N 50.

В.А. КОРНЕТОВА, Г.А. ОСОЛОДКИНА, Н.И. ЗАРДИАШВИЛИ

ЖЕЛЕЗИСТЫЙ СПЕССАРТИН ИЗ ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА

В коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР поступили образцы кристаллов граната, привезенные Н.И. Зардиашвили из пегматитов Восточного Казахстана. После изучения они были записаны как спессартин под инвентарными номерами 81663–81668.

Кристаллы хорошо и правильно огранены формами тетрагонтриоктаэдра (112), иногда в комбинации с гранями ромбододекаэдра (110), большей частью непрозрачны, светло-красного до темно-розового цвета. Кристаллы размером 3,5–4 см в перечнике обычно зональны, мелкие же, как правило, более однородны и полупрозрачивают в тонких сколах.

Они встречаются в пегматите в ассоциации с хорошо ограненными бавенскими двойниками белого микролина, бериллом, кварцем и мусковитом. Кристаллы граната обычно покрыты или даже частично замещены зеленовато-желтой пленкой чешуек серицита более позднего происхождения, чем гранат.

Исследованию подверглись более мелкие и однородные по составу кристаллы.

Постоянная решетки a_0 , установленная в Институте кристаллографии АН СССР З. Размановой и Б. Максимовым, оказалась равной 11,582 Å, что уже позволяет отнести гранат к группе спессартина.

Спессартин (гранат, богатый марганцем) — минерал, весьма характерный для кислых гранитных пегматитов, образует непрерывный изоморфный ряд с альмандином (гранат, богатый двухвалентным железом), причем последний в пегматитах встречается гораздо чаще, нежели спессартин.

Химический состав спессартина определен Г.А. Осолодкиной (см. таблицу).

Расчет химического анализа свидетельствует о некоторой степени измененности граната, пошедшего на анализ: завышено количество кремния и присутствует небольшое количество H_2O , возможно из гидрослюд, которая развивается по гранату и

Химический состав спессартина

Окислы	1			2
	мас.%	атом. кол-во	формульн. ед.	мас.%
SiO ₂	38,62	0,64274	3,205	37,57
TiO ₂	0,40	0,00500	0,025	0,05
Al ₂ O ₃	19,79	0,38816	1,936	19,10
Fe ₂ O ₃	0,38	0,00476	0,023	3,07
FeO	15,98	0,22242	1,109	13,49
MnO	22,96	0,32366	1,614	19,83
MgO	0,01	0,00024	0,001	0,11
CaO	0,96	0,01712	0,085	3,26
H ₂ O [±]	0,50	0,05556	0,2770	—
Сумма	99,60	1,60410		100,19
Делитель	0,2005125			
a_0 , Å	11,582			—
Уд. вес	—			4,193

Примечание. 1 — спессартин из Восточного Казахстана: $(Mn_{1,614} Fe_{1,133} Ca_{0,085} Mg_{0,001})_{2,833} (Al_{1,936} Ti_{0,025})_{1,961} Si_{3,205} O_{12} (H_2O)_{0,277}$; 2 — спессартин из горы Черная Земля, Канозеро, Кольский полуостров. Аналитик Горощенко. В сумму 100,19 входят также K_2O — 0,08, Na_2O — 0,58, Y_2O_3 — 3,02, TR_2O_3 — 0,03 [1, 2].

т.д., некоторая часть двухвалентного железа перешла в трехвалентную форму; при расчете химического анализа все железо считалось за двухвалентное.

Судя по литературным данным [1, 2], близкий состав имеет гранат из горы Черная Земля, Канозеро, Кольский полуостров. Исследованный же нами спессартин отличается от последнего большим содержанием марганца и меньшим — кальция. Последнее также типично для спессартинов из гранитных пегматитов. Высокое содержание закисного железа в составе этого граната заставляет считать его железистым спессартином.

В коллекциях Минералогического музея им. Ферсмана АН СССР число образцов, подтвержденных химическими анализами, невелико, поэтому изучение граната из пегматитов Восточного Казахстана в этом отношении представляет интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельков И.В. Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. М.: Изд-во АН СССР, 1958. Вып. 1. 126 с.
2. Минералы. М.: Наука, 1972. Т. 3, вып. 1. 883 с.

УДК 549.681.1

В.А. КОРНЕТОВА, Г.А. ОСОЛОДКИНА

ТАУМАСИТ ИЗ ШАРОВЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ЛАВ КАРЬЕРА МАХАРАШТРА, ПУНА, ИНДИЯ

Полученный по обмену образец "морденита" из месторождения Махараштра при проверке оказался таумаситом (инв. № 81415).

До сих пор в литературе при описании месторождения минералов района Пуны таумасит не упоминался.

Образец таумасита был встречен среди шаровых базальтовых лав большого карьера, разрабатываемого для целей дорожного строительства, недалеко от Бомбея.

Находка таумасита среди минералов Пуны, а также вообще немногие места его находок среди шаровых лав оправдывают интерес к его изучению.

Описываемый таумасит образует компактный спутанно-волоконистый агрегат чисто белого цвета, состоящий из чрезвычайно тонких кристаллов-волоконцев, скопления которых образуют узловатые твердые комочки. Находится в ассоциации с апофиллитом, явно более ранним по образованию. Размер кристаллов апофиллита обычно достигает 1,5 см в сечении, они прозрачны и бесцветны, отделить их от волоконистого таумасита невозможно.

Мы не располагаем, к сожалению, сведениями о положении таумасита в базальтовых лавах Пуны, но, если судить по его взаимоотношениям с апофиллитом, он действительно минерал очень поздней стадии кристаллизации.

В.И. Степанов и др. в своей работе, посвященной генезису таумасита вообще [1], пишут: "... как ни странно, но аналоги старинного месторождения таумасита Уэст-Патгесон (Нью-Джерси, США) в пустотах базальтовых лав очень редки" ([1] с. 107) и описывают таумасит из пустот шаровых андезито-базальтовых лав около устья р. Уравели (Ахалцихский район, Южная Грузия) — см. таблицу, ан. 2. Для этого месторождения, как они пишут, "характерна постоянная ассоциация таумасита с более ранним апофиллитом Г". Причем несомненно наиболее раннее образование последнего.

Среди зарубежных месторождений этого типа известна находка таумасита в керне буровой скважины "Эхо II" на атолле Муруроа, Французская Полинезия. Здесь он встречен в больших трещинах или в качестве цемента брекчии, но никогда в миндалинах, в базальтах подводных извержений на глубине от 550 до 700 м. Это минерал

Химический состав таумасита

Окислы	1			2	3
	мас. %	атом. кол-во	формульн. ед.	мас. %	мас. %
CaO	27,34	0,4875	2,948	27,30	27,30
MnO	0,07	0,0009	0,006	—	0,00
MgO	0,02	0,0005	0,003	—	0,05
Al ₂ O ₃	0,43	0,0084	0,051	—	0,65
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,12
TiO ₂	0,17	0,0021	0,012	—	0,00
SiO ₂	10,32	0,1718	1,038	9,41	9,60
SO ₃	14,33	0,1790	1,082	12,90	11,00
CO ₂	6,25	0,1420	0,859	7,30	5,46
F	—	—	—	0,30	—
H ₂ O	40,54	4,5044	27,214	43,30	44,72
Сумма	99,47	—	—	100,51	99,11
O = F ₂	—	—	—	-0,13	—
Сумма	—	—	—	100,38	—
Делитель	0,1653915	—	—	—	—
Уд. вес	—	—	—	1,86	—
n _o	1,506	—	—	1,506	—
n _e	1,468	—	—	1,468	—

Примечание. 1 — таумасит Пуна, Индия: (Ca, Mn, Mg)_{2,96}Al_{0,05}[Si_{1,04}Ti_{0,01} × (OH)_{6,23}(H₂O)_{2,66}](CO₃)_{0,86}(SO₄)_{1,08}; 2 — таумасит из Уравели, Южная Грузия. Аналитик А.В. Быкова: Ca_{3,02}[Si_{0,97}(OH)_{5,76}F_{0,10}(H₂O)_{1,2,03}](CO₃)_{1,03}(SO₄)_{1,00}; 3 — таумасит из керна атолла Муруроа, Французская Полинезия: K_{0,01}Na_{0,04}Ca_{3,33}[Si_{1,01}(OH)_{7,74}(H₂O)_{1,2,6}](CO₃)_{0,82}(SO₄)_{0,91}.

самой поздней стадии кристаллизации. Он образует белые плотные компактные массы, состоящие из кристаллов-волокон толщиной 3 мкм и длиной до 120 мкм, его состав отличается от теоретического (см. таблицу, ан. № 3) большим содержанием Ca, Si, H₂O и более низким — CO₂ и SO₄.

Таумасит из керна атолла Муруроа тоже находится в ассоциации с апофиллитом. Интересно, что сульфидов здесь нет, но в верхней части скважины наблюдаются кальцит и гипс, отсутствующие в области развития таумасита. Температура его образования не превышает 100 °С [2]. Химический анализ выполнен атомно-адсорбционным методом. В сумму входят: Na₂O — 0,18; K₂O — 0,03%.

Сравнение трех анализов, приводимых в таблице, свидетельствует о значительном недостатке воды в анализе минерала из Пуны. Соотношение других компонентов вполне отвечает двум другим анализам и близко к истинному.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов В.И., Т.И. Матросова, А.В. Быкова. О генезисе таумасита из различных типов месторождений и его химический состав // Новые данные о минералах. 1981. Вып. 29. С. 107–110.
2. Noack Y. Occurrence of thaumasite in a seawater basalt interaction Mururoa atoll (French Polynesia, South Pacific) // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, N 342. P. 47–50.

В.В. КОРОВУШКИН, А.П. ХОМЯКОВ, О.В. АНИКЕЕВА

МЁССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В Fe-ШАФРАНОВСКИТЕ $H_6(Na, K)_6(Fe, Mn)_3Si_9O_{27} \cdot 3H_2O$

При изучении находок нового щелочного Mn, Fe-силиката шафрановскита в ультраагпаитовых пегматитах Хибинского массива [3] в различных образцах этого минерала химическим анализом определено совместное присутствие двух- и трехвалентного железа с варьирующим от образца к образцу отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} ($0,68 \div 3,3$) и содержанием $Fe_{\text{общ}}$ ($7,95 \div 11,53\%$) (см. таблицу). Минерал неустойчив в атмосферных условиях. Будучи в свежем виде представлен плотным тонкозернистым агрегатом темно-зеленого цвета, на воздухе быстро светлеет, приобретает желтую окраску, покрывается налетом соды. Легко взаимодействует с водой при комнатной температуре, в результате чего из минерала выщелачивается половина атомов натрия и калия; при этом монокристаллические агрегаты зерен шафрановскита постепенно дезинтегрируются, превращаясь в тонкоочешуйчатое вещество желтого цвета, дающее индивидуальную рентгенограмму порошка. Химические анализы обработанного водой шафрановскита выявили наличие в его составе практически только одной трехвалентной формы железа, содержание которой возросло на соответствующую долю за счет окисления Fe^{2+} исходного образца.

