

ISSN 0203-5626

Академия наук СССР



Новые данные о минералах



« НАУКА »

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

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 35

Серия основана в 1949 г.



МОСКВА
"НАУКА"

1988

Новые данные о минералах. М.: Наука, 1988. Вып. 35. — 222 с. — ISBN 5-02-002653-0.

Статьи посвящены вопросам минералогии и генезиса минералов, содержат данные о гранатах оранжевой окраски и диопсиде из кимберлитов; гетеролите, аммониевой селитре, рихтерите, ральмстоните и др. Ряд статей посвящен минералогии и генезису различных генетических типов (хромшпинелидов, минералов коры выветривания апатитовых пород, серебряной минерализации и классификации сложных сульфидов). Дается описание новой методики изучения минералов с помощью инфракрасного света под микроскопом. Приводятся результаты изучения бразильских двойников в кристаллах синтетического кварца.

Для минералогов, геохимиков, петрографов, геологов.

Редакционная коллегия

Проф. А.А. ГОДОВИКОВ (ответственный редактор),
доктор геолого-минералогических наук М.Д. ДОРФМАН (ответственный редактор выпуска),
кандидат геолого-минералогических наук М.Б. ЧИСТЯКОВА, В.И. СТЕПАНОВ,
Л.С. ВОЛКОВА (секретарь)

Редактор издательства В.И. БОНДАРЕНКО

*Г.И. БОЧАРОВА, В.К. ГАРАНИН, Т.Н. ИВАНОВА, Г.П. КУДРЯВЦЕВА,
В.Г. ФЕКЛИЧЕВ, В.Ф. ЧИСТЯКОВА*

МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ, СВОЙСТВА И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ДИОПСИДА ИЗ ДИАТРЕМЫ СССР

Объектом комплексных исследований явились 3075 зерен диопсида из тяжелой фракции, отобранной из различных типов кимберлитовых пород: брекчий вмещающих пород с кимберлитовым цементом, автолитовых брекчий и пород кратерной фации.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Разделение зерен диопсида проводилось по 5 признакам, определяющим внешний облик минерала: по степени прозрачности (прозрачные и полупрозрачные); по цвету (светло-зеленые, изумрудно-зеленые и темно-зеленые); по степени сохранности зерен (целые и поврежденные, расколотые зерна и обломки, осколки); по форме (зерна с элементами огранки, округло-овальные и неправильные); по характеру поверхности зерен (гладкая, шероховатая или матированная, черепитчатая, зерна "в рубашке"). На первой стадии наблюдения проводились под бинокулярной лупой с последующим уточнением и детализацией особенностей микрорельефа зерен на растровом электронном микроскопе JSM-T20 фирмы "Джеол" (Япония) по методике, описанной ранее [2, 3].

При сравнении зерен диопсида, извлеченных из автолитовой брекчии, брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом и из пород кратерной фации, устанавливаются следующие особенности. Для минерала из пород кратерной фации (туфопесчаники, туффиты) отмечается преобладание зерен светло-зеленой окраски; по степени сохранности количество целых зерен и даже обломков минимально по сравнению с диопсидом, извлеченным из двух других типов кимберлитовых пород. Среди зерен диопсида из всех пород преобладают округло-овальные, зерна с огранкой чаще встречаются в брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом, чем в других типах пород. По характеру поверхности зерен также намечаются отличия диопсида из пород кратерной фации: здесь нет зерен с гладкой поверхностью среди прозрачных, преобладающий тип рельефа пирамидально-черепитчатый. Зерна "в рубашке", как и зерна диопсида с включениями других минеральных фаз, наиболее распространены в автолитовой брекчии.

В целом, суммируя данные по морфологии и распределению диопсида в диатреме, можно сделать следующие выводы.

1. Распределение зерен диопсида по площади диатремы Пи неравномерное: большее количество их сосредоточено в южной части диатремы, минимальное — в центральной части.

2. Для центральной части диатремы отмечен большой процент зерен диопсида с элементами огранки по сравнению с зернами этого минерала из периферийных частей диатремы. Здесь отсутствуют зерна с гладкой поверхностью, но преобладает черепитчатая поверхность по сравнению с зернами из краевых частей трубки. Для пробы из центральной части диатремы отмечен малый процент зерен "в рубашке" и зерен с включениями других минеральных фаз.

3. При сравнении зерен диопсида, извлеченных из разных кимберлитовых пород, следует отметить некоторые характерные особенности этого минерала для каждого типа

пород: зерна с огранкой чаще приурочены к брекчиям вмещающих пород с кимберлитовым цементом; в породах кратерной фации отсутствуют прозрачные зерна с гладкой поверхностью, но больше зерен с черепитчатой. Для диопсида из автолитовой брекчии характерно преобладание зерен "в рубашке" и зерен с включениями.

4. Для верхних горизонтов преобладающими являются полупрозрачные зерна диопсида. К тому же здесь отмечается несколько больше зерен светло-зеленой окраски по сравнению с нижними горизонтами. Более характерны для верхних горизонтов зерна этого минерала с пирамидально-черепитчатым рельефом, тогда как на нижних горизонтах отмечен больший процент зерен с гладкой поверхностью. Доля зерен этого минерала "в рубашке" повышается в верхних горизонтах.

В заключение интересно сравнить морфологические особенности диопсида из рассматриваемой диатремы Пи с минералом из тяжелой фракции диатремы Л того же кимберлитового поля [4]. Следует отметить, что для диатремы Пи более характерны полупрозрачные зерна этого минерала. В породах изучаемой трубки очень мало светло- и темно-зеленых разновидностей диопсида по сравнению с породами диатремы Л. В диатреме Пи — больший процент зерен с огранкой и округло-овальных; меньше зерен с гладкой, соответственно больше с шероховатой и черепитчатой поверхностями. Диопсиду диатремы Пи свойственно повышенное содержание зерен "в рубашке" и с включениями по сравнению с диатремой Л. Распространенность минеральных включений в диопсиде из различных пород диатремы Пи позволила получить ценную информацию о парагенезисах этого минерала и о физико-химических условиях его образования, описанных ниже.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Для выяснения химического состава диопсида и минеральных включений в нем, а также выяснения парагенезисов этого минерала и условий его образования были выполнены электронно-зондовые анализы на приборе JXA-50A фирмы "Джеол" (Япония). Результаты анализов диопсида и включенных в него минералов представлены в табл. 1, 2. В табл. 2, кроме того, приведены анализы минералов редкого гранат-хромшпинелид-клинопироксенового сростка, установленного в концентрате из пород диатремы.

Рассмотрим особенности состава диопсида из пород диатремы. Содержания MgO в минерале колеблются от 14,34 до 24,05 мас.%. Часть изученных зерен диопсида относится к субкальциевой разновидности, поскольку магний в них преобладает над кальцием. Колебания в содержании CaO составляют 12,19–20,79 мас.%. Величина отношения $Ca/(Ca + Mg)$ варьирует от 26,7 до 50,0, что свидетельствует о широком диапазоне температур образования изучаемого минерала. Содержания хрома колеблются от 0,22 до 3,17 мас.%. Максимальное содержание Cr_2O_3 (3,17 мас.%) отмечено в зерне диопсида ярко-зеленого цвета из автолитовой брекчии нижнего горизонта; минимальные содержания Cr_2O_3 обнаружены для светло-зеленых зерен этого минерала, извлеченных также из автолитовой брекчии верхнего и нижнего горизонтов (см. табл. 1). Колебания в содержании натрия составляют 0,83–2,90 мас.%. Калий в исследуемых образцах либо отсутствует, либо присутствует в незначительных количествах (0–0,03 мас.%). Лишь в одном зерне диопсида зафиксировано повышенное содержание калия (0,14 мас.%). Возможно, это связано с наличием микровростков слюды, как это было обнаружено в некоторых омфацитах из эклогитов Южной Африки, где содержание K_2O составляет 0,10–0,17 мас.% [14].

Для разделения проанализированных образцов диопсида по их химическому составу был применен один из методов математической статистики — кластерный анализ (или анализ групп) на ЭВМ типа СМ-4. Сущность этого метода заключается в следующем. Множество данных образуют матрицу. Между каждой парой объектов вычисляется некоторая мера сходства или подобия. Коэффициенты сходства могут быть представлены либо коэффициентами корреляции, либо евклидовым расстоянием, определяе-

мым формулой

$$d_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2}{m}}$$

где x — значение k -й переменной на i -м и j -м объектах [6]. Малое значение этого расстояния указывает на то, что объекты "близки друг другу", в то время как большое значение указывает на отсутствие подобия. Следующая задача состоит в получении иерархической группировки объектов, при которой объекты с наименьшим расстоянием (или с наивысшим коэффициентом сходства) размещаются вместе. Затем группы объектов соединяются в другие группы, с которыми они наиболее тесно связаны, и так до тех пор, пока не будет получена полная классификация объектов. В результате получаем дендрограмму, позволяющую наглядно изобразить результаты разбивки на группы.

На полученной дендрограмме выделены 7 групп диопсида¹. Далее для каждой из этих групп на ЭВМ типа "BBC micro" английской фирмы "Торч" подсчитаны средние значения оксидов. Посредством такого сравнения установлены 6 групп диопсида, так как две группы, выделенные на дендрограмме, оказались близкими по содержанию в них основных оксидов (табл. 3).

Диопсид I группы (малоглиноземистый диопсид) представлен двумя зернами этого минерала, обнаруженными в тяжелой фракции автолитовой брекчи. Ему свойственны пониженные содержания Al_2O_3 по сравнению с анализами этого минерала из других групп. Диопсид II группы (хромдиопсид), в которую определены две группы зерен минерала, выделенных по дендрограмме и не имеющих резких различий в составе, характеризуется повышенными содержаниями Cr_2O_3 . Эта группа представлена довольно большим количеством зерен, в которую входят преимущественно зерна минерала из автолитовой брекчи и меньшее количество — из брекчи вмещающих пород с кимберлитовым цементом. III группа диопсида (собственно диопсид) включает только одно зерно, извлеченное из брекчи вмещающих пород с кимберлитовым цементом. Диопсиду этой группы присущи минимальные содержания MgO из всех представленных групп. Наиболее насыщенной по количеству зерен диопсида является IV группа (юриитовый диопсид), соответствующая минералу с достаточно высокими содержаниями Cr_2O_3 и Na_2O . Эта группа включает зерна диопсида как из автолитовой, так и из брекчи вмещающих пород при некотором преобладании первых. V группа (маложелезистый диопсид) представлена тремя зернами минерала, извлеченными из автолитовой брекчи. Минерал этой группы характеризуется пониженным содержанием железа ($FeO + Fe_2O_3 < 1,47$ мас.%). В VI группу диопсида (субкальциевый диопсид) с малыми содержаниями хрома входят в основном зерна, извлеченные из тяжелой фракции автолитовой брекчи как нижнего, так и верхнего горизонтов, и лишь одно зерно этого минерала — из брекчи вмещающих пород с кимберлитовым цементом. Диопсид этой группы по составу отличается преобладанием магния над кальцием.

Из анализа перечисленных групп следует, что среди изученных зерен диопсида преобладают высокохромистые разновидности минерала: юриитовый диопсид и хромдиопсид.

Если теперь сравнить изучаемые зерна диопсида с минералом из диатремы Л того же кимберлитового поля, то можно отметить некоторые различия в их составе. Наиболее явно отличается диопсид из диатремы Пи — меньшая хромистость этого минерала (от 0,22 до 3,17 мас.% Cr_2O_3 для минерала из пород диатремы Пи и от 0,14 до 5,11 мас.% — для диатремы Л), более высокая кальциевость (среднее содержание

¹Здесь и далее термин "диопсид" используется как обобщенный для обозначения всех разновидностей этого минерала, установленных в диатреме (см. табл. 3), а также для номенклатуры собственно диопсида.

Т а б л и ц а 1

Состав диопсида из диаграты Пи по результатам электронно-зондового анализа

№ п/п	Порода (горизонт)	Номер пробы	Цвет, прозрачность	Оксиды, мас.%			
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
1	Автолитовая брекчия (нижний)	1417-15	Зеленый, полупрозрачный	57,23	0,24	0,99	1,27
2		1481-10	Зеленый, прозрачный	57,25	0,08	1,78	2,38
3			Зеленый, полупрозрачный	56,21	0,03	1,55	0,30
4			То же	58,52	0,00	1,13	1,79
5			Светло-зеленый, прозрачный	56,04	0,14	2,26	2,52
6			Светло-зеленый, полупрозрачный	56,00	0,14	1,29	1,49
7			1481-11	Изумрудный, прозрачный	57,43	0,11	1,89
8		Желто-зеленый, прозрачный		56,74	0,08	1,95	0,38
9		Светло-зеленый, полупрозрачный		55,04	0,18	0,93	0,80
10		Светло-зеленый, прозрачный		55,14	0,09	1,73	1,17
11	Автолитовая брекчия	1428-5	Светло-зеленый, прозрачный	56,40	0,02	1,75	0,22
12			Светло-зеленый, полупрозрачный	56,61	0,03	1,69	0,25
13	(верхний)	1481-7	Темно-зеленый	55,78	0,20	1,25	1,94
14			Ярко-зеленый, прозрачный	55,21	0,17	1,65	2,42
15			Светло-зеленый, прозрачный	55,64	0,08	2,63	1,20
16		1481-3	Травяно-зеленый	55,88	0,09	0,56	1,59
17		1481-9	Травяно-зеленый, полупрозрачный	55,67	0,14	0,66	3,08
18			Изумрудный, прозрачный	56,95	0,00	1,82	2,70
19	Брекчия вмещающих пород с кимберлитовым цементом (верхний)	1417-9	Изумрудный, прозрачный	56,87	0,09	1,88	1,94
20	Брекчия вмещающих пород с кимберлитовым цементом (нижний)	1481-20	Изумрудный, прозрачный	57,55	0,06	1,84	2,76
21			Зеленый, прозрачный	58,36	0,00	1,77	1,78
22			Темно-зеленый, прозрачный	56,49	0,10	1,96	2,32
23			Светло-зеленый, прозрачный	56,50	0,00	1,13	1,02
24			Изумрудный, полупрозрачный	55,09	0,19	1,48	3,11
25			То же	57,70	0,20	1,56	2,61
26			„	56,90	0,38	1,67	3,09

* В анализах диопсида, где не указано содержание Fe₂O₃, все железо представлено в виде FeO.

Оксиды, мас.%								Ca/ (Ca+ Mg)	T, °C
Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ		
*	1,94	0,06	17,66	17,83	1,46	—	98,68	42,1	1150
*	1,96	0,06	15,79	17,72	2,30	0,01	99,34	44,6	1055
*	3,24	0,16	20,76	15,79	1,33	0,01	99,37	35,4	1312
*	2,71	0,06	16,13	17,86	1,94	He обн.	100,14	44,3	1065
*	1,96	0,06	16,56	16,48	2,78	„	98,80	41,7	1153
*	2,48	0,06	16,59	18,83	1,20	„	98,16	44,9	1072
1,30	0,26	0,14	17,27	16,20	2,86	0,03	100,45	40,3	1210
1,03	3,04	0,12	24,05	12,19	1,55	0,02	101,15	26,7	1400
0,72	1,45	0,16	16,03	19,65	1,17	0,01	96,13	46,8	985
0,81	1,83	0,15	17,97	18,47	1,83	0,03	99,22	42,5	1120
*	3,55	0,13	20,16	15,22	1,40	0,03	99,04	35,2	1315
*	3,60	0,07	20,68	15,57	1,77	0,04	100,3	35,1	1315
*	1,97	0,15	17,49	17,76	2,43	0,02	98,99	42,2	1140
0,44	1,57	0,10	15,77	19,36	2,16	0,02	98,86	46,9	980
0,85	0,91	0,13	17,95	16,74	2,42	0,01	98,57	40,1	1210
*	1,78	0,13	16,92	20,79	0,83	0,01	98,58	46,9	980
*	1,61	0,15	16,66	19,78	1,40	0,04	99,19	46,1	1010
*	1,73	0,12	15,80	16,96	2,51	0,00	98,58	43,5	1100
*	1,90	0,15	17,06	18,30	2,18	0,02	101,11	43,6	1100
*	1,50	0,10	15,77	17,16	2,63	0,02	99,64	43,9	1080
*	1,60	0,08	16,45	16,78	2,06	0,14	99,02	42,3	1125
1,29	1,08	0,19	17,79	16,93	2,64	0,03	100,82	40,6	1200
0,82	2,59	0,14	21,54	14,75	1,42	0,03	99,93	33,0	1360
*	1,87	0,08	15,34	19,27	2,98	0,02	99,30	47,5	965
*	1,75	0,14	16,54	16,30	2,90	0,06	99,76	41,5	1150
*	1,86	0,14	16,10	16,14	2,86	0,03	99,17	41,0	

Таблица 2

Состав диопсида и ассоциирующих с ним минералов (включения и сростки) из диатремы Пи по результатам электронно-зондового анализа

№ п/п	Порода (горизонт)	Номер пробы	Цвет, прозрачность диопсида (включение)	Оксиды, мас.%				
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	
1	Автолитовая брекчия	1417-17	Ярко-зеленый, прозрачный (хромшпинелид)	57,74	0,18	1,80	3,17	
2				He опр.	2,34	5,50	55,57	
3	(нижний)	1481-10	Светло-зеленый, полупрозрачный (хромшпинелид)	57,48	0,02	2,50	1,49	
4				He опр.	0,161	9,87	47,06	
5				Изумрудный, полупрозрачный (флогопит)	57,19	0,10	1,53	2,44
6					37,27	0,651	0,71	0,45
7	1481-11	Светло-зеленый, полупрозрачный (гранат)	55,44	0,15	1,61	0,58		
8			42,04	0,712	1,84	2,01		
9	1417-14	Изумрудный, прозрачный (флогопит)	57,92	0,14	1,38	2,16		
10			42,67	0,661	3,26	0,49		
11	Автолитовая	1428-5	Светло-зеленый, полупрозрачный (хромшпинелид)	54,84	0,08	1,36	1,82	
12				He опр.	2,39	5,59	54,11	
13	(верхний)	1481-7	Зеленый, полупрозрачный (хромшпинелид)	57,13	0,04	1,77	2,46	
14				He опр.	1,14	6,54	56,86	
15	Брекчия вмещающих пород с кимберлитовым цементом	1481-22	Светло-зеленый, полупрозрачный (флогопит)	56,68	0,10	1,93	0,95	
16				42,55	0,451	0,99	0,36	
17				Зеленый, полупрозрачный (ортопироксен измененный)	54,44	0,14	1,76	2,65
18					54,75	0,00	0,80	0,07
19	Брекчия вмещающих пород с кимберлитовым цементом (верхний)	1417-4	Ярко-зеленый, полупрозрачный (гранат, хромшпинелид)	56,37	0,06	2,40	2,80	
20				41,26	0,12	18,44	6,87	
21				He опр.	1,17	7,94	59,35	

* В анализах диопсида, где не указано содержание Fe₂O₃, все железо представлено в виде FeO по данным электронно-зондового анализа.

Таблица 3

Содержания оксидов в выделенных группах диопсида из тяжелой фракции пород диатремы Пи

Группа	Число зерен диопсида	Разновидность диопсида *	Оксиды, мас.%		
			MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
I	2	Малоглиноземистый	17,57	1,11	0,22
II	3	Хромдиопсид	16,74	1,81	0,12
			16,34	1,33	0,13
III	1	Диопсид	15,99	1,93	0,10
IV	12	Юритовый	16,10	1,73	0,10
V	3	Маложелезистый	16,92	2,34	0,07
VI	6	Субкальциевый	20,25	1,57	0,05

* Номенклатура разновидностей диопсида приводится согласно классификации этого минерала по В. Стефенсу и Дж. Доусону [16].

Оксиды, мас.%									Ca/(Ca + Mg)	T, °C
Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ			
*	1,95	0,10	14,98	16,86	2,86	0,022	99,66	44,7	105	
8,63	14,53	0,60	12,96	He опр.	He опр.	He опр.	100,13			
*	1,10	0,14	15,53	18,36	1,79	0,01	98,42	46,0	1015	
3,18	16,69	0,59	11,60	He опр.	He опр.	He опр.	99,15			
*	1,78	0,14	15,64	18,26	2,52	0,01	99,63	45,6	1020	
He опр.	6,90	0,07	29,80	0,09	0,19	10,09	96,22			
*	2,61	0,14	16,66	20,25	1,50	0,04	98,98	46,6	990	
0,57	7,32	0,39	20,54	5,62	0,05	0,11	101,20			
*	1,65	0,12	14,34	19,97	2,23	0,01	99,92	50,0	850	
He опр.	2,88	0,00	25,24	0,04	0,31	15,03	100,28			
*	2,04	0,13	16,36	20,98	1,93	0,00	99,56	47,7	950	
9,591	4,79	0,80	12,64	He опр.	He опр.	He опр.	99,91			
*	1,63	0,10	15,56	17,31	2,46	0,00	98,47	44,4	1060	
9,401	3,90	1,28	12,40	He опр.	He опр.	He опр.	100,82			
*	2,33	0,06	15,99	18,54	1,87	0,00	98,45	45,5	1025	
He опр.	4,46	0,01	30,12	0,46	0,02	2,56	98,16			
*	1,68	0,14	15,49	19,84	2,57	0,02	98,76	48,0	945	
He опр.	1,97	0,00	23,13	0,41	0,18	0,00	81,30			
0,38	1,52	0,10	16,51	17,70	2,75	0,00	100,59	43,5	1095	
0,74	7,77	0,39	19,05	5,37	0,03	0,00	98,57			
1,36	18,90	0,02	9,79	He опр.	He опр.	He опр.	98,53			

Оксиды, мас.%								
Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	
1,61	0,11	1,96	He обн.	56,51	1,95	0,01	17,79	
1,98	0,09	2,11	„	56,30	2,08	0,01	17,87	
2,04	0,14	1,74	0,27	55,34	2,01	0,02	19,65	
0,95	0,06	2,33	—	56,68	1,87	He обн.	18,54	
2,43	0,11	1,82	0,10	57,23	2,47	0,03	17,29	
1,88	0,14	1,10	0,37	56,85	2,36	0,02	17,10	
0,72	0,12	2,95	0,31	56,73	1,62	0,02	15,58	

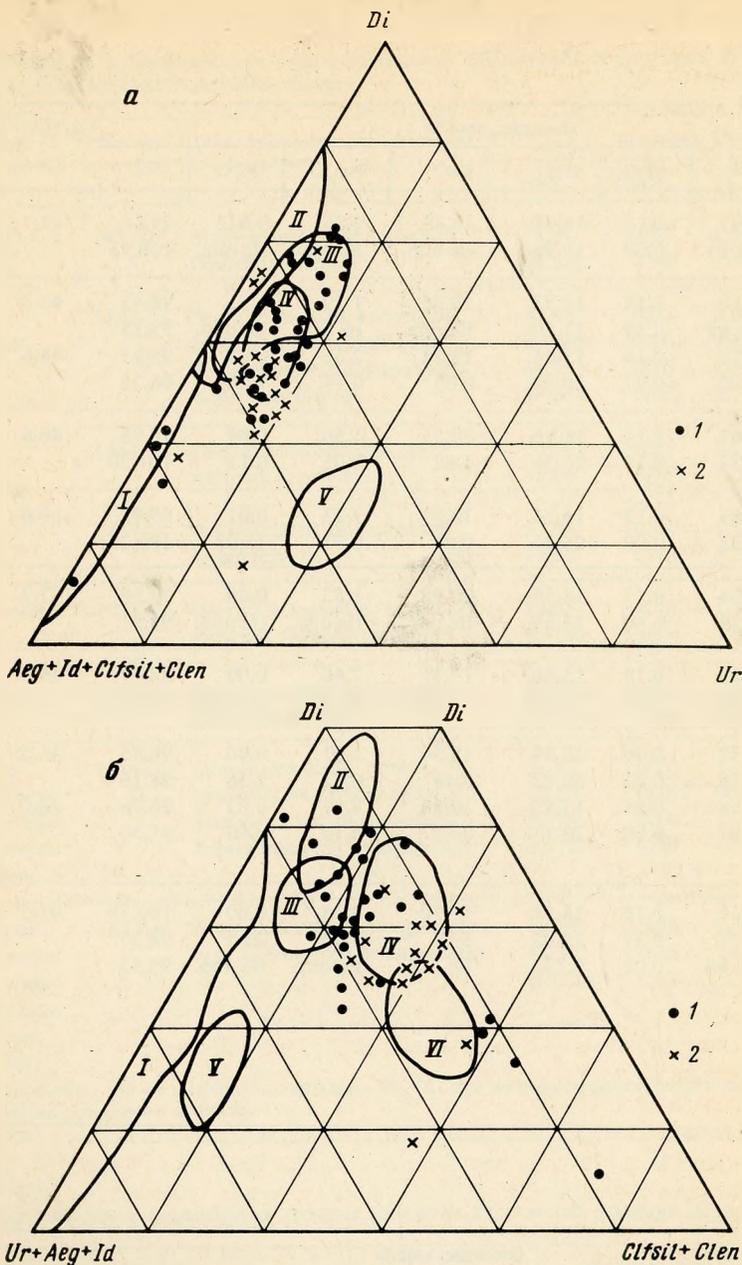


Рис. 1. Диаграммы составов диопсида из тяжелой фракции пород диаатремы Пи
 Фигуративные точки на диаграммах соответствуют: I — анализам в табл. 1, 2; 2 — составам диопсидов из пород диаатремы Л. Оконтурены поля составов диопсида на а из: I — эклогитов, II — вебстеритов, III — перцолитов, IV — периодотитов, V — гранат-пироксеновых сростков; на биз: I — эклогитов, II — сростков с алмазом, III — перцолитов и верлитов, IV — периодотитов, V — гранат-пироксеновых сростков, VI — вебстеритов и ильменитовых пироксенитов (по данным [5, 7, 10–12])

CaO в минерале из пород диатремы Пи — 17,70 мас.%, для диатремы Л — 17,11 мас.% CaO), а также меньшее содержание натрия (от 0,83 до 2,90 мас.% Na₂O для минерала из пород диатремы Пи и от 1,09 до 5,73 мас.% Na₂O — для диатремы Л), которое входит в юриитовый минал. Для более наглядного сравнения составов диопсида анализы были пересчитаны на миналы с использованием ЭВМ и нанесены на треугольные диаграммы с реализацией широких графических возможностей, которыми обладает персональный компьютер типа "BBC micro". Миналы выделялись в последовательности: диопсид CaMg(Si₂O₆), юриит NaCr(Si₂O₆), жадеит NaAl(Si₂O₆), эгирин NaFe(Si₂O₆), клиноферросилит Fe₂Si₂O₆, клиноэнстатит Mg₂Si₂O₆. Затем составы изучаемых зерен диопсида в виде миналов наносились на треугольные диаграммы с вершинами диопсид—юриит—жадеит + эгирин + клиноферросилит + энстатит (рис. 1, а) и на диаграмму диопсид—клиноферросилит + клиноэнстатит—жадеит + эгирин + юриит (рис. 1, б). Из анализа этих диаграмм видно, что основная масса исследуемых зерен диопсида попадает в поле перидотитов (лерцолиты, верлиты, гарцбургиты), за исключением единичных зерен, приуроченных на первой из вышеуказанных диаграмм (см. рис. 1, а) к полю эклогитов. На второй диаграмме (см. рис. 1, б) положение этих единичных точек неопределенное, что затрудняет отнесение их к тому или иному типу глубинных пород.

Если теперь снова обратиться к данным кластерного анализа, то видно, что в поле перидотитов (область IV на рис. 1, а) ложатся точки диопсида, соответствующие, по номенклатуре В. Стефенса и Дж. Доусона [5, 16], юриитовому и малоглиноземистому диопсиду (см. табл. 3, группы IV и I соответственно). Составы зерен диопсида, выделенные по дендрограмме во II группу, локализуются на треугольной диаграмме в поле лерцолитов (см. рис. 1, а). Однако во II группу попадают также два зерна хромдиопсида, тяготеющие на треугольной диаграмме составов к полю вебстеритов. Все анализы диопсида с низкими содержаниями юриитового минала, не попавшие на треугольных диаграммах в поле перидотитов и лерцолитов, составляют VI группу образцов субкальциевого диопсида. Они характеризуются более высокими температурами образования и на треугольной диаграмме составов (см. рис. 1, а) ложатся в поле эклогитов. Фигуративные точки, отвечающие маложелезистому диопсиду, располагаются за пределами выделенных полей или на их границе. Таким образом, выделенные методом кластерного анализа (по дендрограммам) группы диопсида хорошо согласуются с теми полями, которые обособляются на треугольной диаграмме составов этого минерала.

При нанесении точек, соответствующих составам изучаемых зерен диопсида, на бинарную диаграмму с координатами Cr₂O₃—Na₂O (рис. 2), на которую нанесены также и точки составов диопсида из диатремы Л, видно, что область точек, соответствующих анализам диопсида из диатремы Пи, несколько шире за счет присутствия зерен с более низкими содержаниями Cr₂O₃ относительно этого минерала из диатремы Л. Кроме того, из диаграммы следует, что точки составов изучаемого минерала лежат в области составов диопсида не только из лерцолитов, но и в областях из вебстеритов и пироксенитов, а также эклогитов. В последнюю попадают точки, отвечающие субкальциевому составу диопсида, выделенному методом кластерного анализа. Если сравнить положение диопсида из сростков с гранатом и хромшпинелидом из диатрем Пи и Л, то наблюдается та же тенденция: в диатреме Пи диопсид из данного сростка отличается несколько меньшим содержанием Cr₂O₃.

Если нанести точки, отвечающие составам диопсида из диатремы Пи, на бинарную диаграмму в координатах Na₂O—Al₂O₃ (рис. 3), то они попадают в одно поле с точками диопсида из диатремы Л. При этом области составов минерала из обеих трубок лежат в поле составов диопсида из алмазоносных кимберлитов, несколько отклоняясь в сторону более низких значений Al₂O₃ и более высоких — Na₂O.

При сопоставлении состава зерен диопсида, извлеченных из разных типов пород, как и из разных горизонтов, особых различий не наблюдается. Тем не менее следует отметить, что в породах автолитовой брекчии зерна диопсида имеют более резкие колебания в содержании Cr₂O₃: здесь присутствуют зерна диопсида как с минимальны-

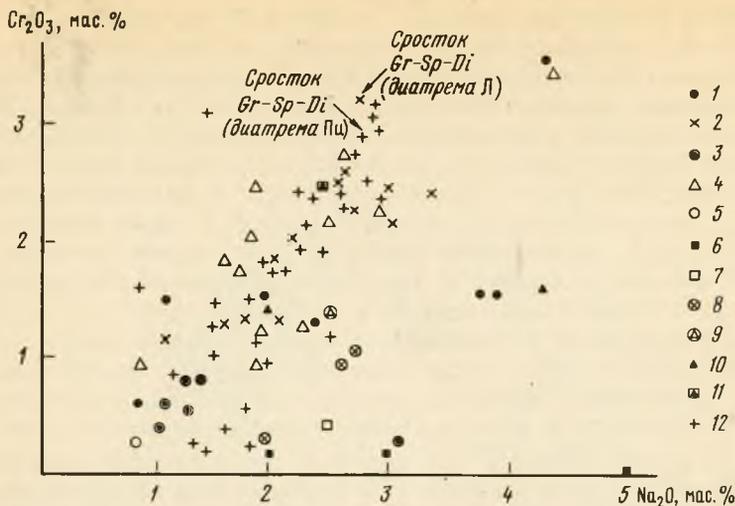


Рис. 2. Диаграмма соотношения Cr_2O_3 и Na_2O в клинопироксенах различного генезиса

Клинопироксены из: 1 — сростков с алмазом, 2 — диатремы Л, 3 — вебстеритов Анабарского массива, 4 — гранатовых лерцолитов трубки Мир, 5 — магнезиально-железистых пироксенитов трубки Мир, 6 — эклогитов трубки Мир, 7 — алмазоносных эклогитов трубки Мир, 8 — трубки Сытыканская, 9 — трубки Обнаженная, 10 — пироксенитов трубки Де-Бирс, 11 — юритовый диопсид, 12 — из диатремы Пи, соответствующие номерам анализов в табл. 1, 2; 1-11 нанесены по данным [5, 10, 12].

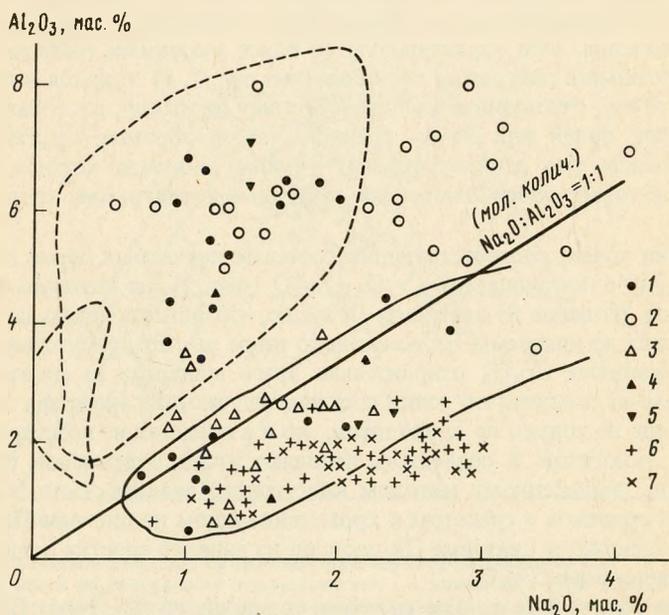


Рис. 3. Концентрация алюминия и натрия в моноклиновых пироксенах, содержащих не менее 0,5% Cr_2O_3

Оконтурированы поля хромдиопсидов из глубинных включений в базальтах (длинные штрихи), из кимберлитов Южной Африки и алмазоносных кимберлитов других провинций (сплошные линии); хромдиопсидов-вкрапленников в базальтах и андезитах (короткие штрихи). 1, 2 — образцы из непромышленных кимберлитов Северной Америки и других провинций; 3 — вулкана Лашейн; 4 — вулканов Игвизи; 5 — Южного Вестланда; 6 — диатремы Пи; 7 — диатремы Л. Диаграмма из [7]

ми содержаниями этого оксида, так и с достаточно высокими (см. табл. 1, 2). Брекчия вмещающих пород с кимберлитовым цементом отличается большим постоянством в отношении содержания Cr_2O_3 . Та же тенденция характерна и для содержания Na_2O в изученных зернах диопсида. Как отмечалось ранее в разделе "Морфологические особенности", большее количество светло-зеленых зерен диопсида встречено в центральной части трубки, минимальные же содержания Cr_2O_3 также установлены для зерен этого минерала из скважины, расположенной в центральной части диатремы.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для установления зависимости оптических свойств диопсида от его химического состава произведены замеры показателей преломления этого минерала n_p и n_g с помощью иммерсионных жидкостей методами Бекке и Черкасова. Точность измерений $\pm 0,002$. С этой целью отобраны зерна диопсида из разных типов кимберлитовых пород и разных горизонтов, отличающихся по цвету и степени прозрачности. Всего было изучено 34 зерна этого минерала, результаты измерений оптических констант которых приведены в табл. 4. Для меньшего показателя преломления (n_p) колебания составляют 1,667–1,684; значения n_g лежат в пределах 1,695–1,709. Величина двупреломления довольно постоянна (0,024–0,028). Следует отметить, что наибольшее двупреломление (0,028) среди исследуемых зерен отмечено для двух зерен светло-зеленого диопсида, низкие показатели преломления которых хорошо согласуются с минимальными содержаниями в них окиси хрома, однако в этих образцах диопсида отмечается повышенное содержание FeO (см. табл. 4). Минимальное двупреломление (0,024) отмечено для светлоокрашенного диопсида желто-зеленого цвета, показатели преломления которого также невысоки. В целом для изученных зерен диопсида отмечена известная закономерность [8]: светлоокрашенные разности этого минерала имеют более низкие показатели преломления, чем ярко- и густоокрашенные. Максимальные n_p и n_g свойственны зернам диопсида с максимальным содержанием Cr_2O_3 . Подтверждается тот факт, что основными хромофорами в клинопироксенах являются ионы Cr^{3+} , Fe^{3+} , пары $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$. Величина двупреломления от густоты окраски не зависит. Если сравнить данные результаты с теми, что были получены ранее для диопсида из диатремы Л [4], то наблюдаются различия оптических констант этого минерала из разных трубок. Колебания n_p в диопсиде из диатремы Л лежат в интервале 1,672–1,683, для n_g они составляют 1,696–1,709, т.е. величины, близкие к показателям преломления исследуемых диопсидов из диатремы Пи. Однако величины двупреломления диопсида из диатремы Л имеют более широкий диапазон (0,021–0,30), чем для минерала из пород диатремы Пи. Можно предположить, что в выделенную группу диопсида с величиной двупреломления от 0,021 до 0,024 из диатремы Л могли попасть измененные зерна диопсида "в рубашке", которая уменьшила величину двупреломления. На диаграмме, отражающей зависимость показателей преломления от содержания Cr_2O_3 в диопсиде (рис. 4, а), нанесены величины показателей преломления зерен диопсида из пород диатрем Пи и Л, на которой видна тенденция линейного увеличения показателей преломления n_g и n_p от содержания Cr_2O_3 в данном минерале.

Кроме оптических констант, произведены замеры плотности методом микроплавка в тяжелой жидкости Клеричи. Точность измерений $\pm 0,02$. Результаты этих измерений представлены в табл. 4. Как следует из полученных данных, величина плотности (ρ) находится в прямой зависимости от состава диопсида, а именно от содержания в нем Cr_2O_3 . Значение плотности колеблется от 3,11 до 3,34, минимальное и максимальное значения которой совпадают с минимумом и максимумом содержания Cr_2O_3 в диопсиде (рис. 4, б). Линейная зависимость отражает взаимосвязь плотности и показателя преломления данного минерала (рис. 5).

Для зависимостей состав–свойства на ЭВМ рассчитаны уравнения регрессии. Так, для зависимости плотности диопсида (ρ) от содержания в нем Cr_2O_3 получено уравнение линейной регрессии $y = 3,1584 + 0,05499X$, где y — плотность, г/см³; X — содержа-

Т а б л и ц а 4

Показатели преломления, плотность и содержание FeO и Cr₂O₃ в диопсиде из пород диатремы Пи

№ п/п	Номер пробы	Порода (горизонт)	Характеристика изученных зерен	n_g	n_p	$n_g - n_p$	FeO	Cr ₂ O ₃	ρ , г/см ³
							мас. %		
1	1428-5	Автолитовая брекчия	Ярко-зеленый измененный, с включением хромшпинелида	1,706	1,680	0,026	2,045	1,825	3,28
2	1481-7	(верхний)	Травяно-зеленый, полупрозрачный, с включением хромшпинелида	1,706	1,681	0,025	1,63	2,46	3,29
3	1481-9		Зеленый, полупрозрачный	1,704	1,678	0,026	1,685	2,65	3,28
4	1481-9		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,706	1,680	0,026	1,73	2,70	3,30
5	1481-7		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,706	1,679	0,027	2,01	2,42	3,29
6	1481-7		Светло-зеленый, прозрачный	1,701	1,676	0,025	1,76	1,20	3,25
7	1481-9		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,705	1,678	0,027	1,56	2,96	3,30
8	1481-9a		То же	1,709	1,684	0,025	Не обн.	Не обн.	3,30
9	1481-9б		Светло-зеленый, полупрозрачный	1,700	1,674	0,026	"	"	3,24
10	1417-15	Автолитовая брекчия	Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,704	1,677	0,027	1,935	1,265	3,26
11	1417-17	(нижний)	Изумрудно-зеленый	1,709	1,684	0,025	1,955	3,17	3,34
12	1481-10		Светлый желто-зеленый, полупрозрачный	1,695	1,667	0,028	3,205	0,36	3,11
13	1417-14		Изумрудно-зеленый, полупрозрачный	1,706	1,681	0,025	1,76	2,13	3,29
14	1481-10		Светло-зеленый	1,704	1,677	0,027	2,07	2,553	3,28
15	1481-10		Изумрудно-зеленый	1,704	1,678	0,026	1,785	2,445	3,28

16	1481-10		Травяно-зеленый	1,703	1,677	0,026	2,25	2,19	3,27
17	1481-10		Ярко-зеленый	1,708	1,683	0,025	Не обн.	Не обн.	3,32
18	1481-10		”	1,703	1,678	0,027	2,48	1,49	3,26
19	1481-10		Светло-зеленый ”в рубашке”	1,698	1,673	0,025	1,04	1,47	3,22
20	1481-11		Светло-зеленый	1,701	1,675	0,026	2,475	0,53	3,24
21	1481-11		Светлый желто-зеленый, прозрачный	1,699	1,675	0,024	4,07	0,38	3,23
22	1481-11		Светло-зеленый, прозрачный	1,704	1,678	0,026	2,14	1,17	3,26
23	1481-11		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,708	1,683	0,025	1,56	2,96	3,31
24	1481-11		Светло-зеленый, полупрозрачный	1,705	1,679	0,026	2,17	0,80	3,26
25	1481-11		Светлый желто-зеленый	1,702	1,675	0,027	Не обн.	Не обн.	3,24

26	1417-9	Брекчия вмещающих пород (верхний)	Изумрудно-зеленый, полупрозрачный	1,706	1,680	0,026	1,90	1,935	3,28
----	--------	-----------------------------------	-----------------------------------	-------	-------	-------	------	-------	------

27	1481-21	Брекчия вмещающих пород	Светло-зеленый, измененный, прозрачный	1,695	1,667	0,028	3,576	0,235	3,12
28	1481-22	(нижний)	Травяно-зеленый	1,705	1,680	0,025	2,325	0,97	3,27
29	1481-20		Ярко-зеленый, прозрачный	1,706	1,681	0,025	1,50	2,76	3,29
30	1481-20		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,705	1,671	0,027	1,595	1,78	3,26
31	1481-20		Ярко-зеленый, измененный	1,708	1,683	0,025	1,805	2,85	3,32
32	1481-20		Светло-зеленый, прозрачный	1,697	1,671	0,026	3,41	1,02	3,23
33	1481-20		Темно-зеленый, прозрачный	1,709	1,683	0,026	2,37	2,32	3,33
34	1481-22		Изумрудно-зеленый, прозрачный	1,706	1,680	0,026	Не обн.	Не обн.	3,28

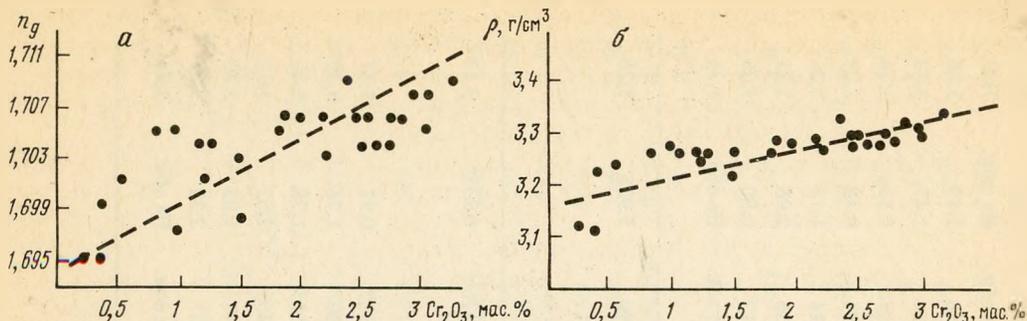


Рис. 4. Графики зависимости показателя преломления (n_g) от содержания Cr_2O_3 (а) и плотности (ρ) от содержания Cr_2O_3 в диопсиде из диатремы Пи (б)

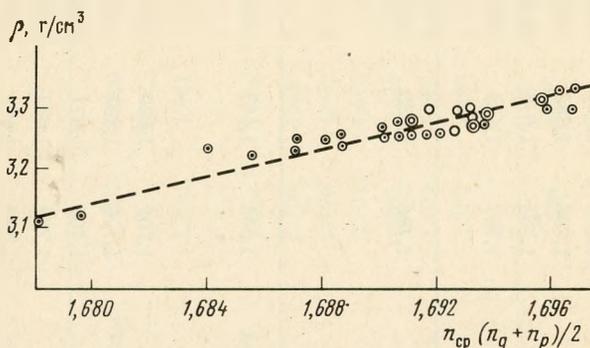


Рис. 5. Зависимость плотности и светопреломления в диопсиде из диатремы Пи
Количество окружностей у точки указывает на число образцов с одинаковым значением n_{cp}

ние Cr_2O_3 , мас.%. При заданных значениях X получаем прямую, проведенную на соответствующей диаграмме (см. рис. 5). Как видно, имеются отклонения от этой прямой, но общая тенденция возрастания плотности минерала с увеличением содержания Cr_2O_3 в нем сохраняется. Уравнение линейной регрессии подсчитано также для зависимости между показателем преломления (n_g) и содержанием Cr_2O_3 в диопсиде: $y = -3,2279 + 1,9053X$, где y — показатель преломления; X — содержание Cr_2O_3 , мас.%. Коэффициент корреляции равен 0,788, поэтому отклонения от вычисленной прямой на данной диаграмме (см. рис. 4, а) больше, чем на вышеупомянутой (см. рис. 4, б), где коэффициент корреляции 0,848.

Таким образом, установленные зависимости состав—свойство можно использовать как экспресс-метод для оценки состава диопсида из пород диатремы Пи и других тел кимберлитового поля при решении некоторых геологоразведочных и поисковых задач.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ДИОПСИДЕ, ЕГО МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Отличительной особенностью кимберлитовых пород диатремы Пи, как и других тел рассматриваемого кимберлитового поля, является отсутствие ксенолитов глубинных пород ультраосновного и основного состава. По этой причине существенная информация о минеральных парагенезисах, образовавшихся при высоких значениях P — T параметров, может быть извлечена из анализа составов минерала-хозяина (диопсида) и включений в нем. В этой связи, как уже отмечалось, диопсид из тяжелой фракции пород диатремы Пи представляет весьма благоприятный объект, поскольку содержит разнообразные включения других минералов. Учитывая сходную геологическую позицию диатрем

поля, в котором находится тело Пи, можно полагать, что полученные данные об условиях формирования глубинных пород диатремы Пи имеют обобщенное значение и могут служить для характеристики диопсидсодержащих пород кимберлитового поля в целом. Все это явилось основанием для проведения детальных исследований диопсида с включениями из тяжелой фракции пород диатремы Пи.

Среди включений наибольшим распространением пользуется хромшпинелид, довольно часто встречаются включения слюды (флогопита), ортопироксена. Кроме того, в диопсиде встречены включения граната. Эти данные о распространенности включений следует рассматривать как предварительные, поскольку меньшая распространенность включений других минеральных фаз может быть связана с трудностью их диагностики.

В исследуемых зернах диопсида проанализировано 4 включения хромшпинелида. Все зерна диопсида с включениями приурочены к породам автолитовой брекчии верхних и нижних горизонтов. Кроме того, в брекчии вмещающих пород встречен сросток гранат-хромшпинелид-клинопироксенового состава, представляющий несомненный интерес для решения генетических задач. Как видно из представленных анализов хромшпинелидов (см. табл. 2), их составы хорошо согласуются с составом минерала-хозяина, что позволяет отнести включения хромшпинелидов в диопсиде к сингенетическим. Хромшпинелид, включенный в светло-зеленый диопсид, отличается по составу от других хромшпинелидов, ассоциирующих с более яркими разностями диопсида, меньшим содержанием хрома (47,06 мас.%), резко повышенным — глинозема (19,87 мас.%), и очень низким содержанием TiO_2 (0,16 мас.%). Диопсид, включающий это зерно хромшпинелида, по результатам кластерного анализа относится к маложелезистой разности этого минерала (см. табл. 3). На треугольнике составов это зерно диопсида ложится в область перидотитов (см. рис. 1, а).

Хромшпинелид из сростка отличается высокой хромистостью (59,35 мас.%), меньшей магнезиальностью (9,79 мас.%), повышенным содержанием TiO_2 (1,47 мас.%), малым содержанием Fe_2O_3 (1,36 мас.%) и, наоборот, высоким — FeO (18,9 мас.%). Следует отметить, что диопсид-хозяин по результатам кластерного анализа относится к юритовому диопсиду (см. табл. 3). На треугольнике составов этот диопсид ложится в поле лерцолитов. При нанесении анализов хромшпинелидов из включений в диопсиде и из сростка с гранатом и клинопироксеном на треугольную диаграмму с вершинами $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - (FeO + TiO_2)$ видно (рис. 6), что один анализ хромшпинелида-включения попадает в область составов этого минерала из гарцбургитов (см. табл. 2, ан. 4). Остальные анализы, соответствующие хромшпинелидам с повышенными содержаниями титана (1,14—2,34 мас.% TiO_2) и высокими — хрома (54,11—56,86 мас.% Cr_2O_3), располагаются в поле составов этого минерала из гранат-хромшпинелид-клинопироксеновых сростков. Это дает основание рассматривать хромшпинелиды-включения и диопсид-хозяин (см. табл. 2, ан. 2, 10, 12) как продукты дезинтеграции указанных сростков. Зерна диопсида, включающие хромшпинелиды, по результатам кластерного анализа относятся к высокохромистым разновидностям: хромдиопсиду и юритовому диопсиду. На треугольнике составов эти зерна диопсида ложатся в поле лерцолитов (III) и перидотитов (IV) (см. рис. 1, а).

Помимо хромшпинелида, в изученных зернах диопсида встречены и включения гранатов. В табл. 2 приведены два анализа гранатов, один из которых представлен включением в диопсиде, второй — из сростка с хромшпинелидом и клинопироксеном. Оба граната представлены среднекальциевой разностью, но гранат из сростка отличается высоким содержанием хрома (6,87 мас.%), что хорошо согласуется с составами существующих клинопироксена и хромшпинелида, которые также имеют повышенное содержание этого оксида (см. табл. 2, ан. 19, 21). На треугольной диаграмме составов (см. рис. 1, а) это зерно диопсида, отнесенное по результатам кластерного анализа к группе юритового диопсида, располагается на границе III и IV полей: лерцолитов и перидотитов соответственно. Гранат, включенный в низкохромистый диопсид (0,58 мас.%) светло-зеленого цвета, также содержит незначительную примесь хрома (2,01 мас.%), что позволяет рассматривать данное включение граната в диопсиде как

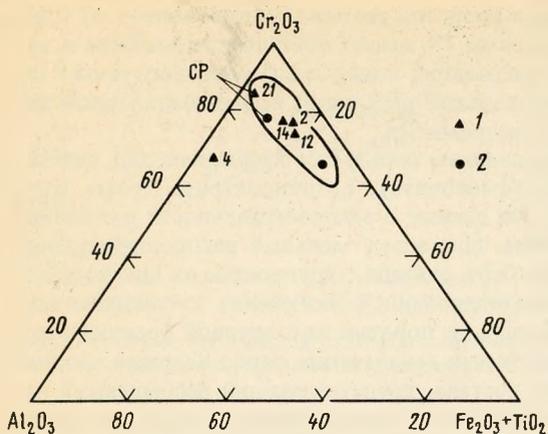


Рис. 6. Диаграмма составов хромшпинелидов из включений в диопсиде и сростков с ним из диатрем Пи и Л

Оконтурена область хромшпинелидов из гранат-хромшпинелид-клинопироксеновых сростков. Цифры у точек соответствуют номерам анализов в табл. 1, 2. 1 — точки анализов хромшпинелидов из диатремы Пи; 2 — из диатремы Л по данным [4]. Индексом CP обозначены точки хромшпинелидов из гранат-хромшпинелид-клинопироксеновых сростков

сингенетическое. Диопсид-хозяин относится к группе хромдиопсида по результатам кластерного анализа. На треугольной диаграмме составов он ложится в поле вебстеритов (см. рис. 4).