На основании изложенного, а также исходя из того, что ультраагпаитовые пегматиты, в которых встречен шафрановскит, формируются в резко восстановительной обстановке [1], можно было предполагать, что трехвалентное железо минерала имеет вторичную, эпигенетическую природу. В этом случае при рассмотрении взаимосвязи состав—структура—свойства и выводе химической формулы неизмененного шафрановскита все железо следовало учитывать как первоначально двухвалентное. Не исключалась также возможность того, что частичный переход $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ мог произойти при растирании минерала в процессе подготовки к анализу.

Химический состав шафрановскита [1] и Fe-шафрановскита [3] (в мас.%)

Оксиды	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	47,52	49,70	49,30	49,10	49,97	49,73
TiO ₂	0,12	0,17	0,15	0,20	0,34	0,43
Al ₂ O ₃	0,39	0,34	0,29	0,34	—	—
Fe ₂ O ₃	1,85	5,96	4,37	6,74	11,04	11,95
FeO	6,10	5,57	6,20	4,56	0,28	0,00
MnO	14,50	9,76	9,89	9,52	9,15	8,86
MnO ₂	—	—	—	0,00	0,63	1,50
MgO	0,34	0,31	0,28	0,33	0,32	0,32
CaO	0,61	1,66	1,91	1,80	1,86	2,14
K ₂ O	7,82	7,56	7,73	7,75	4,00	3,50
Na ₂ O	10,24	10,50	10,54	10,83	5,74	5,41
H ₂ O	9,78	8,12	8,44	8,22	15,10	15,17
CO ₂	—	0,30	0,50	0,55	0,20	0,00
Сумма	99,27	99,25	99,60	99,94	—	—

Примечание. 1 — шафрановскит (частным анализом в этом же образце минерала М.Е. Казаковой определено Fe_2O_3 1,70, Fe 06,00 и MnO 14,17%); 2–4 — аналоги шафрановскита с отношением $Fe/Mn \geq 1$; 5 и 6 — обр. 4 после обработки дистиллированной водой в течение 15 сут при температуре 20 и 100 °С соответственно.

Рассматриваемый вопрос имел значение в одном важном аспекте, касающемся выделения нового минерала данного семейства, отличающегося от шафрановскита ($Mn > Fe$) обратным соотношением железа и марганца. Дело в том, что Fe^{2+} и Fe^{3+} часто рассматриваются не совместно, как один элемент, а как два совершенно разных элемента, каждый из которых занимает индивидуальное положение в кристаллических структурах. При таком подходе, согласно мнению японского представителя в КНМ ММА д-ра А. Като (устное сообщение), для принятия железистого аналога шафрановскита в качестве нового минерала необходимо, чтобы в его составе, кроме условия $Fe_{общ} > Mn^{2+}$, выполнялось условие $Fe^{2+} > Mn^{2+}$. Соответствие результатов химического анализа минерала (№ 2—4 в таблице) только первому условию послужило мотивом для отклонения КНМ ММА нашей заявки на выделение Fe-шафрановскита в качестве нового минерала. Если бы каким-либо путем удалось показать, что в период образования Fe-шафрановскита все железо, обнаруженное в нем химическим анализом, было двухвалентным, это могло явиться основанием для повторного рассмотрения данного вопроса в КНМ ММА.

Для решения вопроса о валентном состоянии железа в шафрановските и продуктах его взаимодействия с атмосферным воздухом и водой проведено исследование минерала методом мёссбауэровской спектроскопии. Материалом для исследования послужил один из образцов Fe-шафрановскита (№ 4 в таблице), часть которого в течение двух недель обрабатывалась дистиллированной водой при комнатной температуре (обр. 5) и при температуре $100^\circ C$ (обр. 6). Обработка проводилась в открытых сосудах, при свободном доступе атмосферного воздуха и периодической замене водной вытяжки на свежую дистиллированную воду.

Как показывают результаты химических анализов, продукты обработки Fe-шафрановскита водой при той и другой температурах имеют очень близкий состав, соответствующий примерной формуле $H_6(Na, K)_3(Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{4+})_3Si_9O_{27} \cdot nH_2O$. От формулы исходного шафрановскита она отличается вдвое меньшим содержанием щелочных металлов, дефицит которых компенсируется переходом железа из двухвалентного состояния в трехвалентное¹.

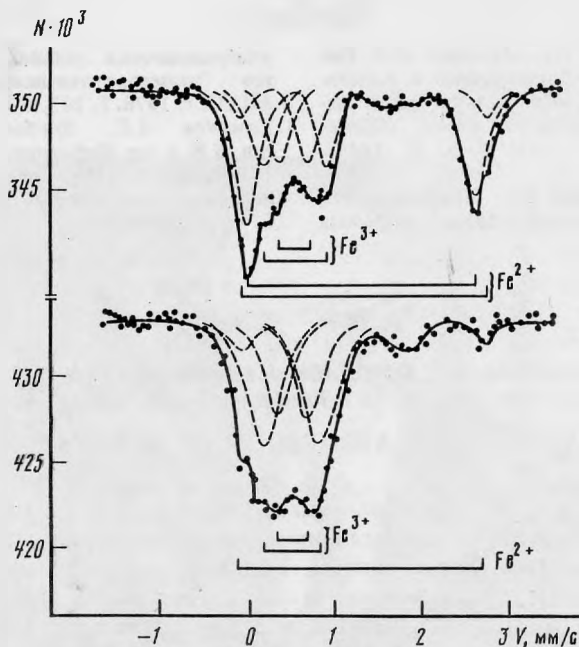
Мёссбауэровские спектры исходного и обработанного водой Fe-шафрановскита снимались на спектрометре ЯГРС-4. Источником служил ^{57}Co в матрице хрома. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно нержавеющей стали. Использовались порошковые пробы с плотностью по природному железу не более 15 мг/см^2 .

На рисунке, а показан мёссбауэровский спектр исходного образца Fe-шафрановскита. Его оказалось возможным разложить на два дублета от Fe^{3+} и два дублета от Fe^{2+} . Внутренний и внешний дублеты от Fe^{3+} имеют соответственно изомерный сдвиг $\delta = 0,5$ и $0,45 \text{ мм/с}$ относительно нержавеющей стали и квадрупольное расщепление $\Delta = 0,35$ и $0,65 \text{ мм/с}$. Внутренний и внешний дублеты от Fe^{2+} имеют изомерный сдвиг $1,3 \text{ мм/с}$ и квадрупольное расщепление $2,6$ и $2,8 \text{ мм/с}$ соответственно.

Наличие двух дублетов от Fe^{2+} и двух дублетов от Fe^{3+} указывает на две позиции, занимаемые ионами железа в структуре минерала, или на два неэквивалентных положения ионов железа в пределах одной структурной позиции. Из анализа площадей, описываемых дублетами, следует, что ионы Fe^{2+} локализируются преимущественно в одной из позиций, в то время как ионы Fe^{3+} почти поровну распределены по двум позициям. Асимметричный характер дублета от Fe^{2+} указывает на элементы слоистого или цепочечного характера распределения этих ионов. Отношение $Fe^{3+}/Fe_{общ}$, оцененное по суммарным площадям от Fe^{3+} , составляет $0,52$.

Мёссбауэровский спектр Fe-шафрановскита после обработки минерала дистиллированной водой и выщелачивания Na и K (№ 5 в таблице) показан на рисунке, б. Как

¹ При этом суммарный положительный заряд катионов групп А и В, как и отрицательный заряд кремнекислородного радикала, остается неизменным, а удаленные из структуры ионы щелочных металлов взаимодействуют с водой и углекислотой атмосферного воздуха, образуя минералы группы соды [2].



Мёсбауэровские спектры исходного Fe-шафрановскита (а) и после обработки дистиллированной водой и выщелачивания Na и K (б)

видно из спектра, двухвалентного железа в минерале почти не осталось. Спектр в основном описывается двумя дублетами от Fe^{3+} разной интенсивности. Увеличение интенсивности внешнего дублета от Fe^{3+} и исчезновение более интенсивного внутреннего дублета от Fe^{2+} свидетельствуют о том, что эти дублеты принадлежат ионам Fe одной позиции. Слабые пики, наблюдаемые в обоих спектрах в диапазоне скоростей 1,7–1,9 мм/с, свидетельствуют о незначительной примеси посторонней фазы с Fe^{2+} , возможно карбонатной. Детально эти пики не расшифровывались и при анализе не учитывались.

Еще один образец железистого шафрановскита (№ 3 в таблице) исследован с целью наблюдения процесса окисления Fe^{2+} в динамике. Анализ полученных мёсбауэровских спектров показал, что отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в исходном образце крупностью 0,1 мм составляет 0,42. После его истирания в агатовой ступке и двухмесячной выдержки в атмосфере сухого комнатного воздуха оно повысилось до 0,48, а десятидневное пребывание растертого порошка во влажной атмосфере эксикатора увеличило это отношение до 0,57.

В результате проведенных исследований получены новые доказательства способности железосодержащего шафрановскита самопроизвольно окисляться на воздухе с переходом ионов двухвалентного железа в трехвалентную форму, что, в свою очередь, может рассматриваться как критерий вторичной природы трехвалентного состояния железа в данном минерале и как критерий правомерности представления идеализированной химической формулы Fe-шафрановскита в виде $\text{H}_6(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3 \times \text{X Si}_9\text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в изоморфном ряду Mn-шафрановскит–Fe-шафрановскит четко различаются члены, находящиеся по разную сторону от условно разделяющей их 50%-ной границы. Это в соответствии с правилами, принятыми в КНМ ММА, является основанием для разделения ряда на два минеральных вида. Поскольку название "шафрановскит" закреплено за Mn-членами ряда, для обозначения железистого аналога шафрановскита необходимо введение другого названия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гафт М.Л., Горобец Б.С., Хомяков А.П. Люминесцентные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные индикаторы в минералах ультраапатитовых пород // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 6. С. 1445–1450.
2. Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И. и др. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов: Экспериментальная проверка // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 4. С. 1028–1031.
3. Хомяков А.П., Врублевская З.В., Звягин Б.Б. и др. Шафраковскит $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, вып. 4. С. 475–480.

УДК 549.35

С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ, Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ,
Е.Г. РЯБЕВА

ПЕРВАЯ НАХОДКА БЕЗМЕДИСТОГО БЕНЖАМИНИТА

При исследовании обр. 47755 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Фермана АН СССР, числившегося в каталоге ширмеритом из Колорадо, США, оказалось, что он является безмедистым бенжаминитом. Как известно, бенжаминит, открытый в 1924 г., до сих пор считался сульфовисмутитом серебра, меди и свинца. Минерал имеет сложную историю. Одно время он считался дискредитированным, затем был признан в качестве самостоятельного минерального вида вновь. История его исследования подробно описана в работе Н.Н. Мозговой [1]. Там же сведены все имеющиеся анализы этого минерала и на основе кристаллохимических данных [3] выведена общая формула минерала, отражающая его переменный состав $[(\text{Ag}_{3-y}\text{Cu}_y)_3(\text{Pb}_{ny}\text{Bi}_{7-ny})_7]_{10}\text{S}_{12}$, где y меняется от 0,34 до 1,64. Насколько известно авторам, безмедистая разновидность бенжаминита встречена в природе впервые. Диагностика проведена по данным микрозондового анализа, параметрам элементарной ячейки и порошкограммам.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микрозондовое изучение выполнено с помощью рентгеновского микроанализатора JXA-5 при условиях: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 5–20 нА, аналитические линии – $\text{SK}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{AgL}_{\alpha_1}(\text{Ag})$, $\text{SbL}_{\alpha_1}(\text{Sb})$, $\text{PbM}_\alpha(\text{PbS})$, $\text{BiM}_\alpha(\text{Bi})$. В скобках указаны использованные эталоны.

На проанализированных зернах проводилось количественное определение коэффициента отражения (R) и микротвердости (H). Спектры отражения измерены на микроскоп-спектрометре МСФ-10 (420–700 нм) на участках диаметром 15 мкм. Эталон Si, объектив X 21, чувствительность порядка 18–25, ошибка – 2% относительных. Микротвердость определялась на микротвердометре ПМТ-3, тарированном по NaCl, при нагрузке 20 Г и экспозиции 15 с.

Далее из тех же зерен под микроскопом экстрагировались пробы для рентгеновского и микродифракционного изучения. Рентгеновский анализ проведен методом порошка в камере РКУ-114,6 мм с эталоном Si, Fe-излучение без фильтра. Изучение методом микродифракции электронов осуществлялось на электронном микроскопе JEM-100C с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Kevex-5100.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованный минерал был представлен тонкими прожилками и скоплениями в карбонатной породе. Под микроскопом в отраженном свете он белый со слабым двуотражением без цветного эффекта. Анизотропия сильная с изменением цвета от блекло-голубых до серых тонов. В некоторых зернах отмечаются полисинтетические пластинчатые двойники. По границам зерен и по трещинкам замещается вторичным минералом.



Александр Александрович
ГОДОВИКОВ

(см. стр. 163)

Рис. 1. Кривые дисперсии безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита по Harris Chen (1975) (II)

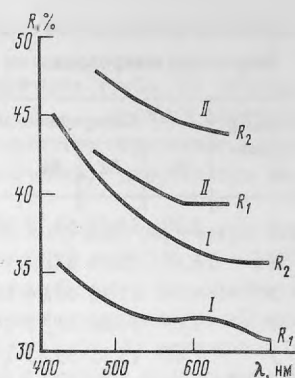
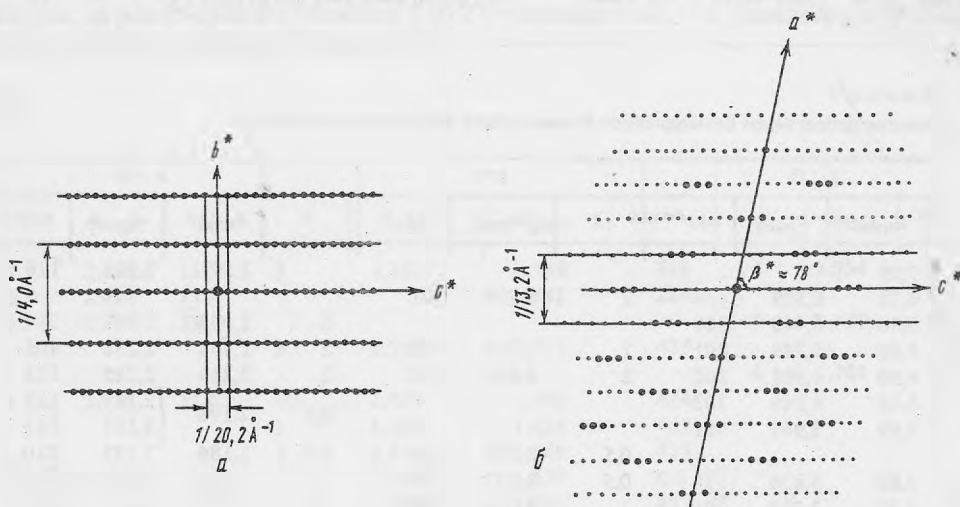


Рис. 2. Схематические картины микродифракции электронов в безмедистом бенжамините

a — плоскость (b^* , c^*); b — плоскость (a^* , c^*)



Характер кривых дисперсии отражения сходен с кривыми R обычного бенжаминита (табл. 1, рис. 1), хотя абсолютная величина отражения несколько ниже, что может быть обусловлено и иной ориентировкой сечения. Микротвердость равна 211 кгс/мм^2 (среднее из 10 измерений), относительная твердость — 4,2, что сопоставимо со средними ве-

Т а б л и ц а 1

Дисперсия отражения безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита (II) (по [2])

λ	I		II		λ	I		II	
	R_2	R_1	R_2	R_1		R_2	R_1	R_2	R_1
420	44,6	35,7			580	37,1	32,1		
440	43,4	34,9			589			42,0	41,5
460	42,0	34,1			600	36,6	32,1		
470			44,8	44,5	620	36,3	32,1		
480	40,8	33,4			640	36,0	32,0		
500	39,8	32,9			650			41,6	41,0
520	38,9	32,5			660	35,8	31,7		
540	38,3	32,2			680	35,8	31,2		
546			42,7	42,0	700	35,8	30,8		
560	37,6	32,2							

Таблица 2

Результаты микронзондовых анализов безмедистого бенжаминита

Номер анализа	Содержание, мас. %					Формула	Баланс валентности, %
	Pb	Ag	Bi	S	сумма		
1	5,09	14,77	63,75	17,04	100,64	$[Ag_{2,94}(Pb_{0,52}Bi_{6,54})_7,06]_{10}S_{11,40}$	+3,5
2	6,49	15,04	62,17	17,03	100,73	$[Ag_{2,98}(Pb_{0,66}Bi_{6,36})_7,02]_{10}S_{11,34}$	+3,1
3	4,79	15,13	64,04	17,13	101,09	$[Ag_{2,98}(Pb_{0,50}Bi_{6,52})_7,02]_{10}S_{11,38}$	+3,4
4	5,09	15,10	61,73	17,42	99,34	$[Ag_{3,04}(Pb_{0,54}Bi_{6,42})_6,96]_{10}S_{11,82}$	-1,1
5	7,43	15,22	59,43	17,14	99,22	$[Ag_{3,06}(Pb_{0,78}Bi_{6,16})_6,94]_{10}S_{11,60}$	-0,4
Среднее	5,78	15,05	62,22	17,15	100,20	$[Ag_{3,0}(Pb_{0,6}Bi_{6,4}Bi_{6,4})_7,0]_{10}S_{11,5}$	+1,7

Таблица 3

Сравнение дебаграмм безмедистого бенжаминита (I) и бенжаминита (II)

I				II*			I			
<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>hkl</i> **	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>hkl</i> **
4	7,09							2,592	2,585	$\bar{1}16$
2	6,71	6,589	2,01	2	6,594	$\bar{2}01$				
2	6,40	6,448	200				2	2,368	2,368	314
1	5,69	5,749	201	1	5,753	201	1	2,258	2,253	405
2	4,90	4,901	202	2	4,907	202	2	2,214	2,215	$\bar{5}12$
3	4,15	4,145	203				0,5	2,198	2,199	117
2	3,99	3,961	011					2,198	2,194	$\bar{5}13$
				0,5	3,935	005	0,5	2,186	2,175	510
2	3,88	3,836	$\bar{1}11$	0,5	3,832	$\bar{1}11$	1	2,156	2,147	$\bar{5}14$
2	3,77	3,758	$\bar{2}05$	2	3,754	$\bar{2}05$	0,5	2,119	2,117	511
							3	2,088	2,096	414
								2,088	2,080	$\bar{5}15$
1	3,70	3,739	012							
6	3,53	3,537	204	8	3,539	$\bar{2}04$				
9	3,43	3,429	$\bar{1}13$	8	3,427	$\bar{1}13$	1	2,040	2,042	512
8	3,30	3,294	402	5	3,302	402	6	2,027	2,022	020
		3,304	401						2,006	602
3	3,23	3,233	$\bar{2}06$	4	3,234	$\bar{2}06$	2	2,002	1,998	120
		3,229	113							
3	3,20	3,196	403	1	3,194	403	1	1,965	1,965	0.0.10
6	3,13	3,140	$\bar{1}14$	2	3,148	$\bar{1}14$	1	1,949	1,954	513
1	3,02	3,032	404					1,944	1,944	122
2	2,983	2,982	$\bar{3}11$	2	2,983	$\bar{3}11$				
		2,938	114				4	1,919	1,918	222
1	2,931	2,945	310	5	2,944	310	1	1,891	1,886	$\bar{2}23$
10	2,847	2,852	$\bar{1}15$	10	2,851	$\bar{1}15$	2	1,869	1,870	024
		2,848	311							
3	2,818	2,818	015				1	1,816	1,817	223
		2,820	$\bar{2}07$	6	2,813	$\bar{2}07$	0,5	1,775	1,772	$\bar{3}24$
1	2,723	2,721	$\bar{3}14$	3	2,723	$\bar{3}14$				

* По [2].

** Проиндцировано на основе параметров: $a = 13,246$, $b = 4,044$, $c = 20,179$ Å; $\beta = 103,21^\circ$, приведенных в работе [2].

личинами микротвердости 186–232 кгс/мм², приводимыми для бенжаминита Д. Харрисом и Т. Ченом [2].

Результаты микронзондовых анализов исследованного минерала (табл. 2) хорошо пересчитываются на обобщенную формулу бенжаминита $Me_{10}S_{12}$ – из пяти анализов получена средняя формула $[Ag_{3,0}(Pb_{0,6}Bi_{6,4})_7]_{10}S_{11,5}$. Недостаток серы лежит в пределах баланса валентности (1,7% относительно меньшего значения), допустимых для микронзондовых анализов (3–5 отн.%).