Кроме гранатов и хромшпинелидов, в исследованных зернах диопсида в качестве сингенетических включений встречена слюда зеленого цвета (рис. 7, а). В табл. 2 даны три химических анализа подобных включений, представленных флогопитом. Следует отметить, что подобные включения в минералах-спутниках из пород диатрем изучаемого кимберлитового поля до сих пор не были обнаружены. Необходимо указать на повышенные содержания хрома в флогопите (0,36–0,49 мас.% Cr_2O_3 , см. табл. 2), что обуславливает характерную окраску этого минерала. Последний отличается и повышенными содержаниями титана (0,45–0,66 мас.%). Зерна диопсида, включающие флогопит, по результатам кластерного анализа относятся к разным группам: юритового диопсида (см. табл. 2, ан. 5), субкальциевого диопсида (ан. 9), собственно диопсида (ан. 15). На треугольнике составов (см. рис. 1, а) все эти зерна диопсида ложатся в поле лерцолитов. Иногда флогопит в диопсиде представлен мельчайшими правильными гексагональными табличками. Один из кристаллов флогопита, извлеченный из диопсида, изучен на растровом электронном микроскопе (рис. 7, б). Приведенная микрофотография иллюстрирует идиоморфизм включения: характер поверхности включения флогопита указывает на сингенетичность этого включения. В одном случае проанализировано также включение ортопироксена, к сожалению, измененного, поэтому использовать особенности состава этого минерала для определения давления не представляется возможным.

При изучении зерна диопсида "в рубашке" на микроанализаторе выявлен ее состав, представленный доломитом, внутри которого находится SiO_2 , вероятно, кварц. Диагностика последнего требует уточнения с привлечением рентгенометрических методов.

Для оценки температур кристаллизации диопсида использовано отношение $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ в минерале [13]. Величина этого отношения колеблется в изученных образцах от 26,7 до 50,0, что свидетельствует о широком диапазоне температур их образования. Среди изученных зерен диопсида имеется один образец с максимальным содержанием MgO и минимальным — CaO , в котором отношение $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ составляет 26,7, что указывает на аномально высокую температуру образования данного субкальциевого диопсида — более 1400°C . Следует отметить, что близкий по составу субкальциевый диопсид установлен в глубинных ультрабазитах и во включениях в алмазе [5, 10]. Без учета этого зерна диопсида температура образования изученного минерала из пород диатремы Пи составляет $850\text{--}1315^\circ\text{C}$. Эти две крайние величины отмечены в единичных образцах, в основном же температура кристаллизации диопсида колеблется от 945 до 1150°C , т.е. в целом изученные зерна диопсида менее высокотемпературные,

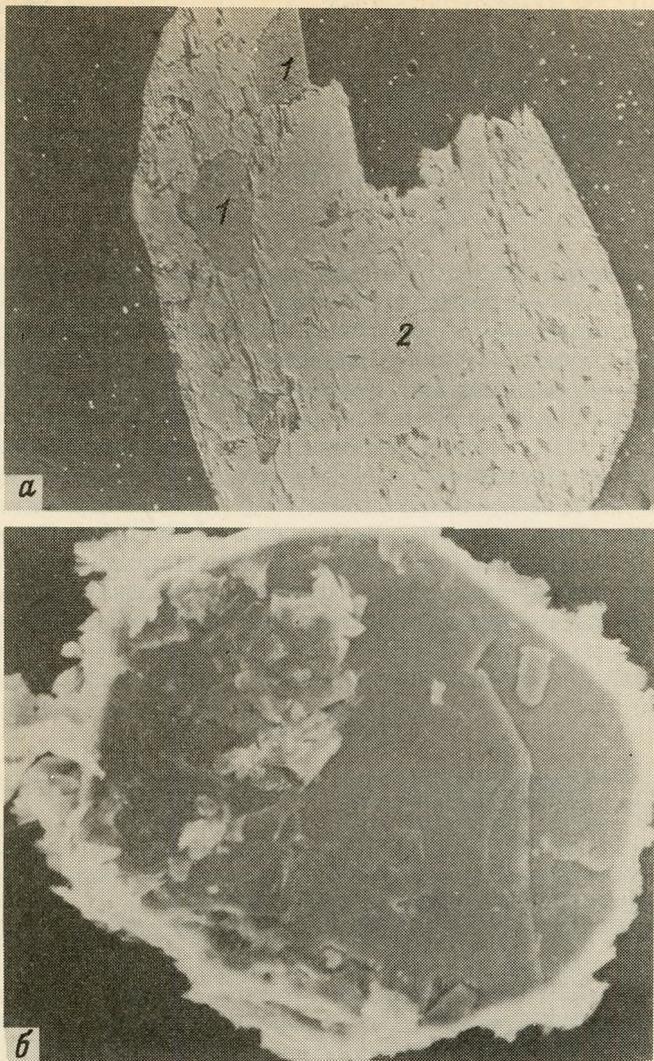


Рис. 7. Включения флогопита в диопсиде из брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом из диатремы Пи

а — изображение в отраженных электронах с вещественным контрастом: 1 — флогопит, 2 — диопсид, увел. 100; *б* — изображение поверхности чешуйки флогопита во вторичных электронах, увел. 750

чем зерна этого минерала из диатремы Л, температура образования которых 1030–1320°С [4].

Как уже отмечалось, среди зерен диопсида встречен сросток гранат-хромшпинелид-диопсидового состава. По этой трехминеральной ассоциации попытаемся оценить *P–T* условия образования этого сростка. По распределению *Cr* и *Al* в гранате, а именно по отношению $Cr^{3+} / (Cr^{3+} + Al)$ в этом минерале, можно оценить давление [15]. В гранате из представленного сростка величина этого отношения равна 20, что соответствует давлению около 51 кбар. Очевидно, эта величина несколько, завышенная, так как экспериментальный расплав, из которого кристаллизовались гранат и хромшпинелид, не содержал железа. По этой причине величина давления, определяемая по графику, требует введения поправки [9]. Величину давления можно также посчитать, используя извест-

ную формулу [17]: $T^{\circ}\text{C} = (3686 + 28,35P / \ln K_D + 2,33) - 273$. Зная температуру по отношению $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ в диопсиде и коэффициент распределения Fe^{2+} и Mg между гранатом и пироксеном $K = (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{Gr}} / (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})^{\text{Cpx}}$, определяем давление. Эта величина также завышенная (54 кбар). Можно попытаться определить температуру по гранат-шпинелевому геотермометру [1] согласно формуле

$$T^{\circ}\text{C} = \frac{1896 + (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mg}})^{\text{Gr}} \cdot 29229 + 4890 \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}_{2+}}}{0,647 + 11,88 (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mg}})^{\text{Gr}} + 0,5X_{\text{Fe}}^{\text{Sp}} - 2R \ln K_D}$$

Подставляя все значения, получаем температуру, равную 1274°C , что гораздо выше температуры, оцененной по отношению $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ в клинопироксене.

Если сравнить данный сросток с подобным сростком из пород диатремы Л, то можно видеть, что составы сосуществующих минералов в двух диатремах примерно одинаковы, за небольшим исключением. Так, хромистость хромшпинелида из диатремы Пи выше, чем из диатремы Л, в то время как сосуществующие с ним гранат и клинопироксен беднее хромом, чем те же минералы в диатреме Л. Если сравнивать температурные условия образования этих ассоциаций по отношению $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg})$ в клинопироксене, то это отношение ниже, а, следовательно, температура немного выше для сростка из диатремы Л (средние значения для диатремы Пи — около 1095°C , для Л — 1160°C).

Таким образом, комплексным изучением морфологии, химического и фазового состава диопсида и его физических свойств выявлены типоморфные особенности этого минерала из диатремы Пи, что позволяет использовать их для косвенной оценки ее продуктивности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-шпинелевый геотермометр для горных пород // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 4. С. 978–984.
2. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Применение электронно-зондовых приборов для изучения минерального вещества. М.: Недра, 1983. 215 с.
3. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Сошкина Л.Т. Комплексное изучение минералов-спутников алмаза // Сов. геология. 1984. № 11. С. 96–108.
4. Гаранин В.К., Лунжева Е.С., Посухова Т.В., Чистякова В.Ф. Морфологические особенности, состав, физические свойства и минеральные парагенезисы хромдиопсида из брекчий одного из районов СССР // Материалы XIII конф. молодых ученых геол. ф-та МГУ. М., 1986. С. 155–170. Рукопись деп. в ВИНТИ 17.09.86, № 6967–86. Деп.
5. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 330 с.
6. Дэвис Д. Статистика и анализ геологических данных. М.: Мир, 1977. 420 с.
7. Илупин И.П. Находки "кимберлитовых" минералов в некимберлитовых изверженных горных породах // Тр. ЦНИГРИ. М., 1984. Вып. 188. С. 46–51.
8. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хомченко В.М. Оптические спектры поглощения и окраска мантийных минералов. Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
9. Перчук Л.Л. Пироксеновый барометр и пироксеновые геотермометры // Докл. АН СССР. 1974. Т. 233, № 6. С. 1096–1199.
10. Соболев Н.В. Глубинные включения в ксенолитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 263 с.
11. Харьков А.Д., Саврасов Д.И. Ксенолиты флогопитсодержащих пород в кимберлитах Якутии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 4. С. 75–87.
12. Черенкова А.Ф., Черенков В.Г. Глубинные ксенолиты в кимберлитах западного обрамления Анабарского массива // Состав и свойства глубинных пород земной коры и верхней мантии платформ. М.: Наука, 1983. С. 67–77.
13. Boyd F.R., Dewis B.T.C. The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites // Geophys. Res. 1966. Vol. 71. P. 3567–3576.
14. Erlank A.J., Kushiro J. Potassium contents of synthetic pyroxenes at high temperatures and pressures // Garnegie Inst. Book 68. Wash. (D.C.), 1970. P. 233–236.
15. Irifune T. Experimental study of the system $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ at high pressure and high temperature // J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 4. 1985. Vol. 21, N 3. P. 417–451.
16. Stephens W.E., Dawson I.B. Statistical comparison between pyroxenes from kimberlites and their associated xenoliths // J. Geol. 1977. Vol. 85. P. 433–449.
17. Raheim A., Green D.H. Contrib. Mineral. and Petrol. 1974. Vol. 48, N 3. P. 179–203.

*Е.Р. ВАСИЛЬЕВА, В.В. ВЕРЖАК, В.К. ГАРАНИН
Н.В. ГРАЧЕВА, Г.П. КУДРЯВЦЕВА*

*** КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНАТОВ ОРАНЖЕВОЙ ОКРАСКИ ОДНОЙ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК СССР**

Гранат является одним из основных минералов тяжелой фракции кимберлитовых пород. В кимберлитовых телах он встречается в виде вкрапленников в кимберлитовом цементе, в ксенолитах ультраосновных и основных пород, во включениях в алмазе и сростках с ним. По этим причинам изучение особенностей состава и физических свойств гранатов связано с решением таких актуальных проблем, как генезис кимберлитов, выяснение глубинного строения земной коры и верхней мантии, а также прикладных задач поисков кимберлитов и оценки их алмазоносности.

Типоморфные особенности состава и физических свойств (прежде всего окраска) гранатов (пиропов) ультраосновного парагенезиса изучены достаточно подробно и достаточно успешно применяются при поисках алмазоносных кимберлитов [6, 8, 14]. Однако имеется существенный "пробел" в исследованиях гранатов оранжевой окраски. Актуальность их изучения определяется тем, что оранжевой окраской обладают гранаты пироп-альмандинового ряда из эклогитов мантийного происхождения, в том числе и алмазоносных. Вместе с тем критерии отличия подобных гранатов от сходных по окраске минералов из разнообразных пород метаморфических комплексов, прорываемых кимберлитовыми трубками, до сих пор не разработаны.

ОБЪЕКТ, ЦЕЛИ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект изучения в данной работе — оранжевые гранаты, отобранные из концентрата обогащения одной из кимберлитовых трубок СССР. До последнего времени вопрос о присутствии в рассматриваемой трубке и других кимберлитовых телах этого района алмаза эклогитового парагенезиса оставался открытым. Находки гранатов оранжевой окраски, включенных в алмаз, а также преобладание этой цветовой разновидности минерала в монофракциях гранатов из кимберлитовых пород рассматриваемого района явились основанием для проведения детальных комплексных исследований гранатов.

Изученная коллекция включала 750 зерен гранатов фракции от -1 до $+0,5$ мм из концентратов обогащения кимберлитов и 60 ксенолитов гранатосодержащих пород, отобранных из керна шести скважин. Комплексное исследование предполагало использование на первой стадии массового изучения гранатов простых и экспрессных методов (визуальное наблюдение зерен под бинокулярной лупой, петрографическое описание гранатосодержащих пород), что позволило выделить по определенным признакам группы образцов. Типичные представители каждой из этих групп затем изучались более трудоемкими и менее доступными методами (растровая электронная микроскопия, оптическая спектроскопия с расчетом колориметрических параметров, электронно-зондовый анализ). Основные цели исследований следующие:

1. Установление генетических групп гранатов оранжевой окраски из пород трубки и определение условий их кристаллизации.

2. Выявление типоморфных особенностей гранатов эклогитового (мантийного) парагенезиса и разработка экспресс-методов их идентификации.

Морфологические особенности изучены для всех зерен гранатов из концентратов обогащения, 96 образцов исследованы методом оптической спектроскопии, выполнено 36 электронно-зондовых анализов, выявлено 112 зерен гранатов с включениями и проведена их диагностика.

Морфология зерен гранатов

На первом этапе исследования все отобранные зерна гранатов были просмотрены под бинокулярной лупой и проведено описание их морфологических особенностей, включающее характеристику сохранности, формы зерен и типа поверхности. Сохранность зерен свидетельствует о степени их механической переработки. Выделены целые и слегка поврежденные зерна, обломки и осколки. Форма зерен отражает условия кристаллизации и степень их избирательного реакционного травления. Различают ограненные или с элементами огранки, округло-овальные и неправильные зерна. Характер поверхности зерен свидетельствует о степени травления и наличии или отсутствии коррозии. По характеру поверхности зерна могут быть гладкими и корродированными (рис.1). Корродированная поверхность, в свою очередь, может быть матированной, скульптурированной (в основном представленной черепитчатым рельефом — скульптурой в форме уплощенных четырехгранных пирамид) и ямчато-бугорчатой. Кроме того, в процессе морфологического изучения фиксировались находки включений в гранатах, отмечалась их форма и цвет.

В ходе исследования морфологических особенностей были построены гистограммы распределения зерен по сохранности, изменению формы и типу поверхности (рис. 2). Обобщения производились по типам пород, встречающихся в диатреме (автолитовой

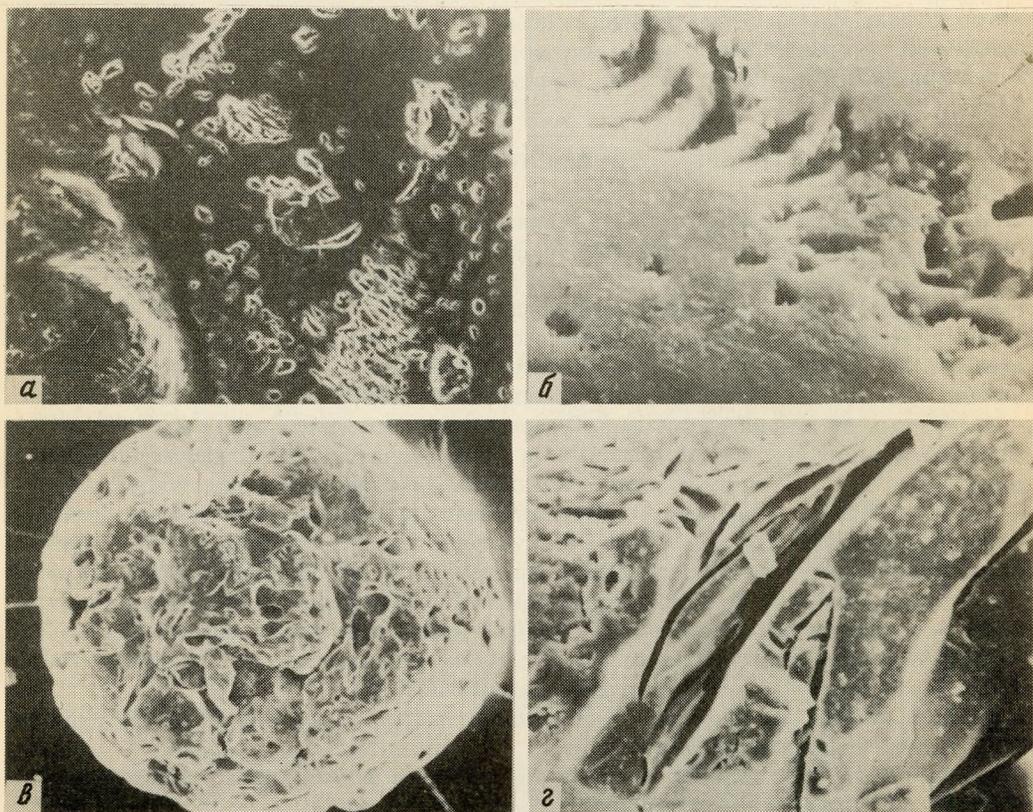


Рис. 1. Зерна гранатов с различными типами микрорельефа из брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом

а, б — с гладкой поверхностью и фасеточным микрорельефом; в, г — с коррозионным микрорельефом. Изображения во вторичных электронах; увел. 350, 750, 100, 750 соответственно

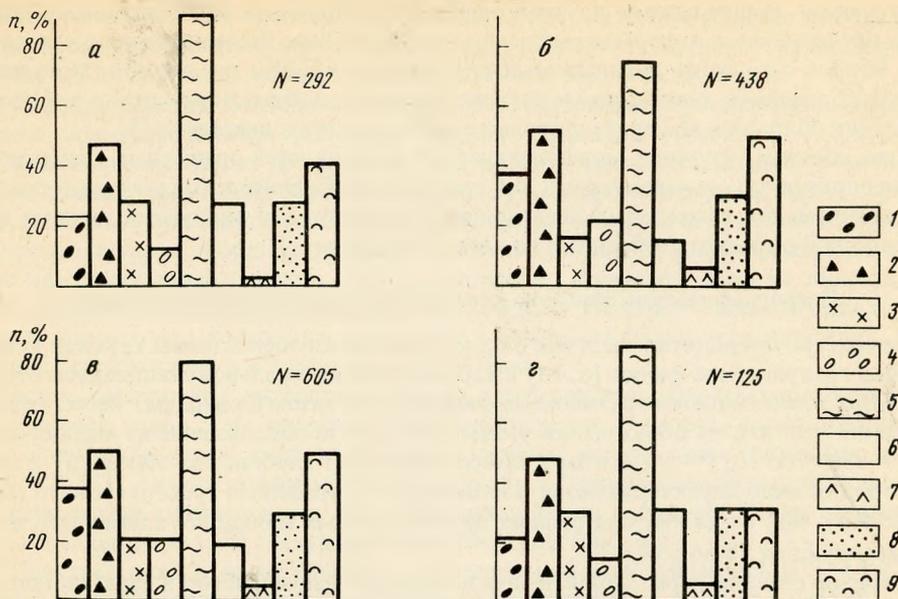


Рис. 2. Гистограммы распределения оранжевых гранатов с различными морфологическими особенностями по двум типам кимберлитовых пород

а – автолитовой кимберлитовой брекчии; *б* – брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом; *в* – верхние, *г* – нижние горизонты (разделение условно: к верхним горизонтам отнесены гранаты из проб, отобранных на глубине 10–180 м, к нижним – 180–360 м.). *n* – частота встречаемости; *N* – число изученных зерен. 1 – целые и поврежденные; 2 – расколотые и обломки; 3 – осколки; 4 – округло-овальные; 5 – неправильные; 6 – с гладкой; 7 – с черепитчатой; 8 – с тонкоматированной; 9 – с ямчато-бугорчатой поверхностью

кимберлитовой брекчии и брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом), и по глубине (верхние и нижние горизонты). Анализ распределения показал, что зерна гранатов оранжевой окраски распределены неравномерно: 1) большая часть зерен (60%) обнаружена в брекчии вмещающих пород с кимберлитовым цементом. В этих же породах отмечается больший процент целых, округло-овальных зерен с тонкоматированной и ямчато-бугорчатой поверхностью; 2) при сравнении распространения зерен по горизонтам обнаружено их значительное преобладание в протолочках из проб, взятых из верхних горизонтов (83%), причем также отмечался больший процент целых округло-овальных зерен с ямчато-бугорчатым рельефом поверхности. Дальнейшее уточнение характера поверхности зерен минерала, который связан с интенсивностью и последовательностью первичных и вторичных процессов минералообразования, проводилось на раствором электронном микроскопе JSM-T20 фирмы "Джеол" (Япония) по ранее описанной методике [4].

На поверхности зерен с гладкой блестящей поверхностью обнаружен тонкий каплевидный микрорельеф, характерный для гранатов из кор выветривания по кимберлитам [1, 17]. Для этих же зерен отмечалась "фасеточная" скульптура (см. рис. 1, *а*, *б*), образующаяся, как правило, в результате механического истирания [18, 19]. Подобные микроморфологические особенности, по-видимому, связаны с условиями образования и указывают на их ксеногенный и, вероятно, метаморфогенный генезис.

Микрорельеф зерен гранатов с тонкоматированной поверхностью обусловлен присутствием большого количества мелких каверн, возникающих вследствие реакционного растворения минерала [1]. Ямчато-бугорчатая поверхность сформирована совокупностью слегка вытянутых округлых или чечевицеобразных впадин, образованных в процессе коррозионного растворения [1, 17]. Часть этих впадин может быть заполнена кимберлитовым цементом. Гранаты со скульптурированной, черепитчатой поверхностью до-

волю редки. Наблюдаемый на этих зернах геометрически индивидуализированный рельеф представлен в виде четырехгранных пирамид, как бы наслаивающихся друг на друга. Вопрос о генезисе наблюдаемых скульптурных форм до сих пор дискусионен [2], однако имеются данные, позволяющие считать подобные образования результатом регенерации обломков минерала в процессе метасоматоза и диагенеза [5].

Таким образом, изучение морфологических особенностей оранжевых гранатов выявило ряд признаков, не характерных для гранатов кимберлитового генезиса, и послужило основанием для тщательных исследований ксенолитов с видимыми зернами гранатов оранжевой окраски, отобранных из керна скважины.

Петрографическое описание ксенолитов гранатосодержащих пород

В литературе приводятся сведения о присутствии в кимберлитовых трубках ксенолитов пород гранулитовой фации [6, 13] с характерной минеральной ассоциацией $Gr + Pl + Crx + Orx$ и аксессуарными рутилом, амфиболом, биотитом и кварцем. Расчет термодинамических условий их образования указывает на их происхождение из нижних зон коры ($T = 550-700^\circ\text{C}$, $P = 5-13$ кбар), что соответствует глубине 18–39 км [6]. Гранаты этих пород обычно характеризуются постоянным содержанием гроссулярового минерала (15–25 мол. %), тогда как содержания других главных минералов — алмандина и пирропа — варьируют от 15 до 55%.

Авторы не ставили перед собой задачи детального фацеального и парагенетического анализа ксенолитов некимберлитового происхождения. Изучение ксенолитов проводилось с целью оценки наличия гранатов из ксенолитов в концентрате диатремы.

Ксенолиты из пород изучаемой трубки представляют собой неправильные обломки размером от 1 до 7–8 см, со сглаженной поверхностью, сильно измененные, довольно хрупкие, нередко с массивной или полосчатой текстурой. Гранаты, отобранные при дроблении ксенолитов, имеют размер не более 1 мм. Окраска их оранжевая разных оттенков, чаще оранжево-красная. Все зерна неправильной формы, сильно трещиноваты, часто содержат вроски других минералов. Ксенолиты, содержащие гранат, не принадлежат образованиям высоких ступеней метаморфизма и ранее не были описаны в кимберлитах.

Выделены пять основных типов ксенолитов. К I отнесены меланократовые породы средне- и крупнокристаллические. Главные минералы — амфибол (50%) и плагиоклаз (40%). Второстепенные минералы представлены развивающимися по трещинам мелкозернистым агрегатом альбита, магнетитом и гранатом и в количественном отношении не превышают 10%. Большинство ксенолитов (тип II) представлено породами, состоящими из роговой обманки, и незначительным количеством биотита, погруженного в слюдисто-карбонатный агрегат. Гранаты (до 7–10%, что существенно выше, чем в кимберлитах данного района) обнаружены в породах III типа, состоящих на 50–60% из эпидота, погруженного глинисто-карбонатной массой, в которой в сростании с эпидотом находятся роговая обманка, гранат и магнетит. Главные минералы IV типа — роговая обманка, биотит, калиевый полевошпат, плагиоклаз и кварц. Аксессуары минералы — магнетит, хлорит, апатит, сфен, гранат и рутил. Предположительно породы отнесены к диоритогнейсам. Породы с аналогичным минеральным составом, но с цветным числом, не превышающим 20–25%, и количеством кварца менее 20–28% отнесены к гранодиоритогнейсам. И наконец, к сланцам (V тип) отнесена находка меланократовой, существенно биотитовой породы со сланцевой текстурой. Биотита — до 80%, присутствуют плагиоклаз, кварц и гранат.

Опико-спектроскопические и колориметрические исследования

К сожалению, из-за слишком малого размера и трещиноватости образцы гранатов из ксенолитов не удалось изучить методом оптической спектроскопии. Образцы из концентрата диатремы были предварительно разделены визуально по различным оттенкам оранжевого цвета: на красно-оранжевые, густо-оранжевые, оранжевые, розово-оранжевые

и желто-оранжевые. Для оптико-спектроскопического изучения образцы выбирались таким образом, чтобы были представлены все визуально различающиеся группы, причем из наиболее многочисленных из них выбиралось большее количество зерен.

Оптические спектры поглощения получены на двухлучевом универсальном регистрирующем спектрофотометре MPS-2000 фирмы "Шимадзу" (Япония) с ЭВМ IF-800 для управления прибором и обработки результатов измерений. Следует отметить, что спектры с минералогических объектов на данном спектрофотометре в нашей стране получены впервые, причем применялась оригинальная методика закрепления препаратов. Плоскопараллельные образцы гранатов известной толщины запрессовывались в свинцовые пластинки черного цвета, одна из пластинок ставилась в отсек образца, а вторая, с отверстием, регулируемым размером образца граната, — перед входной щелью пучка сравнения, что позволило уравновесить мощность падающего излучения. Запись спектров осуществлялась в диапазоне 800–380 нм.

Спектры поглощения интерпретировались с точки зрения качественного содержания хромофорных ионов и их сравнительной концентрации. При этом использовались данные о положении полос поглощения хромофорных ионов, заимствованные из работ [8, 10, 12, 15]. Анализ конфигурации области пропускания спектров позволил установить присутствие определенных хромофорных центров и оценить их соотношение. На этом основании выделены следующие типы спектров (рис. 3).

1. Спектры типа А характеризуются интенсивной полосой заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}_{IV}$, на которую накладываются полосы поглощения центров Fe^{2+}_{VII} (14800, 16000, 17400, 18800, 19900, 20000, 23000 cm^{-1}).

2. Спектры типа Б отличаются высокой интенсивностью полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}_{IV}$, интенсивными полосами Fe^{2+}_{VII} (14300, 16200, 17540, 18400, 19900 cm^{-1}). Кроме того, фиксируются хорошо проявленные полосы 23100 и 24400 cm^{-1} , которые были отнесены к полосам поглощения ионов Mn^{2+}_{VIII} , а также слабая полоса Mn^{2+}_{VII} (21750 cm^{-1}).

3. Спектры, отнесенные к типу В, характеризуются некоторым преобладанием полосы поглощения Mn^{2+}_{VIII} (21760, 23370, 24400) над полосами Fe^{2+}_{VI} (14800, 16400, 17540, 18700, 19800, 20400) и полосой переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}_{IV}$.

4. На спектрах типа Г отмечаются примерно равной интенсивности полосы поглощения Fe^{2+}_{VII} (дублет 19900–20200 cm^{-1}) и Fe^{3+}_{VI} (дублет 23280–23800 cm^{-1}). Остальные полосы, кроме 21750 и 21400 cm^{-1} , относятся к хромофорному центру Fe^{2+}_{VIII} (14600, 16130, 17540, 18800 cm^{-1}), их сравнительно высокая интенсивность свидетельствует все же о преобладании этого центра.

5. Окраска гранатов со спектрами типа Д почти полностью определяется хромофорными центрами Fe^{2+}_{VII} , дающими полосы высокой интенсивности: 14300, 16000, 17540, 18800, 19900–20200, 21400, 23200 cm^{-1} . В некоторых образцах к ним добавляются, по-видимому, центры Mn^{2+}_{VIII} , усиливающие пик 23200 cm^{-1} , отсутствие полос 24400 и 21750 cm^{-1} свидетельствует о низкой концентрации этих центров, связанных с концентрацией Mn^{2+}_{VIII} .

6. Спектрам типа Е свойственно резкое преобладание по интенсивности полосы Fe^{2+}_{VII} (20000–20200 cm^{-1}) и других полос этого центра (14300, 16130, 17540 cm^{-1}). Особенностью спектров этого типа является наличие достаточно интенсивных полос 23700 и 23800 cm^{-1} , которые могут быть связаны либо с центрами $Fe^{2+} \rightarrow Ti^{3+}_{IV,VI}$, либо с центрами Mn^{2+} . Достаточно интенсивной остается и полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}_{IV}$.

Существуют также промежуточные типы спектров, по-видимому, связанные с постепенными переходами от Mn-содержащих к безмарганцовистыми разновидностями граната. Кроме описанных типов, был зафиксирован оптический спектр поглощения, резко отличающийся от них наличием двух интенсивных полос поглощения Cr^{3+} (17700 и 24500 cm^{-1}), осложненных полосами Fe^{2+}_{VII} (18800, 20200 cm^{-1}), которые обуславливают оранжевые тона окраски минерала. По типу спектра гранаты отнесены к пиропальмандинам. Учитывая малую представительность образцов (всего два из 96 указан-

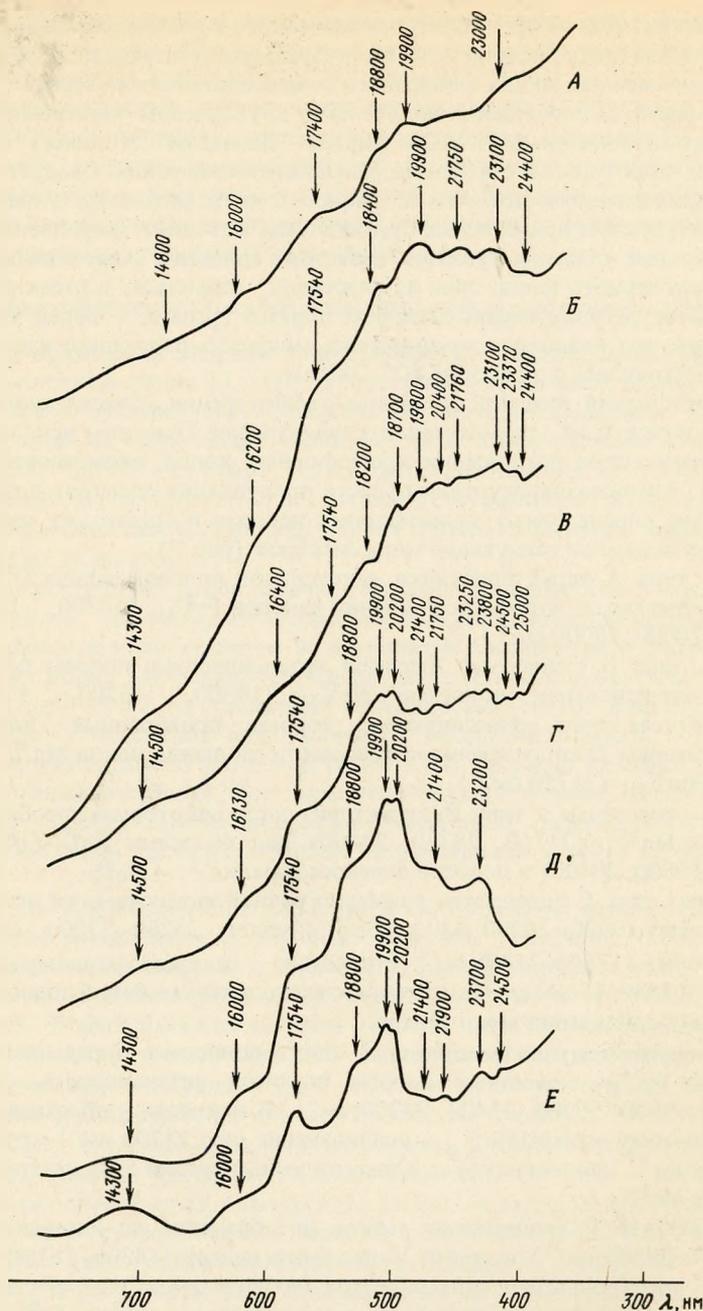


Рис. 3. Типы оптических спектров оранжевых гранатов, отобранных из концентрата диатремы

ных), а также резкое отличие их от остальных исследуемых образцов, в дальнейшем внимание им не уделялось. Следует отметить, что ставролит, зерна которого при визуальной диагностике иногда ошибочно принимают за гранат, надежно отличается по доминирующей полосе переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe_{IV}^{3+}$, осложненной слабо проявленными полосами 15150, 16950, 18180, 18870, 20200 cm^{-1} [3].

При выяснении генезиса гранатов по их оптическим свойствам целесообразно ис-

Т а б л и ц а 1

Опτικο-спектроскопическая и колориметрическая характеристика гранатов

№ п/п	Номер образца	X	Y	λ_k , нм	p_c , отн. ед.	Тип спектра	Набор хромоформных центров
1	417-8,9 (15)	0,498	0,376	593	0,66	A	$Fe^{2+}_{VIII} + Fe^{2+}_{IV} + Fe^{2+}_{VI}$
2	477-1,4 (3)	0,586	0,365	598,5	0,76	Б	$Fe^{2+}_{VIII} + Mn^{2+}_{VIII} + Fe^{2+}_{VI}$
3	417-8,9 (11)	0,631	0,352	604	0,96	В	$Fe^{2+}_{VIII} + Fe^{2+}_{VI} + Fe^{2+}_{IV} + Mn^{2+}_{VIII}$
4	415-14,17 (1)	0,601	0,363	600	0,93	В	То же
5	477-1,4 (8)	0,517	0,376	594	0,72	В	"
6	477-1,4 (1)	0,613	0,362	599	0,89	В	"
7	415-16 (4)	0,608	0,382	597	0,97	Г	$Fe^{2+}_{VIII} + Fe^{2+}_{VI} + Fe^{2+}_{IV}$
8	477-1,4 (2)	0,4970	0,373	593	0,66	Д	$Fe^{2+}_{VIII} + Mn^{2+}_{VIII}$
9	475-1 (7)	0,481	0,382	591	0,64	Д	То же
10	415-14,17 (6)	0,554	0,372	596	0,82	Е	$Fe^{2+}_{VIII} + Fe^{2+}_{IV}$
11	415-1,2 (9)	0,537	0,372	595	0,80	Е	То же
12	415-1,2 (6)	0,541	0,372	595,5	0,79	Е	"

пользовать опыт, накопленный при исследованиях этого минерала из кимберлитов Якутии. Однако среди якутских образцов не были зафиксированы гранаты со столь высоким содержанием Mn^{2+} , чтобы это отразилось на конфигурации области пропуска спектров, поэтому представляется необоснованным выделение парагенезисов гранатосодержащих пород по типам спектров Mn-содержащих гранатов, по аналогии с якутскими. Это было бы возможно лишь в том случае, если принять в качестве источника марганца в гранатах повышенную его концентрацию в кимберлитовом субстрате данного региона, однако тогда все гранаты были бы "заражены" этим элементом, что противоречит результатам оптико-спектроскопического анализа. Скорее всего, Mn-содержащие гранаты имеют некимберлитовый генезис.

Сравнение типов спектров безмарганцовистых гранатов с ранее изученным минералом из Якутии [8] показало, что по спектральной картине гранаты, относящиеся к типу Г, наиболее близки к магнезиально-железистым эклогитам, а к типам А и Е — к биминеральным гранат-клинопироксеновым эклогитам. Ни один из полученных спектров не был отнесен к спектрам гранатов из алмазонасных и потенциально-алмазонасных эклогитов, которые характеризуются доминирующей ролью полосы Fe^{3+}_{VI} 23250 cm^{-1} и полос центров $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}_{IV}$, $Fe^{2+}_{VIII} \rightarrow T^{4+}_{IV,VI}$ [8].

Статистическая обработка результатов анализа оптических спектров поглощения (рис. 4) указывает на несовпадение этих данных с предварительной визуальной оценкой цветности. Очевидно преобладание среди оранжевых гранатов концентрата обогащения диаграммы Mn-содержащих гранатов (70,6%) предположительно некимберлитового генезиса.

Колориметрические параметры λ_k и p_c , рассчитанные для групп гранатов, выделенных по типам спектров, приведены в табл. 1 и нанесены на модифицированную диаграмму цветности гранатов, построенную по результатам изучения гранатов из глубинных парагенезисов Якутии [8]. На рис. 5 представлен фрагмент этой диаграммы, в которой располагаются фигуративные точки изученных образцов. Очевидно, что подобная операция некорректна, поскольку диаграмма разработана для безмарганцовистых гранатов, а исследуемые образцы, содержащие марганец в том или ином количестве, попали в области с другим набором хромоформных центров. После этой операции подверглись уточнению поля безмарганцовистых гранатов. Так, обр.

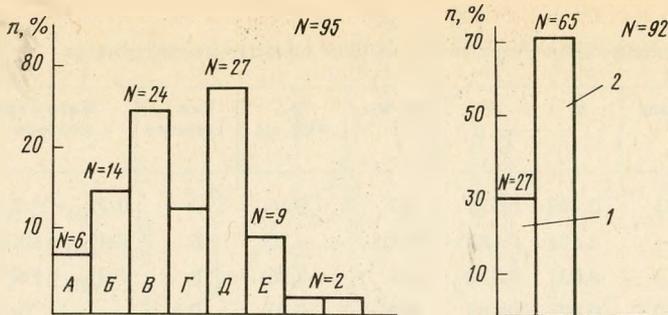


Рис. 4. Гистограммы распределения по типам спектров гранатов оранжевой окраски из концентрата диатремы

n – частота встречаемости; N – число зерен. 1 – безмарганцовистые гранаты (A+Г+E); 2 – Mn-содержащие гранаты (B+B+Д)

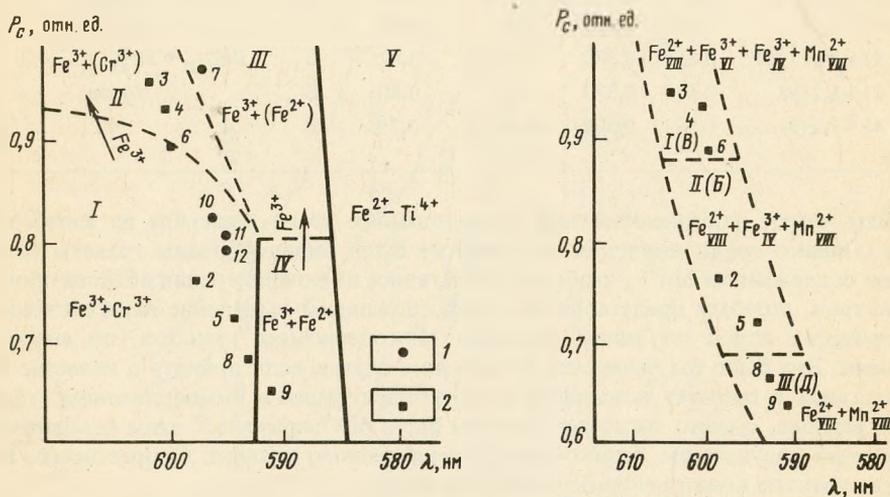


Рис. 5. Фрагмент модифицированной диаграммы цветности (по [8]) с нанесенными точками исследуемых гранатов

Оконтурированы поля гранатов с различными хромоформными центрами из кимберлитов Якутии: I – из катаклазированных лерцолитов; II – из ильменитовых перидотитов; III – из биминеральных магниезильных эклогитов; IV – магниезильно-железистых эклогитов; V – алмазонасных и потенциально алмазонасных дистеновых эклогитов. 1 – безмарганцовистые гранаты; 2 – Mn-содержащие гранаты. Цифры у точек соответствуют порядковым номерам образцов в табл. 1

Рис. 6. Фрагмент модифицированной диаграммы для Mn-содержащих разновидностей оранжевых гранатов концентрата диатремы

I–III – выделенные поля преобладания тех или иных хромоформных ионов. Б, В, Д – типы оптических спектров поглощения. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 5

415-14,17 (6), 415-1,2 (9), 415-1,2 (6), 417-8,9 (15) с определенными типами спектра (E и A), близкими к биминеральным магниезильным эклогитам, попали в область катаклазированных лерцолитов, на спектрах которых отмечается прежде всего наличие интенсивных широких полос $\text{Cr}^{3+}_{\text{VI}}$. По-видимому, границы на универсальной модифицированной диаграмме [8] требуют уточнения, что указывает на неуниверсальность этой диаграммы и на необходимость выделения полей преобладания тех или иных хромоформных центров в каждом конкретном случае.

На рис. 6 приведена диаграмма цветности для Mn-содержащих гранатов из изученной трубки, пригодная для типизации оптических спектров этого минерала и других диат-

рем района. На ней по преобладанию тех или иных хромофорных центров выделены три поля. Поле *I* характеризуется присутствием $\text{Fe}^{2+}_{\text{VIII}} + \text{Fe}^{3+}_{\text{VI}} + \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}} + \text{Mn}^{2+}_{\text{VIII}}$ (концентрация соответствует порядку написания), отличаясь сравнительно низкой концентрацией $\text{Mn}^{2+}_{\text{VIII}}$. Поля *II* и *III* характеризуются присутствием $\text{Fe}^{2+}_{\text{VIII}} + \text{Mn}^{2+}_{\text{VIII}} + \text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$ и $\text{Fe}^{2+}_{\text{VIII}} + \text{Mn}^{2+}_{\text{VIII}}$ соответственно, отличаясь друг от друга лишь присутствием $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$, устанавливаемого по интенсивности полосы переноса заряда $0^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, и от типа *I* большими концентрациями центров $\text{Mn}^{2+}_{\text{VIII}}$. Выделенные поля на диаграмме разделены большими интервалами, что, однако, может быть связано с недостаточным количеством образцов, проанализированных оптико-колориметрическим методом. Вертикальные границы на рис. 6 по этой же причине условны, тем не менее обращает на себя внимание факт приуроченности всех Mn-содержащих образцов к особой субвертикальной зоне. В дальнейшем выделенные на основании оптико-спектроскопических исследований поля уточнены на основе их химического состава и было отмечено их высокое соответствие друг другу.

Химический состав

Методом электронно-зондового анализа определен состав для образцов гранатов, разделенных предварительно на группы на основании оптико-спектроскопических измерений, и для гранатов из ксенолитов некимберлитовых пород. Анализ выполнен на рентгеновском микроанализаторе JXA-50A с компьютером фирмы "Джеол" (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда $2 \cdot 10^{-8}$ А. В качестве эталонов на Na, K, Ca, Si использовалось гомогенное стекло известного состава, на Mg, Al, Cr, Ti, Fe – оксиды MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 и Fe_2O_3 соответственно. При обработке результатов анализов применялся кислородный метод пересчета: исходя из содержания атомов кислорода рассчитывалось содержание катионов, ко-

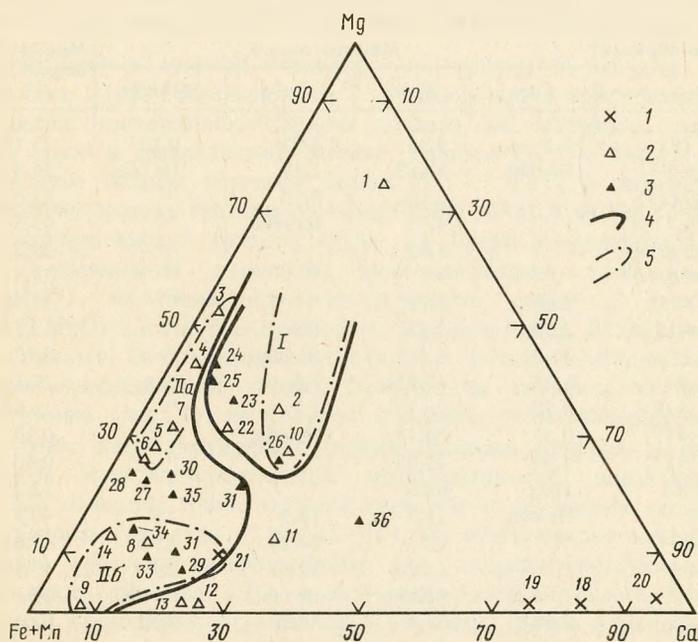


Рис. 7. Диаграмма Ca-Mg-(Fe+Mn) компонентов для гранатов оранжевой окраски из диатремы Оконтуры поля составов: *I* — из магнезиально-железистых эклогитов, *II* — гранатов некимберлитового генезиса (*IIa* — низко- и безмарганцовистых гранатов, *IIb* — высокомарганцовистых гранатов). Цифры у точек соответствуют номерам анализов в табл. 2 и 3. *1* — точки составов гранатов некимберлитового генезиса; *2* — точки составов граната из концентрата, *3* — точки составов гранатов с включениями; *4* — границы выделенных полей; *5* — границы низко- и высокомарганцовистых гранатов

Таблица 2

Химический состав гранатов из концентратов обогащения и ксенолитов гранатосодержащих пород по результатам электронно-зондового анализа

Номер анализа	Номер образца	Оксиды, мас.%					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO
1	415-7 (9)	41,91	21,47	0,42	0,44	20,76	5,76
2	415-16 (4)	39,15	22,23	Не обн.	Не обн.	8,95	6,86
3	417-89 (15)	38,85	24,27	"	"	14,19	1,19
4	415-14,17 (6)	38,20	23,68	"	"	11,30	1,45
5	415-12 (6)	39,45	22,84	"	"	7,4	1,28
6	415-12 (9)	39,69	23,09	"	"	6,95	1,22
7	477-14 (3)	38,58	22,50	"	1,19	7,98	1,66
8	415-14,17 (1)	38,74	21,20	"	3,28	2,94	3,62
9	475-1 (7)	38,07	22,03	"	4,31	0,04	2,17
10	417-8,9 (11)	39,11	22,50	"	0,57	5,41	10,31
11	477-1,4 (8)	36,31	22,22	"	0,20	2,92	10,76
12	477-1,4 (1)	37,7	23,91	"	0,24	0,07	8,04
13	477-1,4 (2)	38,26	21,56	"	0,34	0,09	7,59
14	445-9 (6)	37,43	21,88	"	7,81	3,00	2,07
15	514-81	41,14	10,51	0,90	Не обн.	10,38	10,26
16	438-120	41,89	9,92	0,68	"	11,86	14,58
17	418-306	41,34	9,46	0,82	"	12,16	14,18
18	502-110	39,40	24,11	Не обн.	"	0,05	25,58
19	504-115	42,05	9,14	0,29	0,3	0,01	26,31
20	502-138	37,87	6,95	0,26	Не обн.	0,5	31,73
21	504-106	38,02	21,74	Не обн.	3,64	2,43	8,4

Номер анализа	Номер образца	Миналы, мол.%				Mg-компоненты	Ca-компоненты
		Спес	Грос	Андр	Ti-Андр		
1	415-7 (9)	0,1	9,35	4,99	0,15	75,19	15,29
2	415-16 (4)	Не обн.	18,89	1,49	Не обн.	34,87	20,39
3	417-89 (15)	"	2,16	0,50	"	53,63	2,66
4	415-14,17 (6)	"	4,20	Не обн.	"	43,50	4,2
5	415-12 (6)	"	3,82	"	"	29,25	3,82
6	415-12 (9)	"	3,5	"	"	27,51	3,5
7	477-14 (3)	2,69	4,78	"	"	31,79	4,78
8	415-14,17 (1)	7,69	2,43	8,34	"	12,13	10,77
9	475-1 (7)	11,07	6,27	Не обн.	"	0,17	6,27
10	417-8,9 (11)	1,25	21,08	7,6	"	27,50	28,68
11	477-1,4 (8)	0,58	28,90	1,7	"	11,60	30,6
12	477-1,4 (1)	0,57	24,17	Не обн.	"	0,30	24,17
13	477-1,4 (2)	0,80	22,99	"	"	0,40	22,99
14	445-9 (6)	18,05	6,15	"	"	12,29	6,17
15	514-81	Не обн.	11,2	14,9	2,6	40,1	28,7
16	438-120	"	9,7	28,26	1,92	47,68	39,88
17	418-306	"	7,09	32,03	2,4	47,14	41,52
18	502-110	"	71,97	Не обн.	Не обн.	0,31	71,97
19	504-115	0,68	33,1	41,53	0,92	0,04	75,55
20	502-138	Не обн.	17,03	76,98	0,83	2,06	94,84
21	504-106	8,11	23,93	Не обн.	Не обн.	9,76	23,95

Примечание. *Пи* — пироп; *Альм* — альмандин; *Спес* — спессартин; *Грос* — гроссуляр; *Андр* — андрадит; *Ti-Андр* — Ti-андрадит; *Увар* — уваровит. Анализы 1-14 соответствуют гранатам из концентрата, 15-21 — из ксенолитов гранатосодержащих пород; 15-17 — сильно измененные гранаты. В табл. 2 и 3 уваровитовый и кюрингитовый миналы не обнаружены; для удобства используется сквозная порядковая нумерация анализов.