Из картин микродифракции электронов (рис. 2, а, б) были получены параметры элементарной ячейки безмедистого бенжаминита: $a = 13,2$, $b = 4,0$, $c = 20,2$ Å; $\beta = 102^\circ$, что приблизительно соответствует величинам, приводимым для обычного бенжаминита: $a = 13,25$, $b = 4,04$, $c = 20,18$ Å; $\beta = 103,21^\circ$ [2]. Порошкограмма исследованного образца при большой близости к дебаеграмме обычного бенжаминита (табл. 3) отличается от нее присутствием нескольких дополнительных линий слабой и средней интенсивности. Все они, за исключением отражения 7,09 с интенсивностью $I=4$, удовлетворительно индицируются в параметрах бенжаминита.

II*			I				II		
I	$d_{изм}$	hkl	I	$d_{изм}$	$d_{расч}$	hkl^{**}	I	$d_{изм}$	hkl
3	2,585	$\bar{1}16$	2	1,751	1,756	318	4	1,754	318
0,5	2,417	$\bar{1}16$			1,752	224			
0,5	2,388	$\bar{3}16$					4	1,720	026
			2	1,713	1,713	420			
							4	1,701	$\bar{7}11$
5	2,201	117	0,5	1,678	1,682	424			
			1	1,654	1,654	422			
			3	1,644	1,645	425			
3	2,143	$\bar{5}14$	3	1,628	1,637	0.0.12			
			1	1,609	1,610	423			
			0,5	1,593	1,591	520			
3	2,083	$\bar{5}15$	0,5	1,340	1,341	130			
			0,5	1,316	1,319	230			
			0,5	1,309	1,307	133			
6	2,022	020	0,5	1,303	1,301	134			
6	2,007	602	0,5	1,288	1,287	332			
			2	1,278	1,279	333			
1	1,997	$\bar{5}16$	2	1,275	1,275	035			
3	1,965	0.0.10	1	1,259	1,260	135			
			1	1,248	1,248	335			
1	1,934	607	1	1,243	1,244	430			
			0,5	1,222	1,224	334			
			0,5	1,198	1,198	533			
					1,198	335			
			0,5	1,193	1,198	530			
1	1,839	608	0,5	1,179	1,178	535			
			1	1,167	1,171	532			
			0,5	1,152	1,154	533			
4	1,769	408	0,5	1,137	1,134	534			
			1	1,112	1,111	535			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бенжаминит, как следует из приведенной выше формулы, принадлежит к минералам переменного состава. Структурно он родствен павониту, с которым образует одну павонит-бенжаминитовую серию. Кристаллическая структура членов ряда построена из двух типов слоев, параллельных (001): галенитоподобного, состоящего из слабо деформированных октаэдров Me (Me — Ag, Pb, Bi), координированных атомами серы, и более тонких, представленных октаэдром Ag (и Cu), чередующимся с парой квадратных пирамид Bi. В павоните число октаэдров в галенитоподобном слое равно пяти, в бенжамините — семи. Общая кристаллохимическая формула ряда $Me_{N+1}^{окт} Bi_2 S_{N+5}$, где N — число октаэдров в галенитоподобном слое. Более развернутый тип формул этих минералов С. Каруп-Меллер и Э. Маковицкий [3] представляют как результат частичного замещения атомами Cu и Pb крайних членов: $AgBi_3S_5$ — для павонита и $Ag_3Bi_7S_{12}$ — для бенжаминита. В первом случае формула имеет вид $Cu_a Pb_b Ag_{1-y} Bi_{3-y} S_5$, во втором — $Cu_a Pb_b Ag_{1,5-y} Bi_{3,5-y} S_6$ (при равной замещаемости Ag и Bi; при несоблюдении этого условия коэффициент y при Bi заменяется на z). Соединение $AgBi_3S_5$ получено синтетически экспериментальным путем, тогда как крайний "незамещенный" гомолог бенжаминита $Ag_3Bi_7S_{12}$ не был известен ни в природе, ни среди продуктов синтеза. Предположительно это объяснялось [4] или более низкой температурой стабильности этого соединения, чем температуры экспериментов (изучение соответствующей системы проводилось при 400°С и выше), или тем, что для образования бенжаминита необходимо присутствие в системе Cu и Pb. Описанная находка безмедистого бенжаминита свидетельствует против второго предположения.

Обсуждая состав минералов павонит-бенжаминитового ряда, С. Каруп-Меллер и Э. Маковицкий [3] указали отношение $Cu : Pb = 3 : 2$ как закономерное для них, хотя и не получившее структурного объяснения. Обобщение представительного аналитического материала [1] показало, что наряду с этим для данных минералов достаточно характерны и другие соотношения Cu и Pb. Существование безмедистого бенжаминита — еще одно подтверждение высказанной точки зрения.

При том же количестве атомов Ag в формуле безмедистого бенжаминита, что и в крайнем "незамещенном" гомологе, и отсутствии компенсирующей примеси меди, которая, согласно структурным исследованиям [4], может входить в тетраэдрические пустоты структуры, очевидно, следует полагать, что компенсация гетеровалентного изоморфизма $Pb \rightarrow Bi$ в данном случае происходит за счет анионных вакансий. Этим, возможно, частично объясняется (кроме ошибки анализа) некоторый дефицит серы в полученных аналитических данных. С учетом баланса валентности формула новой безвисмутовой разновидности бенжаминита будет иметь вид $[Ag_3(Pb_{0,6}Bi_{6,4})_7]_{10}S_{11,7}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мозгова Н.Н.* Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 264 с.
2. *Harris D.C., Chen T.T.* Benjaminite, reinstated as a valid species // *Canad. Miner.* 1975. Vol. 13. P. 402–407.
3. *Karup-Møller S.H., Makovicky E.* On pavonite, benjaminite and "over-substituted" gustavite // *Bull. Miner.* 1979. Vol. 102. P. 351–367.
4. *Makovicky E., Mumme W.G.* The crystal structure of benjaminite, $Cu_{0,25}Pb_{0,20}Ag_{1,15}Bi_{3,40}S_6$ // *Canad. Miner.* 1979. Vol. 17. P. 607–618.

О МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО БРУКИТА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ПРИМОРЬЯ

Брукит встречается в природе довольно редко сравнительно с его полиморфными модификациями — рутилом и анатазом, что обусловлено существенным различием структур этих минералов. Известно, что рутил и анатаз имеют высокосимметричные структуры с минимальными различиями длин связей Ti—O (около 0,004 нм), тогда как сингония брукита ромбическая, а различие в длине связи Ti—O составляет 0,187–0,204 нм [1]. В то же время, учитывая совместное нахождение рутила, анатаза и брукита в ряде геологических образований, в частности в жилах альпийского типа, А.А. Годовиков [1] предполагает, что на появление того или иного минерала окиси титана значительное влияние может иметь отклонение исходного состава TiO_2 от стехиометрии, т.е. появление брукита может определяться своеобразными условиями образования. В природе чаще встречаются обогащенные ниобием и танталом разновидности рутила и анатаза — ильменорутил, ниобоанатаз и стрюверит. Брукит с разным содержанием примесей уже исследовался [2,3], однако детального исследования природы примесей с применением современных высоколокальных методов не проводилось. Брукит с повышенным содержанием ниобия обнаружен в редкометальных метасоматитах Приморья.

Приразломные редкометальные метасоматиты Приморья переменного эгирин-альбит-микроклинового состава с незначительным содержанием кварца образованы по интенсивно дробленным сиенитам и залегают среди трахилипаритов. По составу и минералого-геохимическим особенностям они близки к щелочным метасоматитам Вишневогорского комплекса и апоэффузивным метасоматитам Урала, а по специфике редкометальной минерализации являются практически полными аналогами последних. От известных редкометальных метасоматитов субщелочного и щелочного ряда [4] изученные образования отличаются необычайно низким содержанием кремнекислоты (60,8%), повышенными содержаниями титана (1,4%), марганца (0,6%), щелочей (12,5%) при значительном преобладании калия над натрием. Изученные метасоматиты характеризуются необычайно низкими содержаниями фтора (0,02%), а также лития (0,001%), рубидия (0,1–0,02%) и цезия (0,0003%) и соответственно высокими значениями калий-рубидиевого отношения ($K/Rb = 400–500$).

К полезным компонентам редкометальных метасоматитов относятся ниобий, тантал и цирконий. Ниобий значительно преобладает над танталом, при этом вариации отношения ниобия к танталу составляют 8–60.

Минералогия изученных метасоматитов необычайно интересна. Помимо основных минералов-носителей тантала и ниобия — колумбита и бариопирохлора, здесь отмечены редкий минерал баотит [7], а также разнообразные оксиды титана — рутил, брукит, анатаз, ильменит, среди которых ниобийсодержащий брукит — один из ведущих минералов-концентраторов полезного компонента. Здесь же встречен и изучен бариопирохлор [8].

Брукит характерен для микроклин-альбитовых метасоматитов, обогащенных титаном (до 1,8% TiO_2). Он ассоциирует с цирконом и образуется на завершающем этапе альбитизации до начала более поздней хлор-углекислой стадии.

Наиболее типичны для брукита кристаллы бипирамидального облика и их сростки, реже встречаются короткопризматические и таблитчатые кристаллы. Размер отдельных кристаллов не превышает 0,2–0,3 мм. Минерал имеет черную окраску, непрозрачен, в тонких сколах просвечивает голубым. Блеск стеклянный. Значения магнитной восприимчивости изученного брукита ($\chi_{ист} = -0,04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$) заметно отличаются от расчетной величины ($\chi_{расч} = -0,36 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$) и закономерно уменьшаются по

Таблица 1

Магнитная восприимчивость брукита*

Напряженность поля $\chi, H \cdot 10^{-5}$ А/м	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-9}$ м ³ /кг	Напряженность поля $\chi, H \cdot 10^{-5}$ А/м	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-9}$ м ³ /кг
4,38	0,03	10,35	0
7,00	0,01	11,78	-0,01
			Истинная
			-0,04

* Исследование проведено Н.В. Добровольской в ВИМС:

Таблица 2

Спектр отражения титаноколумбита

Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %	Длина волны, нм	Отражение, %
420	15,3	500	18,0	580	18,8	660	19,6
440	16,1	520	18,5	600	18,8	680	19,7
460	16,8	540	18,8	620	18,9	700	19,7
480	17,5	560	18,8	640	19,1	700	19,7

Таблица 3

Характеристики цвета и цветности титаноколумбита

Характеристика	Источник белого света				Характеристика	Источник белого света			
	А	В	С	Е		А	В	С	Е
\bar{X}	20,6093	18,3202	17,9501	18,362	<i>m</i>	45,2736	50,9943	57,0752	53,103
\bar{Y}	18,7496	18,6738	18,6363	18,666	<i>x</i>	0,455	0,359	0,314	0,346
\bar{Z}	5,9147	14,0002	20,4888	16,102	<i>y</i>	0,414	0,366	0,326	0,351

Таблица 4

Состав образцов титаноколумбита (в мас.%)

Оксиды	Исследованный образец*	Титаноколумбит**		Оксиды	Исследованный образец*	Титаноколумбит**	
		Сибирь	Урал			Сибирь	Урал
Nb ₂ O ₅	73,1	62,44	59,39	MgO	"	0,48	1,41
Ta ₂ O ₅	Не обн.	1,70	2,50	CaO	"	Не обн.	1,15
TiO ₂	13,8	10,57	12,82	TR ₂ O ₃	"	1,89	1,74
Al ₂ O ₃	Не обн.	1,40	0,91	SiO ₂	"	1,10	0,77
FeO ₂	13,7	9,17	17,47	H ₂ O	"	0,69	Не обн.
MnO	Не обн.	10,60	2,05	Сумма	100,6	100,4	100,21

* Микрозондовый анализ.