Оксиды, мас. %					Миналы, мол. %	
FeO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Σ	Пи	Альм
6,17	3,12	0,08	He обн.	100,23	75,19	9,35
21,36	He обн.	He обн.	"	98,56	34,87	45,45
21,62	"	"	"	100,12	52,63	44,63
24,40	"	"	"	99,03	43,50	52,70
29,09	"	"	"	100,06	29,25	64,3
29,42	"	"	"	99,75	27,51	65,32
26,42	"	"	"	98,33	31,79	58,85
29,44	"	"	"	99,22	12,13	68,19
33,61	"	"	"	100,18	0,17	80,82
22,46	"	"	"	100,36	27,50	48,48
26,12	"	"	"	98,53	11,60	57,76
30,44	"	"	"	100,4	0,30	71,6
30,48	"	"	"	98,32	0,40	72,41
27,06	"	"	"	99,25	12,29	61,84
15,97	He опр.	0,9	1,3	93,36	40,1	34,5
13,37	"	1,32	0,96	94,58	47,68	10,7
13,70	"	1,12	1,12	93,91	47,14	9,95
11,66	"	He обн.	He обн.	100,81	0,31	26,68
22,69	"	"	0,06	100,87	0,04	23,88
22,73	"	"	0,04	100,07	2,06	1,63
25,51	"	"	He обн.	99,73	9,76	57,16

торое контролировалось суммой катионов; при расчете на миналы — схема, приведенная в работе [14]. Содержание Fe³⁺ устанавливалось дополнением R³⁺ до 2,0, поскольку метод электронно-зондового анализа не позволяет непосредственно анализировать двух- и трехвалентное железо. Наличие Fe³⁺ в гранате подтверждает существование полосы переноса заряда O²⁻ → Fe³⁺ в оптических спектрах.

По химическому составу гранаты из концентрата делятся на две группы: Mn-содержащие и безмарганцовистые гранаты (табл. 2). Среди Mn-содержащих гранатов по количеству Са-компонента выявлены низкокальциевые разновидности (2,19–7,8 мас.% MnO) альмандин-пироп-спессартиновой серии и высококальциевые (до 3,28 мас.% MnO) альмандин-пироп-гроссуляровой серии. Безмарганцовистые гранаты по содержанию Са-компонента относятся к пироп-альмандиновому ряду или гроссуляр-пироп-альмандиновой серии. Особенности химизма гранатов наглядно отражает диаграмма (рис. 7), на которой выделены поля разновидностей гранатов, достаточно хорошо коррелирующие с типами спектров минерала и свидетельствующие о высокой кристаллохимической информативности последних. На ту же диаграмму были нанесены точки составов гранатов из изученных ксенолитов некимберлитового гезеиса (см. табл. 2, ан. 15–21). По соотношению основных компонентов выделяются гроссуляр-альмандиновые (I), андрадит-гроссуляр-альмандиновые (II), андрадит-гроссуляровые (III) и альмандин-гроссуляр-спессартиновые гранаты (V). Гранаты из ксенолитов, отнесенных к IV типу, сильно изменены (см. табл. 2, ан. 15–17). Гранаты подобного состава ранее не отмечались в кимберлитовых телах и могут быть отнесены к скарноподобным породам (I), роговикам (II, III), гранатам из приконтактных зон пегматитов и метаморфических пород — сланцам и амфиболитам (V) [9, 11]. Одна из точек составов гранатов из ксенолитов (V) попала в поле высокомарганцовистых гранатов из концентрата, тем самым позволяя однозначно отнести гранаты подобного состава к метаморфическим.

Таблица 3

Состав включений и минерала-хозяина (оранжевых гранатов) по данным электронно-зондового анализа

Номер анализа	Номер образца	Тип породы	Включения	Анализируемый минерал	Оксиды, мас. %				
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO
22	477-1a (1)	Магнезиально-железистые эклогиты	Ильменит и титаномагнетит (структуры распада)	Гранат	38,1	22,49	Не обн.	0,45	8,38
				Ильменит			0,09	47,81	9,59
				Титаномагнетит		0,22	8,85	0,18	
23	417-32, 33 (2)	То же	Ильменит, титаномагнетит	Гранат	39,87	23,49		0,79	10,19
				Ильменит			0,03	48,42	2,08
				Титаномагнетит		0,08	21,87	2,24	
24	477-4 (9)	"	Биотит, циркон	Гранат	40,69	23,27			11,04
				Биотит	41,04	14,69	5,71		15,84
25	415-1 (5)	"	Темноокрашенный кварц, циркон	Гранат	38,73	22,16			10,85
26	477-1a (4)	"	Рутил	Гранат Рутил	37,81	22,88			6,91
27	417-32, 33 (1)	Гранаты некимберлитового генезиса	Пластинчатые выделения ильменита и циркона	Гранат	38,57	21,96		0,95	5,49
				Ильменит		0,76	50,08	1,53	
28	415-1, 2 (7)	То же	Кварц, биотит, ксенолит, ильменит	Гранат	36,34	22,1		0,82	5,49
				Ильменит		0,03	50,82	0,37	1,1
29	415-1, 2 (3)	"	Ильменит	Гранат	38,45	21,85		0,32	1,87
				Ильменит		0,07	47,9	0,39	
30	415-1, 2 (4)	"	Биотит	Гранат	39,45	19,64		1,09	5,96
				Биотит	35,96	15,6	3,02	0,01	13,9
31	477-4 (1)	Гранаты некимберлитового генезиса	Ильменит, кварц	Гранат	37,15	22,39	0,07	1,4	5,28
				Ильменит		0,1	48,07	0,5	0,05
32	477-1a (5)	То же	Рутил, апатит, кварц	Гранат Рутил	41,08	21,16		4,17	2,07
33	477-1a (10)	"	Кварц, ильменит с биотитом	Гранат	39,37	21,77		3,18	2,07
				Биотит	35,18	14,3	2,2	0,01	14,67
34	477-1a (3)	"	Кварц, сульфидная фаза	Гранат	38,81	22,83		6,99	2,69
35	477-1a (7)	"	Кварц, ильменит, Nb-ильменорутит, циркон в нем	Гранат	39,79	22,56		0,22	4,1
				Ильменит			51,0	2,96	
36	477-1a(5)	"	Кварц	Гранат	38,13	21,44		0,05	3,86

Оксиды, мас.%					Минералы, мол.%					
CaO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ	Пш	Альм	Спес	Грос	Андр	Ti-андр
4,77	24,57	Не обн.	0,03	98,78	32,42	53,35	0,99	13,24	—	—
Не опр.	49,21			98,07						
	88,71			97,97						
4,08	23,12		0,03	101,6	37,82	47,8	1,64	11,91	—	—
	47,99			98,52						
	71,69			93,78						
2,18	23,32		0,03	100,5	43,25	51,02	—	6,27	—	—
2,33	6,72		11,27	95,48						
2,69	24,51	0,02	0,02	98,97	41,23	52,44	—	5,88	1,5	—
9,1	22,06	0,03	0,05	98,86	26,75	47,92	—	25,33	—	—
0,04	4,49			102,22						
2,87	30,04		0,05	98,86	24,98	67,63	2,14	8,25	—	—
	45,31			98,39						
1,44	33,77		0,02	100,5	22,73	72,24	1,08	3,95	—	—
	46,32	0,01		98,66						
6,8	31,32		0,03	100,64	7,54	70,11	0,68	19,8	—	—
	49,87			98,23						
2,28	29,54		0,01	98,55	23,4	69,59	2,57	7,89	—	—
0,002	13,8	0,31	9,7	93,24						
7,65	24,03	0,02	0,04	98,38	21,76	53,94	3,44	19,34	2,04	0,42
	49,6			98,38						
5,37	27,3	0,05	0,03	98,86	9,46	62,82	10,33	16,64	—	—
	4,3			98,04						
4,36	27,45	0,04	0,01	98,29	9,23	68,74	8,06	13,97	—	—
0,08	14,8	0,1	7,96	89,96						
2,2	24,35		0,03	98,5	13,64	59,78	17,32	7,5	—	—
2,42	29,16			98,3	18,74	67,77	0,47	7,37	—	—
	46,85			98,17						
15,06	20,03	0,02	0,03	98,61	15,02	42,68	0,1	40,68	0,54	—

Минеральные включения

Тенденции, аналогичные изменениям соотношения основных компонентов в гранатах из концентрата, выявлены при химическом анализе гранатов с включениями. Для исследований было предварительно отобрано 112 зерен гранатов с включениями. Практически все зерна гранатов содержат многочисленные включения, часто различающиеся в пределах одного зерна по форме выделения, размеру и цвету. Выделены следующие группы включений: изометричные или слабо удлинённые и игольчатые, которые в свою очередь были разделены по цвету на темноокрашенные, бесцветные и черные с последующим установлением высокоотражающих и низкоотражающих.

Для электронно-зондового анализа отобраны гранаты с включениями из различных цветовых групп минерала. При этом достигалось по возможности максимальное разнообразие содержащихся в них включений. Всего было проанализировано 15 зерен гранатов с включениями (по 2–4 зерна из каждой цветовой группы гранатов). Химический состав гранатов и включений в них представлен в табл. 3. На треугольную диаграмму Ca–Mg–(Fe + Mn) (см. рис. 7) нанесены точки составов гранатов с включениями и путем незначительной корректировки ранее выделенных полей выделены общие поля с составами минерала из концентрата, что подтверждает правильность предварительного разделения и позволяет установить минеральные ассоциации гранатов каждой из групп.

Таким образом, на диаграмме Ca–Mg–(Fe + Mn) (см. рис. 7) выделяются следующие поля составов гранатов, подтвержденные оптико-колориметрическим анализом: *I* – поле составов гранатов из магнезиально-железистых эклогитов. Содержание Ca-компоненты в них в поле *I* меняется от 7 до 25 мол.%, содержание Mg-компоненты колеблется от 25 до 45 мол.%. Среди включений в них отмечены структуры распада ильменит–титаномагнетит, биотит, циркон, кварц и рутил (что отличает эти породы от магнезиально-железистых эклогитов в якутских кимберлитовых трубках); *II* – поле составов гранатов некимберлитового генезиса по содержанию MnO делится в свою очередь на 2: безмарганцовистых и низкомарганцовистых гранатов (*IIa*) и высокомарганцовистых с содержаниями MnO до 7,8 мас.% (*IIб*). В пользу отнесения гранатов поля *IIб* к некимберлитовым, метаморфическим свидетельствует факт попадания в это поле точки граната из ксенолита (обр. 504-106). В качестве включений в этих гранатах обнаружены ильменит, биотит, кварц и сульфидная фаза. Гранаты поля *IIa* до сих пор не описаны в кимберлитах [7, 16]. По соотношению основных компонентов (Mg – от 20 до 53 мол.%, Fe – от 46 до 75 мол.%, Ca-компонента – от 1 до 20 мол.%), невысокой по интенсивности полосе переноса заряда на оптических спектрах, набору включений их следует также отнести к группе гранатов некимберлитового генезиса. Среди включений в них отмечены пластинчатые выделения ильменита, циркона, кварца, ксенотима, биотита и Nb-ильменорутила, содержащего (в мас.%): Nb₂O₅ – 22,93; TiO₂ – 55,75; Al₂O₃ – 0,21; MnO – 0,11; FeO – 9,05; Ta₂O₅ – 13,45. т.е. данное протогенетическое включение характеризуется ассоциацией, подобной карбонативовой.

Гранаты альмандин-гроссулярного состава (точки 12 и 13 на рис. 7), по-видимому, связаны с вулканогенными породами, гранаты подобного состава содержатся в дацитах и липарито-дацитах [9]. А гранаты с составами, подобными отмеченным точками 11 и 36 на рис. 7, обнаружены в альмандиновых эклогитах [16]. Вероятно, столь широкие колебания составов гранатов связаны со значительной гетерогенностью материала диатермы.

Гранаты магнезиально-железистых эклогитов из поля *I* характеризуются типом спектра Г, гранаты поля *IIa* имеют спектр типов А и Е, реже – Б, а в поле гранатов *IIб* попали точки гранатов с типами спектра Д.

Проведенное комплексное исследование гранатов оранжевой окраски, включающее последовательное изучение морфологических особенностей, оптических спектров,

химического анализа минерала-хозяина и включений в нем, позволило, во-первых, охарактеризовать большую группу образцов, а во-вторых, предложить рациональную комплексную методику их исследования, в основе которой лежит оптико-колориметрический метод, позволяющий проводить экспрессную отбраковку гранатов некимберлитового генезиса. Таким образом, в результате комплексного подхода к изучению гранатов оранжевой окраски одного из кимберлитовых тел СССР установлено следующее.

1. Среди гранатов оранжевой окраски преобладают две главные генетические группы: гранаты магнезиально-железистых эклогитов и гранаты некимберлитового генезиса.

2. Среди исследованных зерен гранатов оранжевой окраски не обнаружено гранатов из алмазных парагенезисов, что с учетом единичных находок оранжевых гранатов как включений в алмазе из изученной кимберлитовой трубки указывает на ограниченную распространенность в ней алмаза эклогитового парагенезиса. Поиски и оценку продуктивности тел района следует проводить с учетом этого обстоятельства.

3. Гранаты некимберлитового генезиса среди группы гранатов оранжевой окраски имеют преимущественное распространение, что является характерной особенностью изученной кимберлитовой трубки и связано, возможно, с резким преобладанием ксенолитов гранатсодержащих пород корового происхождения.

4. Гранаты эклогитового генезиса могут быть надежно определены посредством экспрессного метода оптической спектроскопии при ограниченном объеме более дорогостоящих электронно-зондовых анализов для проведения контрольных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев В.П., Харьков А.Д., Соколов В.Н.* Морфология и морфогенез гранатов из кимберлитов Якутии // Геология и геофизика. 1979, № 3. С. 88–99.
2. *Афанасьев В.П.* Генезис пирамидально-черепачатого рельефа растворения на гранатах пироп-альмандинового ряда // Зап. ВМО. 1985. Ч. 114, вып. 1. С. 73–80.
3. *Бахтин А.И.* Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Казань: Изд-во КГУ, 1985. 192 с.
4. *Гаранин В.К., Кудряцева Г.П., Посухова Т.В.* и др. Особенности морфологии и внутреннего строения ильменита из кимберлитовых тел Мало-Ботуобинского района Якутии // Вестн. МГУ, Сер. 4. 1984. № 6. С. 17–35.
5. *Гужий Д.В., Ткачук Л.Т.* О ступенчатой (черепачатой) форме гранатов // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. 1959. № 13. С. 65–73.
6. *Дюсон Дж.* Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
7. *Екимова Т.Е.* Новые данные по минералогии рутиловых эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии // Вестн. МГУ, Сер. 4. 1979. № 2. С. 88–89.
8. *Мацюк С.С., Платонов А.И., Хоменко В.М.* Оптические спектры поглощения и окраска мантийных минералов. Киев: Наук. думка, 1985. 246 с.
9. Минералы: Справочник. М.: Недра, 1972. Т. 111, вып. 1. 882 с.
10. *Платонов А.И.* Природа окраски минералов. Киев: Наук. думка, 1976. 264 с.
11. *Перчук Л.Л.* Сосуществующие минералы. Л.: Недра, 1971. 424 с.
12. *Сироштан Р.И., Половко Н.И., Парфенова А.Я.* и др. Гранаты высокометаморфизованных железистых пород Украинского щита // Минерал. журн. 1980. Т. 2, № 1. С. 53–69.
13. *Соболев Н.В.* Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964. 218 с.
14. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1984. 263 с.
15. *Таран М.И., Платонов А.И., Польшин Э.В.* Окраска ювелирных гранатов из месторождений СССР // Конституция и свойства минералов. 1978. Вып. 12. С. 88–103.
16. *Удовкина Н.Т.* Эклогиты СССР. М.: Наука, 1985. 285 с.
17. *Францессон Е.В.* Природа скульптурированных поверхностей на минералах кимберлитов // Вестн. МГУ, Сер. 4. Геология. 1964. № 5. С. 55–61.
18. *Bull P.A.* Glacial deposits identified by chat-termark trails in detrital garnets // Comment. Geol. 1977. Vol. 5. P. 248.
19. *Folk R.H.* Glacial deposits identified by chat-termark trails in detrital garnets // Geology. 1975. Vol. 3. P. 473–475.

А.В. ВОЛОШИН, Я.А. ПАХОМОВСКИЙ

О СТОКЕЗИТЕ ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ
КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА
И СКАРНОИДОВ КАРЕЛИИ (ПИТКЯРАНТА)

Стокезит, один из редких минералов олова, несмотря на то что его находки в СССР известны, до настоящего времени в отечественной научной литературе не описан. В коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР стокезит имеется в виде концентрата из оловосодержащих скарнов Карелии. В коллекцию минералогического музея Ленинградского горного института Е.И. Нефедов передал образцы стокезита в виде кристаллов (обр. 1075/1), обнаруженных и собранных им в старых отвалах в ассоциации с касситеритом. Е.И. Нефедов также отмечал стокезит в виде прожилков в выделениях касситерита из скарноидов Питкяранты (Карелия). Один из образцов с кристаллами стокезита из коллекции этого музея нами изучался в сравнительном плане. Он представляет собой друзу серовато-белых прозрачных несколько уплощенных дипирамидальных ромбических индивидов. Вершины ромбических дипирамид индивидов срезаны слабо развитыми гранями пинакоида (рис. 1, а). По морфологии кристаллы стокезита аналогичны его известным формам [1]. На слегка корродированных кристаллах стокезита развиваются мелкие кристаллы кварца в виде псевдогексагональных дипирамид (рис. 1, б). Частично стокезит и кварц покрыты скорлуповатыми сферолитами гётита.

Нами стокезит обнаружен в зонах альбитизации одного из пегматитовых тел Кольского полуострова в виде прозрачных бледно-голубоватой окраски прожилков и неправильной формы выделений в касситерите и по краю его выделений. В стокезите нередки реликты касситерита, что свидетельствует о более позднем образовании стокезита в результате изменения касситерита (рис. 2, 3). Подобные образования стокезита отмечались ранее в образцах из пегматитов Чехословакии [3, 4].

В краевых участках обособлений касситерита со стокезитом из пегматитов Кольского полуострова характерно присутствие неоднородного по составу микролита с вы-

Химический состав стокезита

Компоненты	Гранитные пегматиты, Кольский полуостров		Скарноиды, Питкяранта, Карелия	
	мас. %	K_k	мас. %	K_k
CaO	12,75	0,95	12,75	0,97
Na ₂ O	0,27	0,06	0,40	0,06
MnO	0,47	0,03	0,12	} 0,01
FeO	0,10	0,00	0,13	
SnO ₂	35,28	0,98	35,08	
SiO ₂	42,34	3,02	42,37	3,00
H ₂ O*	8,79	2,16	9,15	2,18
Сумма	100,00		100,00	

* Приведено по разности до суммы оксидов 100 мас. %

Примечание. K_k — формульные коэффициенты, рассчитанные кислородным методом на $O = 9$. Анализы выполнены на микроанализаторе MS-46 "Самекка" с использованием в качестве эталонов диоксида (для Ca и Si), лоренценита (Na), гематита (Fe), синтетического $MnCO_3$ (Mn) и металлического олова.

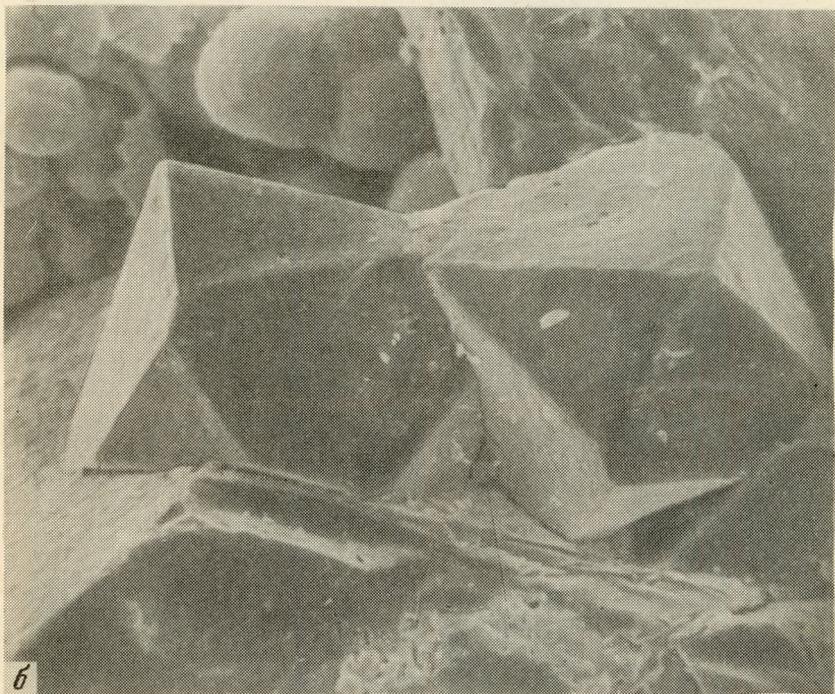
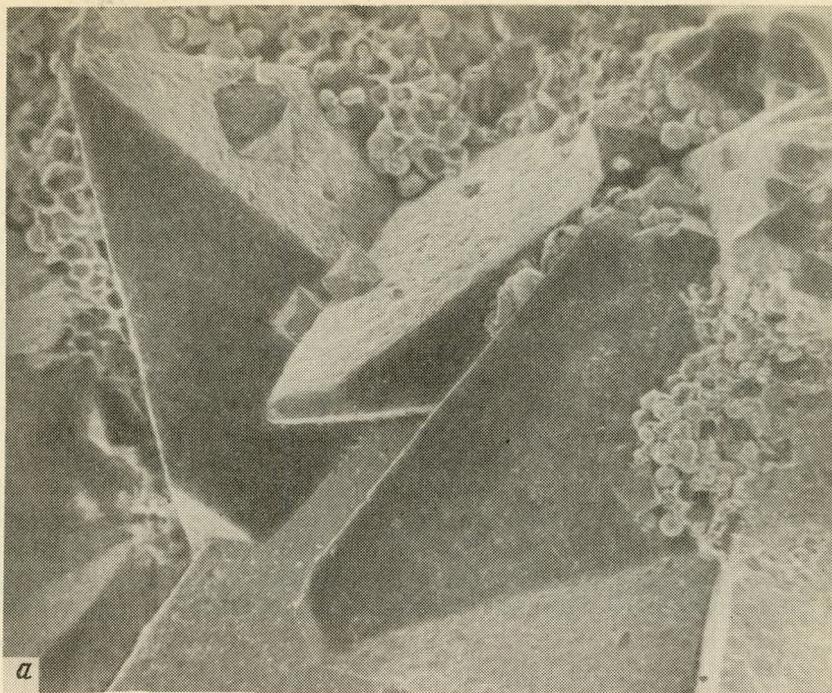


Рис. 1. Кристаллы стокезита из Питкярранты, Карелия (а), с нарастающими кристаллами кварца (б)
РЭМ-фото, увел.: а - 50, б - 200



Рис. 2

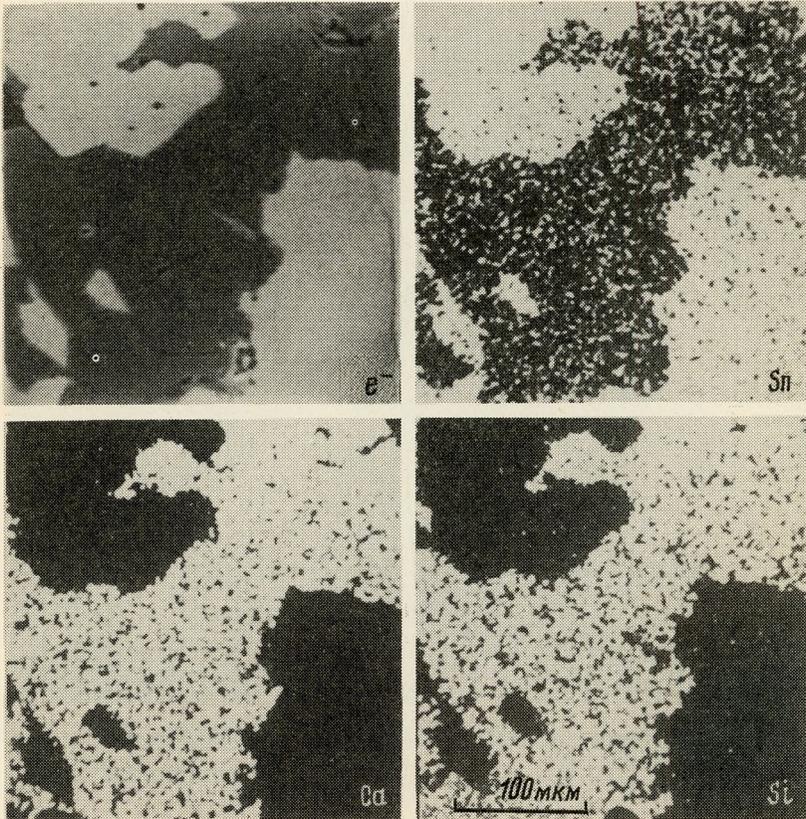


Рис. 3

соким содержанием ниобия и титана. В то же время в касситерите отмечаются включения ферроколумбита, замещаемого по периферии крайне неоднородным и сильно неустойчивым под электронным зондом пирохлором.

По химическому составу образцы стокезита из пегматитов Кольского полуострова и скарноидов Карелии близки (см. таблицу), и расчеты формул приводят к виду, соответствующему идеальной формуле минерала — $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенограмма порошка стокезита из пегматитов идентична таковой из образований Карелии и полностью соответствует эталонной, приведенной в [1].

ИК-спектру стокезита, записанному из кристаллов в скарноидах Карелии на инфракрасном спектрофотометре UR-20, свойственна выраженная индивидуальность в проявлении общего характера и набора полос поглощения. В ИК-спектре выделяются две полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями H_2O : 3600 и 3320 см^{-1} , которым соответствует полоса деформационных колебаний 1620 см^{-1} . В области $900-1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения с четко проявленными максимумами 1135 , 1095 , 1030 , 980 и 920 см^{-1} , обусловленными валентными колебаниями групп $[\text{SiO}_4]$. В области деформационных колебаний анионных комплексов и катион-анионных групп на ИК-спектре выделяются серия полос слабой интенсивности (805 , 780 , 742 и 700 см^{-1}), а также две широкие полосы большой интенсивности (530 и 440 см^{-1}).

Стокезит — типичный минерал гидротермального преобразования раннего касситерита и пространственно всегда тяготеет к его выделениям. Как показали исследования И.Я. Некрасова [2], стокезит кристаллизуется из относительно бедных оловом умеренно щелочных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минералы: Справочник. М.: Наука. 1981. Т. 3, вып. 2. 676 с.
2. Некрасов И.Я. Гидротермальный синтез силикатов олова // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212, № 3. С. 705–708.
3. Cech F. Occurrence of stokesite in Czechoslovakia // Miner. Mag. 1961. Vol. 32, N 252. P. 673–675.
4. Cerny P. A new Czechoslovak occurrence of stokesite // Ibid. 1966. Vol. 35, N 274. P. 835–837.

Рис. 2. Замещение касситерита (белое) стокезитом (темно-серое).
Отраженный поляризованный свет, увел. 120

Рис. 3. Замещение касситерита стокезитом. Растровые картины участка шлифа в отраженных электронах (e^-) и характеристическом излучении указанных элементов

А.В. ВОЛОШИН, Я.А. ПАХОМОВСКИЙ, В.И. СТЕПАНОВ,
Л.В. БУЛГАК, Ю.П. МЕНЬШИКОВ

• ГЕРХАРДИТ, ЛИКАЗИТ И СПЕРТИНИИТ
ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ХАЛЬКОЗИНОВЫХ РУД ДЖЕЗКАЗГАНА
(первые находки в СССР)

При сборе образцов для коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана на Ащи-Спасском карьере Джезказганского месторождения в 1984 г. В.И. Степановым, Л.В. Булгаком и М.А. Терентьевым была обнаружена ассоциация низкотемпературных гидротермальных или гипергенных минералов, развивающихся по трещинам в массивных халькозиновых рудах и малорудных песчаниках. Минералы образовывали корки и пленки голубого, синего и зеленого цвета преимущественно по трещинам горизонтальной отдельности. Диагностика и исследование минералов выявленной ассоциации выполнены в Геологическом институте Кольского филиала АН СССР, их результаты являются материалом настоящей статьи.

Ассоциация гипергенных минералов представлена очень редкими, ранее не известными в СССР нитратами меди (герхардит и ликазит) и гидроксидом меди (спертиниит).

Ликазит, впервые описанный как темно-голубой минерал из Ликази (Заир) в 1955 г. [8] и в 1973 г. повторно найденный там же [4], представлялся как нитрат-фосфат меди $Cu_{12}(OH)_{14}(NO_3)_4(PO_4)_2$. Структурные исследования (проведенные, по-видимому, недостаточно тщательно), изложенные в работе [3], определили формулу мине-

Т а б л и ц а 1
Межплоскостные расстояния ликазита (в Å)

Джезказган		Ликази (Заир) [4]			Джезказган		Ликази (Заир) [4]				
<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>		
8	11	8	10,8	002	6	2,52	4	2,518	018		
		1	6,4	011			3	2,273	019		
10	5,7	10	5,75	100	7	2,20	1	2,241	030		
		2	5,42	004			3	2,204	127		
		1	5,16	102			8	2,16	4	2,168	0.0.10
		2	4,55	103			1р	2,08	3	2,110	028
5	4,20	2	4,35	005	1р	1,908	1	1,965			
		3	4,24	014	1р	1,825	2	1,801			
		1	3,92	104	5ш	1,769	3	1,777			
1	3,61	1	3,80	113			1	1,740			
		1	3,62	006	2р	1,689	1	1,691			
4	3,34	2	3,48	105	3р	1,598	1	1,605			
		3	3,40	114			1	1,478			
5ш	3,18	4	3,23	022	1р	1,452					
		4	3,18	016			1	1,427			
2	3,00	1	3,12	007	3р	1,418					
3	2,89	2	2,894	200			1	1,408			
1	2,73	4	2,722	008			1	1,388			
5	2,63	4	2,657	025	3р	1,338	1	1,335			
		2	2,592	212			1	1,224			
							1	1,211			

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее условия съемки: камера РКД, 57,3 мм, Fe-излучение без фильтра; ш — широкая линия, р — размытая линия.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния герхардита (в Å)

Джезказган		Заир [1]			Джезказган		Заир [1]		
<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>hkl</i>
10	6,9	100	6,91	002			5	2,006	0,31
		10	4,561	0,12			10	1,973	222; 205
		10	4,351	102	2	1,920	60	1,923	125
3	4,15	50	4,121	110			5	1,875	215
		10	3,950	111	1	1,849	20	1,852	033; 301
9	3,47	50	3,539	112			5	1,838	026
		60	3,454	004	3	1,776	40	1,780	117; 206
1	3,05	10	3,070	113			5	1,742	126
		20	3,038	020	3	1,732	30	1,727	303; 008
2	2,94	20	3,006	014	3	1,706	20	1,708	216
		20	2,939	104	6	1,591	40	1,589	320; 127
4	2,80	60	2,797	200	6	1,572	80	1,579	321
		10	2,785	022			20	1,569	135
		30	2,743	201			20	1,550	322; 305
7	2,67	60	2,699	120	4	1,523			
		80	2,624	121	5	1,482			
2	2,61	70	2,595	202	1	1,423			
		10	2,541	210	1	1,394			
		20	2,520	0,15	2	1,264			
7	2,46	50	2,493	122	1	1,246			
		40	2,391	203; 212	1	1,209			
4	2,31	80	2,310	123; 006	1	1,175			
3	2,25	50	2,174	204	2	1,155			
3	2,15	20	2,155	016	3p	1,048			
6	2,07	30	2,114	124	4p	1,027			

Таблица 3

Межплоскостные расстояния спертинита (в Å)

Джезказган		Канада (Квебек) [7]			Джезказган		Канада (Квебек) [7]		
<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>hkl</i>
6	5,3	80	5,29	020	1	1,626	20	1,631	151
10	3,71	90	3,73	021	1	1,536			
7	3,32						10	1,493	113
2	3,00				1	1,468	10	1,474	200; 062
		10	2,84	110			10	1,461	043
9	2,60	100	2,63	002	2	1,432	30	1,440	152; 220
6	2,48	60	2,50	111	3	1,367	10	1,373	221; 170
4	2,34	50	2,361	041; 022			10	1,301	171
10	2,25	70	2,266	130	2	1,282	10	1,287	202
1	2,07	20	2,077	131	1	1,248	10	1,253	241; 222
2p	1,886	30	1,931	112; 042			10	1,226	153; 172
1	1,805				2	1,179	10	1,181	082
		10	1,764	060	1	1,150			
9	1,710	70	1,718	150; 132	1	1,131	10	1,136	134; 260
2	1,662	10	1,670	061; 023					

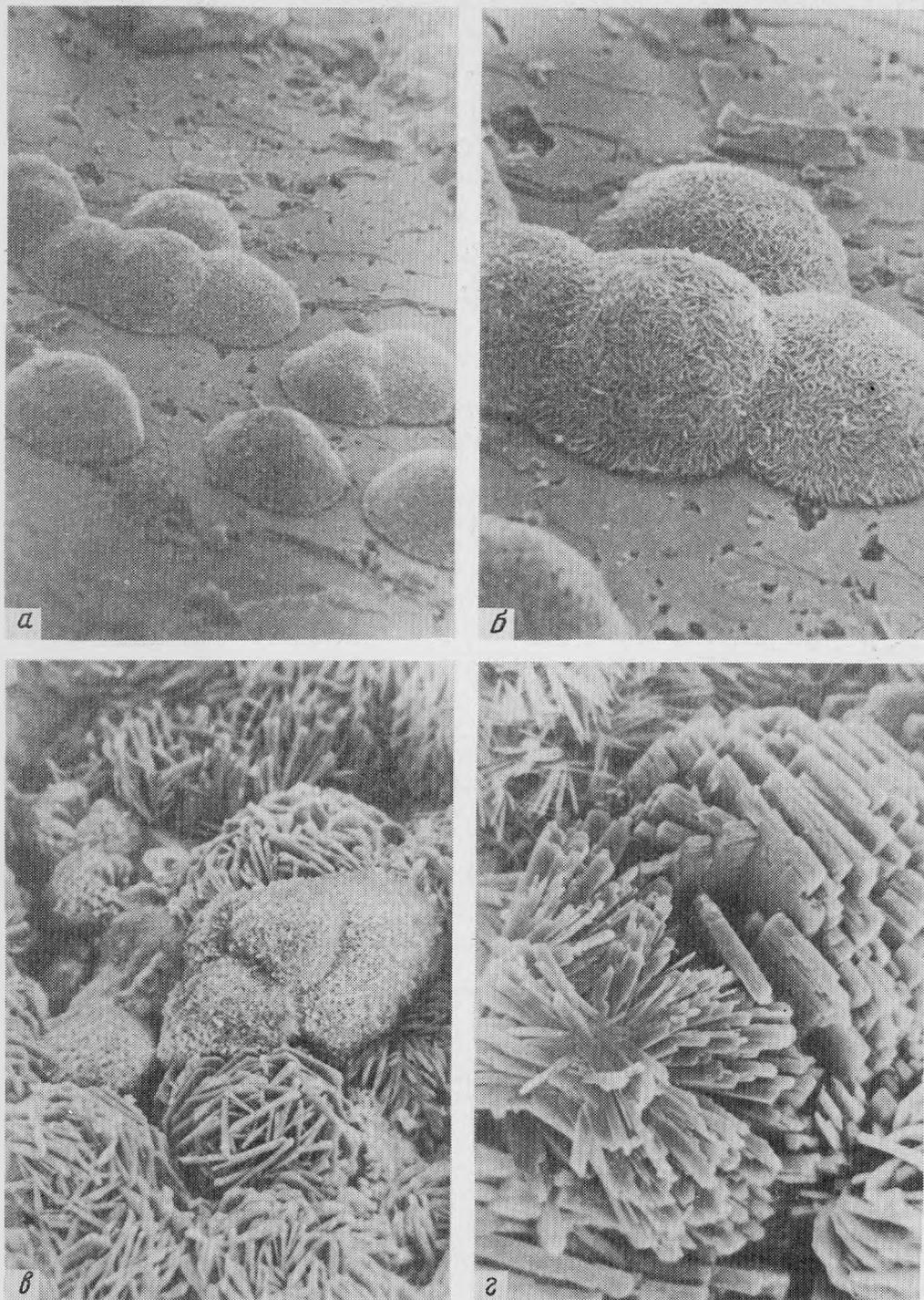
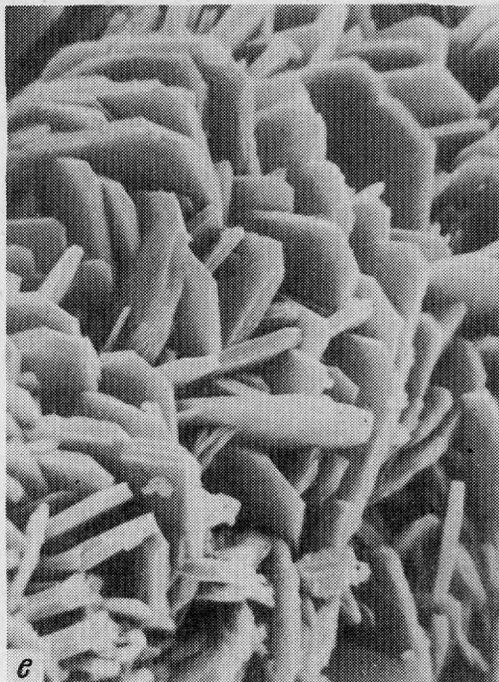
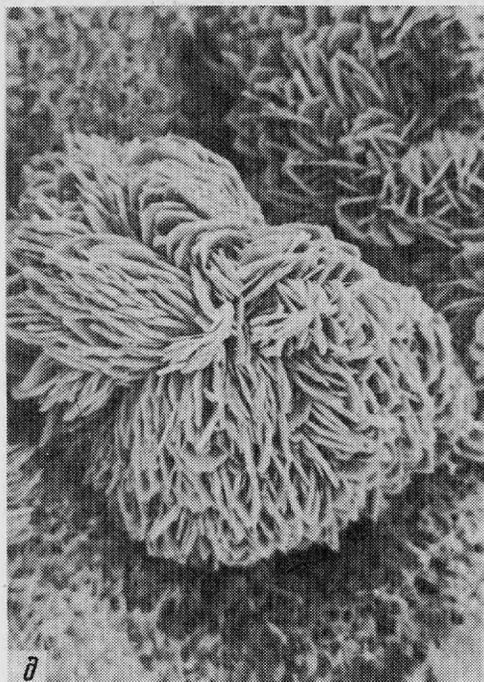


Рис. 1. Характер выделения ликозита
РЭМ-фото, увел: а - 120, б - 250, в, д - 350, з - 700, е - 1200



рала как $\text{Cu}_3\text{RPH}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Только исследования структуры минерала из коллекции Королевского музея Центральной Африки в Бельгии, выполненные Г.Эффенбергер [6], внесли ясность в понимание состава ликазита и его формулы $\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Наши исследования ликазита из Джезказгана при идентичности данных рентгенограммы порошка с литературными данными (табл. 1) не выявили в составе минерала микрондовым анализом фосфор, а за ИК-спектрах минерала наряду с полосами поглощения, обусловленными колебаниями комплексов с OH -группами, постоянно присутствовали полосы поглощения, однозначно связанные с наличием в минерале воды в молекулярной форме. Это хорошо согласуется с формулой минерала, предложенной в результате структурного исследования Г. Эффенбергер [6].

В Джезказгане ликазит образует пленки и почковидные корочки от ярко-голубого до синего цвета. Почки состоят из радиально срастающихся табличек квадратного облика. Характер выделений и строение агрегатов показаны на рис. 1. Тонкие пленки ярко-голубого и синего ликазита местами переходят в зеленые пленки и корочки или отдельные группы сферолитов герхардтита. Срастание обоих минералов указывает на их синхронный рост. На отдельных образцах наблюдается повторное появление очень мелких сферолитов герхардтита, нарастающих на более ранний герхардтит и ликазит. В иммерсионных препаратах ликазит имеет чешуйчатый вид, погасание волнистое, $n_o = 1,603$, $n_e = 1,678$. По данным микрондового анализа в составе минерала установлена только медь из всех элементов с атомным номером больше 11. Содержание CuO колеблется от 57,1 до 58,7 мас.% при теоретическом 63,87 мас.%.

Герхардтит $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ открыт в 1985 г. в Аризоне (США), а позднее найден в Заире. Синтетический аналог минерала известен в двух полиморфных модификациях, кристаллические структуры которых расшифрованы: ромбическая, соответствующая герхардтиту [2], и моноклиная [5], не известная пока в природе.

В гипергенной ассоциации Джезказгана герхардтит представлен тонкими корочками почковидного строения и отдельными почками, которые имеют характерный голубовато-зеленый или зеленый цвет. Почки сложены плотным веществом и часто инкрустиру-

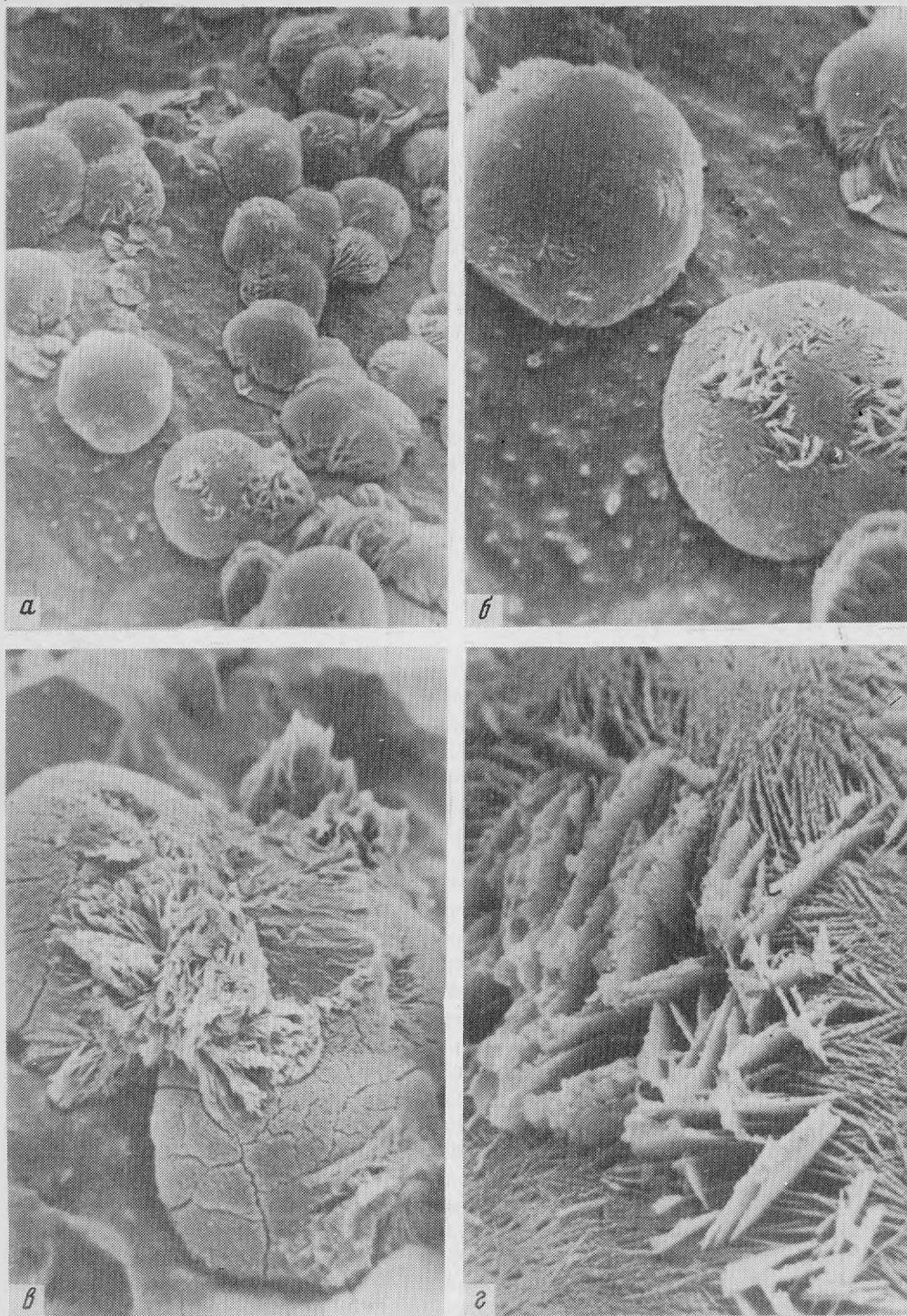


Рис. 2. Характер выделения герхардтита. Тонкопластинчатые листочки, вырастающие из почек герхардтита, — спертиниит
 РЭМ-фото, увел.: а — 240, б, в — 400, г — 2700

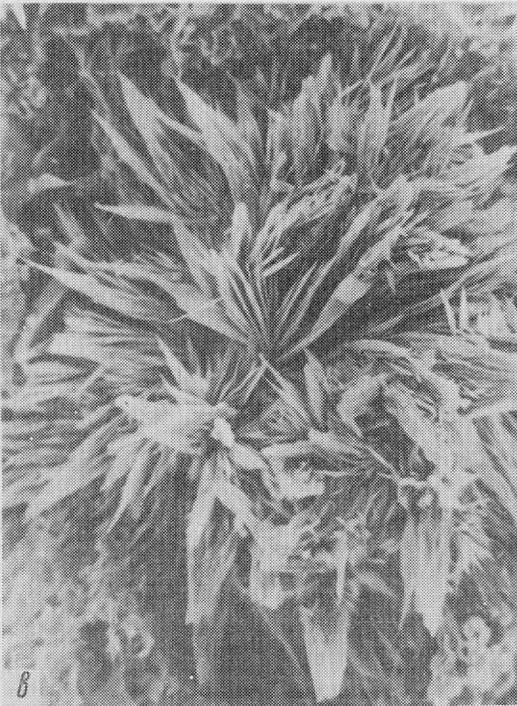
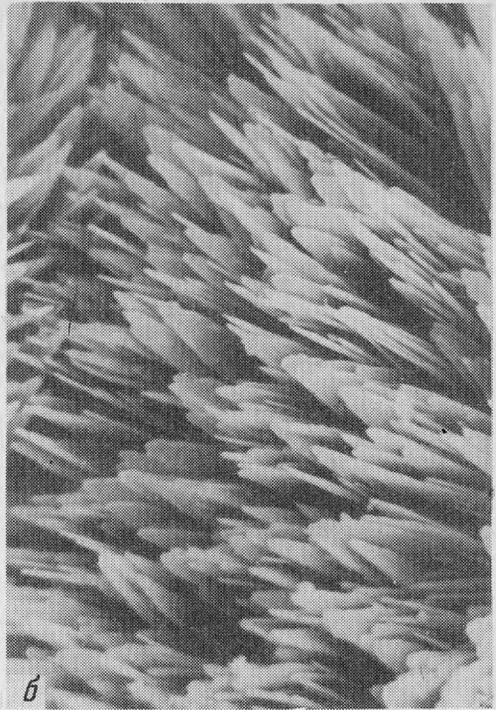


Рис. 3. Лучистые агрегаты тонкопластинчатых кристаллов спертинита
РЭМ-фото, увел.: *а* – 110, *б* – 1000, *в* – 450, *г* – 1000

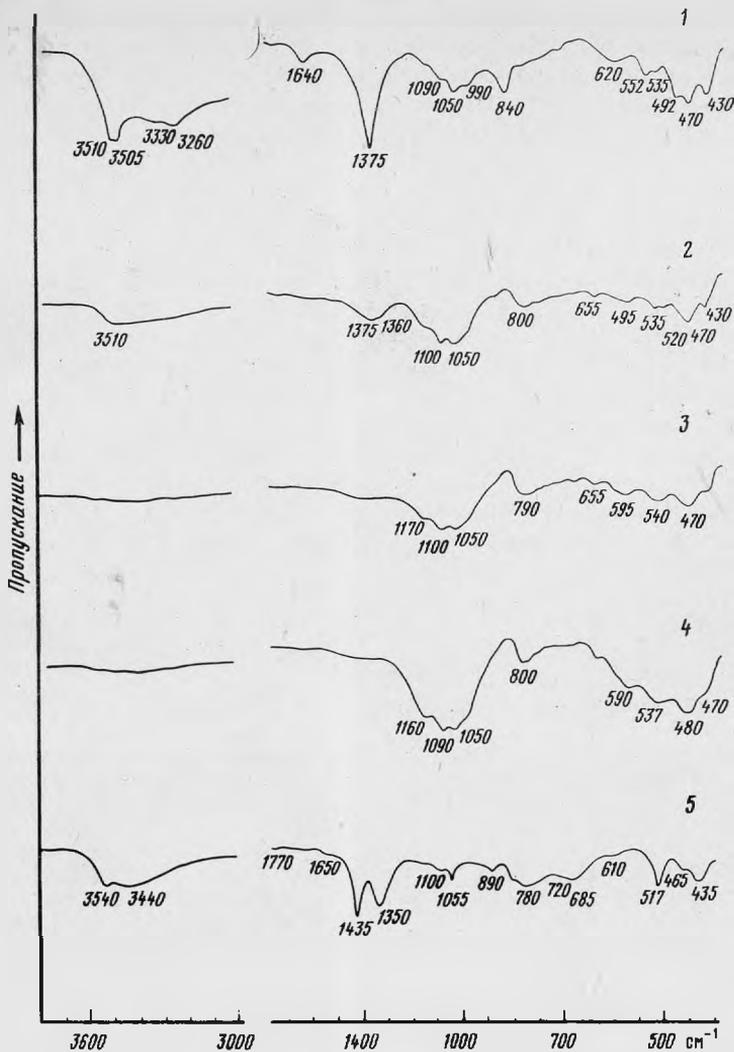


Рис. 4. ИК-спектры ликазита (1), продуктов его прокаливания (2–4: 2 – 150, 3 – 250, 4 – 500°С) и герхардтита (5)

ются бесцветными или светло-голубыми листочками спертиниита. Характер морфологии герхардтита показан на рис. 2 в растровых электронно-микроскопических снимках. Рентгенограмма порошка герхардтита аналогична приведенной в литературе и дана в табл. 2. По данным микронзондового анализа в составе герхардтита содержание меди колеблется незначительно (CuO – от 63,4 до 63,6 мас.%) и близко теоретическому в минерале – 62,26 мас.%. Некоторое завышение значений связано, по-видимому, с возможной потерей воды из препарата в вакууме.

Спертиниит $\text{Cu}(\text{OH})_2$ описан впервые в 1981 г. в ассоциации с поздними медными минералами Квебека (Канада) [7]. В нашей ассоциации спертиниит образует лучистые агрегаты тонкопластинчатых, листоватых кристаллов. Окраска агрегатов голубая или белая. Отдельные индивиды прозрачны и бесцветны. Характер морфологии спертиниита показан на рис. 3. Рентгенограмма порошка минерала (табл. 3) идентична приводимой для спертиниита из Канады.

Ассоциация гипергенных минералов довольно устойчива по числу минералов, и другие минералы, кроме ликазита, герхардтита и спертинита, практически отсутствуют, за исключением редких дендритов самородной меди и примазок черного сажистого минерала (возможно, джарлеита). В единичных образцах ликазит представлен призматическими кристаллами, по всей видимости, представляющими собой псевдоморфозы по лазуриту.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на образцах ликазита и герхардтита. К сожалению, чистый материал спертинита выделить не удалось из-за тесного его сростания с ликазитом и герхардтитом. В ИК-спектре ликазита (рис. 4) вода проявляет свои колебания, характерные для двух видов: молекулярная вода (валентные колебания — 3330 и 3260 см^{-1} деформационные колебания — 1640 см^{-1}) и ОН-группы (дублет $3510\text{--}3505 \text{ см}^{-1}$). На спектре однозначно фиксируется группа $[\text{NO}_3]$ (колебания — 1375 см^{-1}). В продуктах прокаливании ликазита (см. рис. 4, 2–4) характерные полосы поглощения на ИК-спектрах для H_2O и ОН, а также $[\text{NO}_3]$ проявляются только до 250°C , после чего минерал переходит в оксиды меди.

В ИК-спектре герхардтита для группы $[\text{NO}_3]$ свойственны две полосы поглощения (1435 и 1350 см^{-1}), а группы ОН проявляются в колебаниях 3540 и 3440 см^{-1} . Полосы поглощения на уровне фоновых интенсивностей поглощения 1770 и 1650 см^{-1} , по всей видимости, обусловлены механической примесью и не имеют отношения к герхардтиту.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM, card. 14-687. США, 1980.
2. Bovi B., Locchi S. Crystal structure of the orthorhombic basic copper nitrate $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ // J. Cryst. Spectr. Res. 1982. Vol. 12. P. 507–517.
3. Declercq J.P., Germain G., Piret P. Composition et structure de la likasite $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{H}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Acta crystallogr. B. 1977. Vol. 33. P. 1422–1427.
4. Deliens M. La likasite de Likasi (Republique du Zaïre) // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1973. Vol. 96, N 2. P. 143–145.
5. Effenberger H. Verfeinerung der Kristallstruktur des monoklinen Dicufer(II)–Trihydroxi–Nitrates $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ // Ztschr. Kristallogr. 1983. Bd. 165. S. 127–135.
6. Effenberger H. Likasite, $\text{Cu}_3(\text{OH})_5(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: revision of the chemical formule and redetermination of the crystal structure // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1986. H. 3. S. 101–110.
7. Grice J.D., Gasparrini E., Spertinite, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a new mineral from the Jeffrey mine, Quebec // Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 337–340.
8. Schoep A., Borchert W., Kohler K. La likasite $\text{Cu}_{1,2}(\text{OH})_{1,4}(\text{NO}_3)_4(\text{PO}_3)_2$ // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1955. Vol. 78. P. 84–88.

УДК 548.3:549:550.4:546

А.А. ГОДОВИКОВ

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНОВ; КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА АМФОТЕРНОСТИ

В химии, как известно, катионы принято делить на основные, кислотные и амфотерные, причем чаще всего эта систематика ограничивается кислородными соединениями. Наиболее показательны в этом отношении определения, даваемые А.И. Бусевым и И.П. Ефимовым [3] и в Химическом энциклопедическом словаре [17]. Так, в первой из книг обнаруживаем:

”Основания — вещества, молекулы которых состоят из ионов металла и одной (или нескольких) гидроксогруппы. В водном растворе диссоциируют с образованием ионов гидроксогруппы (гидроксила OH^-). Основания образуются при взаимодействии некоторых металлов с водой: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$, при взаимодействии некоторых

основных оксидов с водой: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.¹ Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. Согласно другому определению, основание — акцептор протонов” (с. 129).

“Кислоты — электролиты, образующие при диссоциации катионы водорода. Кислоты бывают кислородные (H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.) и бескислородные (HCl , H_2S и др.). Кислородные кислоты образуются при взаимодействии некоторых кислотных оксидов с водой, бескислородные кислоты получают при взаимодействии некоторых элементов с водородом² ... Кислоты взаимодействуют с металлами, с основными оксидами, основаниями, солями” (с. 88).

Определения понятия “амфотерный гидроксид (оксид)”, или “амфотерное соединение” в этой книге нет. Вместо этого находим: “Амфотерность (от греческого *amphotes* — оба) — способность некоторых соединений проявлять в зависимости от условий как кислотные, так и основные свойства. Напр., вода образует при диссоциации ионы H^+ и OH^- ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Амфотерны ряд оксидов и гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. При растворении они диссоциируют, в зависимости от условий, с образованием H^+ или OH^- , напр.: $\text{Cr}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-$ (проявление основных свойств), $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ (проявление кислотных свойств)” (с. 20).

“Соли — класс (что такое класс, не определено, и в данном случае этот термин не несет строгой таксономической нагрузки. — А.Г.) химических соединений, кристаллических соединений, кристаллические вещества, имеющие ионную структуру (не всегда! — А.Г.). При диссоциации в водных растворах соли дают положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков (иногда также ионы водорода или гидроксогруппы)” (с. 167).

Во втором справочнике находим:

“Основания неорганические. К соединениям этого типа относят гидроксиды, группы OH которых могут быть замещены на кислотные остатки” (с. 419).

“Ангидриды³. Неорганические ангидриды — оксиды кислотообразующих элементов, напр., SO_3 — серный ангидрид, P_2O_5 — фосфорный ангидрид” (с. 46).

“Кислоты неорганические, подразделяются⁴ на кислородсодержащие (оксокислоты) H_nXO_m и бескислородные H_nY , где XO_m^n- и Y^{n-} — кислотные остатки (лучше радикалы. — А.Г.), X — т.н. кислотообразующий элемент (ниже анионообразователь. — А.Г.), Y — обычно галоген или халькоген... В водном растворе кислоты способны к диссоциации с отщеплением протона, образующего гидроксоний — катион, напр.: $\text{H}_n\text{XO}_m + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_{n-1}\text{XO}_m + \text{H}_3\text{O}^+$. Характеристикой силы кислот может служить степень их диссоциации: сильные кислоты диссоциируют в разбавленном ($\sim 0,1$ н.) растворе практически нацело, слабые — лишь незначительно... Большинство кислот хорошо растворимо в воде⁵... При взаимодействии кислот с основными и амфотерными оксидами или гидроксидами образуются соли. Замещение атомов O в молекулах оксокислот... на атомы S [приводит] к тиокислотам” (с. 258).

“Амфотерные гидроксиды (амфолиты), гидроксиды, способные проявлять свойства как кислот, так и основания. Атом H в амфотерных гидроксидах может быть замещен

¹ Основания могут получаться также при обменных реакциях типа $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ и другими путями.

² Представления об условиях образования кислот в этих определениях упрощены, так как кислоты могут получаться при обменных реакциях, например $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4] + 2\text{H}_2[\text{SO}_4] \rightarrow 2\text{Mg}[\text{SO}_4] + \text{H}_4[\text{SiO}_4]$, $2\text{NaCl} + \text{H}_2[\text{SO}_4] \rightarrow \text{Na}_2[\text{SO}_4] + 2\text{HCl}$ и некоторыми другими путями.

³ В книге А.И. Бусева, И.П. Ефимова [3] определение неорганических ангидридов не дается.

⁴ Примечательно, что определение понятия кислоты не дано и оно подменяется рассмотрением систематики кислот и их свойств; нет этого определения и в разделе “Кислоты и основания”, в котором кратко анализируется развитие представлений о природе кислотно-основных свойств веществ.

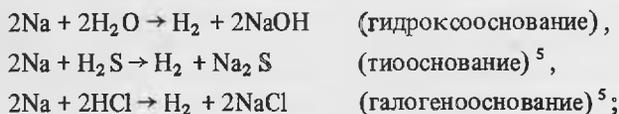
⁵ Эти представления не верны, поскольку базируются на ограниченном материале в основном сильных кислот. Слабые кислоты, напротив отличаются обычно низкой растворимостью. Их примерами являются кремниевые кислоты, значение солей которых особенно велико среди минералов, борная, вольфрамовая, молибденовая и тому подобные кислоты.

на металл, а группа OH — на кислотный остаток... При взаимодействии амфотерных гидроксидов с сильными кислотами или со щелочами образуются соли, напр.: $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Амфотерные гидроксиды практически нерастворимы в воде..." (с. 45).

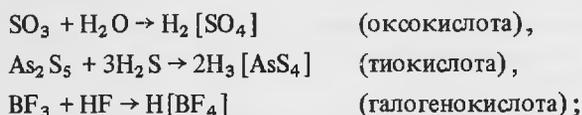
"Соли, продукты замещения атомов H кислоты на металл или групп OH основания на кислотный остаток. При полном замещении образуются средние, или нормальные, соли [напр., NaCl , K_2SO_4 , $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Al}$]. Неполное замещение атомов H приводит к кислым солям (напр., гидросульфат аммония NH_4HSO_4), неполное замещение групп OH — к основным солям [напр., дегидроксостеарат алюминия $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})\text{Al}(\text{OH})_2$]. ... Соли имеют обычно ионную кристаллическую структуру¹ и характеризуются относительно высокими значениями температур плавления и кипения. Многие соли хорошо растворимы в воде², полностью или частично диссоциируя на ионы" (с. 533).

Наиболее существенным недостатком всех этих определений является то, что они ограничиваются кислородными, а часто и водорастворимыми соединениями. Лишь в определении кислот, данном в Химическом энциклопедическом словаре, отмечается, что замещение атомов O в оксоосолях на S приводит к образованию тиокислот, соли которых — тиосоли³ — весьма многочисленны среди минералов [10] и рассматриваются еще со времен В.И. Вернадского [4–6] как продукты взаимодействия тиосолеваний (типа Na_2S , FeS , Cu_2S и т.п.) с тиоангидридами (As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 и т.п.). Полностью они игнорируют и факт существования галогеноангидридов (галогенокислот)⁴, галогенооснований и продуктов их взаимодействия — галогеносолей, также многочисленных в природе [11]. Таким образом, необходимо различать не просто основания и кислоты (ангидриды), но гидроксооснования, халькооснования, галогенооснования, с одной стороны, и оксокислоты (оксоангидриды), халькокислоты (халькоангидриды) и галогенокислоты (галогеноангидриды) — с другой. В соответствии с этим следует выделять оксосоли, халькосоли и галогеносоли. Образование перечисленных веществ можно пояснить следующими реакциями:

а) для оснований:



б) для кислот:



¹ В солях халькофильных элементов слабых кислот связь катиона с кислотным остатком обычно ковалентная.

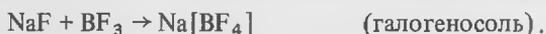
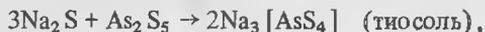
² Соли кремниевых кислот — силикаты, наиболее многочисленные среди минералов, в основной массе плохо растворимы в воде.

³ Тиосоли относятся к халькоосолям, включающим тιο-, селено- и теллуросоли; здесь и далее приставка "халько" используется нами не как объединяющий термин, охватывающий соединения всех VIa-элементов — O, S, Se и Te, что неудачно рекомендовано правилами ИЮПАК [12], а лишь как относящийся к соединениям S, Se и Te, так как это принято практически во всей отечественной литературе [8].

⁴ В Химическом энциклопедическом словаре галогенокислоты относятся к так называемым сверхкислотам (суперкислотам, магическим кислотам), определяемым как "комплексные неводные (правильнее: бескислородные. — А.Г.) минеральные кислоты, кислотность которых выше, чем у 100%-й H_2SO_4 " (с. 517); среди их примеров отмечаются продукты взаимодействия галогеноангидридов (AsF_5 , SbF_5 , BF_3) с протонсодержащими бескислородными кислотами (HF и др.).

⁵ Следует иметь в виду, что тиооснования (как и халькооснования в целом) и галогенооснования являются в то же время солями бескислородных кислот типа сероводорода, хлористого водорода и т.п. и как таковые отличаются всеми характерными для солей бескислородных кислот свойствами, в частности указанные соединения легко растворимы в воде, диссоциируя на катионы Na^+ и анионы S^- (в случае Na_2S) и Cl^- (в случае NaCl).

в) для солей:



Каждая из перечисленных групп веществ обладает рядом особенностей. Так, типичным основанием свойственна ионная связь катион—лиганд, ионная структура, в предельных наиболее типичных случаях хорошая растворимость в воде и диссоциация в растворах, например, по реакциям типа



Основания отличаются низкой валентностью (W) катионов ($W \leq 2$), относительно высокими температурами плавления (табл. 1), низкой упругостью пара. Для них характерны координационные структуры (табл. 2).

Типичные ангидриды, например SO_3 , P_2O_5 ; BF_3 , SiF_4 ; As_2S_3 , As_2S_5 , характеризуются молекулярной (SO_3 , P_2O_5 , BF_3 , SiF_4) или квазимолекулярной¹ (As_2S_3 , As_2S_5) структурой (см. табл. 2) с ковалентной связью в пределах молекул (и квазимолекул) и остаточной связью между ними. Из-за этого такие вещества не растворяются в воде, хотя иногда и интенсивно с нею реагируют, имеют низкие температуры плавления (см. табл. 2), высокие упругости пара. Для них типичны высоковалентные катионы (W обычно ≥ 4 , редко 3, как у В).

Амфотерные вещества отличаются катионами с $2 \leq W \leq 4$; их структуры и физические свойства, в частности температуры плавления, занимают промежуточное положение между таковыми типичных оснований и ангидридов (см. табл. 1, 2).

Следует особо подчеркнуть, что нельзя говорить о кислотно-основных свойствах элементов (катионов) или соединений вообще. Дело в том, что их проявление определяется целым рядом условий, на которых необходимо остановиться подробнее.

Так, кислотно-основные свойства катионов зависят прежде всего от типа элемента, к которому относится данный катион, от лиганда, с которым он связан в соединении. Сказанное можно почувствовать уже из сопоставления сведений, приведенных в табл. 1 и 2 для простейших бинарных соединений. Еще четче это выявляется на графиках распределения веществ со структурой разного типа — координационной, промежуточной и молекулярной — в зависимости от атомного номера — Z и $CX - \gamma_{\text{крб}}^{n+}$ -катиона [9] (рис. 1).

Из приведенных графиков видно, что поле I (веществ с координационной структурой, являющихся соединениями основных (щелочных) катионов и обладающих свойствами оснований) при переходе от соединений s - и p -элементов к соединениям d -элементов заметно расширяется у фторидов и хлоридов, тогда как у оксидов и сульфидов оно, напротив, сокращается, особенно резко в случае сульфидов. У фторидов d -элементов исчезает поле II (соединений с промежуточной структурой), и в этом случае поле

¹ Термины "квазимолекулярная структура", "квазимолекулярный кристалл" введены для твердых веществ, промежуточных между низкомолекулярными или просто молекулярными, например SO_3 , P_2O_5 , BF_3 , SiF_4 , в структурах которых содержатся небольшие дискретные молекулы, связанные остаточной связью и полимерными высокомолекулярными соединениями. В структуре квазимолекулярных соединений выделяются полимерные бесконечные в одном (цепочки и ленты), двух (слои) или даже трех измерениях (каркасы). Такие квазимолекулы связаны в структуре остаточными связями. От молекул полимеров они отличаются простым строением, сохранением своей формы в кристаллическом теле (в твердых полимерах макромолекулы укладываются пачками или глобулами) и не только ближним, но и дальним порядком в кристаллических телах, тогда как в твердых полимерах дальний порядок отсутствует, из-за чего они, в частности, оказываются рентгеноаморфными.

Таблица 1

Температуры плавления (в К) бинарных соединений

Катион	$\gamma_{орб}^{n+}$	Z	Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства	
<i>s-Элементы</i>								
Э ⁺	Cs	4,2	55	976	918	768	(н.д.)	Щелочные
	Rb	5,7	37	1068	996	778	(н.д.)	
	K	7,3	19	1131	1044	1013	1221	
	Na	18,5	11	1268	1074	1405	1441	
	Li	28,5	3	1143	887	1726	1643	
Э ²⁺	Ba	11,6	56	1641	1234 (-P)	2290	- (в)	Основные
	Sr	16,1	38	1750 (-P)	1147 (-P)	2923	- (в)	
	Ca	22,1	20	1691 (-P)	1045 (-P)	2900	2723	
	Mg	61,1	12	1536 (-P)	987 (-P)	3098	2500±200	
	Be	131,1	4	1073	683	2851 (-P)	(н.д.)	Амфотерные
<i>d-Элементы</i>								
Э ²⁺	Mn	40,0	25	1133	923	2115	1803	Основные
	Fe	44,4	26	1373(-P)	950(-P)	1647	1400	
Э ³⁺	Ti	61,1	22	- (в)	- (в)	2103	(н.д.)	Амфотерные
	V	69,1	23	1679 (-P)	-	2240	-	
	Cr	77,3	24	1677	362	2607	-	
	Fe	86,3	26	-(I-I')	580(-P)	1868	-	
Э ⁴⁺	Zr	56,3	40	1183	710(+P)	2973	1823	
	Ti	94,8	22	- (в)	150(+P)	2143	-(II-I)	
	Mn	135,9	25	- (в)	-	1867	-	
Э ⁵⁺	Ta	76,4	73	369(-P)	489,6(-P)	2145	-	
	Nb	90,9	41	352,6(-P)	478,2(-P)	1763	-	
	V	153,8	23	292,6(-P)	536	953	-	
Э ⁶⁺	W	107,0	74	275,2(-P)	556(-P)	1746	-	
	Mo	123,6	42	290,7(-P)	(н.д.)	1074	-	
	Cr	217,8	24	-	-	(н.д.)		
Э ⁺	Ag	14,3	47	708 (-P)	728	1088	1111	Основные
	Cu	24,8	29	- (в)	697 (-P)	1515	1402	

Катион	$\gamma_{орб}^{n+}$	Z	Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства
--------	---------------------	---	---------	---------	--------	----------	----------

d-Элементы

Э^{2+}	Hg	31,0	80	918	533(-P)	(н.д.)	1098	Основные
	Cd	33,3	48	1345	841,6(-P)	(н.д.)	1748	
	Zn	58,1	30	1148(-P)	590(-P)	2248	2048	Амфотерные
	Cu	65,9	29	1043	869	(н.д.)	(н.д.)	

p-Элементы

Э^{3+}	Al	128,7	13	—	465,8(+P)	2326	1373	Амфотерные
	Ga	111,2	31	—	351(-P)	1998	1383	
	In	58,2	49	1445	856(+P)	2183	1363	
	Tl	51,4	81	823	—	1107	—	
	Bi	27,4	83	1000	506,6(-P)	1098	1050	
	Sb	26,6	51	563	346,4(-P)	929(-P)	857,6(-P)	
	As	34,3	33	267,2	257	551(-P)	583	
Э^{4+}	Sn	101,3	50	— (в)	240 (-P)	2773	1143 (+P)	
Э^{3+}	B	344,5	5	146 (-P)	166(-P)	723(-P)	583	Кислотные
Э^{4+}	Ge	175,1	32	258,2(+P)	223,6	1359	1113(-P)	
	Si	225,6	14	186,4(+P)	205(-P)	2000	139	
	C	716,4	6	89,4(-P)	250,3	216,6(+P)	161,2	
Э^{5+}	Bi	103,3	83	424,6(-P)	—	—	—	
	Sb	145,7	51	281,4(-P)	276(-P)	(н.д.)	—	
	As	254,7	33	193(-P)	233	309,3	—	
	P	353,3	15	173,4	—	693(+P)	561	
	N	1254,0	7	—	—	314(+P)	284	
Э^{6+}	Se	349,4	34	238,6(+P)	—	394(-P)	—	
	S	520,7	16	222,5(+P)	—	304,6(-P)	—	
Э^{7+}	Cl	727,4	17	—	—	183	—	

Примечание. $\gamma_{орб}^{n+}$ — силовая характеристика катиона с валентностью $n+$, определяемая по формуле $\gamma_{орб}^{n+} = I_n/r_{орб}^{n+}$, где I_n — n -ный потенциал ионизации; $r_{орб}^{n+}$ — орбитальный радиус катиона с валентностью $n+$; ниже, кроме того, используется $\gamma_i = I_n/r_i$, где r_i — ионный радиус; подробнее о силовых характеристиках см. [9]; —P, +P — данные, полученные в вакууме или под давлением соответственно; в — возгоняется, не плавясь; н.д. — нет данных, хотя термодинамические функции для соответствующего соединения приводятся; прочерк — сведений о подобном соединении нет; все данные приведены по [16].

Таблица 2

Структурные типы бинарных соединений [20, 21]

Катионы		Фториды	Хлориды	Оксиды	Сульфиды	Свойства
<i>s-Элементы</i>						
Э ⁺	Cs	NaCl	CsCl	Cs ₂ O (анти-[CdCl ₂] ⁰⁰²)	—	Щелочные ↑
	Rb K Na Li		K ₂ O (анти-CaF ₂)			
Э ²⁺	Ba	CaF ₂	CaCl ₂ [CdCl ₂] ⁰⁰²	NaCl	—	Основные
	Sr Ca Mg					
	Be	[BeF ₂] ⁰⁰³	BeCl ₂	ZnO	ZnS	Амфотерные
<i>d-Элементы</i>						
Э ²⁺	Mn	SnO ₂	[CdCl ₂] ⁰⁰²	NaCl	FeS	Основные
	Fe					
Э ³⁺	Ti	FeF ₃	[FeCl ₃] ⁰⁰⁷	γ-Al ₂ O ₃	Ti ₂ S ₃	Амфотерные
	V				—	
	Cr Fe				Cr ₂ S ₃	
Э ⁴⁺	Zr	—	[SnF ₄] ⁰⁰	CaF ₂	[Mg(OH) ₂] ⁰⁰²	Амфотерные
	Ti		[Mg(OH) ₂] ⁰⁰²	SnO ₂		
	Mn		—	—		
Э ⁵⁺	Ta	[Ta ₄ F ₂₀]	[Ta ₂ Cl ₁₀]	[⁽⁷⁾ Ta(⁽⁶⁾ TaO ₂)] ⁰⁰²	—	Амфотерные
	Nb			[Nb ₂ O ₇] ⁰⁰²	—	
	V			[(VO) ₂ O ₇] ⁰⁰²	—	
Э ⁶⁺	Mo	[MoF ₆]	—	[MoO ₃] ⁰⁰²	—	Амфотерные
	W					
	Cr	—	—	FeF ₃	—	Кислотные

Таблица 2 (окончание)

3^+	Ag Cu	NaCl ZnS		$(2)Cu_2(4)O$	$(4)Cu_2S$	Основные
3^{2+}	Hg Cd Zn Cu	CaF_2 SnO_2	$[HgCl_2]$ $[CdCl_2]^{oo2}$ $(4)CuCl_2$	HgO ZnO CuO	 ZnS $\{(4)Cu_2(3)Cu^{2+}S[S_2]\}^\infty$	Амфотерные
<i>p-Элементы</i>						
3^{2+}	Al Ga In Tl Bi Sb As	$[AlF_3]^{oo2}$ FeF_3 LaF_3 $[SbCl_3]$	$[FeCl_3]^{oo2}$ Ga_2Cl_6 $[FeCl_3]^{oo2}$ $[SnCl_4]$	$\gamma-Al_2O_3$ YF ₃ $\alpha-Bi_2O_3$ $[Sb_2O_3]$	 Ga_2S_3 In_2S_3 $[S_4S_6]$ $[As_2S_3]^{oo2}$ $[Mg(OH)_2]^{oo2}$	Амфотерные
3^{4+}	Sn	$[(6)SnF_6]^{oo2}$	$[SnCl_4]$	SnO_2		
3^{2+}	B	$[B_2F_6]$	$[B_2Cl_4]$	$[B_2O_3]^{oo2}$ SnO_2	$[B_2S_3]^{oo2}$ $[GeS_2]^{oo3}$	
3^{4+}	Ge Si C	- $[SiF_4]$ $[CF_4]; [C_2F_6]; [C_3F_8]$	$[ZnCl_4]$	$[SiO_2]^{oo2}$ $[CO_2]$	$[SiS_4]^\infty$ $[CS_2]$	
3^{2+}	Bi Sb As P N	- $[SbF_5]$ - - -	- $[SbCl_5]$ - $[PCl_5]$ -	- $[Sb_2O_5]^{oo3}$ $(6)As(4)AsO_5^{oo3}$ $[P_2O_5]$ или $[P_4O_{10}]$ $NO_2^- \cdot NO_3^-$ (ТжHe)	- - - $[P_4S_{10}]$ н.д.	Кислотные
3^{4+}	Se S	- $[S_2F_6]$	- -	$[S_2O_7]$	- -	
3^{7+}	Cl	-	-	$[Cl_2O_7]$	-	

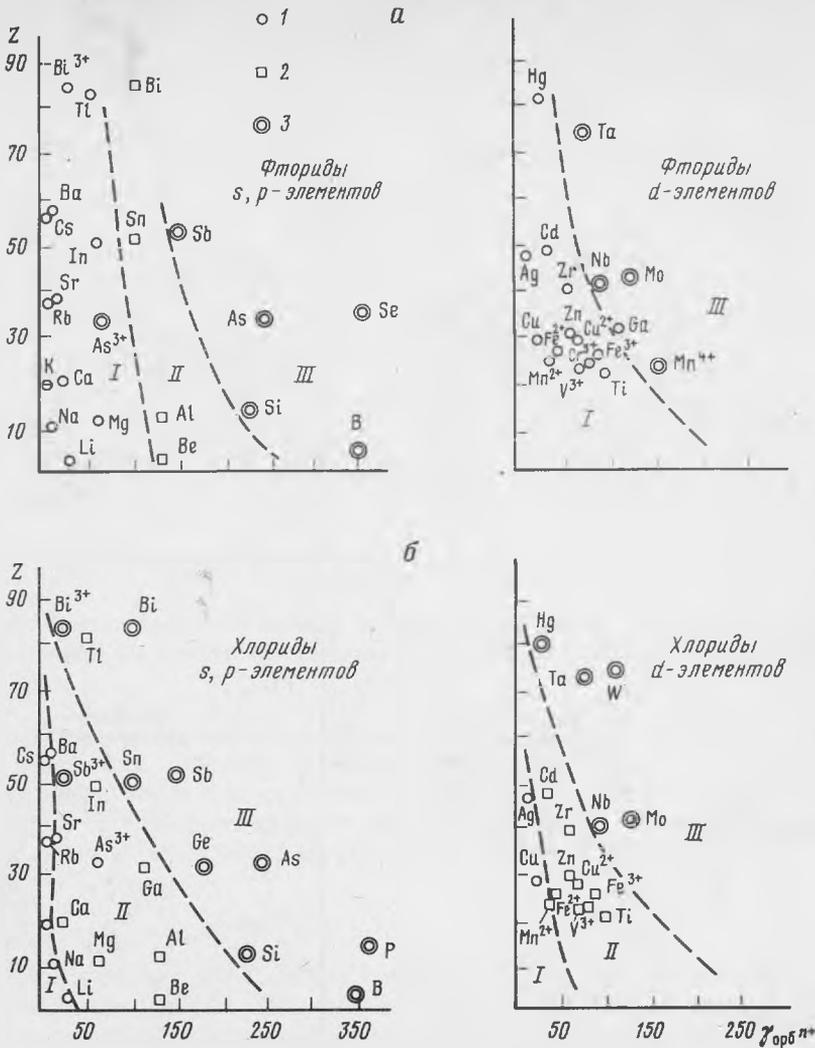


Рис. 1. Изменение границ между бинарными соединениями с координационной (поле I), промежуточной (поле II) и молекулярной структурами (поле III) в зависимости от лиганда (аниона)

Тип структуры: 1 – координационная, 2 – квазимолекулярная, 3 – молекулярная. а – фториды; б – хлориды; в – оксиды; г – сульфиды

I непосредственно граничит с полем III; сокращение поля II отмечается и при переходе от хлоридов s- и p-элементов к хлоридам d-элементов. В то же время в случае оксидов и сульфидов d-элементов исчезает поле III (молекулярных кристаллов).

Влияние лиганда на кислотно-основные свойства катионов (соединений) проявляется в том, что при переходе фториды → хлориды → оксиды → сульфиды s- и p-элементов поле I сначала резко сокращается у хлоридов и затем еще более резко увеличивается при переходе к оксидам и сульфидам. Поле II в этом же ряду соединений сначала заметно увеличивается (у хлоридов), а затем несколько сокращается, будучи примерно одинаковым у оксидов и сульфидов. Поле III достаточно большое у фторидов, заметно увеличивается при переходе к хлоридам, тогда как у оксидов и сульфидов граница его существенно смещается в сторону более высоких значений $\gamma_{орб}^{n+}$.

Не менее существенны аналогичные изменения и для соединений d-элементов. Так,

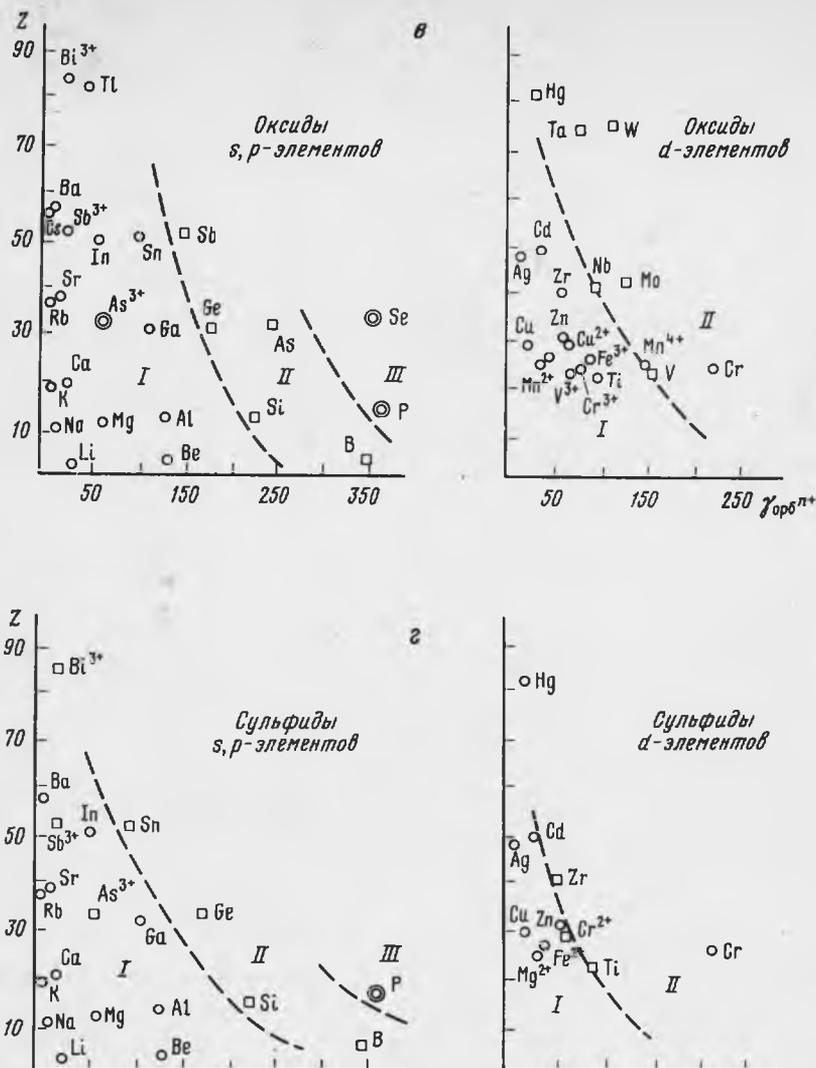


Рис. 1 (окончание)

поле I резко сокращается при переходе от фторидов к хлоридам, затем резко увеличивается у оксидов и вновь несколько сокращается у сульфидов. Поле II, отсутствующее у фторидов, появляется в виде достаточно широкой полосы у хлоридов; нижняя граница его заметно сдвигается в сторону более высоких величин $\gamma_{орб}^{n+}$ у оксидов, а затем вновь снижается в сторону более низких $\gamma_{орб}^{n+}$ у сульфидов. Граница между полями II и III мало изменяется при переходе от фторидов к хлоридам; это поле у оксидов и сульфидов практически отсутствует.

Таким образом, изменения типов структур бинарных соединений (их кислотно-основных свойств) при переходе от соединений s- и p-элементов к соединениям d-элементов, с одной стороны, достаточно существенны, чтобы с ними не считаться, с другой — имеют в каждом из рассмотренных случаев индивидуальный характер.

Различия между основаниями и кислотами с химической точки зрения лучше всего проследить на примере оксосоединений. В них легко видеть, что первые в водных раст-

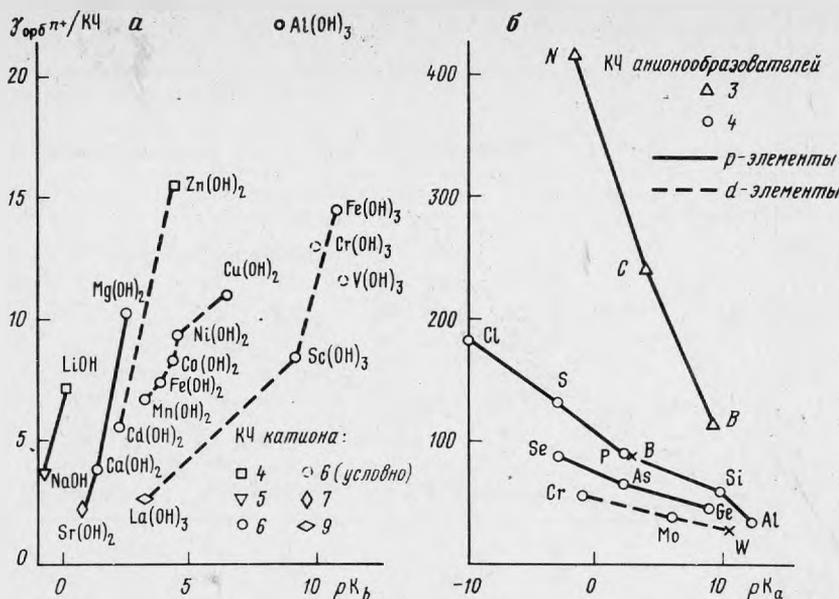


Рис. 2. Связь между приведенной силовой характеристикой ионов ($\gamma_{орб n+}/КЧ$) и константой диссоциации оснований (а) и кислот (б). Приняты во внимание КЧ катионов в твердых веществах

ворах диссоциируют на катион и гидроксил-ион, а вторые — на протон и кислотный остаток (кислотный радикал). В общем виде можно принять, что различия между гидроксооснованиями и оксокислотами заключаются в том, что у первых связь $M-O$ слабее, чем $O-H$, у вторых, наоборот, связь $M-O$ сильнее, чем $O-H$, что и объясняет различные схемы их диссоциации в водных растворах:



Силу связи катиона с лигандами O^{2-} в кислородных, как и в любых других, соединениях можно выразить через SX , а еще лучше через приведенные величины $SX-SX/КЧ$, определяющие силовое усилие в каждом из направлений в координационном полиэдре, образуемом данным катионом в кристаллической решетке. Сопоставление этих величин в виде $\gamma_{орб n+}/КЧ$ с константами диссоциации оснований и щелочей — pK_b и кислот — pK_a (рис. 2) обнаруживает близкую к прямой зависимость между ними, что полностью подтверждает сказанное и позволяет для характеристики кислотно-щелочных свойств элементов (катионов или анионообразователей) использовать SX . С другой стороны, очевидно, что чем выше SX элемента (катиона), тем сильнее его взаимодействие с лигандами и, как следствие, тем короче должны быть связи между ними, тем меньше его $КЧ$.

Изменение кислотно-основных свойств катионов в зависимости от величины γ_i четко прослеживается на графике I_n-r_i [2, 7, 9], на котором основные катионы характеризуются низкими I_n и высокими r_i (т.е. низкими γ_i), а кислотные — высокими I_n и низкими r_i (т.е. высокими γ_i); амфотерные катионы занимают промежуточное положение (рис. 3).

Сопоставление SX катионов в кристаллах с ионной связью γ_i показывает (табл. 3), что щелочные катионы имеют величины γ_i на порядок, а основные — в 2 раза ниже, чем катионы амфолитов, а последние — примерно на порядок ниже, чем катионы, выполняющие роль анионообразователей. Еще более резкие различия проявляются в величинах приведенных $SX - \gamma_i/КЧ$, в том числе и при изменении $КЧ$ катионами,

Таблица 3

Силловые характеристики (γ_i и $\gamma_i/\text{КЧ}$) катионов типичных оснований, амфолитов и анионообразователей оксорадикалов

Катионы щелочей и оснований				Катионы амфолитов				Катионы-анионообразователи			
катион	КЧ	γ_i	$\gamma_i/\text{КЧ}$	катион	КЧ	γ_i	$\gamma_i/\text{КЧ}$	катион	КЧ	γ_i	$\gamma_i/\text{КЧ}$
Na ⁺	6	4,7	0,78	Be ²⁺	3	72,8	24,27	B ³⁺	3	379,0	126,33
	8	4,1	0,51		4	52,0	13,00		4	189,6	47,40
K ⁺	6	3,0	0,50	Al ³⁺	4	60,5	15,12	C ⁴⁺	3	429,9	143,30
	8	2,7	0,34		6	46,6	7,77		N ⁵⁺	3	815,5
Rb ⁺	6	2,7	0,45	Cr ³⁺	6	44,3	7,38	Si ⁴⁺		4	132,7
	8	2,5	0,31		Mn ³⁺	6	51,0 (L)		8,50	6	94,0
Mn ²⁺	6	20,8(L)	3,47	Fe ³⁺		4	46,2(H)	7,70	P ⁵⁺	4	260,0
		17,5(H)	2,92		53,8(H)		13,45				
Fe ²⁺	4	22,8(H)	5,70	6	48,6(L)	8,10	S ⁶⁺	4	440,0	110,00	
	6	23,4(L)	3,90		42,0(H)	7,00					
Mg ²⁺	4	22,8	5,70	Ga ³⁺	4	55,8	13,95	As ⁵⁺	4	149,8	37,45
	6	18,8	3,13		6	43,9	7,32		6	108,4	18,7
Ca ²⁺	6	11,0	1,83	Ge ⁴⁺	4	95,2	23,8	Se ⁶⁺	4	221,9	55,48
	8	9,9	1,24		6	73,7	12,28				
Sr ²⁺	6	9,1	1,52	Ba ²⁺	6	7,0	1,17				
	8	8,3	1,04		8	6,7	0,84				

кнizu прямой, показывающей, что амфотерные (кислотные) свойства катионов усиливаются при увеличении их $Z(n)$. Таким образом, катионы с близкими СХ могут обладать в зависимости от $Z(n)$ как основными, так и амфотерными свойствами. В качестве примеров можно назвать Al³⁺, V³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺ с амфотерными и Zr⁴⁺, Ce³⁺ со слабокислыми свойствами, обладающие близкими СХ, но разными $Z(n)$.

Из табл. 3 видно, что повышение валентности усиливает кислотные свойства катиона. Это и понятно, поскольку при этом растет величина I_n , тогда как r_i обычно уменьшается. При этом увеличение W на 1 приводит к увеличению γ_i при переходе, например, от Mn²⁺, Fe²⁺ к Mn³⁺, Fe³⁺ почти вдвое.

С химической точки зрения важно, что амфотерный элемент (катион) проявляет свои основные или кислотные свойства в зависимости от партнера по соединению. Так, если в соединении нет иных катионов, то амфотерный элемент (катион) выступает в роли типичного катиона. В качестве примера можно привести такие минералы, как гиббсит Al(OH)₃, корунд Al₂O₃, кианит Al₂O[SiO₄], пурпурит (Mn³⁺, Fe³⁺) [PO₄], скородит Fe(H₂O)₂ [AsO₄], циркон Zr[SiO₄], фенакит Be₂[SiO₄] и др. Аналогичную роль амфотерные катионы играют и тогда, когда в соединении оказывается близкий по кислотно-основным свойствам партнер. В этом случае возникает, например, двойная (или сложная) соль, в которой оба элемента выступают в качестве равноправных катионов. Примером таких соединений является берилл Al₂Be₃[Si₆O₁₈] — двойной силикат Al и Be [15], а не бериллосиликат, как это было принято считать большинством до сих пор.

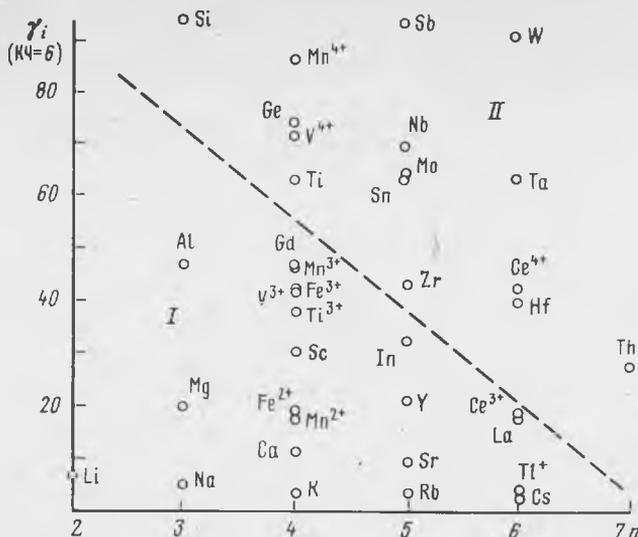


Рис. 4. Зависимость между силовой характеристикой катионов γ_i и их главным квантовым числом n , позволяющая выделить катионы с низкими (I) и средними (II) величинами γ_i

Однако и в однометалльных солях амфотерные катионы способны менять свойства в зависимости от кислотных свойств анионного радикала — усиление их приводит к усилению основных свойств амфотерного катиона, уменьшению его СХ и, в частности, к увеличению КЧ. В качестве примера можно привести изменение КЧ у такого амфотерного катиона, как Zn^{2+} с 4, что типично для солей слабых кислот, через 5 + 6 и, наконец, до 6, что типично для солей более сильных кислот. Сказанное подтверждается изменением КЧ у Zn^{2+} в ряду виллемит $|^{(4)}Zn_2[SiO_4]|^{\infty 3} \rightarrow$ гемиморфит $|^{(4)}Zn(OH)_2 \times X[Si_2O_7]|^{\infty 3} \cdot 3H_2O \rightarrow$ адамин $^{(6)}Zn^{(5)}Zn(OH)[AsO_4] \rightarrow$ смитсонит $^{(6)}Zn[CO_3]$, госларит $^{(6)}Zn(H_2O)_6(H_2O)[SO_4]$.

Иное дело, если в качестве партнера амфотерного элемента (катиона) по соединению оказывается катион с основными или даже щелочными свойствами. В этом случае амфотерный элемент (катион) проявляет свои кислотные функции (его кислотность усиливается). Достигаться это может разными путями.

Так, появление в соединении с амфотерным элементом (катионом) партнера с более низкой СХ может потребовать увеличения валентности амфотерного элемента, сопровождающегося, как было сказано, увеличением СХ. В качестве примеров можно привести пироксены состава $Fe_2^{2+}[Si_2O_6]^{\infty}$, $CaFe^{2+}[Si_2O_6]^{\infty}$ и $NaFe^{3+}[Si_2O_6]^{\infty}$, в которых появление наиболее основного партнера Na^+ вызывает необходимость окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , без чего невозможно образование устойчивого эгирина $NaFe[Si_2O_6]^{\infty}$.

Та же закономерность проявляется в амфиболах. Так, Fe^{2+} характерен для ферроантофиллита и грюнерита $Fe_7(OH)_2[Si_4O_{11}]_2^{\infty}$, ферроактинонита $Ca_2Fe_5^{2+}(OH)_2 \times X[Si_4O_{11}]_2^{\infty}$, тогда как появление в амфиболах Na требует окисления части Fe^{2+} в Fe^{3+} , как это типично, например, для рибекита $Na_2Fe_3^{2+}Fe^{3+}(OH)[Si_4O_{11}]_2^{\infty}$ и арфведсонита $Na_3Fe_4^{2+}Fe^{3+}(OH)[Si_4O_{11}]_2^{\infty}$. Среди сульфатов известны сульфат Fe^{2+} — мелантерит $Fe^{2+}(H_2O)_6(H_2O)[SO_4]$ и многочисленные двойные сульфаты Fe^{3+} , в которых наряду с последним выступают Na^+ (натроярозит $NaFe_3^{3+}(OH)_6[SO_4]_2$), K (ярозит $KFe_3^{3+}(OH)_6[SO_4]_2$, явапайт $KFe^3[SO_4]_2$), Ag^+ (аргентоярозит), Pb^{2+} (плюмбоярозит).

В других случаях усиление кислотных свойств амфотерного катиона в паре с катионом с низкой СХ происходит в результате снижения его КЧ, что также приводит к повы-

шению СХ (см. табл. 2). Примеров к сказанному можно привести очень много, мы ограничимся лишь небольшим их числом. Так, переход от минералов рода вольфрамита ⁽⁶⁾(Fe, Mn) ⁽⁶⁾WO₄ к шеелиту ⁽⁸⁾Ca [⁽⁴⁾WO₄] и другим вольфраматам, содержащим катионы с более низкими СХ, чем у (Fe, Mn)²⁺, — Ca²⁺, Pb²⁺ и т.п., приводит к уменьшению КЧ у W с 6, что характерно для вольфрамитов, до 4, что типично для шеелита Ca [WO₄], штольцита Pb [WO₄] и тому подобных минералов. Среди силикатов примерами к сказанному могут служить

сподумен LiAl [Si₂O₆][∞],
 жадеит NaAl [Si₂O₆][∞],
 лейцит K [AlSi₂O₆]^{∞3},
 поллуцит Cs [AlSi₂O₆]^{∞3}.

Здесь переход от щелочных катионов Li⁺ и Na⁺ к еще более щелочным K⁺ и Cs⁺ сопровождается усилением кислотных свойств Al путем изменения его КЧ с 6 (в сподумене, жадеите) на 4 (в лейците и поллуците).

Во всех приведенных случаях легко обнаружить усиление кислотных свойств амфотерного катиона по мере уменьшения СХ катиона — партнера по соединению. Однако на самом деле только на величину СХ ориентироваться нельзя, поскольку при решении вопроса о функциях амфотерного катиона в структуре следует учитывать и атомный номер элементов, образующих данное соединение (см. рис. 4).

Поясним сказанное рядом примеров изменения КЧ амфотерного катиона в соединениях с разными лигандами. Так, в случае ряда оксидов, переходящих в оксосоли 2AO₂ → ABO₄ → M [TO₄] при B и T = d'-катионы (рис. 5,а), достаточно четко прослеживается не только смена полей веществ с различными КЧ амфотерного катиона, но и с разной структурой, определяющихся значениями не только Δ СХ катионов A и B (M и T), но и величиной их ΣZ. Сказанное выражается в том, что на рис. 5,а по мере увеличения ΔСХ и в зависимости от ΣZ катионов происходит смена поля I (веществ со структурой типа рутила — простые диоксиды AO₂ — TiO₂, MnO₂, TaO₂ и двойные оксиды с ABO₄ с неупорядоченным распределением катионов A и B (FeTaO₄, FeNbO₄ и др.) полем II (сложные оксиды с упорядоченной структурой типа FeWO₄) и далее полем III (оксосоли со структурой типа шеелита, имеющие оксорадикалы [TO₄]²⁻ при КЧ M = 8, в это же поле попадают и двойные вольфраматы и молибдаты типа NaLa [MoO₄]₂). Затем (в полях IV → V → VI) изменение структуры выражается в увеличении КЧ катиона M при сохранении [TO₄]²⁻ — оксорадикала вплоть до его КЧ = 12 у Pb [CrO₄] и подобных соединений. На этом графике, таким образом, демонстрируется амфотерность не только MO⁶⁺ и W⁶⁺, но также Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, V⁵⁺ и других катионов.

Близкой к рассмотренной является и смена полей соединений с разной структурой при B, T = p-катионы (рис. 5,б), хотя на этом графике обнаруживаются определенные отличия от предыдущего. Так, вещества с минимальными величинами Σ Z и ΔСХ выделяются каркасной структурой типа кварца при КЧ у A или A и B, равном 4. Увеличение Σ Z при низких ΔСХ приводит к полю II — соединений со структурой SnO₂ (рутила), как простых, так и сложных (AsSbO₄, RhSbO₄). Дальнейшее увеличение ΔСХ приводит к переходу к структурам типа шеелита — полю III (ZrGeO₄, ThGeO₄ и др.) → Th [SiO₄] (поле IV) → Ce [PO₄] (поле V) → Rb [IO₄] → Bi [PO₄]; Ba [SO₄].

Аналогичного типа изменения КЧ катионов с переходом от оксидов с координационной структурой типа La₂O₃ к оксидам со структурой типа Al₂O₃ (FeTiO₃) → SrTiO₃, LaGaO₃ и, наконец, к оксосолям со структурой ⁽⁵⁾Na [AsO₃][∞] → ⁽⁶⁾Ca [CO₃] (кальцита) → ⁽⁹⁾Ca [CO₃] (арагонита) наблюдаются в ряду A₂O₃ → ABO₃ → M [ЭO₃] (рис. 6), хотя границы между отдельными полями на этом графике менее четкие, чем на предыдущем.