** Химический анализ.

мере увеличения напряженности магнитного поля (табл. 1), что определяется присутствием включений парамагнитного минерала.

По данным рентгенорадиометрического анализа в бруките содержания Nb₂O₅ = 7,1–9,6%, Ta₂O₅ = 0,7–1,1%, отношение Nb₂O₅/Ta₂O₅ колеблется от 6,3 до 13,5.

В отраженном свете изученные выделения ниобийсодержащего брукита изотропны, светло-серого цвета, содержат небольшого размера изотропные разнообразной формы включения минерала, близкого к нему по интенсивности отражения (20–30 мкм).

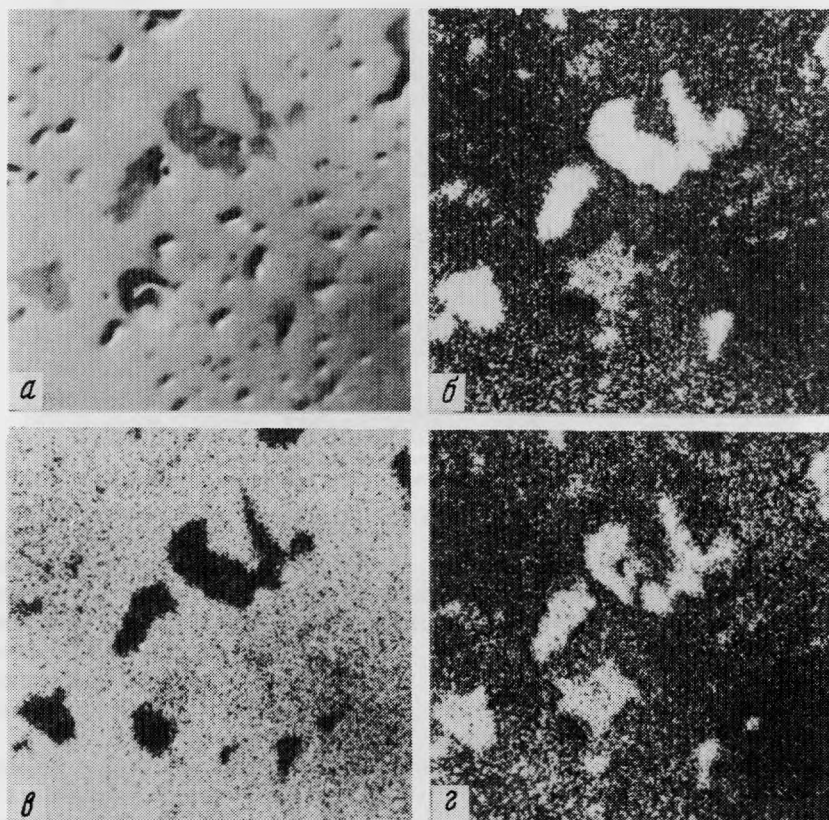


Рис. 1. Растровые картины в обратнорассеянных электронах (а) и в рентгеновском характеристическом излучении ниобия (б), титана (в) и железа (г). Увел. 800

Спектр отражения минерала, образующего включения, снят на универсальном микроскопе-спектрофотометре МСФ-10 на участках размером 10 мкм по эталону из теллуритового стекла СТФ-2 с точностью 1,5 отн.% и приведен в табл. 2, а рассчитанные по нему характеристики цвета и цветности — в табл. 3.

Состав минерала, образующего включения в бруките, был определен Л.С. Дубакиной микрорентгеноспектральным методом на микроанализаторах JXA-3A и SAMEBAХ при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда ~ 25–30 нА. В качестве эталонов были взяты чистые элементы Ta, Nb, Ti, Fe, аналитические линии TiK_{α} , FeK_{α} , NbL_{α} , TaL_{α} . Расчет концентраций элементов проведен методом гипотетического состава с введением поправок на атомный номер и поглощение [5]. В табл. 4 сравнивается состав изученного минерала с близкими по содержаниям основных элементов анализами титаноколумбита из Сибири и Урала [6].

Характерной особенностью химического состава изученного минерала является высокое содержание ниобия и титана и отсутствие тантала по сравнению с известными разновидностями титаноколумбита из щелочных пород Сибири и Урала.

На растровых картинах в обратнорассеянных электронах и в рентгеновском характеристическом излучении ниобия, титана и железа при увеличении 800 видны микровключения титаноколумбита неправильной формы, неравномерно расположенные в матрице брукита (рис. 1). Вхождению титаноколумбита в брукит может способствовать близость структур этих минералов, отличающихся только типами плотнейших упаковок.

С целью изучения тонкой неоднородности брукита было выполнено его электрон-

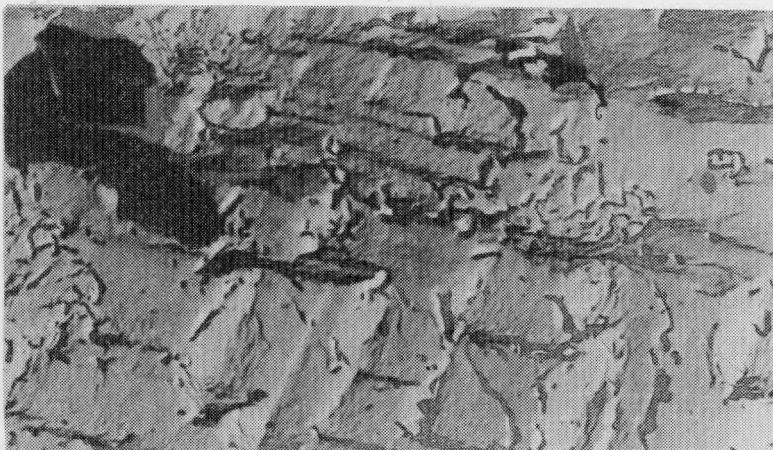


Рис. 2. Слабо корродированная поверхность грани кристалла брукита. Увел. 7000

но-микроскопическое изучение. Работа проведена на электронном микроскопе Tesla BS-540 методом одноступенчатых угольных реплик, для диагностики микрофаз применялся микродифракционный метод (под руководством В.Т. Дубинчука). В электронном микроскопе выявлены ступени роста на гранях кристаллов, нередко они корродированы более поздними процессами (рис. 2). Выявленный оптическим и микронзондовым исследованием титаноколумбит при исследовании под электронным микроскопом не зафиксирован, очевидно, из-за его слишком больших размеров, так как в этом случае микровключение занимает все поле зрения.

Однако при изучении брукита в электронном микроскопе обнаружено множество микровключений циркона, кварца, слоистых силикатов (слюды) и различных окислов со структурой, близкой к флюориту, которые другими методами не были определены, так как размеры этих микровключений не превышают 1 мкм.

В отдельных участках брукита наблюдаются изометричные зерна кварца величиной 1–1,5 мкм, ориентированные относительно матрицы (рис. 3). Нередко в изученном образце отмечаются игольчатые либо изометричные и удлиненные зерна вторичного, образованного в результате переотложения первичного материала брукита (рис. 4). Выявлены также мельчайшие (от сотых до десятых долей микрометра) кристаллики циркона, обычно дающие скопления (рис. 4). В участках брукита микроблочного строения (рис. 5, 6) с сильно корродированной наложенными процессами поверхностью обнаружены многочисленные мелкие (сотые-десятые доли микрометра) округлые или слегка удлиненные зерна минерала, дающие микродифракционные картины окислов со структурой флюорита. Возможно, что при растворении и выщелачивании поздними процессами матрицы брукита освобождаются "малые" элементы-примеси — торий, уран, редкие земли, которые и дают возможность образоваться мельчайшим зернам окислов этих элементов (см. рис. 5, 6). Отмечены также тонкие полупрозрачные пленки слоистых алюмосиликатов (см. рис. 6).

Проведенное исследование позволяет сделать ряд выводов. Известно, что брукит сравнительно с другими оксидами титана может образовываться лишь в сугубо специфических условиях. Из опытов [9] известно также, что брукит образуется только в присутствии стабилизирующих примесей. В синтезированной системе в качестве стабилизирующей примеси применялась окись магния в количестве 0,2–0,5 мол.%, вместо магния можно вводить пентавалентный молибден или четырехвалентный ванадий. Спектральный анализ брукита обнаруживает в небольших количествах магний и ванадий, хотя возможно, что в природных условиях роль стабилизирующих примесей играли другие элементы. Судя по имеющимся анализам, этими стабилизирующими элементами могли быть железо, ниобий, тантал и некоторые другие.