Принципиально такого же типа изменения происходят при переходе среди фтористых соединений от сложных фторидов к фторосолям (рис. 7) и среди сульфидов в ряду

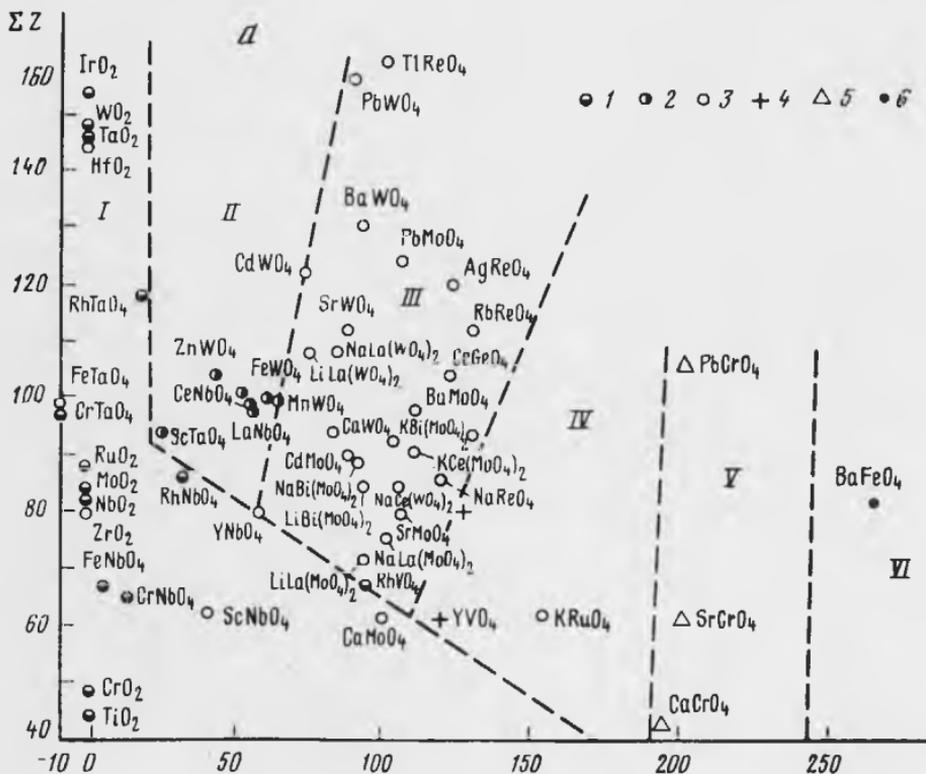
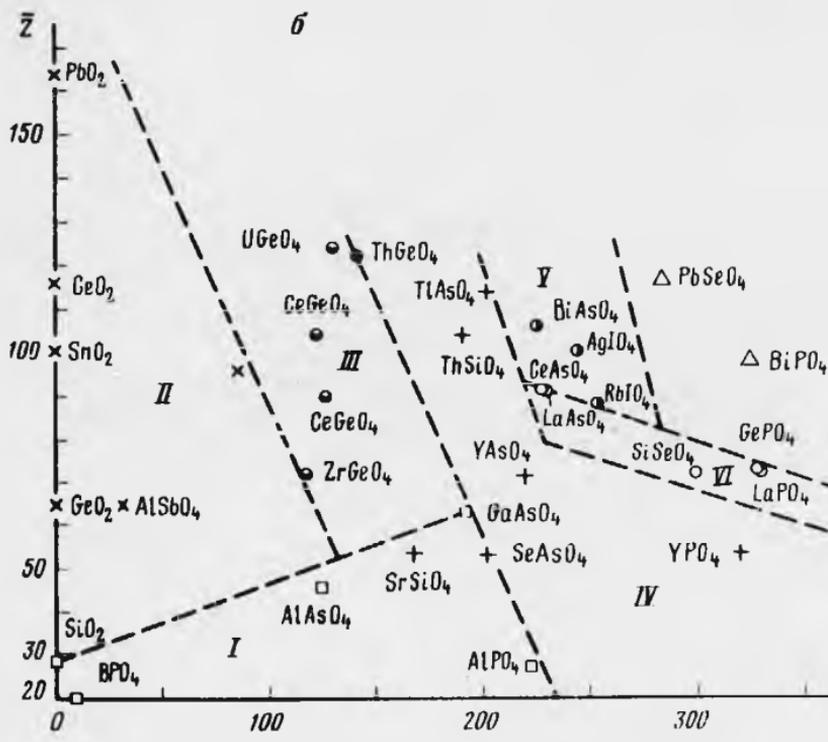


Рис. 5. Зависимость между суммарной величиной атомного номера (ΣZ) атомов A (B), M (T), разностью их силовых характеристик ($\Delta\gamma_{\text{орб}}^{n+}$) и структурой образуемых ими соединений в ряду кислородных соединений $2AO_2 \rightarrow ABO_4 \rightarrow M[TO_4]$

$a - B(T) = d$ -катионы; I — поле кристаллов с рутиловой (TiO_2 и т.п.) или дирутиловой ($FeNbO_4$ и т.п.) структурой; II — поле кристаллов сс структурой типа ферберита $FeWO_4$; III — типа шеелита $Ca[FeO_4]$; IV — типа $Y[VO_4]$; V — типа $Pb[CrO_4]$; VI — типа $Ba[FeO_4]$. Тип структуры: $1 - TiO_2$, $2 - FeWO_4$, $3 - CaWO_4$, $4 - YVO_4$, $5 - PbCrO_4$, $6 - BaFeO_4$; $b - B(T) = p$ -катионы; I — поле кристаллов со структурой типа кварца, в том числе двойных оксидов типа BPO_4 ; II — типа касситерита (рутила); III — типа $Zr[GeO_4]$ (шеелита); IV — типа $Th[SiO_4]$; V — типа $Rb[IO_4]$; VI — типа $Ce[PO_4]$; VII — типа $Ba[SO_4]$. Тип структуры: $1 - SiO_2$, $2 - SnO_2$, $3 - ZrGeO_4$ ($CaMoO_4$), $4 - ThSiO_4$, $5 - RbIO_4$, $6 - CePO_4$, $7 - BaSO_4$

$BaMnO_4$

300 $\Delta\gamma_{\text{орб}}^{n+}$



□ 1

× 2

○ 3

+ 4

● 5

○ 6

△ 7

VII

△ BaSO₄

TlClO₄ △

CsClO₄ △

RbClO₄ △

CaSO₄ +

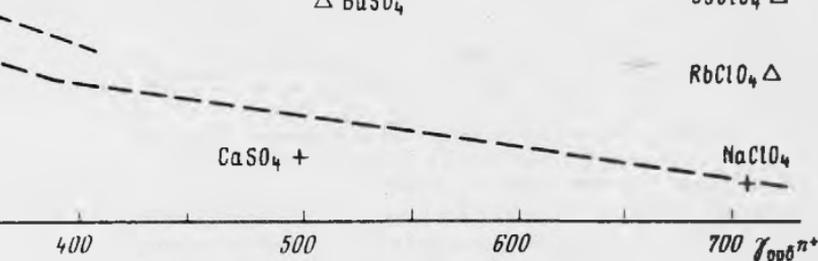
NaClO₄

400

500

600

700 $\gamma_{\text{опб}}^{\text{н}}$



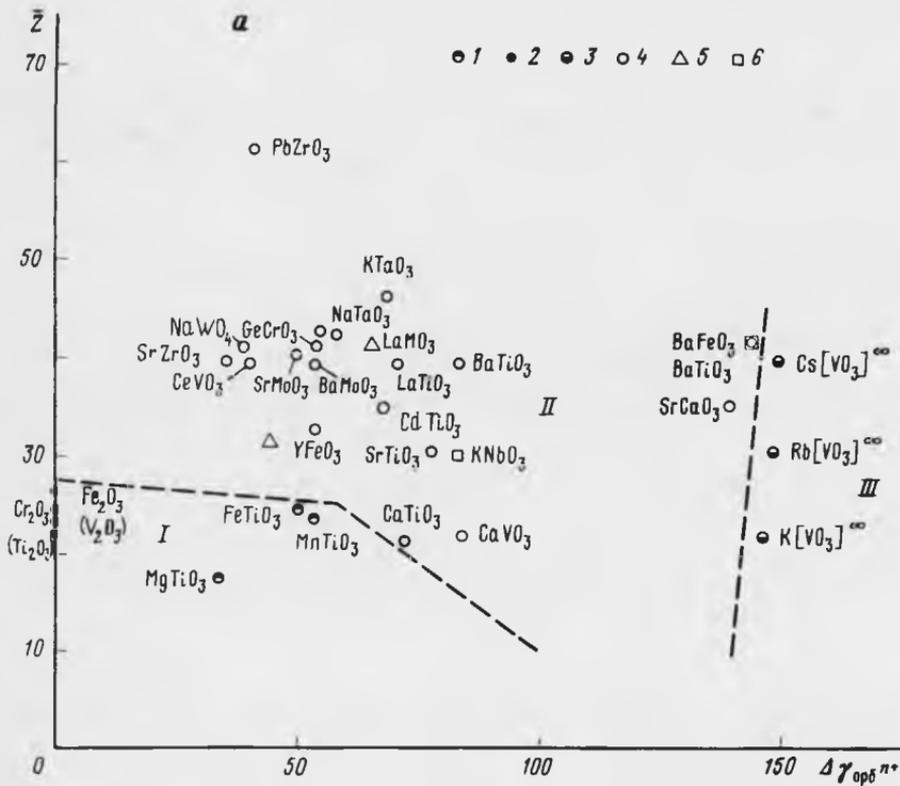
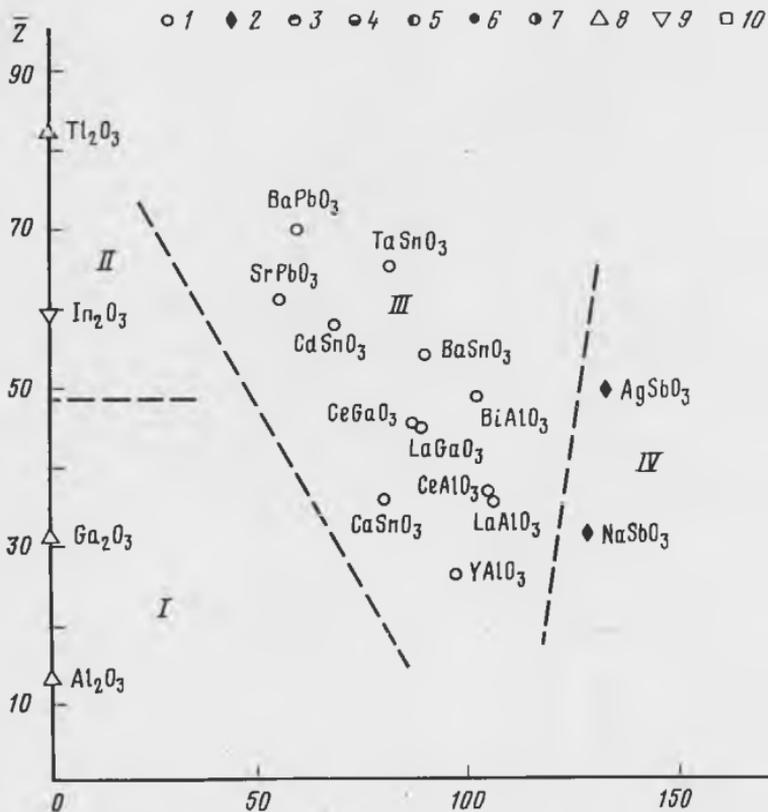
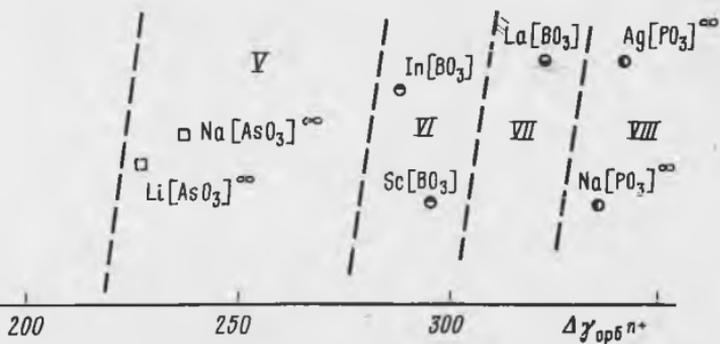
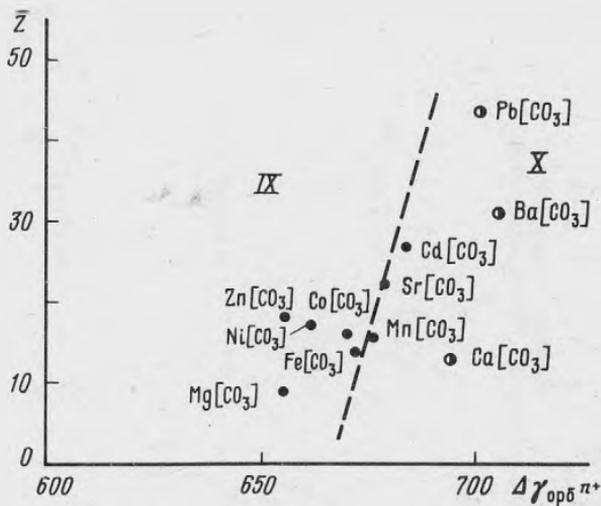


Рис. 6. Зависимость между средним атомным номером (\bar{Z}) разностью силовых характеристик катионов ($\Delta\gamma_{\text{орбл}+}$) и структурой кислородных соединений в ряду $A_2O_3 \rightarrow ABO_3 \rightarrow M[ЭO_3]$

$a - B(\text{Э}) = d$ -катионы; I - поле кристаллов со структурой типа гематита-ильменита; II - типа перовскита; III - типа $K[VO_4]^\infty$ -оксосолей с цепочечным полимерным оксорадикалом. Тип структуры: $I - FeTiO_3$, $2 - Fe_2O_3$, $3 - K[(^{4})VO_3]^\infty$, $4 -$ перовскита, $5 - LaMO_3$, $6 - BaFeO_3$; $b - B(\text{Э}) = p$ -катионы; I - поле кристаллов со структурой типа корунда; II - типа Tl_2O_3 (β - Mn_2O_3); III - типа перовскита; IV - типа, близкого к пирохлору; V - типа $Li[AsO_3]^\infty$ и $Na[AsO_3]^\infty$; VI - типа $In[BO_3]$ (структура типа кальцита); VII - типа $La[BO_3]$ (структура типа арагонита); $VIII$ - типа $Na[PO_3]^\infty$; IX - типа $Mg[CO_3]$ (кальцита); X - типа $Sr[CO_3]$ (арAGONита); следует обратить внимание на двойную периодичность смены структур оксосоли с цепочечными полимерными радикалами \rightarrow оксосоли со структурой типа кальцита \rightarrow оксосоли со структурой арагонита (поля $V \rightarrow VI \rightarrow VII$; $VIII \rightarrow IX \rightarrow X$). Тип структуры: $1 -$ перовскита, $2 -$ близкого к пирохлору, $3 - InBO_3$, $4 - LaBO_3$, $5 - Na[PO_3]^\infty$, $6 - MgCO_3$, $7 - SrCO_3$, $8 -$ корунда, $9 - Tl_2O_3$ (β - Mn_2O_3), $10 - Li[AsO_3]^\infty$ и $Na[AsO_3]^\infty$

6





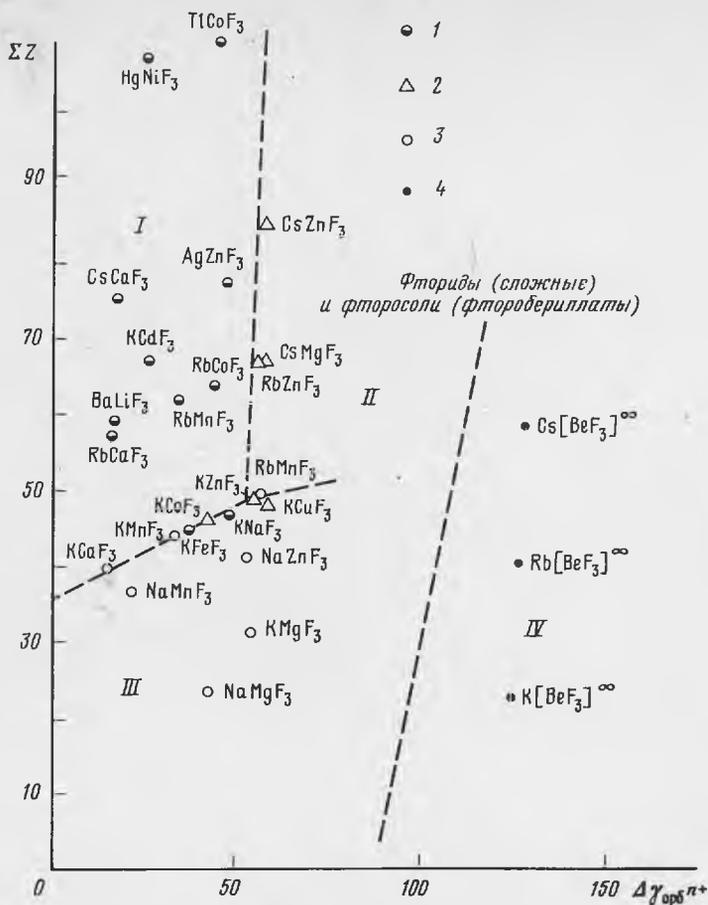


Рис. 7. Зависимость между суммарным атомным номером (ΣZ) атомов A (B) и M (Э), разностью их силовых характеристик ($\Delta\gamma_{\text{орб}n^+}$) и структурой в ряду фтористых соединений $ABF_3 \rightarrow M[\text{Э}F_3]^\infty$

I – III – поля соединений со структурой типа перовскита, имеющих кубическую (I), тетрагональную (II) или более низкую сингонию (III); IV – поле фтороберилатов $M[\text{BeF}_3]^\infty$. 1 – кубическая, 2 – тетрагональная, 3 – ромбическая и моноклиная сингония; 4 – $M[\text{BeF}_3]^\infty$

$4AS \rightarrow 2ABS_2 \rightarrow M_3[\text{Э}S_4]$ (рис. 8). Так, в случае фтористых соединений, с одной стороны, обозначается граница между соединениями со структурой типа перовскита (поля I , II) и фторосолями (поле IV), с другой – поле соединений со структурой перовскита делится на три – соединений с кубической сингонией (поле I), ромбических и моноклиных (поле II)¹, тетрагональных (поле III).

В сульфидах наблюдается переход от соединений с координационной структурой типа NaCl , BaS , MgS (поле I) к сложным сульфидам типа AgBiS_2 , CuSbS_2 (поле II), далее к сульфидам со структурой сфалерита (поле III) и, наконец, к тиосолям типа $\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$ (поле IV)².

Этим же путем можно установить и более тонкие детали смены соединений с одним типом структуры соединениями с иной (иногда весьма близкой) структурой, как это

¹ В этом поле отмечается некоторая неопределенность структур, скорее всего, связанная с недоучетом P – T параметров, их устойчивости, которые не удалось обнаружить.

² Поскольку для рассмотренных сульфидов переменными оказываются не только катионы группы A (M), но и B (Э), график строился в координатах $\bar{Z} - \gamma_{\text{орб}n^+}$ для всех катионов, входящих в данное соединение

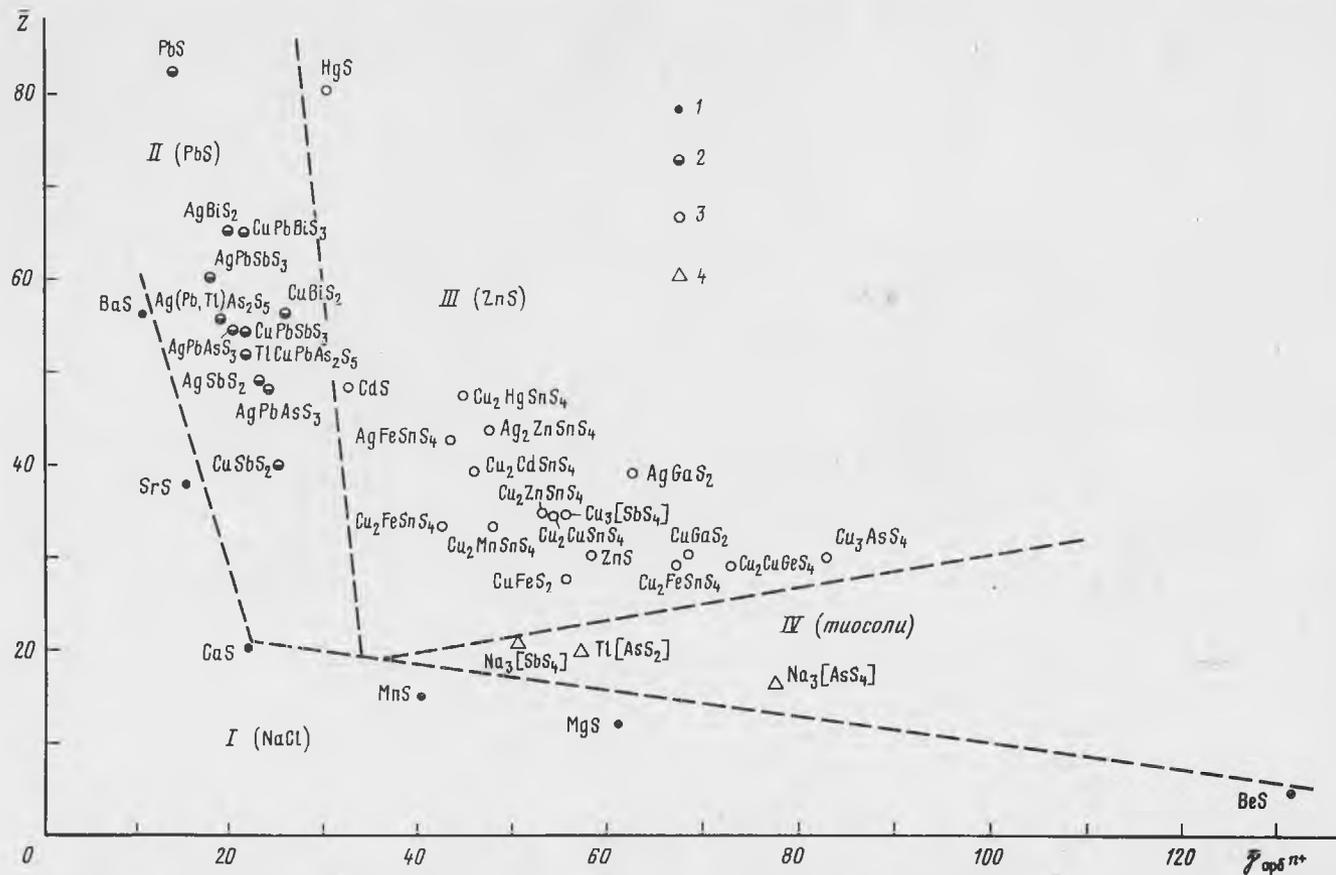


Рис. 8. Зависимость между средним атомным номером (\bar{Z}), средней силовой характеристикой ($\Delta\gamma_{орбn+}$) и структурой сернистых соединений

I – поле ионных сульфидов со структурой типа $\text{CaS}(\text{NaCl})$; *II* – поле сульфидов со структурой типа PbS и близкой к PbS структурой; *III* – поле сульфидов со структурой ZnS и производной структурой от ZnS ; *IV* – поле тиосолей (водорастворимых).
 Тип структуры: 1 – NaCl , 2 – PbS , 3 – ZnS , 4 – тиосоли

сделано, например, для сульфидов, имеющих структуру ZnS и производную от ZnS, а также близким к ним соединениям¹.

Следует отметить, что на величину КЧ катиона, т.е. проявление им амфотерных свойств, оказывает влияние не только разность СХ катионов групп $A(M)$ и $B(T)$, но и их соотношение. Так, если в соединении $Si[P_2O_7]$ катионы Si имеют КЧ=6 [19], то в соединении $AlPO_4$ катионы Al^{3+} , обладающие заметно более низкой СХ, чем Si^{4+} , имеют КЧ=4, а структура $AlPO_4$ аналогична структуре $(^{4})SiO_2$ [20]. Это можно объяснить тем, что в соединении $Si[P_2O_7]$ отношении катионов с более низкой СХ к числу катионов с более высокой СХ равно 1 : 2, тогда как в $AlPO_4$ — 1 : 1. Таким образом, в первом случае катионы с более высокой СХ получают возможность более коротких связей с О не только из-за разности СХ с партнерами по соединению, но и из-за значительного численного преимущества, тогда как во втором из рассмотренных примеров этого нет. В качестве примера минерала с катионной ролью Si можно назвать таумасит $Ca_3(^{6})Si(OH)_6(H_2O)_{12}[CO_3] \cdot [SO_4]$, в котором Si^{4+} ($\gamma_i = 94$ при КЧ = 6) оказывается "неконкурентноспособным" в "борьбе" за тетраэдрическое окружение O^{2-} -ионами с C^{4+} ($\gamma_i = 429$) и S^{6+} ($\gamma_i = 440$).

Другим примером изменения КЧ амфотерного катиона (структуры соединения) от отношения $A(M) : B(T)$ могут служить такие ванадаты, как $K[(^{6})V_3O_8]^{\infty 2}$, $K_3[(^{5})V_5O_{14}]^{\infty 2}$ и $K_2[(^{4})V_2O_6]$, в которых увеличение отношения $A(M) : B(T)$ (0, (3); 0,6; 1), соответствующее увеличению относительно роли катиона с низкой СХ, приводит к последовательному уменьшению КЧ у V (6 \rightarrow 5 \rightarrow 4).

С кристаллохимической точки зрения важно, что проявление амфотерным катионом своих кислотно-основных свойств определяется партнером по соединению. Если этот партнер имеет низкую СХ, т.е. его взаимодействие с лигандом слабое, амфотерный катион проявляет свойства анионообразователя, формируя вокруг себя октаэдрическое, тетраэдрическое или даже треугольное окружение из лигандов в виде комплексного иона, который не только фиксируется в кристаллической структуре твердого тела, но может в том же виде переходить в раствор (расплав). В случае, если партнером амфотерного катиона по соединению оказывается катион с близкой или даже более высокой СХ, он проявляет свои катионные свойства, выражающиеся в ослаблении связи его с лигандами, в уменьшении приведенной СХ и формировании вокруг него типичного катионного окружения (полиэдра) с КЧ ≥ 6 . В раствор (расплав) этого соединения амфотерный элемент переходит в виде типичного катиона. При относительно близких СХ партнеров по соединению оба они могут иметь одинаковые КЧ.

Чтобы более полно понять функцию отдельных элементов в кристаллической структуре, необходимо обратить особое внимание на мотивы, образуемые в них катионами и анионами. Так, для катионов характерны, с одной стороны, КЧ ≥ 6 , с другой — возможность сопряжения катионных полиэдров по ребрам и граням [1, 2, 15].

Это наблюдается очень часто в координационных соединениях, даже с КЧ катиона, равным 6. Так, в соединениях со структурой типа NaCl (MgO, PbS) обобщаются все ребра октаэдров (рис. 9). У соединений со структурой типа Al_2O_3 катионные октаэдры попарно обобщают даже свои грани (рис. 10). В соединениях со структурой с лентами катионных октаэдров типа SnO_2 (рутила) последние обобщают по два своих экваториальных ребра (рис. 11).

Важно отметить, что объединение по крайней мере ребер катионными полиэдрами наблюдается в структурных мотивах не только простых соединений, но и солей. Так, например, в силикатах известны катионные мотивы из октаэдров, объединяющих свои ребра с образованием простых лент типа касситеритовых (рутиловых), как это имеет место у эпидота (рис. 12,а), зигзагообразных лент, характерных для пироксенов (рис. 12,б), разнозенных лент типа амфиболовых (рис. 12,в), двоянных эпидотовых

¹ См. рис. 1 в статье А.А. Годовикова и др. "Химико-структурная систематика сложных сульфидов олова" в наст. сб.

Рис. 9. Координационная структура типа NaCl (MgO, PbS), в которой все катионные октаэдры имеют общие с другими ребра

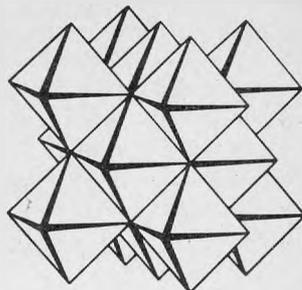
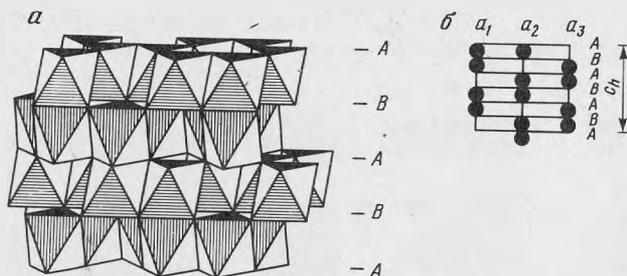


Рис. 10. Структура Al_2O_3

a — характер стыковки перфорированных на $1/3$ октаэдрических этажей, сдвинутых на один октаэдр с попарным обобществлением граней; *б* — схема чередования пар катионов в гранно-связанных октаэдрах (по ромбоэдрическому закону в рамках трижды двухслойной упаковки)



лент, установленных в ильваите (рис. 12,з); в некоторых структурах катионные полиэдры объединяются в сплошные или перфорированные стенки; последние типичны для структуры перьерита (рис. 12,д). В еще большей мере сказанное относится к катионным полиэдрам, в которых КЧ катиона > 6 .

В то же время типичные анионные полиэдры, даже при КЧ = 6, не объединяют своих ребер и в случае поликонденсации соединяются лишь через мостиковые лиганды. Из минералогических примеров этому лучше всего отвечают структуры силикатов, в которых поликонденсация $[SiO_4]^{4-}$ -тетраэдров происходит только через мостиковые атомы O^1 .

Тенденцию к изменению структурного мотива в соединениях, содержащих наряду с амфотерными катионы с более низкими СХ, удобно проследить в рядах оксидов, отвечающих переходу от простых оксидов с координационной структурой к сложным, а в некоторых случаях и к окосолям. В качестве таковых рассмотрим ряд титанатов $A_2O_3 \rightarrow ABO_3$ и танталолибатов $2AO_2 \rightarrow ABO_2 \rightarrow M[TO_4]$.

Для первого из них, отвечающего изменению структур минералов в ряду $Al_2O_3 \times X (Fe_2O_3) \rightarrow FeTiO_3 (MgTiO_3, MnTiO_3) \rightarrow CaTiO_3$, характерна координационная структура с катионными октаэдрами, попарно объединяющими свои грани (см. рис. 10). Структуру, производную от $Al_2O_3 (Fe_2O_3)$, имеют минералы рода ильменита, в которых в паре с Ti^{4+} выступают Fe^{2+} , Mg^{2+} ($\gamma_i = 18,8$) или Mn^{2+} ($\gamma_i = 17,5$). В ней все

¹ Широко распространенное объяснение этого обычно сводится к тому, что высоковалентные анионообразователи — в силикатах катионы Si^{4+} — не позволяют элементарным анионным полиэдрам объединить свои ребра и тем более грани, поскольку в этом случае резко сокращаются расстояния между ними, чему противодействуют силы отталкивания высоковалентных (высокозарядных) и одноименно заряженных катионов (в силикатах Si^{4+}). Это же относится к тетраэдрам с Al^{3+} или B^{3+} в качестве анионообразователей и даже $[BeO_4]^{6-}$ -тетраэдрам, появление которых изменяет КЧ мостиковых O с двух на три (в фенаките) и даже четыре (бромеллит). В то же время некоторые из структур, соединяющих многовалентные (высокозаряженные) катионы, отличаются тем, что катионные полиэдры таких катионов могут объединять даже свои грани. В качестве примера можно указать на структуру минералов рода ильменита, в которой M^{2+} - и Ti^{4+} -катионные октаэдры попарно объединяют свои грани. Этому можно дать более обоснованное объяснение в различии СХ указанных катионов, поскольку при их увеличении комплексный анион становится все более и более обособленным, а его лиганды все в большей мере теряют свою внешнюю активность, "нейтрализующуюся" возрастающей СХ анионообразователя.

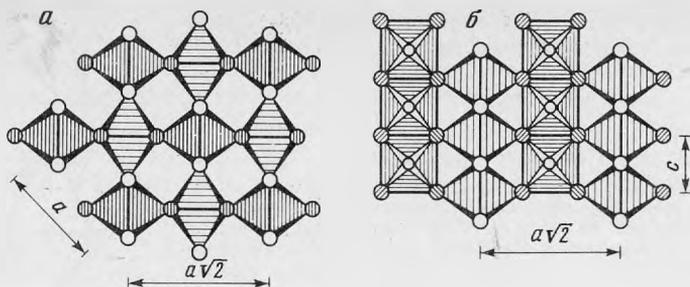


Рис. 11. Структура рутила TiO_2

a — проекция вдоль оси *c* (план); *b* — боковая проекция вдоль $[110]$ (по В.В. Бакаину [2])

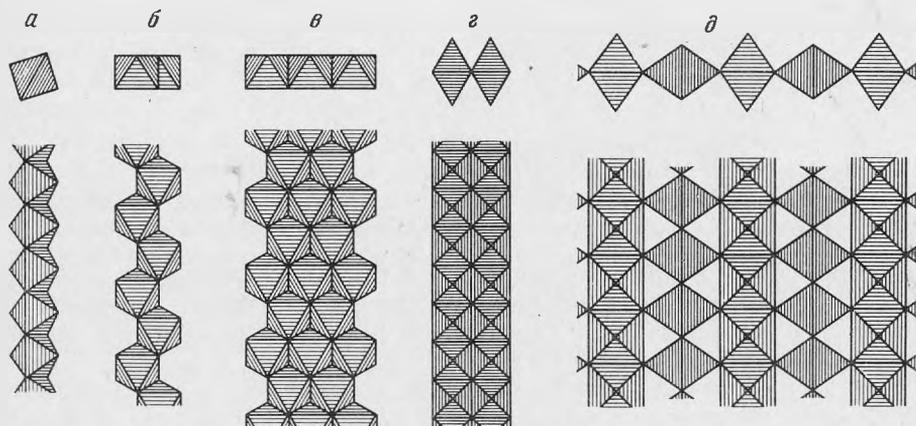


Рис. 12. Некоторые мотивы из катионных октаэдров в силикатах

a — эпидотовая, *b* — пироксеновая (стержневая лента из $M(1)$ -октаэдров), *c* — амфиболовая (стержневая лента из $M(1)$ -, $M(2)$ - и $M(3)$ -октаэдров), *d* — ильваитовая лента, *e* — перрьеритовая стенка

катионы имеют $KЧ = 6$, причем катионные октаэдры также попарно объединяют свои грани. Таким образом, все эти минералы являются типичными двойными оксидами. У них одинаковы не только $KЧ$ катионов, но и типично катионный мотив, для которого характерно обобщение ребер и даже граней катионных полиэдров.

Структура перовскита $CaTiO_3$, в котором в паре с Ti^{4+} выступает щелочноземельный Ca ($\gamma_i = 8,3$), существенно отличается от рассмотренной как по $KЧ$ катионов ($KЧ$ у $Ca = 12$, у $Ti = 6$), так и по мотиву Ti -октаэдров. Основу структуры перовскита образует каркас из вершинносвязанных Ti -октаэдров с крупными полостями, в которых находятся катионы Ca^{2+} . Такая архитектура каркаса отвечает, согласно [15], полимерному анионному радикалу. Шарнирное соединение Ti -октаэдров дает возможность им изменять угол связи $Ti-O-Ti$, что позволяет каркасу приспосабливаться к различным катионам, хотя при достаточно сильных его искажениях симметрия структуры становится ниже идеальной кубической.

В качестве второго примера к сказанному можно привести ряд танталониобатов: тапиолит $(Fe, Mn, Ta, Nb, Sn)O_2 \rightarrow$ колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6 \rightarrow$ ринурсунит $Ca(Ta, Nb)_2O_6$, эшинит $(Ca, TR)(Nb, Ti)_2O_6 \rightarrow$ пирохлор $NaCaX(Ti, Nb)_2O_6 \rightarrow$ луешит $NaNbO_3$. Для тапиолита установлена трирутиловая структура, основу которой составляют ленты реберносвязанных Fe - и (Ta, Nb) -октаэдров (см. рис. 11); ленты друг с другом связываются мостиковыми O . В структуре колумбита выделяются слои с зигзагообразными (брукитовыми) реберносвязанными (Fe, Mn) - и (Nb, Ta) -октаэдрами,

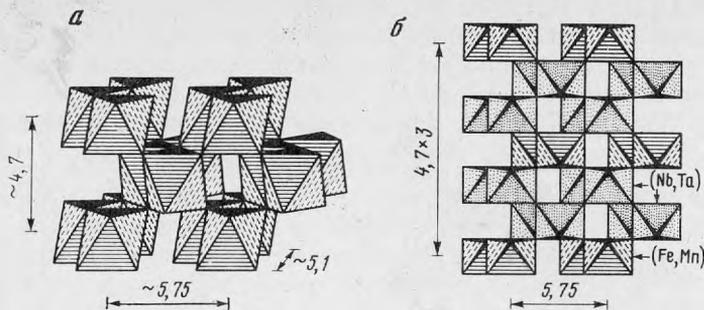


Рис. 13. Структура кieselита $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_2$ (а) и колумбита $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ (б) в рамках схемы двухслойной плотнейшей упаковки

В колумбите ленты брукитового типа упорядочены в пределах утроенной кieselитовой ячейки, в сумме шестизатной (по В.В. Бакакину [2])

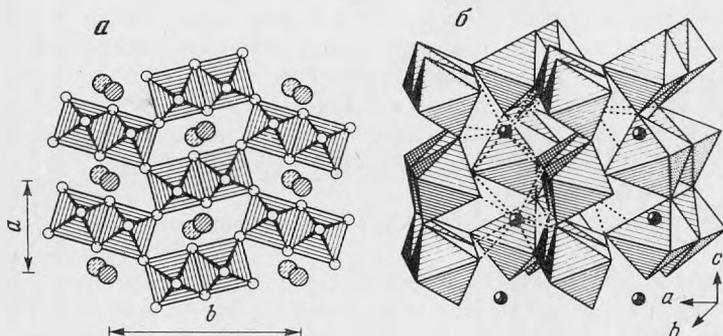


Рис. 14. Структура ринурсунита $\text{Ca}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ – эшинита $(\text{Ce}, \text{TR})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$

а – схематический план – каркас, образованный сведенными по ребру перовскитовыми цепочками из Nb, Ta, Ti-октаэдров; большие кружки – атомы (8) (Ca, Ce, TR) на уровнях апикальных О-анионов; б – общий вид с акцентом на профильное изображение качающихся цепочек с периодом в два октаэдра [по В.В. Бакакину, 2].

укладывающимися по закону двухслойной ПУ с обобщением вершин, т.е. с образованием мостиковых О, соединяющих ленты разных слоев (см. рис. 13). Структура ринурсунита (эшинита) еще более свободна. В ней двойные ленты из (Ta, Nb)-октаэдров (или (Nb, Ti) в эшините) с попарно обобщенными ребрами (пары друг с другом в лентах и с другими лентами связываются мостиковыми О) образуют каркас с крупными канальными полостями вдоль *c* (рис. 14). В последних размещаются катионы Ва (в эшините TR) с КЧ = 8.

В пирохлоре В-октаэдры ($B = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) образуют уже ажурный каркас, в котором имеют только общие вершины (рис. 15). Катионы с КЧ = 8, вместе с дополнительными анионными группы X, располагаются в крупных полостях этого каркаса.

Наконец, луешит NaNbO_3 имеет структуру типа перовскита.

Таким образом, в рассмотренном ряду типично катионные полимерные постройки из полиэдров амфотерных катионов имеют уже не один, а два заключительных члена ряда – пирохлор и луешит. При этом оба отличаются особенно широкими возможностями замещения катионов группы А вплоть до ионного обмена их с большим числом различных катионов.

Проявление амфотерных свойств отдельными элементами особенно большое значение имеет в силикатах, в которых при проявлении амфотерными элементами кислотных свойств возникают смешанные полимерные анионные радикалы, состоящие из

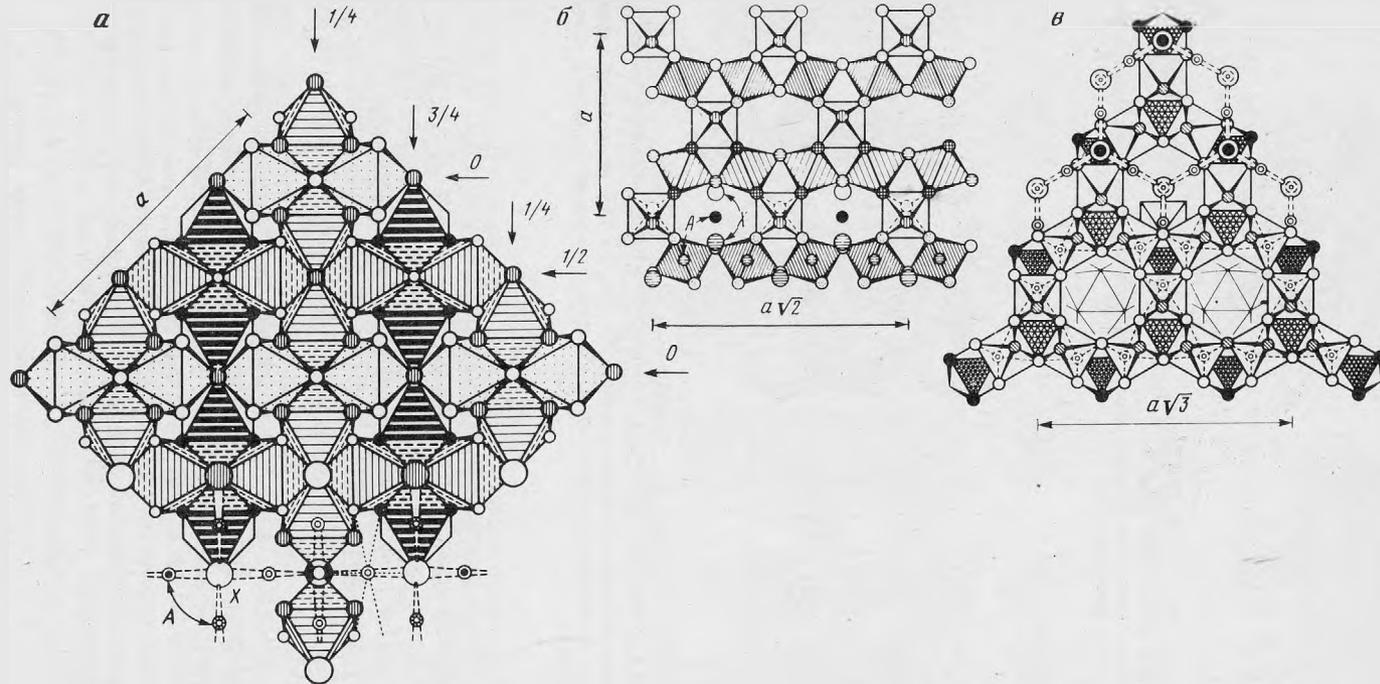


Рис. 15. Структура пирохлора $(8)A_2X(6)B_2O_6$ (схема)

a – проекция вдоль четверной оси. В каркасе выделены две системы перовскитовых цепочек из BO_6 -октаэдров (помечены стрелками): по $[110]$ на уровнях 0 и $1/2$ и по $[110]$ на уровнях $1/4$ и $3/4$. Внизу одна цепочка опущена и нанесены X -анионы и катионы A на четырех уровнях; связи $A-X$ показаны пунктиром; точечным пунктиром показана координация одного из катионов A ; b – проекция вдоль $[110]$ – “поленица” из перовскитовых цепочек, уложенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях; внизу показано A_2X -содержимое полостей, образованных пересечением двух систем сквозных каналов; c – частичная проекция вдоль $[111]$; в гексагонально-тригональной сетке из BO_6 -октаэдров в вершинной ориентации (светлые) – тройки их стянуты попеременно сверху и снизу октаэдрами в гранной ориентации (заштрихованы): вверху показана “антиперовскитовая” связь A_2X (по В.В. Баакину [2])

анионных полиэдров амфотерного комплексобразователя и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров. Наиболее обычным примером этого являются полимерные алюмосиликатные гетерополирадикалы алюмосиликатов, характерные для минералов, содержащих катионы с низкими СХ — K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} и т.п., иногда Na^+ . В связи с этим можно напомнить уже приводившийся выше ряд изменения КЧ у Al^{3+} с 6 на 4: $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$, $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty \rightarrow \text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^\infty$, $\text{Cs}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$, в котором первые два минерала являются двойными силикатами Al и Li, Al и Na — в них Al играет роль катиона и имеет КЧ = 6, тогда как два последних — алюмосиликатами K и Cs, в которых Al с КЧ = 4 входит в состав каркасных гетерополианионов, построенных из $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров, связанных своими вершинами. К алюмосиликатам, как хорошо известно, относятся и такие широко распространенные минералы, как представители семейств полевых шпатов, фельдшпатидов, цеолитов, слюд, хлоритов и др.

Концепция об особой роли амфотерных катионов в их кислотной (анионообразующей) функции легла в основу разработки П.А. Сандомирским и Н.В. Беловым [15] представлений о смешанных анионных радикалах. Из них для минералогии особенно большое значение имеют смешанные анионные радикалы цирконо- и титано- (в том числе титаноцибо- и ниобо-) силикатов, в которых Zr и Ti (Nb) в присутствии катионов с низкими СХ проявляют свои кислотные функции. В таких радикалах $[\text{ZrO}_6]^{8-}$, $[\text{TiO}_6]^{8-}$, иногда $[(\text{TiO})\text{O}_4]^{6-}$ и $[\text{NbO}_6]^{7-}$ -октаэдры связываются мостиковыми O друг с другом и $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами в единые гетерополианионные радикалы. Примерами подобных минералов могут служить делит $\text{K}_2|\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]|\infty^3$, вадеит $\text{K}_2|\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]|\infty^3$, нарсарсуит $\text{Na}_4|\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]|\infty^3$, бенитоит $\text{Ba}|\text{Ti}[\text{Si}_3\text{O}_9]|\infty^3$, титанит $\text{Ca}|\text{TiO}[\text{SiO}_4]|\infty^2$.

Сопоставляя свойства основных, амфотерных и кислотных анионов, П.А. Сандомирский и Н.В. Белов пишут:

”Основными различиями между кислотными и катионными комплексами, определяющими все остальные, являются различия в зарядах (вернее, валентности. — А.Г.) и радиусах их центральных катионов (лучше не радиусах, а СХ. — А.Г.).

Во-первых, кислотообразующие катионы имеют высокие заряды (валентности! — А.Г.): +5 (P, As), +6 (S, Se, Te, Cr, Mo), +7 (Cl, Br, I, Mn), и только у катионов кремния и германия заряды (валентность! — А.Г.) +4 и бора +3. В противоположность этому для катионов с четко выраженными основными свойствами характерны низкие заряды (валентность! — А.Г.): +1 и +2.

Во-вторых, катионы сильных, средних и некоторых слабых кислот из-за своих небольших радиусов 0,2–0,5 Å (высоких СХ. — А.Г.) координированы в основном тремя ($[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$) и четырьмя ($[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{ClO}_4]^-$) лигандами. Некоторые катионы (анионообразователи! — А.Г.), образующие очень слабые кислоты, с большими радиусами (0,5–0,6 Å) (средними СХ. — А.Г.) обладают и большей координацией — пятерной ($[\text{GeO}_5]^{6-}$, $[\text{VO}_5]^{5-}$, $[\text{TiO}_5]^{6-}$. — А.Г.) или даже шестерной ($[\text{GeO}_6]^{8-}$, $[\text{MoO}_6]^{6-}$, $[\text{IO}_6]^{6-}$, $[\text{WO}_6]^{6-}$). Катионы с основными свойствами крупнее (слабее по СХ. — А.Г.) кислотообразующих — их радиусы в пределах 0,7–1,7 Å (СХ на порядок ниже — см. табл. 2. — А.Г.) — и характеризуются окружением из шести и больше анионов O^{2-} .

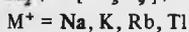
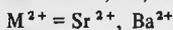
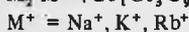
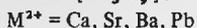
В-третьих, высокие заряды (валентности. — А.Г.) и малая координация кислотообразующих катионов определяют большие валентные усилия связей в их оксокомплексах: у катионов, образующих очень слабые кислоты, валентные усилия связей равны 1 ($[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{GeO}_4]^{4-}$, $[\text{VO}_5]^{5-}$) или чуть меньше (0,67 у $[\text{GeO}_6]^{8-}$ и 0,75 у $[\text{BO}_4]^{5-}$), образующих слабые кислоты — 1,25 ($[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$) или 1,33 ($[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_3]^{2-}$, $[\text{SeO}_3]^{2-}$), образующих сильные кислоты — 1,5 ($[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{SeO}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$) и очень сильные кислоты — 1,75 ($[\text{ClO}_4]^-$ и $[\text{MnO}_4]^-$). В катионных комплексах из-за большой координации и небольших зарядов (валентностей. — А.Г.) центральных катионов валентные усилия связей очень невелики. Например, из щелочных однозарядных (одновалентных. — А.Г.) катионов — от 0,08 до 0,25, у ще-

лочноземельных двухзарядных (двухвалентных. — А.Г.) — от 0,17 до 0,33". У типичных амфотерных катионов, играющих особенно большую роль в минералах, валентные усилия изменяются от 0,5 для $[\text{BeO}_4]^{6-}$ до 0,67 для $[\text{ZrO}_6]^{8-}$ и $[\text{TiO}_6]^{8-}$, 0,75 для $[\text{AlO}_4]^{5-}$, 0,8 для $[\text{TiO}_5]$ и $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6]^{7-}$ и $[\text{VO}_6]^{7-}$, 1 для $[\text{WO}_6]^{6-}$, $[\text{MoO}_6]^{6-}$ $[\text{VO}_5]^{5-}$, $[\text{TiO}_4]^{4-}$, до 1,2 для $[\text{VO}_4]^{3-}$.

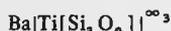
"Еще одно различие между кислотными и основными катионами связано с разной устойчивостью их комплексов. Кислотные комплексы характеризуются значительно большей устойчивостью, выражающейся: 1) в почти идеальной геометрии и очень небольшом диапазоне искажений и 2) в отсутствии геометрической изменчивости — существовании разных комплексов с одинаковым числом лигандов, например тетраэдров и плоских квадратов, октаэдров и тригонометрических призм. В противоположность этому полиэдры классических катионов гораздо менее устойчивы. Они могут легко и сильно искажаться, для них широко распространена геометрическая изменчивость, и, кроме того, они легко могут менять число своих вершин. Причем такая неустойчивость резко возрастает при увеличении координации. Причиной устойчивости кислотных комплексов является прежде всего направленная природа ковалентных связей в них, а также большая кратность (валентные усилия связей) последних. Существенно меньшая устойчивость полиэдров вокруг катионов с основными свойствами — следствие ненаправленности ионной электростатической связи" (с. 48).

Амфотерность весьма интересно проявляется в соединениях Ge, являющегося шринк-аналогом Si [9]. Так, с одной стороны, известны диоксид GeO_2 со структурой α -кварца и оксосоли германиевых кислот — германаты, структуры многих из которых аналогичны структурам силикатов, например $\text{Be}_2[\text{GeO}_4]$ и $\text{Zn}_2[\text{GeO}_4]$ со структурой фенакита $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Sc}_2[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ со структурой тортвейтита $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Ge}_3\text{O}_9)]^{3-}$ — структурный аналог бенитоита $\text{Ba}[\text{Ti}(\text{Si}_3\text{O}_9)]^{3-}$, $\text{CaMg}[\text{Ge}_2\text{O}_6]^{2-}$ — структурный аналог диопсида $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]^{2-}$. С другой стороны, известны многочисленные оксосоли, содержащие (6) Ge^{4+} и (4) Ge^{4+} одновременно, — германогерманаты со смешанными гетерополианионными мотивами из $[\text{GeO}_6]^{2-}$ и $[\text{GeO}_4]^{2-}$ -полиэдров, многие из которых изоструктурны с цирконо- и титаносиликатами [13, 14]:

Германогерманаты



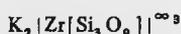
Титано- и цирконосиликаты



бенитоит

Бенитоитоподобные пакеты

чередуются с вадеитоподобными



вадеит



титанит

Известен и ряд других германогерманатов, структуры которых близки к структурам титано- и цирконосиликатов или являются оригинальными [13, 14].

Наконец, установлены соединения, в которых Ge имеет только КЧ=6, например логеногерманаты с комплексными анионами $[\text{GeF}_6]^{2-}$ и $[\text{GeCl}_6]^{2-}$, а также $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, изоструктурный с $\text{Fe}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Ge}[\text{SO}_4]_2$, $\text{Ge}[\text{ClO}_4]_4$ и др.

Говоря об амфотерности отдельных элементов (катионов), нельзя не отметить существенной зависимости ее и от P - T условий, на что особое внимание обратили П.А. Сандомирский и Н.В. Белов [15]. Так, все приведенные выше примеры относятся к нормальным или близким к нормальным условиям. Если же учесть, что в общем увеличении P (давления) приводит к полиморфам с более высокими КЧ, а повышение T (температуры), напротив, с более низкими КЧ, то станет очевидным, что увеличение P должно повышать основные функции катионов, а повышение T — кислотные.

Таблица 4

Изменение координационного числа Si^{4+} под давлением [14, 18]

Фазы низкого давления с $(4) \text{Si}$ (тип структуры)	Фазы высокого давления с $(6) \text{Si}$ (тип структуры)	Давление фазового перехода, кбар
SiO_2 (коэсита)	SiO_2 (стишовита)	80 ± 2
$\text{Mg}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	MgSiO_3 + MgO (перовскита) (периклаза)	270
$\text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	2FeO + SiO_2 (вюститa) (стишовита)	~ 250
$\text{Co}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	2CoO + SiO_2 (стишовита)	180 ± 10
$\text{Ni}_2 [\text{SiO}_4]$ (шпинели)	2NiO + SiO_2 (стишовита)	190
$\text{Mg}_3 \text{Al}_2 [\text{SiO}_4]_3$ (граната)	$3(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3$ (ильменита)	245 ± 5
$\text{Al}_2 \text{O} [\text{SiO}_4]$ (кианита)	$\text{Al}_2 \text{O}_3$ + SiO_2 (корунда) (стишовита)	160 ± 20
$\text{Mg}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty \rightarrow$ (клиноэнстатита)	2MgSiO_4 (ильменита)	$[170] \rightarrow 250$
$\rightarrow [\beta \text{Mg}_2 [\text{SiO}_4] +$ + стишовит]		
$\text{Fe}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty \rightarrow$ $\rightarrow [\gamma - \text{Fe}_2 [\text{SiO}_4]$ + стишовит]	2FeO + SiO_2 (вюститa) (стишовита)	$[150] \rightarrow 250$
$\text{Zn}_2 [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty$ (пироксена)	2ZnSiO_3 (ильменита)	180
$\text{NaAl} [\text{Si}_2 \text{O}_6]^\infty$ (жадеита)	NaAlSiO_4 + SiO_2 (тип Са-феррита) (стишовита)	180
$\text{Ca}_3 [\text{Si}_3 \text{O}_9]^\infty$ (волластонита)	CaSiO_3 (перовскита)	160
$\text{K} [\text{AlSi}_3 \text{O}_8]^\infty \rightarrow$ (ортотклаза)	$[\text{Al}_2 \text{O} [\text{SiO}_4] +$ (кианита)	
+ коэсит + $\text{K}_2 [\text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9]^\infty$ (вадеита)	$4 [(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]^\infty \cdot \text{K}$ (голландита)	$[\sim 60] \rightarrow 100$

* В квадратные скобки взяты промежуточные продукты превращения и давления, при котором оно происходит.

Интересные примеры изменения КЧ катиона Si^{4+} под давлением представляют силикаты. В них с повышением давления установлен переход от собственно силикатов, содержащих только $(4) \text{Si}^{4+}$, к силикосиликатам, содержащим как $(4) \text{Si}^{4+}$, так и $(6) \text{Si}^{4+}$, далее к оксидам – простым и сложным, содержащим только $(6) \text{Si}^{4+}$. Сказанное подтверждается синтезом под давлением до 100 кбар соединений $\text{K}_2 | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ и $\text{Rb}_2 | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ со структурой вадеита $\text{K}_2 | \text{Zr} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$, $\text{Ba} | (6) \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ – структурного аналога бенитоита $\text{Ba} | \text{Ti} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$, соединений $\text{Mn}_3 (\text{Mn}, \text{Si})_2 [\text{SiO}_4]_3$ и $\text{Mg}_3 (\text{AlMg}_{0,5} \text{Si}_{0,5})_2 [\text{SiO}_4]_3$ со структурой граната $\text{M}_3^{2+} \text{M}_3^{3+} [\text{SiO}_4]_3$. Интересно отметить, что для вадеитоподобного $\text{K}_2 | \text{Si} [\text{Si}_3 \text{O}_9] |^\infty$ по распределению электронной плотности был рассчитан эффективный заряд на $(6) \text{Si}$ и $(4) \text{Si}$, оказавшийся в первом случае $+3,3e$, а во втором $+2,5e$ [14], что подтверждает изложенные представления о повышении основных свойств катионом при увеличении его КЧ.

При еще более высоких давлениях возникают соединения, в которых имеется только $(6) \text{Si}$ (табл. 4). Здесь особо надо отметить, с одной стороны, появление сложных оксидов с $(6) \text{Si}$, имеющих структуру типа простого оксида голландита – $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]^\infty \cdot \text{K}$,

сложных оксидов со структурой типа ильменита — $MgSiO_3$, $ZnSiO_3$, $(Mg, Al) \cdot (Si, Al)O_3$, перовскита — $MgSiO_3$, $CaSiO_3$ и Са-феррита — $NaAlSiO_4$, с другой — оксидов с основными свойствами — FeO , CoO , NiO , Al_2O_3 , сосуществующих со стишовитом $(^{6}SiO_2)$. Это становится возможным потому, что стишовит $(^{6}SiO_2)$ обладает основными свойствами, а не слабокислыми, как кварц $[^{(4)}SiO_2]^{3-}$ и другие представители семейства кремнезема. Именно из-за основных свойств стишовит может сосуществовать с такими основаниями, как FeO , CoO , NiO , Al_2O_3 , с которыми кремнезем со структурой $[^{(4)}SiO_2]^{3-}$ реагирует с образованием силикатов.

Примеров уменьшения КЧ катиона с повышением температуры существует также достаточно много. Укажем из них переход типа $(^{6}Al_2O[SiO_4])$ (кианит) \rightarrow $(^{6}Al[^{(4)}AlSiO_5])^{3-}$ (силлиманит), лежащий, в зависимости от давления, в интервале $\sim 625-850^\circ C$; изменение структуры $LiAlSi_2O_6$, у которого низкотемпературный полиморф — сподумен $LiAl[Si_2O_6]^{3-}$ — имеет пироксеновую структуру, а высокотемпературный — фаршированную типа китита и β -кварца $Li[AlSi_2O_6]^{3-}$; образование в системе $MgO-(^{(4)}SiO_2)-(^{6}Al_2O_3)$ при высокой температуре кордиерита $Mg_2[^{(4)}Al_3[^{(4)}AlSi_5O_{18}]]^{3-}$; расширение при повышении температуры поля устойчивости анортита, образующегося по реакции гранат (1 гроссуляровый минал и 2 алмандиновых) + кварц \rightarrow 3 анортита + 3 ферросилита; существование только (^{4}Al) в силикатном расплаве [2].

ВЫВОДЫ

1. В зависимости от кислотно-основных свойств катионов все они разделяются на основные, амфотерные и кислотные (кислотообразующие, анионообразователи). При этом в зависимости от аниона (лиганда) различают оксо(гидроксо)основания и оксоангидриды (оксокислоты), галогенооснования и галогеноангидриды (галогеноскислоты), халькооснования и халькоангидриды (халькоокислоты), при взаимодействии которых друг с другом образуются оксо-, галогено- и халькосоли соответственно.

2. Амфотерными свойствами обладает подавляющее большинство катионов; их проявление определяется партнером по соединению (как катионами, так и лигандами) и физико-химическими параметрами.

3. Количественной мерой кислотно-основных свойств катионов являются их СХ (например, $\gamma_{орб}n^+$) и величины атомного номера (Z): уменьшение СХ при постоянных Z отвечает увеличению основных свойств катиона, а увеличение СХ, напротив, кислотных. Типичные катионы имеют СХ на порядок или в 2 раза меньше, чем амфотерные, а амфотерные катионы, в свою очередь, на порядок ниже, чем типичные анионообразователи.

4. Величины СХ и Z катионов позволяют выявить закономерное изменение структур соединений в рядах, отвечающих переходу от типичных простых соединений с координационной структурой к различным солям, и с большой долей вероятности предсказывать структуры неизвестных соединений как в общем виде, так и некоторые их детали — степень отклонения от совершенной структуры (например, условия перехода от кубических "перовскитов" к тетрагональным, ромбическим и моноклинным), закономерности полиморфных превращений.

5. При постоянных в определенных пределах физико-химических параметрах, прежде всего температуре и давлении, усиление кислотных свойств амфотерных катионов проявляется в повышении их валентности, а при постоянной валентности (постоянном в определенных пределах редокс-потенциале) — в уменьшении их КЧ. Напротив, увеличение их основных свойств отвечает снижению валентности, уменьшению КЧ.

6. В соединениях, содержащих только амфотерные катионы, последние играют типично катионную роль; их основные свойства возрастают по мере усиления кислотных свойств лигандов, в том числе и комплексных анионов.

7. Для катионов с основными свойствами типичны низкие валентности ($W \leq 2$),

высокие КЧ (обычно ≥ 6); для катионов с кислотными свойствами (анионообразователей) типичны высокая валентность ($W \geq 4$) и низкое КЧ (обычно ≤ 6); амфотерные катионы в этом отношении занимают промежуточное положение.

8. Структуры простых соединений, содержащих катионы с основными (щелочными) свойствами, являются координационными, содержащих катионы с кислотными свойствами — молекулярными; в соответствии с этим первые отличаются высокой температурой плавления, низкой упругостью пара, а вторые, наоборот, низкой температурой плавления и высокой упругостью пара.

9. Амфотерность с кристаллохимических позиций проявляется первоначально в изменении мотива сочленения полиэдров с амфотерным катионом от типично катионного, когда катионные полиэдры сопрягаются ребрами и даже гранями (например, в ильмените) в соединениях, не содержащих катионов с очень низкими СХ, к мотивам, в которых эти полиэдры связываются друг с другом только мостиковыми лигандами (атомами О в оксидах и оксоосолях) в соединениях, содержащих катионы со все более низкими СХ (например, в перовските, пиррохлорах, луешите). Дальнейшее снижение СХ приводит к смене КЧ катиона ≥ 6 на ≤ 6 , определяющей разность СХ элементов — партнеров по соединению — их атомными номерами (Z или ΣZ).

10. Влияние температуры и давления на кислотно-основные свойства определяется прежде всего тенденцией изменения КЧ катионов — их снижением с ростом температуры и, как следствие, повышением степени их кислотности и, наоборот, повышением КЧ с повышением давления, что усиливает основные свойства катионов. В частности, этим объясняется возможность сосуществования в условиях верхней мантии таких оснований, как FeO, Al_2O_3 со стишовитом $(^{(6)}SiO_2)$, обладающим также свойствами основания, появление вместо силикатов сложных оксидов, смесей оксидов, соединений со смешанными анионными радикалами, содержащих октаэдрические и тетраэдрические полиэдры анионообразователей ($(K_2[Si[Si_3O_9]])^\infty$ и т.п.). Напротив, в условиях низких давлений, наблюдающихся в земной коре, ни FeO, ни Al_2O_3 не устойчивы с $(^{(4)}SiO_2)$, обладающим слабо кислотными свойствами. Это приводит к образованию многочисленных силикатов. При этом в силикатных минералах, образующихся в условиях земной коры из систем, отвечающих породам нормального ряда (дуниты → граниты), широко распространены смешанные анионные радикалы из разноразмерных тетраэдров (в первую очередь алюмосиликатные), в породах агпаитового ряда, обогащенных катионами с низкими СХ, наиболее широко распространены минералы со смешанными радикалами из тетраэдров и октаэдров (цирконо- и титаносиликаты). Этот же тип радикалов приобретает более важное значение в условиях верхней мантии, когда возросшее давление заставляет Si^{4+} приобретать КЧ = 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
2. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
3. Бусев А.И., Ефимов И.П. Определения, понятия, термины в химии. 2-е изд. М.: Просвещение, 1977. 224 с.
4. Вернадский В.И. Лекции описательной минералогии. М.: Тип. В. Рихтеръ, 1899. 288 с.
5. Вернадский В.И. Минералогия: Лекции, читанные студентам-естественникам Московского университета в 1907/8 г. М.: Тип. Моск. ун-та, 1908. Ч. 2. 164 с. (литогр.).
6. Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии с дополнениями автора (1912–1922 гг.). Т. 2. Сернистые и селенистые соединения // В.И. Вернадский. Избр. соч. Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 3. 508 с.
7. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 302 с.
8. Годовиков А.А. Замечания к номенклатурным правилам ИЮПАК по химии // Журн. неорган. химии. 1981. № 4. С. 1159–1164.
9. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94 с.
10. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 648 с.
11. Годовиков А.А. Галогеносоли — определение, особенности структуры, место в минералогической систематике, общие черты генезиса // Геология и геофизика. 1984. № 7. С. 42–54.

12. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 1, полутом 1. 288 с.
13. Пуцаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
14. Пуцаровский Д.Ю., Литвин Б.Н. Кристаллохимия германогерманатов // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1981. № 1. С. 17–23.
15. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 206 с.
16. Термические константы веществ: Справочник. В 10-ти т. М.: ВИНТИ. Вып. 3. 222 с. 1968; Вып. 4, ч. 1. 510 с. 1970; Вып. 5. 530 с. 1971; Вып. 6, ч. 1. 370 с. 1972; Вып. 7, ч. 1. 344 с. 1974; Вып. 9. 574 с. 1979; Вып. 10, ч. 1. 300 с. 1981.
17. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
18. Hazen R.M., Finger L.W. Crystal chemistry of silicon-oxygen bonds at high pressure: implication for the earth's mantle mineralogy // Science. 1978, Vol. 201, N 4361. P. 1122–1123.
19. Liebau F., Hesse K.-F. Die Kristallstruktur einer zweiten monoklinen Siliciumdiphosphatphase, SiP_2O_7 , AIV, mit oktaedrisch koordiniertem Silicium // Ztschr. Kristallogr. 1971. Bd. 133. S. 213–224.
20. Wells A.F. Structural inorganic chemistry. 5th ed. Oxford: Clarendon press, 1984. 1406 p.
21. Wyckoff R.W.G. Crystal structures. 2nd. ed. N.Y. etc.: Wiley. Vol. 1. 468 p. 1963; Vol. 2. 588 p. 1964.

УДК 549.0

А. А. ГОДОВИКОВ

ОБ ЭКСПОЗИЦИИ "ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА МИНЕРАЛОВ"

С момента возникновения Минералогического кабинета Кунсткамеры в 1716 г. и на протяжении всей остальной истории его развития до современного Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР его сотрудники много усилий направляли на разработку систематической экспозиции минералов. Эта экспозиция является крупнейшей в Музее и занимает почти половину его выставочной площади. В последний раз она была существенно переработана в 1953 г. Г.П. Барсановым [1], и с тех пор по мере появления новых данных отдельные ее части неоднократно дорабатывались, однако с постепенным затухающим энтузиазмом; эта работа была прекращена в 1976 г.

За последние 25 лет по химизму и структуре минералов накоплен огромный фактический материал. Большие сдвиги произошли и в разработке общих принципов систематики элементов [2, 12], принципов систематики минералов [10, 11, 13–16, 23], что позволило по-новому подойти к химико-структурной систематике минералов. Все это отразилось в специальной экспозиции, открытой в 1984 г. к XXVII Международному геологическому конгрессу, проходившему в Москве. Экспозиция была создана отдельно от старой систематической выставки для выяснения различных неясных моментов в разрабатываемой систематике, поскольку наиболее четко они могут быть обнаружены не на бумаге, а при воплощении систематики непосредственно в образцах. Систематика с тех пор неоднократно улучшалась с тем, чтобы на ее базе можно было бы перестроить основную систематическую выставку Музея. На подобную работу уйдут годы, и представляется целесообразным опубликовать основы этой систематики, тем более что она уже воплощена в экспозиции, насчитывающей около 1000 образцов, представляющих более 630 минеральных видов.

ОСНОВНЫЕ ТАКСОНЫ РАЦИОНАЛЬНОЙ ХИМИКО-СТРУКТУРНОЙ СИСТЕМАТИКИ МИНЕРАЛОВ

Задаваясь целью разработки химико-структурной систематики минералов, неизбежно оказываешься перед большими трудностями. Они связаны как с разнообразием и сложностью состава и кристаллических структур минералов, включающих соединения самого различного химического типа, подчас значительно более сложных по составу,

чем синтетические вещества, так и с многочисленностью свойств минералов, которые необходимо учитывать в систематике. Кроме того, всегда приходится иметь в виду парагенезисы отдельных минералов, позволяющие контролировать рациональность систематики. Появление в ней явно чуждого минерального вида требует выяснения сходства и различия его с остальными, прежде всего сходства и различий в свойствах образующих эти минералы элементов, иногда выделения новых таксонов, что позволяет по-новому понять геохимию и кристаллохимию отдельных элементов, условия генезиса содержащих их минералов¹.

Важнейшим требованием к систематике любых природных объектов является, с одной стороны, четкая формулировка признаков отнесения их к определенным таксонам, с другой — выявление условий постепенного перехода от одного таксона к другому. В то же время необходимость учета множества признаков заставляет выделять отдельные таксоны лишь при крайней необходимости и стремиться к минимальному их числу.

Понятие минерала и минерального вида

В зависимости от уровня развития науки, ее дифференциации и своих собственных воззрений исследователи по-разному определяли термин "минерал", по-разному систематизировали минералы. Так, первоначально к минералам наряду с кристаллами причислялись различные "земли", почвы, горные породы, торф, каменный уголь, янтарь, т.е. практически все твердые вещества, известные на поверхности Земли. Постепенно в качестве минералов из их числа стали вычлениваться природные кристаллические образования, хотя, например, В.И. Вернадский к минералам относил не только природные твердые, но также газообразные и жидкие тела, включая и различные природные воды [6]. Минералами первоначально являлись лишь земные образования, затем в их число попали соединения, слагающие метеориты [22, 24, 41], а теперь — и другие космические тела [32].

Конкретизация объектов исследования, присущая настоящему периоду со все более сильной дифференциацией наук, привела к значительному сужению отдельных понятий. В настоящее время *минералом называют химически и физически индивидуализированный продукт природной физико-химической реакции, находящийся в кристаллическом состоянии или бывший в кристаллическом состоянии и утративший его в результате метамиктного распада.*

Из минералов состоят все горные породы, руды, метеориты, многочисленные космические тела. При этом к минералам относят продукты как земных физико-химических процессов, так и процессов, развивающихся на других планетах, иных космических телах, на их поверхности и в глубинных их частях, в любых физико-химических условиях. Основная масса земных минералов представлена неорганическими соединениями, и лишь небольшое их число является солями органических кислот. Минералы могут синтезироваться, и синтетические минералы отличаются от многочисленных кристаллических веществ, известных химикам тем, что последние не встречаются в природных ассоциациях. Из числа минералов исключают: 1) природные органические полимеры, углеводороды, различные природные смолы и их смеси (например, янтарь, уголь и тому подобные вещества); 2) аморфные образования, широко распространенные, например,

¹ Именно таким путем автор пришел к выделению секций минералов Li^+ и Be^{2+} из секции минералов s -, f_s -, d_s - и p_s -катионов [2, 12], делению последней на подсекции (см. ниже); к f_s -катионам относятся низковалентные f -катионы — Ln^{2+} и Ln^{3+} , к d_s -катионам — низковалентные d -катионы, например Fe^{2+} , Mn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} и т. п., к p_s -катионам — Al^{3+} , частично Ga^{3+} , а также Tl^+ , выступающие в соединениях в виде типичных катионов — партнеров по ионной связи.

в почвах; 3) стекла, столь характерные для некоторых вулканических пород и возникающие также в местах падения метеоритов. Лишь небольшое число полимерных (опал)¹, амфотерных веществ (аллофаноиды) и стеклов (лешательерит) как исключение рассматриваются даже в курсах минералогии, поскольку они генетически тесно связаны с кристаллическими образованиями и достаточно широко распространены. Точно так же в минералогии до сих пор рассматриваются и некоторые жидкости, образование которых зависит прежде всего от образования или разрушения минералов, например самородная ртуть, некоторые амальгамы.

Ключевым понятием минералогической систематики является **минеральный вид** — совокупность минералов одинаковой структуры, состав которых отвечает индивидуализированному химическому соединению и может непрерывно изменяться в пределах, ограничивающихся либо изменением структуры, либо (в случае непрерывных твердых растворов) условно принятыми границами. Таким образом, минералы одинакового состава, но разной структуры — полиморфные модификации — относятся к разным минеральным видам (α - и β -кварц; кианит, андалузит и силлиманит; сфалерит и вюрцит и т.д.).

Непрерывные твердые растворы делятся на минеральные виды условно. В настоящее время непрерывные бинарные твердые растворы делятся по среднему составу (до 50 мол.% каждого из компонентов) на два минеральных вида, а минералы, обогащенные одним из компонентов, относятся к разновидностям. Так, например, в ряду твердых растворов, объединяемых в род² вольфрамит, выделяют два минеральных вида — ферберит FeWO_4 и гюбнерит MnWO_4 , а марганцовистый ферберит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (до 50 мол.% MnWO_4) и железистый гюбнерит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ (до 50 мол.% FeWO_4) — разновидности, выделяемые по химическому составу.

В минералогии бытуют и некоторые другие принципы выделения минеральных видов в пределах отдельных родов. Так, если представители данного рода имеют особое значение по распространенности, причем отдельные промежуточные его представители типичны для определенных парагенезисов, выделение минеральных видов становится более дробным и часто базируется на номерной основе. Примером могут служить плагиоклазы, среди которых выделяют альбит (№ 0—10; № отвечает, как известно, содержанию анортитового компонента в мол.%) олигоклаз (№ 10—30), андезин (№ 30—50), лабрадор (№ 50—70), битовнит (№ 70—90), анортит (№ 90—100).

Наряду с этим в минералогии сохранились некоторые из прежних подразделений рядов твердых растворов (родов) на минеральные виды. Это относится прежде всего к широко распространенным минералам, объединение которых в минеральные виды уже прочно вошло в литературу. Примером может служить род оливина, в котором еще А.К. Болдырев [4] выделил семь минеральных видов, хотя, по современным правилам, в роде оливина их следует выделять лишь три — форстерит, фаялит и тейфройт, относя минералы промежуточного состава к разновидностям, которых в этом случае оказывается шесть.

При ограниченном изоморфизме каждый из ограниченных твердых растворов относится к самостоятельному минеральному виду, даже если в лабораторных условиях удается добиться полной смесимости между ними. Если в природе наряду с ограниченными твердыми растворами в специфических условиях (например, при закалке в результате резкого охлаждения расплава) возникают непрерывные или более широкие промежуточные изоморфные смеси, то выделяют по крайней мере три минеральных вида, отве-

¹ Возможно, роль неорганических высокополимерных веществ в природе гораздо более значительна, но вопрос этот пока изучен очень слабо; не разработана и номенклатура природных неорганических полимеров, за исключением оксосолей с изо- и гетерополирадикалами, к которым относится, в частности, большинство природных силикатов.

² Род — совокупность минеральных видов, связанных непрерывным изоморфизмом от одного крайнего члена до другого.

чающие соответственно каждому из ограниченных и неограниченному (или более широкому) твердому раствору — выделение ортоклаза (микроклина), анортоклаза, санидина среди K—Na-полевых шпатов.

Изоморфные смеси со статистическим распределением атомов устойчивы лишь при относительно высокой температуре — своей для каждого из твердых растворов. При снижении температуры в результате анизотропии кристаллического поля все отчетливее начинает проявляться тенденция к упорядочению структуры, появлению специфических свойств, характерных для самостоятельных соединений. Это приводит к возникновению вместо одного нескольких новых минеральных видов. Как пример можно привести эволюцию представлений о плагиоклазах [36], амфиболах [34], пироксенах [40], многие из которых трактовались еще недавно в качестве сложных изоморфных смесей с непрерывно изменяющимся составом.

Поли типы, отличающиеся одинаковым составом, но разной последовательностью отдельных (единичных) сеток (слоев) в структуре, а иногда и их разворотом, что приводит к изменению федоровской группы, относятся, вслед за В.И. Степановым [42], к подвидам. Это связано с тем, что появление отдельных поли типов определяется кинетическими особенностями кристаллизации, благодаря чему у них нет своего физико-химического поля устойчивости.

Иные особенности структуры, а также специфические черты состава, форм выделения минералов, их свойств кладутся в основу выделения разновидностей. Так, к структурным разновидностям относятся энантиоморфные формы (правый и левый кварц). По особенностям состава, цвета, кристаллических форм и других свойств выделяют, например, изумруд, аквамарин, гелиодор, морганит (разновидности берилла, отличающиеся цветом и составом), барботов глаз (сферокристаллы слюд). Каждая из разновидностей обычно типоморфна для того или иного парагенезиса, определяющего ее специфический состав, форму выделения или другие особые свойства, послужившие основанием для ее выделения, и с этой точки зрения представляет особый интерес для минералога.

Таким образом, различия между минеральными видами почти соответствуют различиям между твердыми кристаллическими фазами физико-химических систем. Фаза, как известно, определяется как "совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии" [33, с. 608], ограниченных друг от друга поверхностями раздела. Несмотря на столь четкое и на первый взгляд ясное определение минерального вида, как и фазы в физико-химической систематике, решение об отнесении конкретного минерала к какому-то минеральному виду подчас оказывается затрудненным или даже спорным. Это чаще всего связано с постепенным переходом от полиморфа с одной к полиморфу с другой федоровской группой, особенно когда на этот переход влияют постепенные изменения состава или физико-химических параметров. Большие осложнения в выделении минеральных видов вносят также различия в макросимметрии и той, которая определяется в результате детальных прецизионных структурных исследований, различия в валовом химическом составе и локальном распределении отдельных компонентов в объеме кристалла, доменное строение кристаллов, постепенное увеличение числа дефектов в структуре и, наоборот, переход от сильно дефектных или разупорядоченных структур к веществам со все более упорядоченной или совершенной структурой. Из изложенного видно, что границы даже такого таксона, как минеральный вид, иногда становятся неопределенными, и разные минеральные виды оказываются связаны постепенными переходами. Это необходимо всегда иметь в виду и не тратить лишней энергии на подчас бесплодные споры, поскольку любой таксон систематики — это формализация признаков природных объектов, связанных друг с другом естественными (диалектическими) связями взаимных переходов.

Тип и подтип

В стремлении выделять таксоны лишь при крайней необходимости в предлагаемой систематике упразднены такие верхние таксоны, как царство и подцарство, выделявшиеся ранее вслед за Г.Б. Бокием [5] и не имеющие принципиального значения, а самыми крупными ее таксонами принимаются **типы**.

В основу объединения минералов в типы кладутся разные признаки. Так, в тип I объединяются интерстициальные соединения, отличающиеся от всех остальных тем, что они в большинстве своем обладают структурами внедрения, основа которых представлена структурой металлических элементарных веществ, в интерстициях которой находятся мелкие атомы типических *p*-элементов 2-го и 3-го периодов — В, С, N, О (в случае субоксидов), Si, P, S (в случае субсульфидов). К нему же относятся элементарные вещества и интерметаллиды; последние по составу, структуре, свойствам близки к металлическим элементарным веществам.

В типы II, III и IV минералы объединяются по лиганду — S и тип-аналогам с более высокими Z, O или галогенам. По этому признаку выделены типы халькогенных, кислородных и галогенных соединений соответственно, перечисление которых отвечает в целом увеличению CX лиганда, т.е. увеличению степени ионности связи лиганд—элемент с более низкой CX или комплексный анион—катион.

В соответствии с изложенным отдельные типы рассматриваются в следующей последовательности:

Тип I. Интерстициальные соединения, элементарные вещества и интерметаллиды.

Тип II. Халькогенные соединения.

Тип III. Кислородные соединения.

Тип IV. Галогенные соединения.

Таким образом, приведенный порядок перехода от одних из выделенных типов к другим имеет вполне определенный естественный смысл, который подкрепляется и последовательностью расположения отдельных классов минералов в каждом из типов (см. ниже). Благодаря этому тип I, заканчивающийся классом интерметаллидов, имеет непосредственные переходы с типом II, начинающимся с арсенидов с антимонидами и висмутидами, многие из которых по существу являются типичными интерметаллидами. Между минералами типов II и III, так же как типов III и IV, существуют более определенные различия, хотя известен целый ряд минералов, выступающих в качестве промежуточных, связующих звеньев между ними. Здесь можно ограничиться указанием на минералы семейства валлерита, промежуточные по своему составу и строению между сульфидами и гидроксидами, т.е. связывающими типы I и II, оксосульфиды (кермезит Sb_2S_2O), связывающие типы II и III, оксогоалогениды (заварицкит $BiOF$ и др.), связывающие типы III и IV. В то же время не следует забывать и о сульфогоалогенидах (джерфишерит $K_2(Cu, Fe, Ni)_2S_2Cl$, некоторые тиаантимониты с высоким содержанием Cl и др.), намечающих переход между типами II и IV, отражающий многомерный характер межвидовых связей, о чем уже говорилось выше.

Каждый из названных типов делится на 2 подтипа, в основу выделения которых кладутся такие признаки, как присутствие в веществе атомов разного или одного сорта — с одинаковыми или близкими CX (и Z) (в случае типа I), присутствие простых или комплексных анионов (типы II–IV). По указанным признакам тип I делится на подтипы: 1) интерстициальные соединения, 2) элементарные вещества и интерметаллиды; тип II на: 1) халькогениды, 2) халькосоли; тип III на: 1) гидроксиды и оксиды, 2) оксосоли; тип IV на: 1) галогениды, 2) галогеносоли.

При этом последовательность рассмотрения подтипов в типах II–IV отвечает переходу от более простых химических соединений к более сложным, отличающимся комплексными анионными радикалами.

Класс, квазикласс, подкласс

Каждый из выделенных подтипов делится на классы, в основу объединения минеральных видов в которые кладутся химические признаки, прежде всего особенности состава, тип химической связи.

Так, в подтипе I типа I — интерстициальных соединений выделяются 4 класса¹:

Класс 1. Нитриды

Класс 2. Фосфиды

Класс 3. Силициды

Класс 4. Карбиды

Легко видеть, что классы в этом случае выделены по "внедряющемуся" атому и их перечисление отвечает полукольцу в Периодической системе $N \rightarrow P \rightarrow Si \rightarrow C$.

В подтипе II типа I выделяются 3 класса:

Класс 1. Неметаллические элементарные вещества

Класс 2. Металлические элементарные вещества

Класс 3. Интерметаллиды

При этом в излагаемой систематике класс 4 подтипа I — карбиды — заканчивается муассанитом α -SiC, имеющим алмазоподобную структуру и известным иногда в том же, что и алмаз, парагенезисе. Класс 1 подтипа II начинается с алмаза, намечающего органическую связь между классом 4 подтипа I и классом 1 подтипа II, а заканчивается элементарным Te и минералами группы самородного As — As, Sb и Bi, часто называемыми полуметаллами, намечающими естественный переход от этого класса к классу 2 подтипа II — металлических элементарных веществ. В свою очередь от этого класса имеются естественные переходы к интерметаллидам; на естественный переход от последних соединений, завершающих подтип II, к арсенидам (антимонидам и висмутидам) и теллуридам, с которых начинается тип II, уже обращалось внимание выше.

В подтипе халькогенидов типа II — халькогенных соединений — классы, выделяемые по типу аниона, рассматриваются в последовательности перехода от веществ с металлической (ковалентно-металлической) связью к ковалентным соединениям:

Класс 1. Арсениды и аналоги (с антимонидами и висмутидами)

Класс 2. Теллуриды

Класс 3. Селениды

Класс 4. Сульфиды

При этом сульфиды и селениды близки по свойствам, поскольку S и Se являются шринк-аналогами, но существенно отличаются от теллуридов. Из-за этого сульфиды и селениды, особенно когда последних немного, часто объединяются в один класс.

В подтипе халькосолой, включающем большое число минералов [3, 8, 13], выделяются классы тио-, селено- и теллуросолой, хотя в природе встречаются в основном тиосоли и небольшое число селеносолой, рассматриваемые обычно совместно (S и Se — шринк-аналоги), тогда как теллуросоли, крайне неустойчивые и легко гидролизующиеся, среди минералов вообще не обнаружены. Деление халькосолой на классы осуществляется по полуметаллу и его валентности, на основании чего выделяются следующие классы:

Класс 1. Тиоарсенаты и тиоантимонаты

Класс 2. Тиовисмутиты

Класс 3. Тиоарсениды и тиоантимониты

При этом тиоарсенаты и тиоантимонаты — энаргит $Cu_3 [SbS_4]$, фаматинит $Cu_3 [SbS_4]$ и т.п. — по своей структуре, свойствам, условиям образования близки к отдельным представителям класса сульфидов, в частности к сфалериту ZnS .

Точно так же тиовисмутиты, объединенные в класс 2, по многим своим свойствам близки к двойным (сложным) сульфидам; многие из них легко разлагаются на смесь сульфидов. Таким образом, классы 1 и 2 халькосолой являются как бы естественной

¹ Химикам известны также гидриды и бориды, субоксиды Ti_2O_{1-x} , Zr_4O_{1-x} , V_4O_{1-x} , Mo_3O_{1-x} , W_3O_{1-x} и т. п., некоторые субсульфиды, не установленные пока в виде минералов.

связкой между минералами предыдущего подтипа, заканчивающегося классом 3 — сульфидов, и наиболее типичными по своим структурам и свойствам халькосолям класса 3 — тиоарсенитами и тиоантимонитами, рассмотрение которых, в свою очередь, начинается с минералов, наиболее близких к двойным (сложным) сульфидам, — минералов родов блеклых руд и миаргирита.

Подтип гидроксидов и оксидов делится на два класса: 1) гидроксидов, 2) оксидов. При этом класс гидроксидов предшествует классу оксидов, поскольку в этом случае не только сохраняется естественная связь перехода от гидроксидов через оксигидраты к оксидам (в минералогии это в основном переход от более низкотемпературных к более высокотемпературным минералам), но легко прослеживается и связь между оксидами и следующими за ними представителями подтипа оксосолей. С одной стороны, эта связь выражается в переходе от простых оксидов через сложные к оксосолям (ряды типа рутил → перовскит, танталониобаты типа тапиолита, водженита → род колумбита → ринурсунит, эцинит → пирохлор → фергуссонит $Y[NbO_4]$; род вольфрамита $(^{6}) (Fe, Mn) (^{6}) WO_4$ → группа шеелита $(^8) Ca [(^4) WO_4]$ (см. рис. 5 на с. 62); такие же примеры представляют многочисленные ванадаты с изменением координационного числа (КЧ) у V^{5+} от 6 через 5 к 4. С другой стороны, рассмотрение оксидов в последовательности, отвечающей изменению свойств катионов, изменению их типа (см. ниже — обособление выделения секций), приводит к тому, что в заключении класса оксидов оказываются минералы семейства кремнезема, сапфирина, тесно связанные по своему составу и структуре с алюмосиликатами. Здесь связь настолько сильна и естественна, что некоторые из авторов [19, 20] помещают семейство кремнезема не в оксиды, а в класс силикатов.

Подтип оксосолей объединяет наибольшее число минеральных видов и наиболее сложен для систематики. В зависимости от анионообразователя в нем выделяют 7 основных классов, причем класс боратов в зависимости от КЧ бора (анионообразователя) делится на 3 квазикласса: 1 — (4)-бораты, 2 — (3)-бораты, 3 — (4)–(3)-бораты [13]. В первом из квазиклассов все атомы В в соответствующих минералах имеют КЧ = 4, во втором — 3, в третьем — 4 и 3, причем в последнем квазиклассе все минералы характеризуются полимерными анионными радикалами от сравнительно простых до весьма сложных со сложным и даже каркасным строением.

Последовательность рассмотрения отдельных классов обычно отвечает переходу от солей слабых кислот к солям все более сильных кислот, что однако, часто нарушается кристаллохимическими соображениями, когда все оксосоли делятся на два ряда с тетраэдрическими (силикаты → фосфаты → сульфаты) и треугольными оксорадикалами ((3)-бораты → карбонаты → нитраты). В этом случае [13] каждый из этих рядов отвечает постепенному увеличению силы соответствующей кислоты. Однако подобный подход представляется в большой мере искусственным, и выход тут может быть найден в последовательности классов, соответствующей постепенному переходу к солям все более сильных кислот независимо от геометрических особенностей их оксорадикалов, что в целом отвечает переходу от высокотемпературных эндогенных ассоциаций к низкотемпературным минералам поверхностных ассоциаций, от минералов с высокой энергией кристаллической решетки к минералам с более низкой энергией кристаллической решетки, от труднорастворимых минералов с полимерными анионными радикалами к минералам с островными анионными радикалами. Учитывая сказанное, последовательность расположения отдельных классов принята следующей (номера без индексов отвечают основным классам, с индексами "а", "б" и др. — классам, в которых анионообразователем выступает либо тип-аналог элемента, играющего роль анионообразователя в соединениях основного класса, либо близкий по валентности и строению анионного радикала катион, относящийся к другому (обычно d) типу элементов; в скобках приведен кислотный показатель pK_a и формула соответствующей кислоты [31]):

1. Класс силикатов (9,7; H_4SiO_4)

2. Класс боратов

Квазикласс (4)-боратов

Квазикласс (3)-боратов (9,24; H_3BO_3)

Квазикласс (4)–(3)-боратов

3. Класс карбонатов (3,88; H_2CO_3)

4. Класс фосфатов (2, 12; H_3PO_4)

4а. Класс арсенатов (2, 22; H_3AsO_4) и антимонатов¹

4б. Класс ванадатов – рассматривается среди сложных оксидов

5. Класс сульфатов (–3; H_2SO_4)

5а. Класс селенатов (–3; H_2SeO_4)

5б. Класс теллуриатов

5в. Класс хроматов (–1; H_2CrO_4)

5г. Класс вольфраматов и молибдатов – рассматривается среди сложных оксидов

6. Класс нитратов (–1,64; HNO_3)

7. Класс солей органических кислот

По величине pK_a класс сульфатов должен был замыкать приведенный ряд их последовательности. Однако, несмотря на то что серная кислота сильнее азотной, нитраты рассматриваются в последнюю очередь среди всех солей неорганических кислот. Основная причина здесь опять-таки в стремлении к максимальной естественности систематики, максимальному соответствию ее смене типов минеральных ассоциаций по мере развития минералообразующих процессов от высоко- к низкотемпературным. Дело в том, что среди сульфатов, для которых из-за более высокой валентности $[SO_4]^{2-}$ -иона в целом характерна более высокая энергия кристаллической решетки, чем для нитратов, оказывается много труднорастворимых минералов, образующихся в гипогенных условиях. Нитраты же, обладающие значительно более низкой энергией кристаллической решетки, из-за своей очень высокой растворимости, в природе встречаются редко, в особых условиях недостатка влаги, и возникают только при поверхностных процессах минералообразования.

Отнесение минералов к определенному классу в большинстве случаев не вызывает особых трудностей. Они возникают лишь тогда, когда в состав минерала входят анионные радикалы разных кислот, например $[SiO_4]^{4-}$ и $[PO_4]^{3-}$, $[CO_3]^{2-}$ и $[SO_4]^{2-}$, $[CO_3]^{2-}$ и F^- , т.е. когда он оказывается смешанной солью. При этом к смешанным солям не относят соединения включения, имеющие структуру с крупными полостями (типа голландитовой, минералов рода канкринита–вишневиты, цеолитов), в которых оказываются анионные радикалы, а также гибридные структуры, в которых отдельные слои представляют собой нейтральные или слабозаряженные пачки, включающие в свой состав "инородный" анион (тундрит, ломоносвит и тому подобные минералы). Напротив, соединения, в которых различные анионные радикалы играют существенную структурную роль, относятся к смешанным солям. Отнесение таких солей к тому или иному классу производится по аниону наиболее сильной кислоты [13]. Однако и здесь возникают значительные трудности, если другой анион представлен галогенид-ионами (обычно F^- или Cl^-), поскольку между ними и OH^- -ионами часто устанавливается полная смешимость (род амблигонита $LiAl(OH, F)PO_4$, род апофиллита $Ca_4(OH, F)(H_2O)_8[Si_4O_{10}]_2 \cdot 2H_2O$ и многие другие). В этом случае условно принято все такие минеральные виды относить не к галогенным соединениям, а к классу по оксорадикалу. Поэтому, например, род амблигонита отнесен к фосфатам, а апофиллита – к силикатам. Если же полного изоморфизма $F^- (Cl^-) \rightleftharpoons OH^-$ в соответствующих минералах не наблюдается, то они относятся к галогенным соединениям. На этом основании топаз $Al_2[SiO_4]F_2$ отнесен к классу фторидов, зуннит $Al_{12}(OH, F)_{18}[AlO_4][Si_5O_{16}]Cl$ – хлоридов, минералы семейства бастнезита – фторидов, а рода борацита – хлоридов.

Следует отметить, что еще одним из доказательств рациональности приведенной выше последовательности классов солей оксокислот является число солей изо- и гетеро-

¹ При достаточном количестве представителей антимонаты следует выделять в самостоятельный класс.

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIc	IIIb	IVb	Vb	VIc	VIb	VIIb	VIIIb		Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
1	H	He	Низ СХ Сред. СХ Высок СХ	— катионы в ионных оксидах, оксосолях, галогенных соединениях; редко-халькогенидах — катионы в ионных оксидах, оксосолях; редко-галогенных соединениях — катионы в ионных оксидах, оксосолях, особенно сложных; d-анионообразователи — катионы в ковалентных халькогенидах, реме в оксидах, оксосолях — благородные металлы									B	C	N	O	F	Ne
2	Li	Be		— анионы простые и комплексные; самородные неметаллы — в минералах-ионы OH^- , H^+ , H_3O^+ ; молекулы H_2O — в минералах-окклюдируемые газы — данных недостаточно									Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	Rb	Sr	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
6	Cs	Ba	Lu															
7	Fr	Ra	Ac	Th			U	Двойные горизонтальные линии отделяют типические s-, f-, d- и p-элементы Жирная ломаная линия-граница между металлическими и неметаллическими элементарными веществами Все лантаноиды помещены условно в IIIc-подгруппу, так как в минералах они в основном трехвалентны										

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ:

1. Водорода - H
2. Щелочных и щелочно-земельных элементов - Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Mg, Ca, Sr, Ba
3. Редкоземельных и радиоактивных элементов - Sc, Y, Ln, Th, U
4. Амфотерных элементов - Be, Al, (Ga)
5. Майносимметричных d'-элементов - Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni
6. Ненайсимметричных d'-комплексобразователей - Zr, Hf, Nb, Ta
7. Молибдена и вольфрама Mo и W

8. Благородно-металлических элементов - Ru, Rh, Pd, Ag; Os, Ir, Pt, Au
9. Халькофильных элементов с низкими СХ - Cu; Zn, Cd, Hg; (Ga), In, Tl, Pb
10. Халькофильных элементов со средними СХ - Ge, Sn; As, Sb, Bi; Se, Te
11. Легких анионообразователей - B; C, Si; N, P; O, S; F, Cl
12. Тяжелых анионообразователей - Br, I
13. Благородногазовых элементов - He; Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

поликислот и смешанных солей в отдельных классах, их состав в каждом из рассматриваемых таксонов. Так, очень большим разнообразием солей изо- и гетерополикислот характеризуются силикаты; они сравнительно обычны среди (4)-боратов, но менее известны для (3)-боратов и тем более карбонатов, фосфатов. Среди (3)-боратов относительно много смешанных солей, причем сюда относятся такие широко известные минералы, как представители рода турмалина. Меньшее число смешанных солей с радикалами кремнекислот – силикато-карбонатов – известно среди карбонатов, причем они образуются в особых условиях и редко в большом количестве; число подобных смешанных солей в остальных классах стремительно сокращается.

Говоря о естественных связях указанного рода надо отметить определенное кристаллохимическое сходство не только между силикатами и (4)-боратами, но также между (3)-боратами и карбонатами, между фосфатами и сульфатами, что более подробно рассматривалось ранее [13].

С изложенных позиций представляется рациональной и последовательность рассмотрения классов в подтипе галогенидов, который делится на два класса: фторидов; хлоридов (здесь же рассматриваются из-за малого числа представителей среди минералов бромиды и иодиды).

В подтипе галогеносолей систематика, так же как и в случае оксосолей, основывается на анионообразователе, причем отдельные классы в зависимости от принадлежности анионообразователя к *d*- или *p*-элементам объединяются еще и в надклассы [15].

Классы, особенно с большим числом представителей, целесообразно делить на подклассы. Подклассы выделяются в зависимости от *CX* и *Z*-катионов. К первым подклассам относятся минералы, содержащие только катионы с низкими *CX*, т.е. характеризующиеся высокими разностями *CX* – ΔCX катионов и анионов. К таким катионам относятся все *s*-, *f_s*-, *d_s³*- и *p_s*-катионы (см. рис. 4, поле *I* на с. 60; см. рисунок, поля 2–4, частично 6). Для этих катионов типичны *KЧ* > 6; среди них лишь Li^+ имеет, как правило, *KЧ* < 6, а *KЧ* у Be^{2+} ≤ 4. Ко вторым подклассам относятся минералы, содержащие в качестве видообразующих катионы со средними *CX*. Сюда относятся V^{4+} , Mn^{4+} и полновалентные катионы *Ti*, *Zr*, *Nb*, *Ta*, *V*, *Mo*, *W* (см. рис. 4, поле *II* на с. 60; см. рисунок, поля 6, 7, частично 5). В минералах для этих катионов типична амфотерность и образование в случае присутствия в минерале катионов с низкими *CX* соединений со смешанными анионными мотивами типа цирконосиликатных, титаносиликатных и т.п. [7, 9, 26, 27, 39], часто аналогичных силикосиликатным и германогерманатным [28, 29].

Наконец, к третьим подклассам относятся минералы, в которых видообразующими являются халькофильные элементы (см. рисунок, поля 9 и 10), для которых типична ковалентная связь не только с S^{2-} , но и O^{2-} .

Таким образом, классы в большинстве случаев делятся на 3 подкласса: 1 – с катионами, имеющими низкие *CX* (с высокими ΔCX); 2 – с катионами, имеющими средние *CX* (со средними ΔCX) и 3 – с катионами халькофильных элементов. В классе оксидов, кроме того, выделяется еще один – 4-й подкласс оксидов легких *p*-анионообразователей (см. рисунок, поле 11), куда из оксидов попадают V_2O_3 , минералы семейства кремнезема и неизвестный в виде минерала из-за высокой химической активности P_2O_5 ; остальные оксиды легких *p*-элементов являются при нормальных условиях газами (CO_2 , NO , NO_2 , N_2O_3 , SO_2 , SO_3), исключаемыми из минералогии.

Такое выделение подклассов в отдельных классах позволяет объединять минералы, близкие не только по своему химизму, но также по свойствам, геохимическим особенностям, условиям образования. Для подтверждения сказанного можно отметить, что представители первого из подклассов – минералы с высокими ΔCX – связаны с обычным магматизмом от ультраосновного до кислого, характеризуя как магматические, так и постмагматические ассоциации, соответствующие вторичные образования. Силикаты второго подкласса – со средними ΔCX – типичны для ассоциаций, связанных с агпятowymi магмами. Наконец, минералы третьего подкласса – силикаты халькофильных элементов – возникают либо в зоне окисления рудных месторождений (по-

Т а б л и ц а 1

Катионные полиэдры халькофильных элементов в сульфатах [13]

КЧ	Катионное окружение	М	Примеры	
<i>Катионы M²⁺</i>				
3	M(OH)O ₂ - MX ₃ E	Pb	Линарит	PbCu(OH) ₂ [SO ₄]
5 = 3 + 2	MO ₅	Cu	Долерофанит	CuCuO[SO ₄]
6	MO ₆	Pb	Пальмерит	K ₂ Pb[SO ₄] ₂
6 = 4 + 2	MO ₄ O ₂	Cu	Халькоцианит	Cu[SO ₄]
		Zn	Цинкосит	Zn[SO ₄]
	M(OH) ₃ O ₃	Cu	Антлерит	Cu ₃ (OH) ₄ [SO ₄]
	M(OH) ₄ O ₂	Cu	Линарит	PbCu(OH) ₂ [SO ₄]
	M(OH) ₅ O	Cu	Антлерит	Cu ₃ (OH) ₄ [SO ₄]
	M(H ₂ O)(OH)O ₄	Cu	Натрохальцит	Na {Cu ₂ (H ₂ O)(OH)[SO ₄] ₂ }
	M(H ₂ O) ₂ O ₄	Cu	Крэнкит	Na ₂ {Cu(H ₂ O) ₂ [SO ₄] ₂ } [?]
	M(H ₂ O) ₄ O ₂	Cu	Халькантиг	Cu(H ₂ O) ₄ (H ₂ O)[SO ₄]
12	MO ₁₂	Pb	Англезит	Pb[SO ₄]
	M(OH) ₆ O ₆	Pb	Плюмбоярозит	Pb{Fe ₆ (OH) ₁₂ [SO ₄] ₄ } ^{∞2}
<i>Катионы M⁺</i>				
12	M(OH) ₆ O ₆	Ag	Аргентоярозит	Ag{Fe ₃ (OH) ₆ [SO ₄]} ^{∞2}

давливающая масса), либо в специфических условиях преобразования первичных ассоциаций, обогащенных халькофильными элементами (типа скарнов Нью-Джерси, США, и Лонгбан, Швеция). Не менее разительны различия и в свойствах минералов каждого из подклассов, в том числе цвете, плотности и т. д.