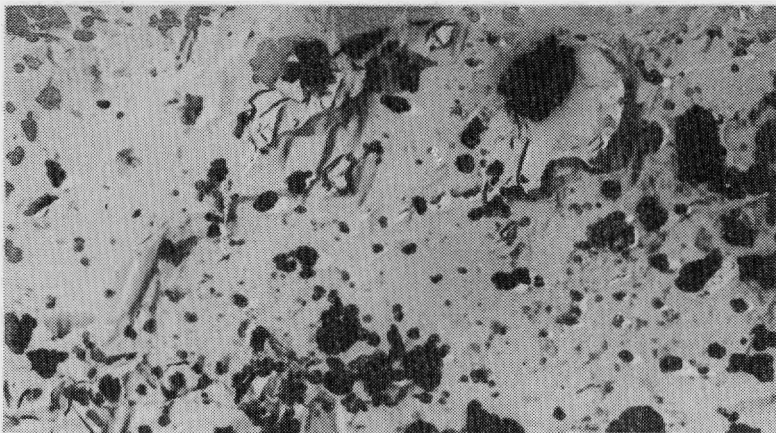


Рис. 3. Изометричные включения кварца в бруките. Увел. 14 000

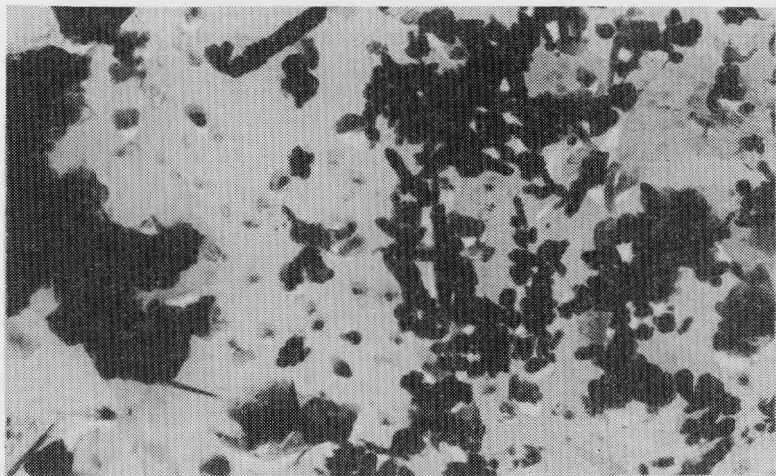


Рис. 4. Скопление кристалликов циркона и мелких зерен недиагностированного минерала со структурой флюорита в бруките. Увел. 32 000

Таким образом, изучение тонких особенностей строения брукита из метасоматитов Приморья современными методами показало следующее.

1. Повышенное содержание ниобия в бруките, определяемое при валовом анализе (7,1–9,6%), обусловлено тончайшей вкрапленностью титанокolumбита размером в десятки микрометров, являющегося типичным минералом щелочных пород.

2. Характерной особенностью брукита на электронно-микроскопическом уровне является его значительная микронеоднородность как в микростроении матрицы, так и по наличию многочисленных минеральных микрофаз – кварца, циркона, слюд и окислов со структурой, близкой к флюориту.

3. Появление значительного количества брукита с микровключениями титанокolumбита и различных минералов может быть показателем относительно более высокой температуры образования редкометалльных метасоматитов, поскольку, согласно существующим представлениям, понижение температуры образования способствует "очистке" минералов как от изоморфных примесей, так и от минералов-включений.

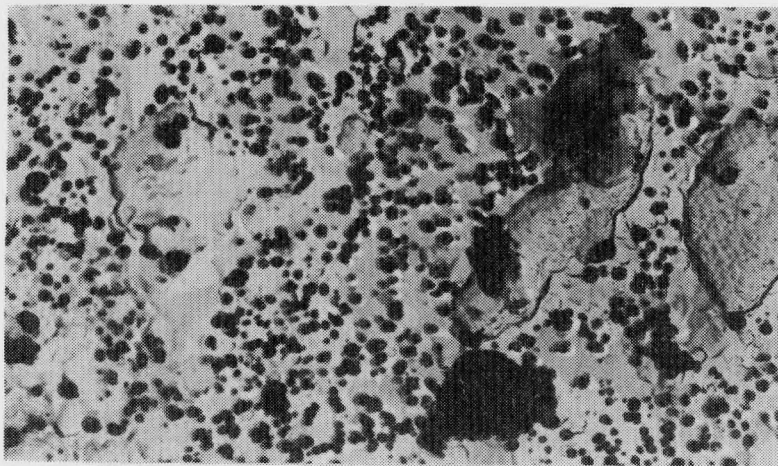


Рис. 5. Удлиненные зерна с корродированной поверхностью – переотложенный брукит и мелкие зерна изометричные недиагностированного минерала-окисла в бруките. Увел. 18 000

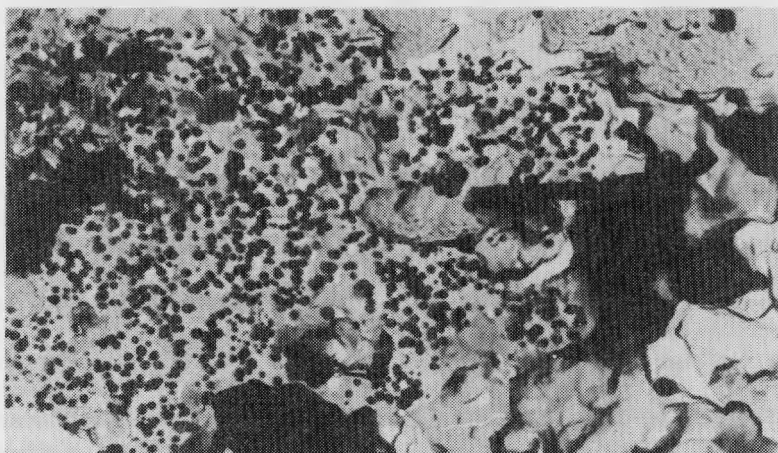


Рис. 6. Крупные зерна вторичного брукита, мелкие зерна окисла в срagsании со слоистым алюмосиликатом в бруките. Увел. 14 000

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра. 1983. С. 180–182.
2. Икорникова Н.Ю. Примеси в бруките // Докл. АН СССР. Н.С. 1948. Т. 59, № 9. С. 1627–1630.
3. Корнетова В.А. Брукит и анатаз в пегматитах Восточного Забайкалья // Тр. Минерал. музея. 1954. Вып. 6. С. 139–141.
4. Кудрин В.С., Кудрина М.А., Шурига Т.Н. Редкометалльные метасоматические образования, связанные с субщелочными гранитоидами // Геология месторождений редких элементов. М.: Недра. 1965. 146 с.
5. Рыдник В.И., Боровский И.Б. К методике локального рентгеноспектрального анализа // Завод. лаб. 1967. № 6. С. 85–94.
6. Свешникова Е.К., Жабин А.Г., Яковлевская Т.А., Александров В.Б. О титансодержащем колумбите из щелочных массивов // Тр. Минерал. музея. 1965. Вып. 16. С. 266–270.
7. Шурига Т.Н., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. Баотит – новая находка в СССР // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 5. С. 1220–1223.
8. Шурига Т.Н., Рябева Е.Г., Дубакина Л.С. Бариопирохлор – новая находка в СССР // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 701–704.
9. Dachille F. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and $TiO_2 - 11$ // Amer. Miner. (1968). Vol. 53, N 11/12. P. 1929–1939.

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ГОДОВИКОВ
(к 60-летию со дня рождения)

10 апреля 1987 г. исполнилось 60 лет директору Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР доктору геолого-минералогических наук, профессору Александру Александровичу Годовикову, одному из ведущих специалистов в области теоретической и экспериментальной минералогии.

Интерес А.А. Годовикова к минералогии проявился очень рано, еще учась в школе, он увлекается сбором минералов, главным образом на берегах Москвы-реки. Это увлечение приводит его в Московский химический политехникум им. В.И. Ленина, который он оканчивает как химик-аналитик в 1947 г.

В 1945 г. Александр Александрович приходит в Минералогический музей АН СССР, где начинает работать в должности лаборанта. Его первыми наставниками в Музее были В.И. Крыжановский, в то время директор Музея, чрезвычайно опытный диагност и ценитель минералов, и непреклонно-требовательный старший научный сотрудник А.Н. Лабунцов, с которым А.А. Годовиков отправляется в 1946 г. в свою первую полевую поездку на Кольский полуостров и в Северную Карелию. С этой поры Александр Александрович начинает систематически собирать минералы, пополняя свою коллекцию во время посещения и изучения разнообразных по генезису месторождений в нашей стране, а затем и за рубежом. Он создал уникальную коллекцию, ставшую основой его научных разработок, идей, а также учебников по минералогии, переданную в 1983 г. в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР.

В 1952 г. А.А. Годовиков оканчивает геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по специальности геохимия и в том же году поступает в аспирантуру. В 1956 г. он успешно защищает кандидатскую диссертацию и начинает работать в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. В 1958 г. А.А. Годовиков переезжает в Новосибирск, откликнувшись на призыв о развитии науки в Сибири. В Институте геологии и геофизики СО АН СССР он заведует лабораторией экспериментальной минералогии, а с 1975 г. — заместитель директора по науке. С 1963 г. читает курс лекций по минералогии для геохимиков геологического факультета Новосибирского университета, затем курсы "Введение в минералогию" и "Кристаллохимия".

В 1966—1967 гг. А.А. Годовиков проходит восьмимесячную стажировку в США, где в основном работает в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе, а затем в Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне и лаборатории Геологической службы США. В это время он посещает ряд экспериментальных центров в Чикаго, Пенсильванский университет и др.

В 1970 г. А.А. Годовиков успешно защищает докторскую диссертацию, посвященную висмутовым сульфосолям. С 1978 по 1983 г. он на общественных началах работает начальником созданного им СКТБ монокристаллов СО АН СССР.

Как минералог широкого профиля, Александр Александрович посвятил свои исследования выяснению общих особенностей состава, структуры, свойств и условий образования минералов, а также их синтетических аналогов. Его исследования в области теоретической минералогии связаны с разработкой основ познания на новом уровне химической конституции минералов. Базируясь на современных знаниях о строении атомов, он развил представления о сходстве и различиях в свойствах элементов, типах химических связей в кристаллах, ввел понятие "силовые характеристики". Все это легло в основу нового подхода к установлению причинных связей между строением атомов, структурой и свойствами образуемых ими соединений, в том числе минералов.

Совместно с Н.В. Беловым и В.В. Бакакиным А.А. Годовиков углубил представления о структуре многих халькогенидов и оксидов, выявил особую роль в них катионов с несвязывающими электронными парами. На основании этих исследований А.А. Годовиков разработал оригинальную трактовку Периодического закона Д.И. Менделеева,

минералого-кристаллохимическую систематику элементов, кристаллохимическую систематику минералов с учетом общности свойств минералов, их генезиса, естественных переходов от одних таксонов к другим.

В области экспериментальной минералогии А.А. Годовикову принадлежат крупные исследования сложных сульфидных систем с мышьяком и висмутом. Им разработаны минералогическая систематика этих соединений, методики экспериментов, методы получения монокристаллов, проведен синтез многих сульфидов в различных условиях. Под его руководством были поставлены эксперименты большого научного значения с практическим выходом по выращиванию монокристаллов изумруда и ряда минералов с ценными физическими свойствами.