Касаясь критериев, по которым выделяются подклассы, следует отметить, что они хорошо "работают" в классах гидроксидов, оксидов, силикатов. Переход же от силикатов к солям все более сильных оксокислот приводит к изменению катионной роли халькофильных элементов, которые постепенно утрачивают специфическую способность к ковалентной связи, — подчинение числа лигандов и формы катионного полиэдра правилам гибридизации орбиталей [11], и начинают все в большей мере выступать в качестве типичных катионов — партнеров по ионной связи. В особой мере это сказывается на Pb²⁺ — катионе со слабо выраженной стереохимической активностью несвязывающей Е-пары [2], который в оксидах и силикатах часто выступает как типичный халькофильный катион с КЧ = 3, тогда как в карбонатах типа церуссита его КЧ уже 9. Это также проявляется и у Zn, например в смитсоните Zn выступает как типичный катион с КЧ = 6 наравне с Mg, Fe, Mn, Ca в карбонатах со структурой кальцита. Сказанное подтверждается и величинами КЧ халькофильных элементов, установленными для сульфатов (табл. 1). Из приведенных данных видно, что часть халькофильных элементов (Cu, редко Zn, Pb) иногда еще проявляет в сульфатах характерный для ковалентной связи тип гибридизации и типичную для этих случаев координацию, тогда как другие (обычно Pb, Ag) ведут себя практически как крупные катионы с низкими СХ. Первой из причин объясняется КЧ = 3 у Pb в линарите (p³-гибридизация с образованием пирамидальной группы Pb(OH)O₂ или с учетом Е-пары — тетраэдрической группы Pb(OH)O₂E) и КЧ во всех минералах у Cu²⁺ (sp²-гибридизация в долерофаните, объясняющая треугольную координацию Cu по ближайшим лигандам с суммарным КЧ = 3 + 2 = 5 и dsp²-гибридизация в остальных случаях, объясняющая квадратное ближайшее окружение Cu²⁺, хотя суммарное КЧ = 4 + 2 = 6). Но даже и в координационном окружении Cu²⁺ всегда оказываются на достаточно близком расстоянии дополнительные лиганды, увеличивающие КЧ до 5 (3 + 2), а чаще 6 (4 + 2), что позволяет при анализе

структур Си-полиэдр рассматривать в качестве искаженного (обычно сильно) октаэдра.

В еще большей мере сказанное относится к Pb в сульфатах. Его КЧ лишь в одном приведенном выше случае четко определяется p^3 -гибридизацией, а в остальных оно оказывается равным 6 и даже (чаще) 12 с близкими величинами расстояний Pb–лиганд, что свидетельствует об утрате E-парой стереохимической активности. В сульфатах Pb^{2+} выступает даже чаще аналогом K^+ (плюмбоярозит и тому подобные минералы), Ca^{2+} , Sr^{2+} , и Ba^{2+} (минералы типа вудхаузита–вейлерита, изоструктурные алуниту). То же относится и к Ag, установленному в аргентоярозите. Таким образом, халькофильность у Pb и Ag в сульфатах утрачивается в еще большей мере, чем у Cu^{2+} .

Таким образом, типично ковалентная связь, характерная для халькофильных элементов в оксидах и оксоосолях слабых кислот, постепенно по мере увеличения силы соответствующих кислот теряет свою основную черту – направленность и формально роль таких катионов все в большей степени приближается к роли s -катионов с низкими СХ, обладающих ионной связью с лигандами.

Сектор

Сектор в качестве самостоятельного таксона выделяется лишь в классах оксооселей, содержащих полимерные изо- и гетерооксорадикалы, или смешанные соли. В первом случае сектор выделяется по смешанному анионному мотиву, причем катионы, включаемые в него, могут иметь не только одинаковые, но и разные КЧ, во втором – в основу выделения сектора кладется присутствие или отсутствие определенных оксорадикалов. Так, в первом подклассе силикатов с высокими ΔСХ все минералы относятся к одному сектору – алюмосиликатов и собственно силикатов. При этом деление их на алюмосиликаты, с одной стороны, и собственно силикаты – с другой, как это часто делается [13, 26, 27, 39], не имеет смысла. Последнее связано с тем, что $(4)Al^{3+}$ и $(4)Si^{4+}$ играют настолько близкую кристаллохимическую роль в силикатах, что во многих из них проявляется широкий изоморфизм между ними. Более того, в принятой систематике алюмосиликаты, к которым принадлежат все нульалюмосиликаты, постепенно уступают место собственно силикатам, и они полностью отсутствуют среди заключающих этот класс тетрасиликатов (ортосиликатов), тогда как в таксонах с промежуточным положением в систематике роль алюмосиликатов постепенно уменьшается при переходе от первых к последним.

Второй подкласс силикатов делится пока на 2 сектора: 1) цирконосиликаты; 2) титаносиликаты¹ (сюда же относятся титано-ниобо(тантало)- и цирконо-титаносиликаты). Другими секторами тут могли бы стать ниобо(титано)силикаты и вольфрамо(молибдо)силикаты, а также, в случае обнаружения их в качестве минералов, германо-германаты [28, 29] и силикосиликаты (типа $K_2|Si[Si_2O_9]|^{\infty 3}$ с вадеитоподобной структурой и др.).

По тому же принципу выделяются сектора в отдельных подклассах (4)-боратов, где имеются: 1) сектор силико- и алюмосилико-(4)-боратов (ранее их называли боросиликатами) и 2) сектор собственно (4)-боратов.

В остальных оксоосолях сектора выделяются по анионам смешанных и несмешанных солей. Так, среди (3)-боратов имеются сектора: 1) силикато-(3)-боратов (турмалин и т.п.) и 2) собственно (3)-боратов; среди карбонатов: 1) сектор силикато-карбонатов (скаутит, тиллеит и др.), 2) сектор силикато-боратов и борато-карбонатов (боркарит, харкерит и др.), 3) сектор собственно карбонатов. Тот же принцип выдерживается и в других подклассах оксооселей, если они включают смешанные оксоосели.

¹ Надо отметить, что в титаносиликаты попадают только минералы, содержащие Ti^{4+} . Минералы же, содержащие Ti^{3+} с гораздо меньшей СХ, часто изоморфный с $(6)Al^{3+}$, рассматриваются в секции А предыдущего подкласса. Их примерами являются Ti-гранат (шерломит), Ti-везувиан, Ti-авгит, Ti-амфибол (керсутит).

Секция, подсекция

Секция выделяется по типу элементов, выступающих в качестве катионов, причем порядок смены одних секций другими в целом отвечает повышению СХ ведущего (ведущих) катиона, переходу от элементов, играющих типично катионную роль (*s*-элементы; см. рисунок, поле 2), в конечном счете к халькофильным элементам и *p*-анионообразователям (близко к последовательности смены полей на рис.). В то же время в разных классах минералов выделяются разные секции в соответствии с ролью в составе минералов отдельных элементов. Так, например, для кислородных соединений в качестве основных в подклассах оксосолей с высокими и средними ΔCX выделяются три секции: А — минералы, содержащие *s*-, f_s -, d_s - и p_s -катионы (без Li^+ и Be^{2+}); Б — минералы Li^+ ; В — минералы Be^{2+} , тогда как в подклассах оксидов и оксосолей халькофильных элементов — две секции: А — минералы халькофильных элементов с низкими СХ (см. рисунок, поле 9); Б — минералы халькофильных элементов со средними СХ (поле 10). Иные секции выделяются в оксидах со средними ΔCX , а именно: а — оксиды Ce^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} ; Б — оксиды d' -комплексобразователей — $Zr(Hf)$, Ti , Nb , Ta , Mo , W , V (поля 5 — первая его часть, а именно Ti и V , $\rightarrow 7$, кроме Cr); В — оксиды Mn^{4+} ; в классе сульфидов: А — сульфиды *s*- и d_s -катионов; Б — сульфиды Mo и W (поле 7); В — сульфиды элементов семейства Fe (при $KЧ > 6$); Г — сульфиды платиноидов (основная часть поля 8); в подклассе сульфидов халькофильных элементов: А — сульфиды халькофильных элементов с низкими СХ (поле 9), включая сульфиды Fe^{2+} при $KЧ = 4$; Б — сульфиды халькофильных элементов со средними СХ (поле 10); в типе интерметаллидов и классе самородных металлов выделяются по три секции минералов: А — семейства Fe (Fe , Co , Ni); Б — платиноидов; В — халькофильных элементов.

Целесообразность введения подобных секций можно пояснить на примере силикатов и алюмосиликатов первого подкласса — с высокими ΔCX . В этом случае секция А объединяет наиболее распространенные минералы, поскольку в их состав, кроме столь распространенных в земной коре элементов, как O и Si , входит и большинство других самых распространенных элементов, а именно (в скобках — величина кларка по А.П. Виноградову): Na (2,50), Mg (1,87), Al (8,05), K (2,50), Ca (2,96), Fe (4,65), а также Rb ($1,50 \cdot 10^{-2}$), Sr ($3,4 \cdot 10^{-2}$), Cs ($3,7 \cdot 10^{-4}$), Ba ($6,5 \cdot 10^{-2}$), TR ($1,9 \cdot 10^{-2}$), $Th+U$ ($1,6 \cdot 10^{-3}$). Здесь оказываются такие важнейшие семейства минералов, как полевые шпаты, фельдшпаты, цеолиты, слюды, смектиты, каолиниты, амфиболы, пироксены, оливины, гранаты и т.д. Для всех них типичны катионы с $KЧ > 6$, причем их $KЧ$ уменьшается примерно в приведенной последовательности перечисления важнейших семейств и родов минералов.

Совершенно иные кристаллохимические особенности характеризуют Li^+ , для которого типично $KЧ \leq 6$, хотя из-за низкой СХ он во всех случаях сохраняет выраженные катионные функции. Так, для Li^+ известны алюмосиликаты с каркасной структурой, в которых $KЧ$ у Li равно 4. Их примерами служат эвкрипит $Li[AlSiO_4]^{+3}$ и петалит $Li[AlSi_4O_{10}]^{+3}$. Если не выделять здесь Li^+ как элемент, отличающийся от перечисленных выше особыми свойствами¹, оба названных минерала должны были бы разбить такую естественную последовательность алюмосиликатов, как полевые шпаты \rightarrow фельдшпаты \rightarrow цеолиты, что представляется недопустимым. Напротив, вычленение Li -минералов в отдельную секцию позволяет не только очистить секцию А от инородных соединений, но и подчеркнуть их кристаллохимические и генетические особенности. Они выражаются не в низком $KЧ$ Li^+ , но и в изоморфном замещении части Al на Li , наблюдающемся в некоторых слюдах (циннвальдит, лепидолит, тайниолит, полилитониит), хлоритах (кукеит), замещении литием магния (гекторит). Особые

¹ А. И. Перельман [25] отмечает, что особые свойства Li и Be выражаются в их "сгорании" в звездных ядерных реакторах, чем и объясняются их значительно более низкие кларки, чем у следующих за ними тип-аналогов — Na и Mg , K и Ca .

свойства Li проявляются и в специфических условиях генезиса холмквистита (Li-амфибола) и сподумена (Li-пироксена), причем оба они практически не связаны взаимными переходами состава с остальными амфиболами и пироксенами, будучи в этих семействах "белыми воронами". Фактически такое же положение занимает гекторит среди смектитов, кукеит среди хлоритов, тайниолит и полилитнионит среди слюд и лишь циннвальдит и лепидолит имеют значительно более близкие связи в своем составе и генезисе с остальными К-слюдами.

В еще большей степени проявляется кристаллохимическая специфика Be^{2+} , имеющего во всех минералах КЧ = 4. В этом случае в минералах, в которых отсутствуют катионы с низкими СХ, Be^{2+} играет типично катионную роль. Их примерами, как уже отмечалось, являются фенакит $Be_2 [SiO_4]$, берилл $Al_2 Be_3 [Si_6 O_{18}]$ и некоторые другие. В минералах же, содержащих катионы с низкими СХ — Na и т.п., как правило, выделяются смешанные анионные мотивы, включающие Be-тетраэдры, выполняющие слабокислотную функцию¹. Таким образом, выделение секции В — минералов Be^{2+} — намечает переход к секции бериллосиликатов, бериллоалюмосиликатов и тому подобных минералов, подчеркивая постепенность перехода между секциями (подсекциями). Эти минералы также оказываются чуждыми в рассмотренной выше последовательности алюмосиликатов и силикатов в секции А, тогда как будучи собранными в самостоятельную секцию, они представляют значительно более однородную выборку с постепенным переходом, например, от силикатов Be к алюмоберилло- и бериллосиликатам, от минералов гипогенных к минералам поверхностных процессов. Все сказанное в равной мере относится к титаносиликатам, фосфатам и практически к любым другим оксолям.

Наиболее многочисленные по числу представителей секции во многих случаях целесообразно делить на **подсекции**, объединяя в них минералы по признаку видообразующего катиона, определяющего в первую очередь особенности структуры минералов и их генезиса. Так, в подклассе оксидов со средними ΔCX секцию Б целесообразнее разделить на 5 подсекций, располагая их в целом по мере увеличения СХ элемента (с учетом его Z): 1 — оксиды Zr^{4+} ; 2 — оксиды Ti^{4+} ; 3 — оксиды Nb^{5+} и Ta^{5+} ; 4 — оксиды Mo^{6+} и W^{6+} ; 5 — оксиды V^{4+} и V^{5+} . Эти подсекции отвечают переходу к сложным оксидам со все более ярко выраженной анионообразовательной функцией элемента, по которому выделяются подсекции, от структур типичных сложных оксидов к структурам типичных оксолей ((4)-вольфраматы и молибдаты; (5)- и (4)-ванадаты).

Точно так же секцию А подкласса силикатов с высокими ΔCX целесообразно делить на 5 подсекций: 1 — минералы Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^+ ; 2 — минералы TR^{3+} ; 3 — минералы Rb^+ , Cs^+ ; 4 — минералы Ba^{2+} (иногда и Sr^+); 5 — минералы уранила UO_2^{2+} . Каждая из этих подсекций объединяет минералы, отличающиеся своей структурой и генезисом. Особенно выпукло это видно на примере минералов последней подсекции, содержащих катион уранила UO_2^{2+} . Для него свойственно образование многовершинных полиэдров с отчетливо анионной функцией, проявляющейся в присутствии катионов с низкими СХ. П.А. Сандомирский и Н.В. Белов [30] пишут, что это — семивершинная пентагональная бипирамида $(UO_2)O_5$ и восьмивершинная гексагональная бипирамида $(UO_2)O_6$, входящие в виде равноправных наряду с оксордикалами в слоистые смешанные оксорадикалы, столь характерные для разнообразных урановых слюдок.

Такое деление имеет особенно большое значение для силикатов, тогда как при переходе к оксолям более сильных кислот постепенно происходит некоторое сглаживание в свойствах катионов, по присутствию которых выделены перечисленные подсекции. В качестве примеров к сказанному можно привести близость свойств, структуры и генезиса таких карбонатов, как арагонит, стронцианит, витерит и алстонит, объединяемых в одну группу, определенную близость в свойствах, а часто и в гипогенных условиях образования ангидрита и барита среди сульфатов.

¹ Известны синтетические соединения, в которых амфотерность Be^{2+} проявляется в изменении его КЧ до 3.

Надотдел

Надотделы в предлагаемой систематике вводятся в трех случаях: 1) для солей с полимерными оксорадикалами; 2) для оксосолей, у которых существенным признаком является соотношение основание: ангидрид; 3) для минералов, содержащих моно- и полианионные радикалы. В соответствии с этим признаки, положенные в основу выделения надотдела, в каждом случае оказываются своими¹.

Надотдел в оксосолях с полимерными анионными радикалами выделяется по числу концевых (немостиковых) атомов $O-K$, приходящихся на один анионообразователь [13], отражающему степень поликонденсации (полимерности) аниона². Лучше всего сказанное можно пояснить на примере алюмосиликатов и силикатов, отличающихся наибольшим разнообразием своих полимерных (изо- и гетерополи-) оксорадикалов.

Число концевых (немостиковых) атомов $O-K$, приходящихся в данном случае на один тетраэдрический анионообразователь T , определяется по формуле: $K = (2 \times O - 4T)/T$, где O — общее число атомов O в радикале. По величине K выделяются следующие надотделы³.

1. Нульалюмосиликаты ($K = 0$). Полная поликонденсация $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров приводит к нейтральному каркасу $[\text{SiO}_2]^\infty$, характерному для различных представителей семейства кремнезема, являющихся по принятой номенклатуре нульсиликатами ($K = 0$), что намечает естественную связь нульалюмосиликатов с этим семейством, относящимся к оксидам и заключающим их. Замена же части Si на Al в этом случае приводит к появлению нульалюмосиликатов со смешанными тетраэдрическими радикалами типа $[\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2]^{x-}$, характерными, например, для полевых шпатов, фельдшпатидов, цеолитов, среди которых известны минералы со структурой типа фаршированной структуры отдельных представителей семейства кремнезема⁴.

2. Нуль-моносилкаты ($0 < K < 1$), например силикаты с радикалом $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]^{12-}$ (макдональдит $\text{BaCa}_4[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}\text{H}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, родезит $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

3. Моносилкаты ($K = 1$) — силикаты с радикалом типа $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ (серпентины, семейство каолинита и др.), называвшиеся иногда дисиликатами.

4. Моно-дисилкаты ($1 < K < 2$), например силикаты с радикалами $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ ($K = 1,5$), объединяемые семейством амфиболов.

5. Дисилкаты ($K = 2$) — силикаты с радикалами типа $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$, ранее называвшиеся метасиликатами (семейства пироксенов, пироксеноидов, силикаты с кольцевыми радикалами $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ и др.).

6. Ди-трисилкаты ($2 < K < 3$), например силикаты с радикалами типа $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (розенханит $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_2]$).

¹ Сведение всех этих признаков в один таксон — надотдел — безусловно является искусственным приемом, который используется для сокращения общего числа таксонов. То же можно сказать и об обособываемом ниже таксоне — отделе.

² В химической номенклатуре для выражения степени поликонденсации подобных радикалов имеется крайне ограниченный и часто неоднозначный набор терминов, использующих приставки типа орто, мета, пара, пиро, диорто. Так, среди силикатов различают ортосиликаты — радикал $[\text{SiO}_4]^{4-}$; диортосиликаты — радикал $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; метасиликаты — радикал $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ и дисиликаты — радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$. В то же время для солей с радикалами $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ и многих других общепринятой эквивалентной терминологии просто не существует.

³ Близкая к константе K величина $R = 100(O-2T)/T$ использована для теоретического анализа вязкости силикатных стекол в зависимости от их состава [35]. Для этих же целей используется коэффициент K , причем его член $(2 \times O - 4T)$ обозначается как NBO , т.е. число немостиковых атомов кислорода (nonbridged oxygen) [38]. Все это говорит о большом значении указанного коэффициента K для понимания химизма силикатов, его объективной значимости.

⁴ В качестве примеров силикатов, имеющих производную — фаршированную — структуру отдельных представителей семейства кремнезема, можно привести высокотемпературный эвкритит (4) $\text{Li}[\text{AlSiO}_4]^\infty$ — фаршированная структура β -кварца; калисилит $\text{K}[\text{AlSiO}_4]^\infty$ и нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]^\infty$ — фаршированная структура β -тридимита; карнегит $\text{H-Na}[\text{AlSiO}_4]^\infty$ и чкаловит $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]^\infty$ — фаршированная структура β -кристаллита; $\text{H-Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^\infty$ — фаршированная структура китита и β -кварца.

7. Трисиликаты ($K = 3$) – силикаты с радикалами $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, ранее называвшиеся диортосиликатами (тортвейтит и др.).

8. Три-тетрасиликаты ($3 < K < 4$) – пока такие соединения среди минералов не обнаружены.

9. Тетрасиликаты ($K = 4$) – силикаты только с $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -радикалами, ранее называвшиеся ортосиликатами (род оливина, род граната и др.).

Ряд увеличения степени поликонденсации анионных кремнекислородных радикалов $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} \rightarrow [\text{SiO}_3]_n^{2n-} \rightarrow [\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{2-} \rightarrow [\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (например, переход от собственно силикатов к алюмосиликатам $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-} \rightarrow [\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2]^{x-}$) отвечает увеличению силы соответствующей изо- или гетерополикислоты. На этом основании и благодаря "очевидности" усложнения строения радикала именно такая последовательность и принималась часто при описании класса силикатов [1, 3, 9, 13, 19, 20, 26, 27, 37, 39, 43]. В этом случае, однако, нарушается требование рациональности, выражающееся в максимальной взаимосвязи соседних таксонов, поскольку нульалюмосиликаты близки, с одной стороны, к алюминатам типа сапфирина, с другой – к минералам семейства кремнезема с каркасной структурой. Формально структуры многих нульалюмосиликатов часто и рассматриваются как каркасные структуры той или иной модификации SiO_2 , в которой замена части Si^{4+} на Al^{3+} приводит к появлению отрицательного заряда каркаса, а в качестве его компенсатора – низковалентных (с низкими СХ) катионов, располагающихся в пустотах каркаса (примеры таких фаршированных структур приведены в сноске на с. 92).

Таким образом, с учетом требования рациональности систематики нульалюмосиликаты следует рассматривать сразу же после оксидов, заканчивающихся семейством кремнезема и сложными оксидами типа сапфирина [17–20, 37]. В этом случае приходится инвертировать и всю остальную последовательность расположения отдельных надотделов, двигаясь, как это сделано выше, в сторону таксонов со всей более низкой степенью поликонденсации AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдров, причем минералы с одиночными SiO_4 -тетраэдрами – тетрасиликаты – замыкают класс силикатов, а не начинают его, как это многими сейчас принято.

Приведенная последовательность в перечне отдельных надотделов класса силикатов отвечает и еще одной важной особенности – уменьшению роли в них алюмосиликатов. Так, если все минералы первого из таксонов – алюмосиликаты, то все минералы последнего таксона – только собственно силикаты. Алюмосиликатов много еще среди нуль-моно- и моносиликатов, хотя среди последних существенна роль уже и собственно силикатов. В моно-ди- и дисиликатах алюмосиликаты играют резко подчиненную роль и $(^4)\text{Al}$ выступает в основном в роли изоморфной примеси, частично замещающей $(^4)\text{Si}$ в некоторых силикатах (например, в амфиболах и пироксенах).

Говоря об отнесении конкретных силикатов к тому или иному отделу, необходимо обратить внимание на то, что среди них имеются своеобразные смешанные соли, в которых содержится несколько (чаще два) самостоятельных алюмокремниевых оксорадикалов. Одним из простейших примеров является эпидот $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{O}(\text{OH})$ $[\text{SiO}_4]$ $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, в состав которого входят как одиночные $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдры, так и сдвоенные тетраэдры, образующие диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Для таких солей имеются две возможности отнесения к определенному надотделу на основании: 1) определения среднего K ; 2) по величине K одного из оксорадикалов, т.е. подход к этим солям, как к смешанным. Очевидно, первый подход мало перспективен, поскольку величина K в этом случае не имеет какого-либо физического смысла. Напротив, второй подход заставляет относить их к определенному надотделу по оксорадикалу, отвечающему более высокой степени поликонденсации $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров и, как следствие, более сильной (обычно гипотетической) кремнекислоте.

Поэтому силикаты типа эпидота относятся к трисиликатам. Они помещаются в конце надотдела трисиликатов и предшествуют, таким образом, тетрасиликатам. Здесь же оказываются везувиан $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_8\text{Al}_4\text{FeO}_2(\text{OH}, \text{F})_8[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, дел-

лаит $\text{Ca}_6(\text{OH})_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$, пумпеллиит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, макфалит $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]$ и тому подобные минералы.

По указанной причине минералы с радикалами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{T}_3\text{O}_{10}]$ ($K = 2,16$) относятся к ди-трисиликатам, например кольхоанит $\text{Ca}_6[\text{SiO}_4][\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, минералы с радикалами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{TO}_3]_n$ — к дисиликатам, например джосмитит $(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{OH})_4[\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_4]_2[\text{Si}_2\text{O}_6]^\infty$. По этому признаку честерит $(\text{Mg}, \text{Fe})_{17}(\text{OH})[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^\infty[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^\infty$ оказывается в надотделе моно-дисиликатов ($y[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^\infty$ $K = 1, (3)$), мизерит $\text{KCa}_5(\text{OH})\text{F}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{Si}_6\text{O}_{15}]^\infty$, окенит $\{(\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^\infty[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^\infty)\} \cdot \text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ — среди моносиликатов; гиrolит $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^\infty[\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{38}]^\infty$ попадает в надотдел нуль-моноалюмосиликатов (K у $[\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{38}]^\infty$ равно 0,75).

Надотделы по количественному соотношению основных оксидов и ангидридов выделяются лишь в квазиклассе (4) — (3)-боратов, что позволяет объединить их в более тесные в генетическом отношении группы.

Надотделы в гидроксидах, оксидах и халькогенных соединениях, среди которых имеются вещества с простыми анионами (типа O^{2-} , S^{2-} , As^{3-} и т.п.) и полианионными радикалами (типа $[\text{OH}\text{O}]^{3-}$, $[\text{S}_2]^{2-}$, $[\text{AsS}]^{3-}$, $[\text{As}_4]^{3-}$ и т.п.), выделяются по признаку содержания анионов одного из указанных типов. Таким образом, выделяются два надотдела: 1 — моно- и 2 — полианионных минералов.

Отдел, подотдел

Выделение отделов, так же как и надотделов, производится для минералов различных классов по-разному. Так, в классах, содержащих минералы не только с **мономерными радикалами**, отделы выделяются по признаку строения такого радикала. На этом основании, например, силикаты объединяются в отделы: 1) каркасных, 2) сеточных, 3) ленточных, 4) цепочечных, 5) кольцевых силикатов и 6) силикатов с мономерными оксорадикалами. Перечисленная последовательность отделов отвечает уменьшению степени поликонденсации $[\text{TO}_4]$ -тетраэдров в оксорадикалах, постепенному переходу от каркасных минералов, которые все являются алюмосиликатами, в конечном счете к тетрасиликатам — собственно силикатам с мономерными $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрами в качестве оксорадикалов.

Сказанное выражается, в частности, в том, что собственно силикаты оказываются уже среди сеточных (слоистых) минералов. При этом отдел сеточных алюмосиликатов и собственно силикатов начинается с минералов со сложными сетками (трехэтажными в прените) или сетками, состоящими из колец разной звенности, чем они приближаются к каркасным алюмосиликатам предыдущего отдела, для которых характерны именно подобные кольца. Таким образом, сеточные (слоистые) алюмосиликаты и собственно силикаты начинаются с пренита. Далее идут манганпиросмалит, окенит и апофиллит с сетками, содержащими 12, 8, 6, 5 и 4-звенные кольца. Близость этих минералов в систематике друг к другу и к минералам семейства цеолитов обращает на себя особое внимание, поскольку перечисленные минералы близки и генетически, т.е. встречаются в одних и тех же парагенезисах.

Далее идут минералы с одноэтажными алюмокремниевыми шестичленными сетками, сначала те, в которых эти сетки попарно соединены брусито- или гиббитоподобными слоями в трехслойные пачки, обозначаемые 2:1, типичные для пиррофиллита, талька, хлоритов, слюд, гидрослюд, смектитов, причем часть минеральных видов среди хлоритов и смектитов является не моноалюмосиликатами, а моносиликатами, что еще раз подчеркивает противоестественность строгого противопоставления алюмосиликатов и собственно силикатов. Далее идут собственно силикаты, для структур которых характерны те же шестичленные одноэтажные сетки, которые входят в состав двухслойных пачек 1:1. Следует отметить, что у некоторых представителей семейства серпентинов кремнекислородные одноэтажные сетки по существу переходят в двухэтажные, когда

нения фергуссонита из числа остальных танталониобатов, рода вольфрамита как сложных оксидов из остальных вольфрамов и молибдатов типа шеелита. По этому вопросу естественно могут существовать разные точки зрения, но мне представляется, что указанные оксосоли правильнее рассматривать в заключении отдельных сложных оксидов, подчеркивая тем самым диалектическую связь оксидов с оксосолями, постепенность перехода от одних к другим. Это тем более естественно, что все подобные анионообразователи амфотерные и проявляют в указанных случаях свою кислотную природу.

Целесообразность размещения вольфрамов, молибдатов и ванадатов в заключении сложных оксидов подкрепляется еще и тем, что их ангидриды в свободном состоянии являются твердыми соединениями с КЧ катиона, равным 6. Эти соединения можно рассматривать как в высокой степени поликонденсированные ангидриды со слабо-кислыми, часто и амфотерными свойствами. Именно это приводит к возникновению на их основе не только изо-, но и гетерополимерных анионных комплексов, хорошо известных химикам, в том числе и с КЧ = 6, установленных например, в ряде природных (6)-ванадатов.

Следует отметить, и еще один важный в генетическом плане момент, проявляющийся в предлагаемой систематике оксидов со средними ΔCX . Переход в ней от минералов с более низкими CX к минералам с возрастающей CX видообразующего катиона ($Ti^{4+} \rightarrow (Nb, Ta)^{5+} \rightarrow (Mo, W)^{6+} \rightarrow V^{5+} \rightarrow Mn^{4+}$) отражает повышение окислительного потенциала, необходимого для образования полновалентного катиона и, как следствие, переход от гипогенных ассоциаций к гипергенным.

Ряд

Ряд — таксон, выделяемый по признаку степени замещения протонов кислоты катионами и OH^- -ионов основания кислотным остатком, а также присутствия в соли кристаллогидратной "воды". По указанным признакам выделяются 4 ряда: 1 — средние соли, отвечающие полному замещению ионов H^+ или OH^- , отсутствующих в их составе; 2) — основные соли, отвечающие неполному замещению OH^- -ионов, сохраняющихся в их составе; 3 — кислые соли, образующиеся при неполном замещении протонов, сохраняющихся в их составе; 4 — кристаллогидраты — соли, содержащие кристаллогидратные молекулы H_2O . В качестве примеров средних солей можно привести форстерит $Mg_2 [SiO_4]$, галит $NaCl$, кальцит $Ca [CO_3]$. Среди основных солей можно назвать каолинит $Al_2 (OH)_4 [Si_2O_5]^{\infty 2}$, амфиболы, слюды, алунит $K \{ Al_3 (OH)_6 [SO_4]_2 \}^{\infty 2}$. К основным солям относятся и соли, содержащие вместо OH^- анионы O^{2-} (их образование связано с реакцией типа $2OH^- \rightarrow H_2O + O^{2-}$, проходящей при повышенной температуре). Основные соли этого типа — кианит $Al_2O [SiO_4]$, титанит $Ca [TiO [SiO_4]]^{\infty 2}$, нарсарсуцит $Na_4 [Ti_2O_2 [Si_8O_{20}]]^{\infty 3}$. В некоторых основных солях одновременно содержатся OH^- и O^{2-} -ионы (цоизит $Ca_2Al_3O(OH) [SiO_4] [Si_2O_7]$), в том числе находящиеся иногда в изоморфных взаимоотношениях (керсуит $NaCa_2Mg_4Ti(O,OH)_2[AlSi_3O_{11}]^{\infty 0}$). При этом основные соли, типа перечисленных выше, надо отличать от соединений включения, в которых дополнительные ионы OH^- , O^{2-} наряду с прочими не конституционные, а находятся в крупных полостях матрицы, где могут легко замещаться на другие ионы и откуда могут сравнительно легко удаляться без разрушения структуры. Примерами таких минералов могут быть соединения включения рода канкринита $[AlSiO_4]_6^{\infty 3} \cdot Na_6Ca_2(OH)_2[CO_3]$ — вишневита $[AlSiO_4]_6^{\infty 3} \cdot (Na, Ca)_8(OH)_2[SO_4]$, и их не следует относить к основным солям. Из кислых солей можно назвать пектолит $NaCa_2 [Si_3O_9H]$, эвдиалит $\{ Na_{12}Ca_6Zr_3Fe_3^{2+} [Si_3O_9] [Si_{9-x}O_{27+x}H_{<3}]_2 \} \cdot (K, Na)_{<4}(OH, Cl)_{<4}$, нахколит $Na [CO_3H]$; к ним относятся все (4)–(3)-бораты, многие силико-(4)-бораты.

Кристаллогидраты содержат конституционные молекулы H_2O , входящие непосредственно в катионное окружение — бишофит $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, бура $[Na(H_2O)_4]_2^{\infty} [B_4O_5(OH)_4]$, в том числе буферные, как в халькантите $[Cu(H_2O)_4] (H_2O) [SO_4]$. Наряду с этим известны минералы, в которых молекулы

H_2O образуют отдельные кольцевые группы, как в диоптазе $Cu_6 [Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$, целые прослойки, находящиеся между квазимолекулярными элементами структуры, как в вермикулите $\{ (Mg, Fe^{3+}, Al)_{<3} (OH)_2 [Al_{<0,5} Si_{<1,5} O_5]_2^{\infty 2} \} \cdot Mg_{<1} (H_2O)_4$. Наконец, известны минералы, в которых отдельные молекулы H_2O находятся в крупных полостях структуры. Их удаление может либо вызывать ее разрушение, как это характерно для гемиморфита $\{ Zn_4 (OH)_2 [Si_2O_7] \}^{\infty 3} \cdot H_2O$, либо каркас структуры остается практически неразрушенным, как это типично для соединений включения, например цеолитов; их отличительной чертой является способность к регидратации. Очевидно, что минералы последнего типа можно относить к кристаллогидратам, как это иногда делается, с большой натяжкой. Поэтому в нашей систематике термин "кристаллогидраты" для их обозначения употребляется в кавычках.

Надотряд

Надотряды выделяются по общеструктурному признаку, и их всего три: 1 – кластерные кристаллы; 2 – нормальные кристаллы; 3 – молекулярные и квазимолекулярные кристаллы.

К кластерным кристаллам относятся вещества, в структурах которых катионы сближены настолько, что между ними может возникнуть непосредственное взаимодействие с образованием металлической компоненты связи. Сближение катионов друг с другом в полиэдрических моделях кристаллических структур выражается в обобществлении смежными полиэдрами ребер или граней. Так, если максимальное расстояние между центрами двух одинаковых правильных октаэдров, связанных через общую вершину, принять за 1, то оно сократится до 0,71 и 0,58 в случае обобществления октаэдрами ребер и граней соответственно; для двух тетраэдров эти величины составляют 1; 0,58 и 0,33. При этом кластерное взаимодействие становится возможным при обобществлении граней октаэдров, ребер и тем более граней тетраэдров; известны и кластеры иного типа, например объединяющие основания тетрагональных пирамид, в центре каждой из которых находятся катионы с КЧ = 5.

В то же время сокращение расстояния катион–катион – необходимое, но еще не достаточное условие для возникновения в кластере металлической компоненты связи. Для этого необходимо также, чтобы указанные катионы располагали свободными электронами и вырожденными или энергетически очень близкими орбиталями. Этим условиям удовлетворяют *d*-элементы (в основном тяжелые *d*-элементы 4-го периода и благородно-металлические элементы), тогда как оказывающиеся в таком положении катионы *s*- и *p*-элементов металлической компоненты связи не образуют; например, можно назвать минералы со структурой типа корунда, в которой можно выделить парные кластеры гранно связанных октаэдров. При этом в корунде (оксиде *p_s*-элемента) металлической компоненты связи нет, тогда как в гематите и ильмените (с *d*-катионом Fe^{3+}) она отчетливо проявляется в повышенной проводимости этих минералов, близкой к металлическому блеску.

Точно так же металлическая компонента связи не возникает в минералах со структурой типа амблигонита, в которой имеются кластеры из пар тетрагональных призм, обобщающих свои основания, поскольку катион Li^+ , находящийся в них, не способен к образованию металлической компоненты связи¹. Кластерные кристаллы особенно характерны для халькогенных соединений, например талнахит $Cu_9Fe_8S_{16}$ (с островными кластерами $Cu(Fe, Cu)_6$), пирротин $Fe_{1-x}S$ и никелин $NiAs$ (с цепочечными кластерами), халькозин Cu_2S (с объемным кластером).

К нормальным кристаллам относятся все вещества с координационной структурой и близкие к ним по архитектуре соли с типичной ионной связью катион–анион (в том

¹ Для усиления кластерного восприятия подобной структуры формулу амблигонита и изоструктурных с ним минералов следует удвоить: $(5) Li_2 [Al(OH)(PO_4)]_2^{\infty 3}$.

числе комплексный и полимерный). Это минералы типа галита NaCl , форстерита $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и множество других.

К молекулярным и квазимолекулярным кристаллам относятся минералы, в структурах которых можно выделить молекулярные или квазимолекулярные элементы, связанные друг с другом остаточными, в том числе водородными, связями. Их примерами являются молекулярные кристаллы ромбической серы с молекулами S_8 , реальгара с молекулами As_4S_4 , квазимолекулярные кристаллы самородного теллура, киновари с цепочечными молекулами, графита, аурипигмента, талька, каолинита со слоистыми макромолекулами. К квазимолекулярным относятся и такие кристаллы, в которых макромолекулярные элементы структуры (обычно слоистые) чаще всего из-за изоморфного замещения, например в силикатах Si^{4+} на Al^+ , приобретают отрицательный заряд и связываются друг с другом электростатическими силами либо послойно (хлориты, тундрит), либо с помощью межслоевых катионов (слюды).

Отряд

Отряд выделяется по признаку субмотива структуры, возникающему обычно при ведущей роли октаэдрических и более крупных катионных полиэдров. В качестве примера можно указать на столбчатый субмотив структуры типа апатита, образующийся катионными семи- и восьмивершинниками, слоистый мотив структуры типа алунита, образующийся катионными октаэдрами, и многие другие.

Род

Род объединяет минеральные виды, связанные друг с другом непрерывными твердыми растворами (непрерывные изоморфные смеси). В качестве примера можно назвать роды вольфрамита, оливина, гранатов, турмалина. Выделение рода в качестве самостоятельного таксона позволяет широко использовать родовые названия, применяемые обычно на первом этапе диагностики минералов, когда точная видовая принадлежность их еще не установлена.

В заключение представляется необходимым привести краткий перечень таксонов рассматриваемой систематики и их признаков (табл. 2), отдельные минеральные виды в которой обычно перечисляются в каждом из таксонов в последовательности уменьшения СХ катионов, тогда как сами таксоны имеют обратную последовательность.

В целях максимальной рациональности систематики, максимального выявления взаимосвязи между отдельными таксонами в описываемой систематике сделано небольшое число отступлений от общих, принятых для нее правил. Так, в гидроксидах порядок рассмотрения минералов от соединений катионов с более высокими СХ (Fe^{3+}) к катионам с более низкими СХ (Mg , Mn^{2+}) приходится нарушить, чтобы объединить в один надотряд брусит, гиббсит и бемит (лепидокрокит) как квазимолекулярные кристаллы и сохранить единство семейства гидроксидов Al , Fe , Mn .

В классе сульфидов к подклассу сульфидов халькофильных элементов отнесены и минералы с $(^4)\text{Fe}^{2+}$ (халькопирит, станнин и т.п.), поскольку $(^4)\text{Fe}^{2+}$ в кристаллохимическом отношении очень близок к $(^4)\text{Zn}^{2+}$ (поэтому известны высокие содержания Fe в сфалеритах, но не Zn в пирротинах).

На первый взгляд может показаться, что перечисленные "отступления" от строгой систематики ставят под сомнение ее значение и целесообразность. Однако думается, что любая систематика минералов, если она будет слишком строгой, приведет к еще большему числу противоречий. Более того, они обязательны, поскольку табличные варианты систематик не могут учесть всех сложных взаимосвязей признаков в многомерном пространстве рассматриваемой выборки объектов, не учитывают они и результатов многих перекрещивающихся связей. В то же время подход к систематике с позиций принципа естественности позволяет сравнительно легко принять описанные отступления как впол-

Таблица 2

Общий перечень таксонов химико-структурной систематики минералов

Таксон	Признак	Примеры
1	2	3
Тип	Тип химического соединения	Четыре типа, объединяющие все минеральные виды: 1) интерстициальные соединения, элементарные вещества и интерметаллиды; 2) халькогенные соединения; 3) кислородные соединения; 4) галогенные соединения
Подтип	Присутствие в веществе атомов разного или одного сорта (либо с низкими ΔCX)	а) Два подтипа в типе интерстициальных соединений, элементарных веществ и интерметаллидов: 1) интерстициальных соединений; 2) элементарных веществ и интерметаллидов
	Тип аниона – простой или комплексный	б) Два подтипа в типе халькогенных соединений: 1) халькогениды; 2) халькосоли в) Два подтипа в типе кислородных соединений: 1) гидроксиды и оксиды; 2) оксосоли г) Два подтипа в типе галогенных соединений: 1) галогениды; 2) галогеносоли
Класс	Электроотрицательный элемент в подтипе интерстициальных соединений	а) Четыре класса в подтипе интерстициальных соединений: 1) нитриды; 2) фосфиды; 3) силициды; 4) карбиды
	Тип связи и величина ΔCX в подтипе элементарных веществ и интерметаллидов	б) Три класса в подтипе элементарных веществ и интерметаллидов: 1) неметаллические элементарные вещества; 2) металлические элементарные вещества; 3) интерметаллиды
	Тип аниона	в) Четыре класса в подтипе халькогенидов: 1) арсениды и аналоги; 2) теллуриды; 3) селениды; 4) сульфиды г) Два класса в подтипе гидроксидов и оксидов: 1) гидроксиды; 2) оксиды
	Анионообразователь и его валентность в комплексных анионах	д) Семь основных классов в подтипе оксосолей: 1) силикаты; 2) бораты; 3) карбонаты; 4) фосфаты; 5) сульфаты; 6) нитраты; 7) соли органических кислот
Квазикласс	Координационное число анионообразователя	Три квазикласса в классе боратов: 1) (4)-бораты; 2) (3)-бораты; 3) (4) – (3)-бораты

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3
Подкласс	Величина ΔCX , определяющая наряду с $\Sigma Z (Z)$ тип химической связи	а) Три подкласса в классе силикатов: 1) силикаты, содержащие катионы с низкими γ_i (высокими ΔCX); 2) силикаты, содержащие катионы со средними γ_i (со средними ΔCX); 3) силикаты халькофильных элементов
Сектор	Характеристика: 1) гетерополианионного (смешанного) радикала оксосоли 2) анионных радикалов смешанных солей	а) Три сектора в классе силикатов: 1) алюмосиликаты и собственно силикаты; 2) цирконосиликаты; 3) титаносиликаты б) Три сектора в классе карбонатов: 1) силикато-карбонаты; 2) борато-карбонаты; 3) собственно карбонаты
Секция	Минералого-кристаллохимический тип элемента, играющего роль катиона	а) Три секции в подклассе оксидов со средними CX : А) оксиды Se^{4+} , U^{4+} и Th^{4+} ; Б) оксиды Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , V^{4+} , V^{5+} ; В) оксиды Mn^{4+} б) Три секции в подклассе силикатов с высокими CX : А) силикаты s -, f_s -, d_s - и p_s -катионов (кроме Li^+ и Be^{2+}); Б) силикаты Li^+ ; В) силикаты Be^{2+} → берилосиликаты
Подсекция	Тип катиона, определяющего особенности структуры и генезиса	а) 5 подсекций в секции Б оксидов со средними ΔCX : 1) оксиды Zr^{4+} ; 2) оксиды Ti^{4+} ; 3) оксиды Nb^{5+} и Ta^{5+} ; 4) оксиды Mo^{6+} и W^{6+} ; 5) оксиды V^{4+} и V^{5+} б) 5 подсекций в секции А силикатов с высокими ΔCX : 1) силикаты Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} ; 2) силикаты TR^{3+} ; 3) силикаты Rb^+ , Cs^+ ; 4) силикаты Ba^{2+} ; 5) силикаты уранила UO_2^{2+}
Надотдел	1. Степень поликонденсации радикалов изо- и гетерополикислот, выраженная числом концевых (немостиковых) атомов кислорода, приходящихся на один тетраэдрический анионообразователь — $K = (2 \times O - 4T) / T$ 2. Отношение MO : : $B_2O_3 = x$ в квазиклассе (4) — (3) -боратов 3. Тип анионов в типе халькогенных соединений и подтипе гидроксидов и оксидов — с поли- или мономерными анионами	а) Восемь надотделов в секторе алюмосиликатов и силикатов: 1) нуль-алюмосиликаты ($K = 0$); 2) нуль-моносилкаты ($0 < K < 1$); 3) моносилкаты ($K = 1$); 4) моно-дисилкаты ($1 < K < 2$); 5) дисилкаты ($K = 2$); 6) ди-трисилкаты ($2 < K < 3$); 7) трисилкаты ($K = 3$); 8) тетра-силкаты ($K = 4$) б) По два надотдела в секции сульфидов и арсенидов элементов семейства железа: 1) полианионные; 2) моноанионные сульфиды (арсениды)
Отдел	1. В классах с полимерными радикалами — по их строению	а) Шесть отделов для алюмосиликатов и силикатов: 1) каркасные; 2) сеточные; 3) ленточные; 4) цепочечные; 5) кольцевые; 6) с мономерными оксордикалами

Т а б л и ц а 2 (окончание)

1	2	3
	2. В классе оксидов — по числу, а для оксидов со средними ΔCX и по составу катионов	б) два отдела в подклассе оксидов с высокими ΔCX : 1) простые оксиды; 2) сложные оксиды
		в) Четыре отдела сложных оксидов в подклассе оксидов со средними ΔCX : 1) титанаты; 2) танталониобаты; 3) вольфраматы и молибдаты; 4) ванадаты;
Подотдел	Величина КЧ ведущего катиона в сложных оксидах со средними ΔCX	а) Два подотдела в отделе вольфрамов и молибдатов; 1) (6)-вольфраматы и молибдаты; 2) (4)-вольфраматы и молибдаты б) Три подотдела в отделе ванадатов: 1) (6)-ванадаты; 2) (5)-ванадаты; 3) (4)-ванадаты
Ряд	Химический тип соли	Четыре ряда солей: 1) средние; 2) основные; 3) кислые; 4) кристаллогидраты
Надотряд	Общий тип структуры	Надотряды: 1) кластерные; 2) нормальные; 3) молекулярные и квазимолекулярные кристаллы
Отряд	Геометрия субмотива	Отряды столбчатых (апатит), слоистых (алузит, ярозит) и т.д. минералов
Род	Непрерывные твердые растворы между двумя или большим числом крайних членов	Род оливина и род граната среди средних тетрасиликатов
Группа	Однотипные состав и структура	Группа монтчеллита, включающая монтчеллит, глаукохроит и кирнштейнит, имеющих однотипную структуру, но не образующих друг с другом непрерывных твердых растворов
Минеральный вид	Индивидуальное химическое соединение; конечный член твердых растворов; промежуточный член непрерывных рядов твердых растворов с условно принятыми границами по составу	а) Три минеральных вида в группе монтчеллита: монтчеллит, глаукохроит, кирнштейнит б) Семь минеральных видов в роде оливина: форстерит, пикротефроит, тефроит, кнебелит, фаялит, гортонолит, реперит — по старой номенклатуре, заменяющиеся на три по новой: форстерит, тефроит, фаялит

не нормальное явление. В связи с этим уместно напомнить и подход Д.И. Менделеева к систематике элементов. При ее разработке для Д.И. Менделеева представлялось вполне естественным отступить несколько раз от принципа непрерывного увеличения атомного веса элементов, приняв для некоторых из них обратный порядок, диктуемый особенностями свойств этих элементов и закономерностями связи этих свойств со свойствами других элементов.

Следует сказать, что в некоторых случаях используется такой таксон, как семейство. Он введен главным образом для сведения вместе минералов, рассеивающихся в систематике по другим признакам, объединение которых иногда полезно с минералогогенетических позиций. Семейства могут быть достаточно однородными, т.е. включать ми-

нералы, близкие по классификационным признакам (семейства шпинелидов, полевых шпатов, фельдшпатинов, цеолитов, слюд, глинистых минералов, амфиболов, пироксенов и т.п.), или существенно разнородными, когда отдельные минералы, попадающие в них, расходятся в систематике достаточно заметно (семейства кианита и тем более урановых слюдок).

НЕКОТОРЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПО ЭКСПОЗИЦИИ "ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА МИНЕРАЛОВ"

В экспозицию "Химико-структурная систематика минералов", развернутую в Музее к XXVII МГК, включено 634 минеральных вида, т.е. почти в 1,5 раза больше, чем подробно описано в "Минералогии" [13], главным образом за счет минеральных видов, более выпукло подчеркивающих новые тенденции в рассмотренной систематике (значительное увеличение числа сложных оксидов — танталониобатов, ванадатов и т.п., силикатов со средними ΔCX , представителей класса боратов — их отдельных квазиклассов и т.д.).