Александр Александрович экспериментально исследовал кристаллизацию силикатных расплавов в условиях верхней мантии, принял участие в создании уникальных беспрессовых аппаратов высокого давления, в разработке методов очистки исходных веществ и синтеза сверхтвердых материалов.

Более 20 лет А.А. Годовиков преподавал минералогию в Новосибирском университете. Его всегда отличала необыкновенная тщательность подготовки к лекциям и большая увлеченность в преподавательской деятельности. Любовь к минералогии, желание передать накопленный опыт и знания привлекали к нему большое число студентов и молодежи. Многие студенты после окончания университета стали продолжателями идей Александра Александровича в науке. Созданное А.А. Годовиковым направление по экспериментальной минералогии успешно развивается его учениками и последователями. За годы работы в Институте геологии и геофизики СО АН СССР им подготовлены 24 кандидата наук.

Научно-организационная работа А.А. Годовикова обширна и весьма плодотворна. Она протекала главным образом в Сибирском отделении АН СССР, где им был создан Отдел экспериментальной минералогии в Институте геологии и геофизики СО АН СССР и СКТБ монокристаллов.

В 1983 г. А.А. Годовиков был назначен директором Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР в Москве. Это совпало со временем подготовки к XXVII Международному геологическому конгрессу, состоявшемуся в июле 1984 г. в Москве. Музею отводилась важная роль — это был один из главных объектов посещения делегатами. Нужно было закончить реставрационные работы, вскрыть и модернизировать законсервированные коллекции и заново экспонировать их с учетом современного состояния минералогической науки в СССР. В этой сложной и напряженной обстановке под руководством А.А. Годовикова за короткий срок экспозиция была критически пересмотрена и обновлена, при его непосредственном участии были созданы и совершенно новые для Музея выставки. К открытию Музей предстал в новом великолепном виде.

Приход А.А. Годовикова в Музей привел к существенному изменению тематики работ Музея с первостепенным упором на изучение и пополнение фондов, к оживлению исследовательских, организационных и экспериментальных работ, к возникновению новых захватывающих перспектив в организации современного исследовательского центра минералов.

А.А. Годовиков — автор 240 научных работ, в том числе 11 монографий и 17 изобретений. Награжден двумя орденами "Знак Почета".

Сотрудники Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР горячо поздравляют Александра Александровича Годовикова со славным юбилеем и желают ему доброго здоровья, неиссякаемой энергии и новых творческих успехов в развитии отечественной минералогии.

*Коллектив сотрудников Минералогического
музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР*

УДК 549.623.5:546:791

Б е р е з и н а Л.А., Ш у р и г а Т.Н. Исследование литиевых следов методом "треков". — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Рассматривается возможность надежной экспрессной диагностики литиевых следов без производства дорогостоящих аналитических исследований и трудоемких работ по отбору монофракций. Показано, что по форме фигур травления на следах от осколков деления урана можно достаточно точно диагностировать литиевые следы и судить об изменениях, претерпеваемых слюдой. Табл. 2, ил. 4, библиогр. 14 назв.

УДК 549.283; 571.56

Г а м я н и н Г.Н., Ж д а н о в Ю.Я., Н е к р а с о в И.Я., Л е с к о в а Н.В. "Горчичное" золото из золото-сурьмяных руд Восточной Якутии. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В золото-сурьмяных рудах обнаружены выделения "горчичного" золота: губчатого, гомогенного, полигонального, ритмично-зонального, почковидного и землистого типов. Губчатые, землистые и полигональные образования представляют собой смесь высокопробного (100% Au) золота и оксидов сурьмы или антимонита. Высокопробное золото слагает каркас, а оксид сурьмы и антимонит выполняют соты-ячейки. Монолитное и ритмично-зональное золото сложено оксидами, гидроксидами золота или аурантимонатом. По данным рентгено-спектрального анализа с количественным определением кислорода состав аурантимоната близок к $AuSbO_3$. Обсуждается вопрос о генезисе разных структурных модификаций "горчичного" золота. Сделан вывод о возможности его образования как в гипогенных, так и в гипергенных условиях. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 11 назв.

УДК 549

Г о д о в и к о в А.А., Р и п и н е н О.И., Ч и с т я к о в а М.Б. Агаты (особенности их форм выделения, рисунка, минералогии, условий образования). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В статье описывается новая экспозиция Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР, в которой отражены особенности морфологии и свойств агатов различного генезиса — из основных, средних и кислых вулканитов и из осадочных пород. Ил. 18, библиогр. 5 назв.

УДК 549.211

Г о д о в и к о в А.А. Последние исследования при высоких давлениях, выполненные в Национальном институте неорганических материалов Японии: (Обзор). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В Национальном институте для исследования неорганических материалов Японии активно работает группа высоких давлений, руководимая О. Фукунагой, широко известная своими работами в области экспериментальной минералогии и синтеза соединений с заданными свойствами, разработками оригинальной аппаратуры для исследований при высоких давлениях. В последнее время этой группой выполнен ряд оригинальных работ с использованием аппаратов типа алмазных наковален и типа Белт. Особое внимание привлекают разработка новых аппаратов типа Белт и результаты по синтезу сверхтвердых материалов типа алмаза, кубического BN и их композиций, выращиванию крупных кристаллов алмаза, общетеоретические исследования связи свойств элементов со структурой образуемых ими соединений (на примере оксидов ABO_4 и др.), имеющие определенное значение для разработки основ минералогической систематики. Табл. 3, ил. 9, библиогр. 23 назв.

УДК 549.755:35.01

Ж и л ь ц о в а И.Г., С и д о р е н к о Г.А., П е р л и н а С.А., Т а р х а н о в а Г.А., Н а у м о в а И.С., В а л у е в а А.А. О натриевых силикатах уранила. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

На основании синтеза K, Na, K—Na-болтвудитов и Na-виксита и сопоставления их с природными аналогами выявлено влияние кислотно-щелочной обстановки образования соединений на формирование определенной кристаллической структуры. Отсутствие среди природных болтвудитов и викситов Na-разностей связывается с предпочтительностью создания кристаллических построек крупных катионов, в основном K. Чисто разности, вероятно, могут формироваться в гипергенном процессе лишь при полном отсутствии K. Табл. 2, ил. 1, библиогр. 16 назв.

УДК 549.621.9

Иванова Т.Н., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Плахов Г.Ф., Фекличев В.Г. Исследование зависимостей "состав-свойства" у некоторых гранатов из кимберлитовой трубки Мир. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Изучены плотность, светопреломление, магнитная восприимчивость, микротвердость, размер элементарной ячейки, оптические и инфракрасные спектры гранатов из кимберлитовой трубки Мир. Для зависимостей построено 22 уравнения регрессии. По цветовым характеристикам изученные гранаты обнаружили генетическую принадлежность к эклогитам и в меньшей степени к перидотитам. Табл. 9, ил. 9, библиогр. 11 назв.

УДК 549.642

Капустин Ю.Л. Состав пироксенов из карбонатитов. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Изучены пироксены из карбонатитов Балтийского щита, Сибири, Украины и некоторых зарубежных массивов. Приведены результаты 23 полных химических анализов пироксенов с определением в них также содержания Nb, Zr, Sr и Ba. Показано, что для карбонатитов характерны низкоглиноземистые пироксены двух, относительно ограниченных по составу групп: эгирина и диопсида при отсутствии пироксенов промежуточного состава с содержанием СаО 8–17% и MgO 4–9%. Табл. 1, ил. 1, библиогр. 9 назв.

УДК 549.618 (571.52)

Капустин Ю.Л. Чевкинит из фенитов щелочных массивов Восточной Тувы. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Описан чевкинит из фенитов ряда нефелин-сиенитовых массивов Восточной Тувы. Приведены свойства и состав минерала для 7 образцов. Чевкинит является характернейшим аксессуарным минералом фенитов многих регионов и повсеместно ассоциирует с цирконом, бетафитом, молибденитом. Табл. 2, ил. 1, библиогр. 4 назв.

УДК 549.35 (45+37)

Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Малов В.С. Ходрушит $Cu_8V_{12}S_{22}$ — первая находка в СССР. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Рассмотрены результаты детального изучения состава и структурных особенностей ходрушита из кварц-барит-полисульфидной минерализации рудопроявления Кайрагач (Средняя Азия). Показана принадлежность ходрушита к ассоциации висмутовых сульфосолой, включающей также эмплектит, айкинит, купропавонит, лайтакарит, другие минералы и формирующейся при повышении активностей висмута и селена в минералообразующем растворе. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 8 назв.

УДК 549.742.113

Корнетова В.А., Каленчук Г.Е., Свешникова О.Л., Корнетова Е.В., Власова Е.В. Кальциевый родохрозит, близкий к кутнагориту в керченских лимонитовых бобовых рудах. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Описывается Са-родохрозит из месторождения керченских бобовых руд, возраст образования которого около 2 млн. лет. Приводятся химический состав (содержание MnCO₃ 58,98%), данные рентгеновского и термического исследований, а также ИК-спектрометрия. Последние указывают на сложность строения исследуемого минерала и близость его к кутнагориту. Табл. 3, ил. 4, библиогр. 3 назв.

УДК 549.646.1:535.343.2

Куражковская В.С., Куприянова И.И., Новикова М.И. ИК-спектры различных кристаллохимических типов берилла. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Определены химический состав и параметры элементарной ячейки, получены ИК-спектры большой группы образцов берилла различного происхождения. Показана возможность нескольких схем изоморфизма в берилле. Установлено, что корреляция параметра c и ΔV_e имеет различный характер у бериллов разных кристаллохимических типов. Для каждого кристаллохимического типа выявлены специфические черты ИК-спектров. Табл. 5, ил. 9, библиогр. 13 назв.

УДК 549.355

Модников Н.И., Гетманская Т.И., Юркина К.В. Об оловянно-серебряной минерализации на одном редкометальном проявлении Восточной Сибири. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Приведены результаты изучения оловянно-серебряной минерализации в рудах комплексного криолит-олово-вольфрамового проявления. Установлены следующие минералы: касситерит, канфилдит, фрейбергит, пираргирит, аргентит, прустит, серебросодержащий станиян. Широко проявленная зараженность рудных минералов серебром связывается с близкповерхностными условиями формирования оруденения. Табл. 2, ил. 3, библиогр. 7 назв.

УДК 553.491.4+553.48

Пономаренко А.И., Коваленкер В.А., Тронева Н.В. Состав и физические свойства Pb-содержащего паркерита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

На руднике (Норильский район) обнаружена и детально изучена новая разновидность паркерита — Pb-содержащий паркерит. Высокие содержания свинца в этой разновидности достигают 8–12 мас. %, однако это мало влияет на его структуру, так как рассчитанные параметры почти полностью совпадают с параметрами паркерита без свинца: $a_0 = 4,03$, $b_0 = 5,53$, $c_0 = 5,70$ Å. Кроме того, приводятся описание и результаты химического анализа некоторых интерметаллидов (Pd_2SnCu и $PdBi_2$), ассоциирующих с Pb-паркеритом. Табл. 4, ил. 2, библиогр. 5 назв.

УДК 553.22

Свешникова О.Л., Шабынин Л.И. О новой экспозиции "Минералы скарнов" в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В основу новой экспозиции положена последняя из опубликованных генетических классификаций скарнов. В соответствии с этой классификацией в экспозиции выделяются четыре раздела: магнезиальные скарны магматического этапа, магнезиальные скарны постмагматического этапа, известковые скарны постмагматического этапа и послескарновые образования, к которым отнесена также значительная часть рудных минералов, встречающихся в скарнах. С учетом механизма образования выделено 8 типов скарнов. Табл. 1, ил. 7, библиогр. 13 назв.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК (549.06:537.533.35): 549.752.215

Гайдукова В.С., Дубинчук В.Т., Пожарицкая Л.К., Фесютина Л.Л. О микровключениях гиллебрандита в минералах Вишневогорского массива. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В вишневогорских пирокхлоре и цирконе в виде микровключений, помимо обычных микрофаз, наблюдался очень редкий гидросиликат кальция — гиллебрандит $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$. Присутствие гиллебрандита в минералах Вишневогорского массива является их характерным типоморфным признаком. Табл. 1, ил. 6, библиогр. 7 назв.

УДК 549.2:551.215.6 (571.651)

Гуров Е.П., Кудинова Л.А. Самородные металлы из метеоритного кратера Эльгыгыт-гын. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В составе тяжелой фракции шлихов из четырех точек кратера установлены свинцово-оловянные и цинковые шарообразные формы частицы размером 0,1–0,6 мм. Приведены рентгенометрические характеристики и химический состав. Сделаны выводы об условиях образования этих сплавов. Табл. 3, библиогр. 15 назв.

УДК 549.755.35.01

Жильцова И.Г., Полупанова Л.И., Шмариович Е.М., Перлина С.А. Новые данные об иригините. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В стандартных условиях методом растворимости определена величина произведения растворимости иригинита $UO_2 \cdot (HMoO_4)_2 \cdot 3H_2O$ $10^{-21,60 \pm 0,05}$ и свободная энергия Гиббса его образования — $837,70 \pm 0,07$ ккал/моль. Показано, что иригинит возникает в кислой среде и область наибольшей устойчивости этого минерала отвечает диапазону рН 1,5–5,0. Табл. 1, ил. 2, библиогр. 14 назв.

УДК 549:355

Коваленкер В.А., Цонев Д., Бресковска В., Тронева Н.В., Дмитриева М.Т., Малов В.С. Новые данные о голдфилдите: первая находка в месторождениях Болгарии. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

В результате детальных исследований состава и структурных особенностей впервые установленной в месторождениях Болгарии теллуристой разновидности блеклой руды показано, что она принадлежит к изоморфному ряду теннантит—голдфилдит и характеризуется наивысшими содержаниями теллура (до 26,5 мас.%) среди природных блеклых руд. Табл. 2, ил. 2, библиогр. 10 назв.

УДК 549.621.96

Корнетова В.А., Осолодкина Г.А., Зардишвили Н.И. Железистый спессартин из пегматитов Восточного Казахстана. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Описан гранат редкого состава, содержащий около 16% FeO, $a_0 = 11,582 \text{ \AA}$, что позволяет отнести его к группе железистых спессартинов. Проведено сравнение его состава с гранатом из Канозера, Кольский полуостров. Табл. 1, библиогр. 2 назв.

УДК 549.681.1

Корнетова В.А., Осолодкина Г.А. Таумасит из шаровых базальтовых лав карьера Махарашта, Пуна, Индия. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Описывается таумасит (ассоциирующий с апофиллитом), впервые отмечаемый для минералов шаровых лав Пуны, Индия. Приводится сравнение его состава с другими таумаситами базальтовых лав Кавказа и базальтов подводных извержений атолла Муруроа (Французская Полинезия). Табл. 1, библиогр. 2 назв.

УДК 549.1

Коровушкин В.В., Хомяков А.П., Аникеева О.В. Мёссбауэровское исследование валентных форм железа в Fe-шафрановските $\text{H}_6(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_7\text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Методом мёссбауэровской спектроскопии изучен Fe-шафрановскит $\text{H}_6(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Fe}, \text{Mn})_3 \cdot \text{Si}_7\text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Показано, что спектры неизменных образцов состоят из двух дублетов от Fe^{2+} и двух дублетов от Fe^{3+} , указывающих на два неэквивалентных положения ионов железа в структуре этого минерала. Проведенные исследования показали способность железосодержащего шафрановскита самопроизвольно окисляться на воздухе с переходом ионов двухвалентного железа в трехвалентную форму, что может рассматриваться как критерий вторичной природы трехвалентного состояния железа в данном минерале. Предлагается считать Fe-шафрановскит новым минеральным видом. Табл. 1, ил. 1, библиогр. 3 назв.

УДК 549.35

Ненашева С.Н., Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Сивцов А.В., Рябева Е.Г. Первая находка безмедистого бенжаминита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР в образце, числившемся ширмеритом из США, впервые описан безмедистый бенжаминит. Диагностика проведена по данным микронзондового анализа, параметрам ячейки, полученным методом микродифракции электронов, и порошкограммам. Результаты 5 микронзондовых анализов хорошо пересчитываются на обобщенную формулу бенжаминита — $\text{Me}_{10}\text{S}_{12}$. Средняя формула $[\text{Ag}_{3,0}(\text{Pb}_{0,6}\text{Bi}_{2,4})_7]_{10}\text{S}_{11,8}$. Параметры ячейки безмедистого бенжаминита близки к соответствующим величинам для обычного бенжаминита. Табл. 3, ил. 2, библиогр. 4 назв.

УДК 549.5

Шурига Т.Н., Гайдукова В.С., Рябева Е.Г. О микронеоднородности ниобийсодержащего брукита из щелочных редкометалльных метасоматитов Приморья. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1987, вып. 34.

Ниобийсодержащий брукит является характерным минералом редкометалльных щелочных метасоматитов, обогащенных титаном. Микронзондовым и электронно-микроскопическими анализами установлена тончайшая микронеоднородность брукита. Показано, что присутствие ниобия в бруките связано с тонкой вкрапленностью титаноколумбита, отличающегося от аналогичных разновидностей высоким содержанием титана, ниобия и отсутствием тантала. Табл. 4, ил. 6, библиогр. 9 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

✓ Л.А. Березина, Т.Н. Шурига. Исследование литиевых слюд методом "треков"	3
✓ Г.Н. Гамянин, Ю.Я. Жданов, И.Я. Некрасов, Н.В. Лескова. "Горчичное" золото из золото-сурьмяных руд Восточной Якутии	13
✓ А.А. Годовиков, О.И. Рипинен, М.Б. Чистякова. Агаты (особенности их форм выделения, рисунка, минералогии, условий образования)	20
✓ А.А. Годовиков. Последние исследования при высоких давлениях, выполненные в Национальном институте неорганических материалов Японии (Обзор)	38
✓ И.Г. Жильцова, Г.А. Сидоренко, С.А. Перлина, Г.А. Тарханова, И.С. Наумова, А.А. Валуева. О натриевых силикатах уранила	46
✓ Т.Н. Иванова, В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, Г.Ф. Плахов, В.Г. Фекличев. Исследование зависимостей "состав-свойства" у некоторых гранатов из кимберлитовой трубки Мир	52
✓ Ю.Л. Капустин. Состав пироксенов из карбонатитов	63
✓ Ю.Л. Капустин. Чевкинит из фенитов щелочных массивов Восточной Тувы	71
✓ В.А. Коваленкер, Н.В. Трубкин, В.С. Малов. Ходрушит $Cu_8Bi_{12}S_{22}$ — первая находка в СССР	76
✓ В.А. Корнетова, Г.Е. Каленчук, О.Л. Свешникова, Е.В. Корнетова, Е.В. Власова. Кальциевый родохрозит, близкий к кунтагориту в керченских лимонитовых бобовых рудах	82
✓ В.С. Куражковская, И.И. Курпянова, М.И. Новикова. ИК-спектры различных кристаллохимических типов берилла	86
✓ Н.И. Модников, Т.И. Гетманская, К.В. Юркина. Об оловянно-серебряной минерализации на одном редкометальном проявлении Восточной Сибири	102
✓ А.И. Пономаренко, В.А. Коваленкер, Н.В. Тронева. Состав и физические свойства Pb-содержащего паркерита	108
✓ О.Л. Свешникова, Л.И. Шабынин. О новой экспозиции "Минералы скарнов" в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР	114
Минералогические заметки	
✓ В.С. Гайдукова, В.Т. Дубинчук, Л.К. Пожарицкая, Л.Л. Фесютина. О микровключениях гилебрандита в минералах Вишневогорского массива	127
✓ Е.П. Гуров, Л.А. Кудинова. Самородные металлы из метеоритного кратера Эльгыгытгын	133
✓ И.Г. Жильцова, Л.И. Полупанова, Е.М. Шмариович, С.А. Перлина. Новые данные об иригните	136
✓ В.А. Коваленкер, Д. Цонев, В. Бресковска, Н.В. Тронева, М.Т. Дмитриева, В.С. Малов. Новые данные о голдфилдците: первая находка в месторождениях Болгарии	140
✓ В.А. Корнетова, Г.А. Осолодкина, Н.И. Зардиашвили. Железистый спессартин из пегматитов Восточного Казахстана	146
✓ В.А. Корнетова, Г.А. Осолодкина. Таумасит из шаровых базальтовых лав карьера Махараштра, Пуна, Индия	147
✓ В.В. Коровушкин, А.П. Хомяков, О.В. Аникеева. Мессбауэровское исследование валентных форм железа в Fe-шафрановските $H_6(Na,K)_6(Fe,Mn)_3Si_9O_{27} \cdot 3H_2O$	149
✓ С.Н. Ненашева, Ю.С. Бородаев, Н.Н. Мозгова, А.В. Сивцов, Е.Г. Рябева. Первая находка безмедистого бенжаминита	152
✓ Т.Н. Шурига, В.С. Гайдукова, Е.Г. Рябева. О микронеоднородности ниобийсодержащего брукита из щелочных редкометальных метасоматитов Приморья	157
✓ Александр Александрович Годовиков (к 60-летию со дня рождения)	163