При ее воплощении были введены некоторые новые для Музея дополнительные сведения на лицевых сторонах этикеток, а именно год сбора образцов или год поступления их в Музей (если год сбора неизвестен), источники поступления (сбор или приобретение Музеем, обмен, передача Государством), авторская принадлежность образца — указывается для лиц, передавших образцы в виде дара и для бывших сотрудников Музея, внес-

Т а б л и ц а 3

Распределение образцов на выставке по источникам поступления

Источник	% от общего числа образцов
Коллекция А.А. Годовикова	18,3*
Передано Государством	10,1
Обмен	9,5
Сбор Музея	8,8
Коллекция В.И. Степанова	4,0
Коллекция В.П. Кочубея	4,1
Приобретение Музеем	3,0
Коллекция В.А. Иоссы	1,7
Коллекция В.И. и И.И. Крыжановских	1,6
Коллекция К.Ф. Егорова	2,4
С.В. Малинко	0,9
А.М. Толстопятов, А.Н. Лабунцов } Д.А. Романов, Д.И. Белаковский } А.Е. Ферсман с сотрудниками }	По 0,85
А.И. Гинзбург	0,74
С.М. Александров	0,6
В.И. Вернадский и В.В. Якубова	По 0,65 (5 обр.)
Н.Н. Перцев, М.Малеев, Соренсен	По 0,42
11 источников по 3 образца	3,4
48 источников по 2 образца	5,1
162 источника по 1 образцу	17,2
Без указания на источник	3,0

* Столь большое число моих образцов, попавших на выставку, объясняется не только тем, что я сам готовил эту выставку, поскольку отбор образцов для нее производился из всего фондового материала и "конкуренция" за место на выставке была высокой, но и тем, что в связи с переходом на работу в Музей в 1983 г. я передал Музею свою коллекцию, лучшие образцы из которой и попали на выставку.

ших особый вклад в его развитие. Эти сведения, имеющие определенное историческое значение, позволяют также составить и некоторое представление об источниках пополнения коллекций Музея в целом, поскольку в описываемой экспозиции выставлено 940 образцов. Учет указанных данных выявил, что распределение образцов по источникам поступления (табл. 3) показывает, что наиболее важными из них являются образцы, переданные отдельными лицами, даже в небольшом числе: на долю лиц, чьи образцы в количестве 1—3 попали на выставку, приходится 25,7% общего их числа. Затем в порядке значимости идут образцы, переданные государством (10,1%), полученные по обмену (9,5%), в результате сборов сотрудниками Музея (8,8%), из крупных коллекций, приобретенных Музеем или переданных ему.

Эти же данные позволили проследить прирост образцов, попавших на выставку, по годам. При этом выяснилось, что если в среднем в начале века на каждый год приходилось 1—2 образца, то после революции их число возрастает сначала до 3—4 в год, а начиная с 1946 г., как правило, превышает 5 в год, часто достигая 10—12; с 1965 г. средняя цифра близка к 10, а в 80-е годы превышает 12, с отдельными "урожайными" годами, поставлявшими на выставку по 20 образцов и более (1979, 1981, 1982). При этом особенно растет число образцов за счет собранных сотрудниками Музея, обмена и приобретений Музея. Все это говорит о благоприятной динамике увеличения музейных фондов, скорость прироста которых заметно возрастает со временем.

Автор искренне признателен М.А. Смирновой и В.И. Степанову за многократные обсуждения изложенной систематики, М.А. Смирновой за неоценимую помощь в подборе образцов из фондов Музея, а также С.К. Розен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П. Принципы современной классификации минералов // Тр. Минерал. музея АН СССР. 1959. Вып. 9. С. 3—18.
2. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 208 с.
3. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат. 1950. 956 с.
4. Болдырев А.К. Курс описательной минералогии. Л.: НТО ВСНХ, 1926. Вып. 1. 264 с.
5. Бокий Г.Б. 1. Определение понятия минерального вида. 2. Логические основы систематики минералов. 3. Разработка тезауруса по минералогии: Методические разработки. Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1978. 46 с., 60 с., 22 с.; 4. Систематика минеральных видов по классам, отрядам и семействам: Классификация в семействе пироксенов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 45 с.
6. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Л.: Госхимтехиздат; ОНТИ "Химтеорет", 1933—1936. Т.2, ч. 1, вып. 1/3. 562 с.
7. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов: Принципы их оформления // Кристаллография. 1975. Т. 20, № 3. С. 556—567.
8. Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 303 с.
9. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
10. Годовиков А.А. Особенности состава, систематики и некоторые черты генезиса природных оксидов и силикатов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 1. С. 14—36.
11. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 302 с.
12. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 94 с.
13. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 648 с.
14. Годовиков А.А. Смешанные соли и их место в систематике минералов // Геология и геофизика, 1983. № 12. С. 3—15.
15. Годовиков А.А. Галогеносоли — определение, особенности структуры, место в минералогической систематике, общие черты генезиса // Геология и геофизика. 1984. № 7. С. 42—54.
16. Годовиков А.А., Бакакин В.В. Химико-структурная систематика природных оксидов // Геология и геофизика. 1980. № 8. С. 18—35.
17. Костов И. Заметки о более рациональной классификации минералов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1954. Вып. 4. С. 328—347.
18. Костов И. Геохимический принцип в классификации минералов // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 457—462.
19. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
20. Костов И. Минералогия. София: Наука и искусство, 1973. 674 с.
21. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. 1182 с.
22. Лаврухина А.К., Барышникова Г.В. Минералы метеоритов: Введение // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1978. вып. 4. С. 416—430.
23. Минералы: Справочник. М.: Изд-во

- АН СССР. Т. 1. 1960. 618 с.; Т. 2, вып. 2. 1965. 342 с.; Т. 2, вып. 3. 1967. 676 с.; Т. 3, вып. 2. 1972. 884 с.
24. Мейсон Б. Метеориты. М.: Мир, 1965. 306 с.
 25. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 424 с.
 26. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наук. думка, 1966. 520 с.
 27. Поваренных А.С. Современная кристаллохимическая классификация силикатов // Геол. журн. 1977. Т. 37, вып. 5. С. 45–69.
 28. Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
 29. Пушаровский Д.Ю., Литвин Б.Н. Кристаллохимия германо-германатов // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1981. № 1. С. 17–23.
 30. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М.: Наука, 1984. 206 с.
 31. Справочник химика. Л.; М.: Госхимиздат. 1964. Т. 3. 1006 с.
 32. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.
 33. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
 34. Amphiboles and other hydrous pyriboles — mineralogy / Ed. D.R. Veblen. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer., 1981. 372 p. (Rev. Mineral.; Vol. 9A).
 35. Carrok J.P. Vue d'ensemble sur la rhéologie des magmas silicates naturels // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1969. Vol. 92, N 2. P. 435–446.
 36. Feldspar mineralogy / Ed. P.H. Ribble. 2nd ed. Wash. (D.C.): Soc. Amer., 1983. 362 p. (Rev. Mineral.; Vol. 2).
 37. Kostov I. Crystal chemistry and classification of silicate minerals // Геохимия, минералогия и петрология. София, БАН. 1975. Т. 1. С. 58–75.
 38. Mesen O., Virgo D., Scarfe C. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts a Raman spectroscopic study // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 7/8. P. 680–710.
 39. Povarennykh A.S. Crystal chemical classification of minerals: In 2 vol. N.Y.; L.: Plenum press, 1972. Vol. 1. 458 p.; Vol. 2. 458–766 p.
 40. Pyroxenes / Ed. C.T. Prewitt. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer., 1982. 526 p. (Rev. Mineral.; Vol. 7).
 41. Ramdohr P. The opaque minerals in stony meteorites. Berlin: Akad.-Verl., 1973. 246 p.
 42. Stepanov V.I. On sodering of mineral nomenclature // 13th Ses. IMA, Varna, 1982; Abstr. Solfia, 1982. P. 83–85.
 43. Strunz H. Mineralogische Tabellen/Geest, K. -G. Portig. Leipzig: Akad.-Verl., 1978. 622 S.

УДК 549.371:549.9

А.А. ГОДОВИКОВ, С.Н. НЕНАШЕВА, Т.А. КАЛИНИНА

ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА¹

ВВЕДЕНИЕ

До середины 40-х годов существовало представление, что в природе существует лишь один сложный сульфид Cu, Fe и Sn-станнин, состав которого из-за изоморфных примесей и микровключений других минералов может изменяться в широких пределах. Детальное исследование станнинов из разных месторождений в отраженном свете привело П. Рамдора [30] к выводу о том, что наряду со станнином существуют и другие минералы, по своим свойствам близкие к станнину, которые он условно выделил как станнин I, станнин II, станнин III и станнин IV. Эти сведения о станнинах были повторены П. Рамдором в его сводке по рудным минералам [31] и в таком же виде вошли в вышедший в 1960 г. первый том справочника "Минералы" [11].

¹Исследование месс-бауэровского спектра Sn в рассматриваемых минералах [38] показало присутствие в них [SnS₄]-тетраэдров, на основании чего ряд исследователей [9, 10] называют их сульфостаннатами, т.е. относят к тиосолям. Однако эти же исследования показали, что и Fe в этих минералах имеет тетраэдрическую координацию, характеризуясь, так же как и Cu, ковалентной связью с S. Таким образом, они являются промежуточным звеном между сложными сульфидами и тиосолями (тиостаннатами или сульфостаннатами), хотя по межатомным расстояниям, типу химической связи и структуры скорее должны причисляться к сложным сульфидам, чем к тиостаннатам.

Новые данные по рассматриваемым минералам удалось получить лишь после появления современных локальных методов исследования минералов, развития методов спектроскопии, в том числе ЯМР и мёсс-бауэровской. Это привело к обнаружению большого числа новых сложных Sn-содержащих сульфидов, общее число которых достигло в настоящее время 33 (см. таблицу). Одновременно возникла и некоторая путаница в номенклатуре. Поэтому представляется целесообразным остановиться прежде всего на истории открытия отдельных из рассматриваемых минералов, их номенклатуре.

Наиболее сложной оказалась, пожалуй, история дальнейшего изучения выделенного П. Рамдором станнина I. По данным П. Рамдора, это минерал коричнево-розового цвета с отчетливым двуотражением и сильной анизотропией, имеющий структуру вюрцитита и встречающийся в основном в виде тонких пленок между станнином и халькопиритом. Автор назвал его в дальнейшем [31] гексастаннином и предположил, что его состав отвечает формуле Cu_3FeSnS_6 , т.е. отличается от станнина относительно более высокой ролью S. По оптическим характеристикам он близок к "оранжевому борниту". Гексастаннин всеми исследователями принимался в качестве самостоятельного минерала до 1965 г., а некоторые минералоги придерживаются этой точки зрения практически до сих пор [12, 31].

В 1965 г. Н. Маркхам и Л. Лоуренс [27] в рудах Австралии обнаружили новый минерал, по оптическим свойствам отвечающий гексастаннину, с составом $Cu_7Fe_2SnS_{10}$, т.е. с отношением M:S, равным 1, как и у станнина. Этот минерал авторами был назван моусонитом. Встречается он в ассоциации с халькопиритом, борнитом, гексастаннином состава $Cu_{4,5}(Fe, Zn)_2SnS_7$. Более поздними исследованиями [26, 33, 35] для моусонита была установлена формула $Cu_6Fe_2SnS_8$, которая и принимается в настоящее время.

Почти в то же время в рудах Боливии и Перу Г. Шпрингером [33] наряду с гексастаннином и моусонитом в ассоциации с ними и с халькопиритом, станнином, кестеритом был обнаружен близкий по оптическим свойствам к гексастаннину родостаннин, имеющий состав $Cu_2FeSn_3S_8$. Автор указал для родостаннина гексагональную симметрию. Изучая синтетические кристаллы родостаннина, Н. Ванг [37] установил для него тетрагональную структуру с параметрами $a = 7,29$, $c = 10,31 \text{ \AA}$, ф.гр. $I4_1/a$.

Минерал, подобный по оптическим свойствам, рентгенограмме и условиям выделения гексастаннину П. Рамдора [31], установлен в 1969 г. в рудах ряда ксенотермальных месторождений Японии [23]. Его назвали станноидитом. Состав станноидита отвечает формуле $Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_8$ или $Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_7$. Но реальная идентичность станноидита и гексастаннина не была окончательно установлена из-за неопределенности химического состава и структурных параметров гексастаннина.

Более поздние исследования станноидита [25] показали, что состав его отличается от формулы, предложенной А. Като, и соответствует $Cu_8Fe_3Sn_2S_{12}$. Минерал кристаллизуется в ромбической сингонии. Последняя формула является в настоящее время общепризнанной. Таким образом, более глубокое исследование на современном уровне руд, подобных тем, в которых П. Рамдор впервые наблюдал станнин I или гексастаннин, позволило установить три новых минерала: моусонит, родостаннин и станноидит.

Станнин II П. Рамдора — изотропный минерал, по составу такой же, как станнин. Считается, что это высокотемпературная модификация станнина, получившая название "изостаннин".

Станнины III и IV П. Рамдор наблюдал в рудах Боливии и Аргентины в парагенезисе с тиосолями серебра. В 1968 и 1982 гг. в рудах Боливии и рудника Пиркитас в Аргентине были обнаружены новые минералы — окартит Ag_2FeSnS_4 [17] и пиркитасит Ag_2ZnSnS_4 [21], отвечающие по составу станнину и кестериту, в которых медь замещена на серебро.

Природный станнин обычно содержит много примесей. Среди них: Zn (до 11%), In (до 2,1%), Cd (до 1,5%), Ge, Ag, Sb, Pb, Hg, Mn, Mo, W, Se. Эти примеси обусловле-

Химико-структурная систематика сложных сульфидов олова¹

№ п/п	Группа (ΣM на 4S)	Подгруппа M-2Cu(Ag)	Минерал	Федоровская группа	$\bar{\gamma}$ орбит на 4 атома S	\bar{Z}	Кристаллохимическая формула	Формула, приведенная к 4 атомам серы
		Sn + Ge						
1	Родостаннина (3)	Родостаннина (0:1)	Родостаннина	$I4_1a$	66,3	39,0	$Cu_4^+Fe_2^{2+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$(Cu^+Fe_{0,5}^{2+}Sn_{0,5}^{4+})_2Sn^{4+}S_4$
2			Синтетическое соединение		62,8	45,0	$Ag_4^+Fe_2^{2+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$(Ag^+Fe_{0,5}^{2+}Sn_{0,5}^{4+})_2Sn^{4+}S_4$
3	Сфалерита-халькопирита (4)	Сфалерита-халькопирита (2:0)	Сфалерит	$\bar{F}43m$	61,3	30,0	Zn_4S_4	Zn_4S_4
4			Халькопирит	$I42d$	55,6	27,5	$Cu_4Fe_4S_8$	$Cu_2Fe_2S_4$
5			Идаит		62,4	28,5	$Cu^+Cu_2^+Fe^{3+}S_6$	$Cu_{0,5}^+Cu_{2,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}S_{0,5}S_4$
6	Станнина (4)	Минерала V (1,25:0,75)	Минерал V	$P4_12m$	68,7	32,3	$Cu_1^+Cu_4^{2+}Fe_2^+Fe_4^{3+}Sn_6^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Fe_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}S_{0,2}^{4+}S_{0,7}^{4+}S_4$
7	Станнина (1:1)	Станнина	Изостаннин	$\bar{I}43m$	48,8	33,5	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
8			Станнин	$\bar{I}42m$	48,8	33,5	$Cu_2^+Fe_2^{2+}Sn^{4+}S_8$	$Cu_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
9	Кестерита (1:1)	Кестерита	Окартит	$\bar{I}42m$	43,5	43,5	$Ag_4^+Fe_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Ag_2^+Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$
10			Курамит синтет	$\bar{I}42m$	54,2	34,2	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cu^{2+}SnS_4$
11			Курамит	$\bar{I}42m$	52,0	34,1	$Cu_4^+(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Zn_{1/3})_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+(Cu_{1/3}Fe_{1/3}Zn_{1/3})^{2+}Sn^{4+}S_4$
12			Кестерит	$\bar{I}42m, \bar{1}4$	53,0	34,5	$Cu_4^+Zn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Zn^{2+}Sn^{4+}S_4$
13			Пиркитасит	$\bar{I}42m, \bar{1}4$	47,7	44,5	$Ag_4^+Zn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Ag_2^+Zn^{2+}Sn^{4+}S_4$
14			Великит	$\bar{I}42m$	45,5	47,0	$Cu_2^+Hg^{2+}Sn^{4+}S_4$	$Cu_2^+Hg^{2+}Sn^{4+}S_4$
15			Чернит	$\bar{I}42m$	46,0	39,0	$Cu_2^+Cd_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cd^{2+}Sn^{4+}S_4$
16			Се-чернит	$\bar{I}42m$	46,0	39,0	$Cu_2^+Cd_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cd^{2+}Sn^{4+}S_4$
17			Синтетическое соединение	$\bar{I}42m$	47,8	33,2	$Cu_2^+Mn_2^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Mn^{2+}Sn^{4+}S_4$
18			Виньсенита (1:1)	Виньсенита	Минерал IV		51,5	33,9
19	Виньсенит	$P4_12m$			58,4	30,9	$Cu_1^+Cu_4^{2+}Fe_3^{3+}Sn_4^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu_2^{2+}Fe^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
20	Сакураит				54,3	33,9	$Cu_2^+Zn_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}In_{0,5}^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$	$Cu_2^+Zn_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}In_{0,5}^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
21	Хемусита-кидкрита (1:1)	Хемусита	Хемусит	$\bar{I}43m$	53,4	33,2	$Cu_1^+Cu_6^{2+}(Mo_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+})_8^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu^{2+}Mo_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
22			Кидкрита	$\bar{I}43m$	50,9	58,0	$Cu_1^+Cu_6^{2+}(W_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+})_8^{4+}S_{32}$	$Cu_2^+Cu^{2+}W_{0,5}^{4+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$

23	Германита (1:1)	Реньярит синтетический	$I\bar{4}2m$	67,3	29,0	$Cu_2^+Fe^{2+}Ge^{4+}S_4$	$Cu_2^+Fe^{2+}Ge^{4+}S_4$	
24		Бриартит		72,9	29,5	$Cu_4^+Fe^{2+}Zn^{2+}Ge_2^{4+}S_8$	$Cu_2^+Fe_0,5^{2+}Zn_0,5^{2+}GeS_4$	
25		Германит		72,6	29,8	$Cu_2^+Cu^{2+}Ge^{4+}S_4$	$Cu_2^+Cu^{2+}Ge^{4+}S_4$	
26	Мохита (0,66:1,33)	Мохит		50,2	28,7	$Cu_2^+Sn_{1,5}^{4+}S_6$	$Cu_2^+Cu^{2+}Sn_{1,5}^{4+}S_4$	
27	Талнахита—вольфсонита (2,25:0) (4,25)	Талнахит	$I43m$	51,6	29,2	$Cu_{2,5}^+(Fe, Ni)_{1,5}S_{3,2}$	$Cu_{2,2,5}^+(Fe, Ni)_{0,2,5}^{2+}(Fe, Ni)_{0,7,5}^{3+}S_4$	
28	Минерала II (3:1)	Минерал II	$P42_1m$	50,7	30,8	$Cu_{1,0}^+Cu^{2+}Fe_4^{3+}Sn_2^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{2,5}^{2+}, Fe^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$	
29	Вольфсонита (2:0)	Вольфсонит А		48,9	32,0	$Cu_{1,0}^+Cu_{2,5}^{2+}Fe^{2+}Fe_0^{3+}Sn_7^{4+}(As, Sb, Sn)_2S_{4,8}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{0,2,5}^{2+}, Fe_{0,0,5}^{3+}, Fe_{0,6,7}^{3+}, Sn_{0,5,8}^{4+}(As, Sb, Sn)_{0,1,7}S_4$	
30		Вольфсонит	$P42_1m$	49,1	32,2	$Cu_{1,0}^+Cu^{2+}Fe^{2+}Fe_2^{3+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{0,2,5}^{2+}, Fe_{0,2,5}^{3+}, Fe_{0,6,7}^{3+}, Sn_{0,7,5}^{4+}S_4$	
31		Минерал IIIA	$P42_1m$	46,3	35,7	$Cu_{1,0}^+Cu^{2+}(Fe, Zn)^{2+}Fe^{3+}Sn_3^{4+}(As, Sb)^{3+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{0,2,5}^{2+}(Fe, Zn)_{0,2,5}^{2+}, Fe_{0,2,5}^{3+}(As, Sb)_{0,2,5}^{3+}, Sn_{0,7,5}^{4+}S_4$	
32		Некрасовит	$P42_1m$	47,5	33,6	$Cu_{1,0}^+Cu^{2+}Fe_2^{3+}Sn_4^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{0,2,5}^{2+}, Fe_{0,8}^{3+}, Sn^{4+}S_4$	
32a		Некрасовит (1,25:1)						
		Некрасовит	$P\bar{4}3m$	50,6	32,0	$Cu_{1,0}^+Cu_3^{2+}V^{4+}Sn_3^{4+}S_{16}$	$Cu_{2,5}^+, Cu_{0,7,5}^{2+}, V_{0,2,5}^{4+}, Sn_{0,7,5}^{4+}S_4$	
33	Станноидита (4,33)	Гипотетический (2,33:0)	Гипотетический	49,8	27,6	$Cu_{2,1}^+Fe_3^{3+}Fe_{1,5}^{3+}S_{3,6}$	$Cu_{2,3,3}^+, Fe_{0,3,3}^{3+}, Fe_{1,6,6}^{3+}S_4$	
34		Станноидита (2,52:1)	Ромбическая	47,5	31,5	$Cu_{2,4}^+Fe_3^{3+}Fe_6^{3+}Sn_6^{4+}S_{3,6}$	$Cu_{2,6,6}^+, Fe_{0,3,3}^{3+}, Fe_{0,6,6}^{3+}, Sn_{0,6,6}^{4+}S_4$	
35		Купростанноидит		48,8	31,7	$Cu_{2,4}^+Cu_2^{2+}Fe_6^{3+}Sn_6^{4+}S_{3,6}$	$Cu_{2,6,6}^+, Cu_{0,3,3}^{2+}, Fe_{0,6,6}^{3+}, Sn_{0,6,6}^{4+}S_4$	
36	Минерала VII (4,44)	Минерала VII (2,66:1)	Ромбическая	46,2	31,4	$Cu_{2,6}^+Fe_3^{3+}Fe_0^{3+}Sn_6^{4+}S_{3,6}$	$Cu_{2,8,8}^+, Fe_{0,2,2}^{3+}, Fe_{0,6,6}^{3+}, Sn_{0,6,6}^{4+}S_4$	
37	Моусонита (4,5)	Мойхукита (2,5:0)	Мойхукит	$P42m$	46,4	27,5	$Cu_5^+Fe_0S_{1,6}$	$Cu_{2,2,5}^+, Fe^{2+}Fe_{1,2,5}^{3+}S_4$
38		Хейкокит	P	45,0	27,3	$Cu_4^+Fe_6S_9$	$Cu_2^+Fe_{1,5}^{2+}, Fe_{3,0}^{3+}S_4$	
39		Моусонита (4:1)	Минерал IA	$P42m$	47,0	30,7	$Cu_4^+Fe_3^{3+}Sn^{4+}S_8$	$Cu_2^+Cu^+Fe^{3+}Sn_{0,5}^{4+}S_4$
40		Минерал IA		38,6	31,0	$Cu_{1,2}^+Fe_3^{3+}(Sb, As)^{3+}(Sn, Sb, As)_2S_{1,6}$	$Cu_3^+Fe_{0,7,5}^{3+}(Sb, As)_{0,2,5}^{3+}(Sn, Sb, As)_{0,5}^{4+}S_4$	
41		Минерала I (2,33:1)	Минерал I	$P4m2$	45,5	32,0	$Cu_3^+Fe_{0,6}^{2+}Fe^{3+}Sn_{1,5}^{4+}S_8$	$Cu_3^+Fe_{0,2,5}^{2+}, Fe_{0,8}^{3+}, Sn_{0,7,5}^{4+}S_4$
42		Чаткалита (1,5:1)	Чаткалит	$P4m2$	44,0	33,3	$Cu_4^+Fe^{2+}Sn_2^{4+}S_8$	$Cu_3^+Fe_{0,5}^{2+}, Sn^{4+}S_4$

Примечание. Для полноты картины наряду со сложными сульфидами Sn в таблицу включены родоначальные минералы отдельных групп (талнахит и т.п.) и группа сфалерита—халькопирита.

ны как изоморфными замещениями [13, 34], так и механическими примесями самостоятельных минералов чаще всего со структурой станнина, открытых в 70–80-е годы. Так, в месторождении Кестер был установлен кестерит с составом $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Однако только в 1978 г. работой С.Р. Холла с соавт. [19] была доказана его самостоятельность.

Индий устанавливался в станнинах ряда месторождений Канады [14], Японии. В 1968 г. А. Като [22] был открыт новый минерал — сакураит, имеющий состав, близкий к составу станнина. В сакураите половина олова замещена на индий.

Было установлено также, что примеси кадмия и германия часто обусловлены присутствием редких минералов со структурой станнина — черниита $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, синтезированного В. Шафером и Р. Нидше в 1974 г. [32] и позднее обнаруженного в месторождениях Канады [24], и бриартита $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{GeS}_4$, найденного впервые в африканских месторождениях [18].

Чрезвычайно интересны находки минерала состава $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, имеющего структуру станнина. Впервые он был синтезирован Г. Мо с соавт. в 1962 г. [28], а позже был обнаружен в месторождениях Китая и Японии [29]. Структуру станнина имеет великит $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ [4].

В 1971 г. в рудах Болгарии (месторождение Челопеч), а позднее в месторождении Кочбулак (Восточный Узбекистан) был установлен новый минерал хемусит с составом $\text{Cu}_6\text{SnMoS}_8$ [36], а в 1984 г. в Канаде обнаружен его вольфрамовый аналог — киддкрикит Cu_8SnWS_8 [20].

Количество минералов, близких к станнину по составу и условиям образования, значительно увеличилось после исследования руд месторождений Средней Азии, где В.А. Коваленкер с соавт. установили несколько новых минералов. Среди них: чаткалит, вольфсонит, курамит и ряд недостаточно полно исследованных минералов, не утвержденных пока в качестве новых Международной минералогической ассоциацией [5–9].

Впервые наиболее полную систематику сложных сульфидов, содержащих Sn, учитывая состав и свойства 22 минералов, дали В.А. Коваленкер с соавт. [9]. В ее основу были положены, с одной стороны, отношения $(M + \text{ПМ}) : S$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}$ и др., $\text{ПМ} = \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$, к ним же причислялись W, Mo), с другой — структурные данные (сингония, ф. гр., параметры ячейки). Это позволило объединить минералы в группы (по $(M + \text{ПМ}) : S$) и ряды (по ф. гр.), располагая их в рядах по мере изменения состава, например замены в ряде станнина Fe^{2+} на $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})$ в курамите, Zn в кестерите, Hg в великите и Cd в черниите.

Такая систематика несомненно является существенным шагом вперед в понимании взаимосвязей, особенностей состава и структуры рассматриваемых минералов. В то же время она не может быть принята безоговорочно, так как, с одной стороны, она не опирается на единый строгий подход, позволяющий определить положение рассматриваемых минералов среди остальных, близких к ним по составу и условиям образования, не давая трактовки преимущественности и значения такого признака, как $(M + \text{ПМ}) : S$, с другой — авторы при ее применении оказались недостаточно последовательными. Так, например, в группу станнина они объединяют минералы двух рядов станнина и хемусита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, тогда как в группу моусонита — ряды виньсенита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, вольфсонита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1,062$ и моусонита — $(M + \text{ПМ}) : S = 1,125$, которые, скорее всего, следовало бы выделить, опираясь на предложенный критерий, в самостоятельные группы. То же относится и к группе станноидита, включающей ряд станноидита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1,083$ и минерала VII с $(M + \text{ПМ}) : S = 1,11$. В то же время в самостоятельную выделена группа мохита с $(M + \text{ПМ}) : S = 1$, попадающая по неясным причинам между рядами моусонита и станноидита, имеющими отношение $(M + \text{ПМ})$ к сере, равными соответственно 1,125 и 1,083. Недостатком этой систематики является исключение из рассмотрения других простых (ZnS) и сложных (халькопирит, талнахит, мойхукит) сульфидов, близких по составу и структуре к рассмотренным.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ СИСТЕМАТИКИ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И БЛИЗКИХ К НИМ МИНЕРАЛОВ

Общее представление о взаимосвязи состава и структуры рассматриваемых минералов, позволяющее наметить основы их систематики, можно получить, опираясь на такие фундаментальные свойства элементов, выступающих в них в виде катионов, как их силовая характеристика (СХ) — $\bar{\gamma}_{орб^{n+}} = I_n/r_{орб^{n+}}$ [3] и атомный номер Z , в зависимости от которых обычно прослеживаются закономерности изменения структуры соединений [1–3]. При этом вместо обычных величин разности СХ и ΣZ в рассматриваемом случае удобно использовать средние величины — $\bar{\gamma}_{орб^{n+}}$ и \bar{Z} .

В этом случае на графике $\bar{Z} - \bar{\gamma}_{орб^{n+}}$ (рис. 1) четко выделяются семь полей: *I* — родостаннина, *II* — сфалерита (халькопирита), *III* — станнина, *IV* — германита (бриарти-та), *V* — талнахита, *VI* — станноидита, *VIII* — мойхукита, причем минералы, попадающие в поля *II–IV*, обладают одинаковой величиной $M : S$, равной 1, тогда как для минералов полей *V–VII* она выше, а для поля *I* — ниже 1.

Таким образом, основным признаком в выделении отдельных групп среди рассматриваемых минералов следует положить, как это делали В.А. Коваленкер с соавт. [9], отношение $M : S$, используя его строго последовательно, включая в рассмотрение сфалерит и сложные сульфиды, не содержащие олова, прежде всего халькопирит, мойхукит, хейкокит, талнахит, у которых $M : S \geq 1$ и которые являются родоначальными видами выделенных групп.

Сказанное подтверждается особенностями их кристаллических структур. Так, минералы группы станнина имеют структуры, производные от структур сфалерита–халькопирита. Для этих структур при трактовке их с позиций плотнейшей упаковки атомов S характерно заполнение катионами всех тетраэдрических пустот одной ориентации (рис. 2, *a*), причем в кубическом $H\text{-CuFeS}_2$ тетраэдрические позиции заполнены атомами Cu и Fe статистически, а в $L\text{-CuFeS}_2$ — упорядоченно. Если структура халькопирита является производной от структуры сфалерита, то структура станнина — производной от структуры халькопирита: $2\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

В следующей группе минералов с $\Sigma M = 4,25$ в качестве родоначального выступает талнахит $\text{Cu}_{18}(\text{Fe}, \text{Zn})_1\text{S}_{32}$ [15], в структуре которого атомами меди заполнены два тетраэдра обратной ориентации на элементарную ячейку [1]. Структуры остальных минералов этой группы пока не расшифрованы, но, учитывая сказанное, представляется, что весьма вероятно их близость к структуре талнахита.

В начале группы с $\Sigma M = 4,33$ находится гипотетическое соединение $\text{Cu}_{21}^+\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{S}_{36}$, попытки синтеза которого в настоящее время предпринимаются.

В группу с $\Sigma M = 4,44$ попадает лишь минерал VII. Родоначальниками группы с $\Sigma M = 4,5$ можно рассматривать мойхукит $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ и хейкокит $\text{Cu}_8\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$ [16], причем в структуре мойхукита (рис. 2, *б, в*) "избыточные" атомы Fe оказываются также в тетраэдрах обратной ориентации, что, возможно, типично и для структур других минералов этой группы.

С характером структуры станнина связаны, с одной стороны, особенности полиморфизма минералов этой группы (переход от низкотемпературных тетрагональных к высокотемпературным кубическим модификациям), с другой — то, что во всех них половина заполненных тетраэдров содержит атомы Cu(Ag), тогда как другая их половина отличается тем, что заполняется различными атомами, причем половина их чаще всего заполнена только атомами Sn(Ge) и лишь в сакураите это Sn + In, а в хемусите и киддкрите это Sn + Mo и Sn + W соответственно. Вторая же их половина (т.е. 1/4 всех тетраэдрических пустот) оказывается наиболее непостоянной по своему заполнению. Здесь могут быть Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} как в целочисленных, так и в переменных соотношениях.

Все сказанное относится к минералам с отношением $M : S = 1$ (или 4 : 4), занимающим поля *II–IV* на рис. 1. При увеличении отношения $M : S$ и сохранении тетраэдрической координации катионов последние должны начинать заполнять вторую систему

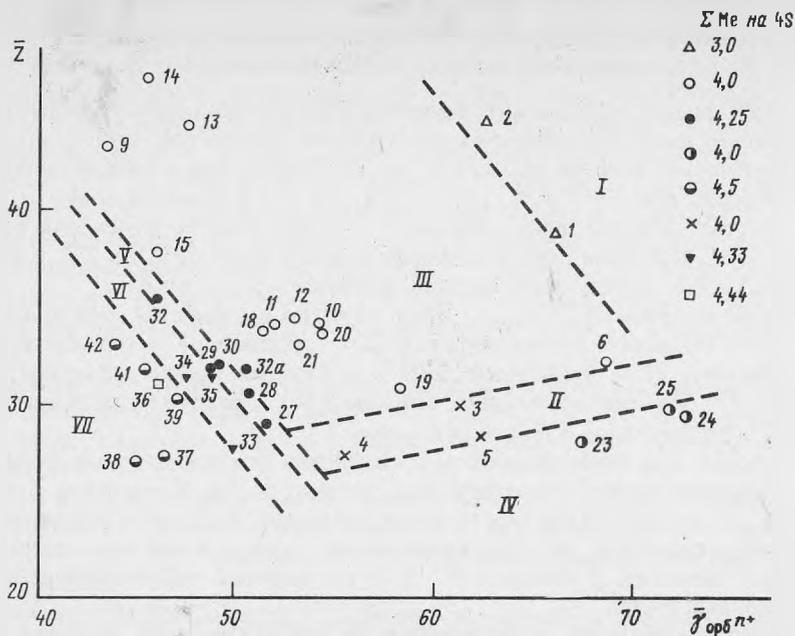


Рис. 1. Распределение сложных сульфидов Sn и близких по составу и структуре других сульфидов в зависимости от среднего атомного номера \bar{Z} и средней силовой характеристики катионов $\bar{\gamma}_{орб}^{n+}$. Поля: I – родостаннина; II – сфалерита и двойных сульфидов типа халькопирита; III – станнинов; IV – германита (бриаррита); V – талнахита; VI – станноидита; VII – мойхукита, хейкокита и близких к ним по M : S сложных сульфидов Sn

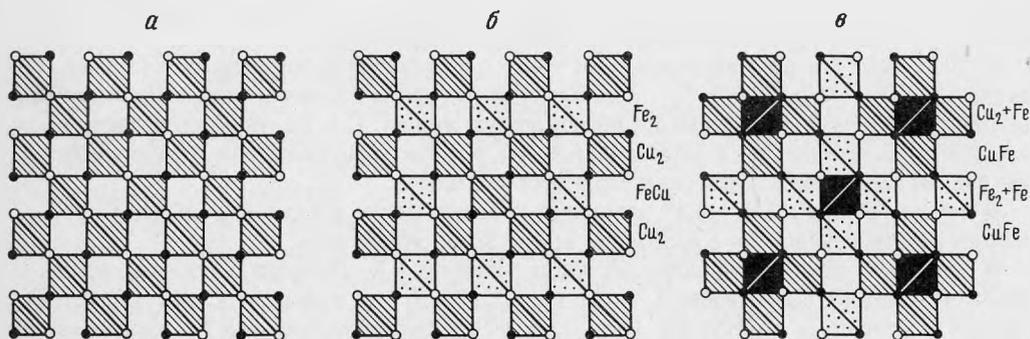


Рис. 2. Сопоставление структур сфалерита (а) и мойхукита (б и в). Распределение катионов Cu (линейная штриховка) и Fe (точечная штриховка и залитые тетраэдры) в разных этажах тетрагональной двухэтажной структуры, производной от структуры сфалерита: один этаж (б) идентичен сфалеритовому, другой (в) содержит кластерные группы из пяти тетраэдров, в которых внешние четыре тетраэдра имеют общие ребра с центральными (залитые Fe – тетраэдры).

тетраэдрических пустот плотнейшей упаковки атомов серы с образованием кластерных групп, типа тех, которые установлены в мойхуките (см. рис. 2, б, в), при M : S < 1 часть тетраэдрических пустот одной ориентации, полностью заполненных в сфалерите, халькопирите, станнине, скорее всего, остается вакантной.

Учитывая все это, сопоставление химического состава рассматриваемых минералов целесообразно проводить на основе формул, рассчитанных на 4 атома серы или кратное их количество, считая содержание $Cu_2(Ag_2)$ или кратное число атомов Cu(Ag) постоянным, т.е. анализировать различия в составе элементов, заполняющих вторую по-

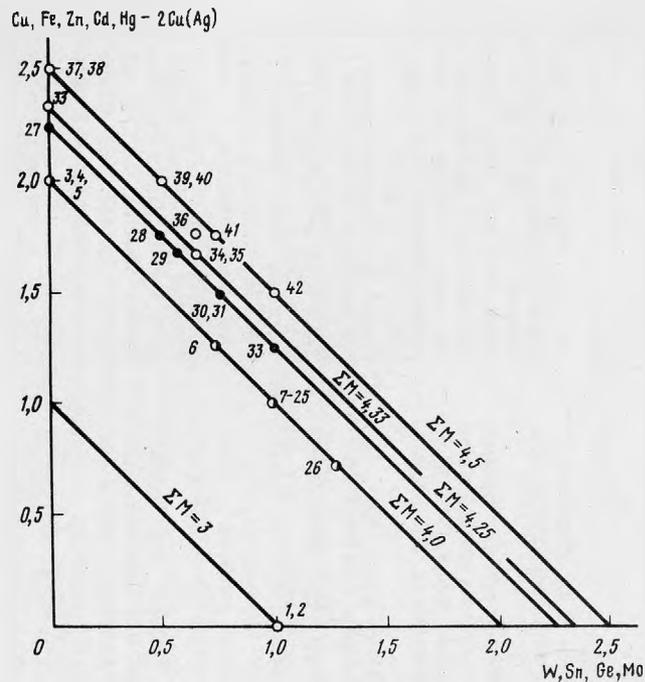


Рис. 3. Распределение анализов сложных сульфидов и близких к ним минералов в зависимости от соотношения в них $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag)$ к $(Sn + In + Mo + W + Ge)$.

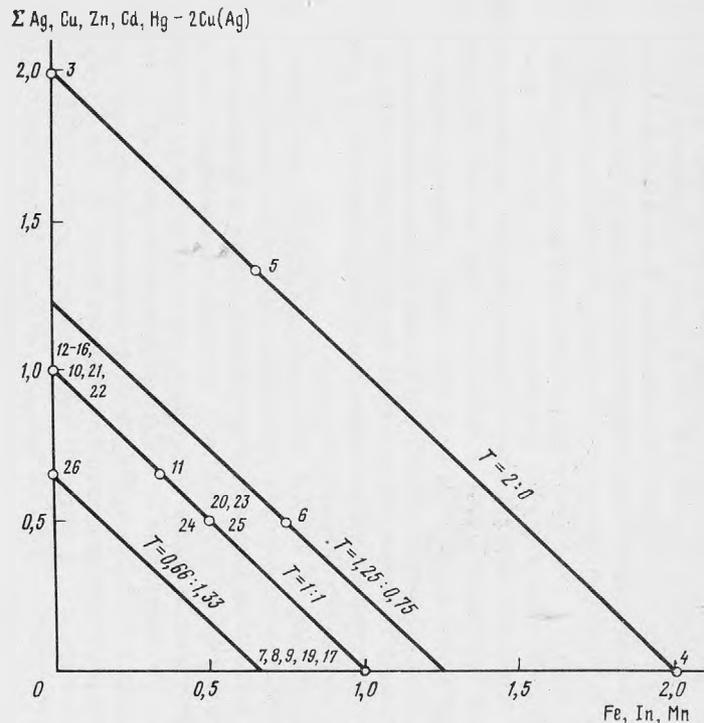


Рис. 4. Распределение анализов сложных сульфидов и близких к ним минералов в зависимости от соотношения в них $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag)$ к $(Fe + In + Mn)$

$$T = \frac{\Sigma M - 2Cu(Ag)}{Sn + Ge + Mo + W}$$

ловину или больше (меньше), чем вторую половину, тетраэдрических пустот плотнейшей упаковки из атомов S.

По указанным признакам минералы, попадающие в каждую из выделенных ранее групп (полей на рис. 1), отчетливо делятся по величинам отношений $(Cu + Ag + Fe + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag) \text{ к } (Sn + In + Mo + W + Ge)$ (рис. 3), а затем, в свою очередь, по отношению $(Cu + Ag + Zn + Cd + Hg) - 2Cu(Ag) \text{ к } (Fe + In + Mn)$. При этом в первом случае все анализы группируются на серии параллельных прямых, отличающихся постепенным увеличением M, приходящихся на 4 атома серы, отвечающим каждой из выделенных групп, а во втором — на серии параллельных прямых с постоянной величиной $T = (\Sigma M - 2Cu(Ag)) : (Sn + Ge + Mo + W)$ (рис. 4).

Все изложенное позволяет предложить последовательную химико-структурную систематику сложных сульфидов олова и близких к ним по структуре минералов (см. таблицу), учитывающую сначала ΣM на 4 серы, затем и другие соотношения отдельных элементов. Из приведенной таблицы также видно, что предлагаемая систематика, отличающаяся своей обоснованностью и последовательностью, находится в хорошем согласии и со структурными параметрами отдельных минералов, в частности с федоровскими группами симметрии каждого из них.

В заключение следует отметить, что В.А. Коваленкер с соавт. [9] среди рассматриваемых минералов описаны и такие, которые содержали наряду с Sn, As и Sb, выполняли, судя по ΣM , роль Sn и считались авторами изоморфными с оловом. Необходимо, однако, обратить внимание на то, что последний вывод недостаточно очевиден. Так, просмотр приводимых этими авторами анализов показывает, что к вольфсониту отнесены, с одной стороны, анализы, не содержащие As и Sb с формулой, близкой к $Cu_{11}Fe_3Sn_3S_{16}$ (вольфсонит, см. таблицу), тогда как другие пересчитываются на формулу $Cu_3Fe_9Sn_7(As, Sb, Sn)_2S_{48}$ с близким к целочисленным отношениям Sn(As, Sb, Sn) (вольфсонит А, см. таблицу). То же относится к минералу III этих авторов с формулой $Cu_{11}Fe_2Sn_4S_{16}$ и минералу IIIA с формулой $Cu_{11}(Fe, Zn)Fe_3Sn_3(As, Sb)S_{16}$ с отношением Sn : (As, Sb) = 3. Все это говорит о возможности разрыва смесимости в рядах типа вольфсонит $Cu_3(As, Sb)S_4$ и минерал III $Cu_3(As, Sb)S_4$, в которых крайний член $Cu_3(As, Sb)S_4$ имеет также структуру, производную от ZnS, что требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 207 с.
2. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и силовые характеристики элементов. Новосибирск: Наука, 1981. 93 с.
3. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд. М.: Недра, 1983. 647 с.
4. Каплуник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура великита $Cu_3.75Hg_{1.75}Sn_2S_8$ // Кристаллография. 1977. Т. 22, вып. 1. С. 175–177.
5. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вьяльсова Л.Н. Курамит Cu_3SnS_4 — новый минерал группы станнина // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, № 5. С. 564–569.
6. Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Евстигнеева Т.Л., Вьяльсова Л.Н. Первая находка хемусита в СССР // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 3. С. 699–703.
7. Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Малов В.С., Вьяльсов Л.Н. Чаткалит $Cu_6FeSn_3S_9$ — новый минерал // Минерал. журн. 1981. Т. 3, № 5. С. 79–86.
8. Коваленкер В.А., Малов В.С., Евстигнеева Т.Л., Вьяльсов Л.Н. Мохит Cu_2SnS_4 — новый сульфид олова и меди // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Ч. 111, № 1. С. 110–114.
9. Коваленкер В.А., Некрасов И.Я., Малов В.С. Минералогия и парагенезисы сульфостаннатов меди и железа в золото-серебряных месторождениях // Геология руд. месторождений. 1986. Т. 28, № 2. С. 67–84.
10. Костов И., Минчева-Стефанова Й. Сульфидные минералы. М.: Мир, 1984. С. 280.
11. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 358–364.
12. Чистякова Н.И., Нечелюстов Г.Н., Завьялов Е.Н. Станноидит из Невского оловорудного месторождения // Минерал. журн. 1982. № 4. С. 58–66.
13. Bernhardt H.J. Untersuchungen impseudobinären System Stannin-Kupferkies // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1972. H. 12. S. 553–556.
14. Boorman R., Abbott D. Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit // Canad. Miner. 1967. Vol. 9, pt 2. P. 166–179.
15. Cabri L.J. A new copper-iron sulfide // Econ. Geol. 1967. Vol. 62, N 7. P. 910–925.
16. Cabri L.J., Hall S.R. Mooihockite and Haycockite, two new copperiron sulfides and their re-

- lations to chalcopyrite and talnakhite // Amer. Miner. 1972. Vol. 57, N 5/6. P. 689–708.
17. *Caye R., Laurent Y., Picot P., Levy C.* La hochartite, Ag_2FeSnS_4 , une nouvelle espèce minérale // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1968. Vol. 91, N 4. P. 383–387.
 18. *Francotte J., Morean J., Ottenburgs R., Lévy C.* La briartite, $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$, une nouvelle espèce minérale // Ibid. 1965. Vol. 88, N 3. P. 432–437.
 19. *Hall S.R., Szymanski J.T., Stewart J.M.* Kesterrite, $Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$ and Stannite, $Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$, structurally similar but distinct minerals // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 131–137.
 20. *Harris D.C., Roberts A.C., Thorpe R.I.* Kidcreekite, a new mineral from the Kidd Creek Mine, Timmins, Ontario and from the Campbell Oreboddy, Bisbee // Ibid. 1984. Vol. 22, pt 2. P. 227–232.
 21. *Johan Z., Picot P.* La pirquitasite, Ag_2ZnSnS_4 , un nouveau member do groupe de la Stannite // Bull. Miner. 1982. Vol. 105, N 3. P. 229–234.
 22. *Kato A.* Sakuraiite, a new mineral // Amer. Miner. 1968. Vol. 53, N 7/8. P. 1421.
 23. *Kato A., Fujiki Y.* The occurrence of stannoidites from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno, and Tada Mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku Mine, Kyoto Prefecture, Japan // Miner. J. 1969. Vol. 5, N 6. P. 417–433.
 24. *Kissin S.A., Owens D.R., Roberts W.L.* Cernyite, a copper – cadmium tin sulfide with the Stannite-structure // Canad. Miner. 1978. Vol. 16, pt 2. P. 139–146.
 25. *Lee M.S., Takenouchi S., Imai H.* Syntheses of stannoidite and mowsonite and their genesis in ore deposits // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 834–843.
 26. *Lévy C.* Contribution à la mineralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 // Mem. Bur. rech. géol. et minières. 1967. Vol. 54, N 3. P. 178.
 27. *Markham N., Lawrence L.* Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mt. Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales // Amer. Miner. 1965. Vol. 50, N 7/8. P. 905.
 28. *Moh G.H., Ottemann J.* Neue Untersuchungen an Zinnkiesen und Zinnkiesverwandten // Neues Jb. Mineral. Abh. 1962. Bd. 99, N 1. S. 1–28.
 29. *Moh G.H.* Sulfosalts: Observations and Descriptions, Experiments and applications // Ibid. 1984. Bd. 150, N 1. S. 25–64.
 30. *Ramdohr P.* Zum Zinnkiesproblem // Abh. Preuss. Akad. Wiss. Math. Natur. Kl. 1944. N 4. S. 1–20.
 31. *Ramdohr P.* Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. B.: Acad.-Verl., 1975. 1278 S.
 32. *Schäfer W., Nitsche R.* Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $Cu_2-II-IV-S_4(Se_4)$ // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9. P. 645–654.
 33. *Springer G.* Electroprobe analyses of stannite and related tin minerals // Miner. Mag. 1968. Vol. 36, N 284. P. 1045–1051.
 34. *Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Herada H.* Isothermal Phase Relations in the System Cu–Fe–S. Under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C // Econ. Geol. 1975. Vol. 70, N 4. P. 804–823.
 35. *Szymanski J.T.* The crystall structure of mowsonite, $Cu_6Fe_2SnS_8$ // Canad. Miner. 1976. Vol. 14. P. 529–535.
 36. *Terziev G.I.* Hemusite – a complex copper-tin – molybdenum sulfide from the Chelopech ore Deposit, Bulgaria // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, N 11. P. 1847–1854.
 37. *Wang N.* Investigation of synthetic rhodostannite, $Cu_2FeSn_3S_8$ // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1975. H. 4. S. 166–171.
 38. *Yamanaka T., Kato A.* Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite // Amer. Miner. 1976. Vol. 61, N3/4. P. 260–266.

УДК 549 : 55 : 550.4

М.Д. ДОРФМАН, А.И. ГОРШКОВ, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Г.О. ПИЛОЯН

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ АПАТИТОВЫХ ПОРОД НА МУШУГАЙ-ХУДУКЕ В МОНГОЛИИ

На территории северо-западной части Южно-Гобийского аймака, в районе сомона Мандал-Обо на юге Монголии, развит комплекс позднемезозойских пород Мушугай-Худука [8]. В его строении участвуют щелочные эффузивы, субвулканические интрузивные и эффузивные породы (нефелиновые меланолейцититы, меланонэфелиниты, трахиты, фенолиты, трахиодациты, щелочные и нефелиновые сиениты, шонкинит-порфиры и др.), силикатные и карбонатно-силикатные пирокласты, магнетит-апатитовые, апатитовые породы, минерализованные зоны брекчий и тесно связанная с ними серия карбонатитов и других рудоносных пород [1]. Мы рассмотрим лишь апатитовую породу, по которой развивается своеобразная кора выветривания (выделены два типа

коры: площадная франколит-фосфат-редкоземельная и линейная гипсовая), геохимические особенности гипергенного минералообразования.

В настоящее время климат района Мушугай-Худука резко континентальный. Характерной его особенностью являются почти постоянно дующие ветры западного направления, часто переходящие в песчаные бури. Зима длительная, холодная и почти бесснежная с температурой воздуха от -33 до -36°C . Весна непродолжительная, сравнительно сухая, с большими колебаниями температуры воздуха и резко меняющейся погодой. Лето знойное (до 40°C), с редкими, но сильными ливневыми дождями. Влажность небольшая, испаряемость интенсивная.

По-видимому, изменение современного климата Южного Гоби по сравнению с прошлым ($Q_1, Q_2?$) сказалось лишь в уменьшении влажности. На это указывают сохранившиеся в изобилии сайры с глубокими руслами сухих рек. Процесс выветривания и окисления, начавшийся, вероятно, в четвертичное время, привел в конечном итоге к образованию на Мушугай-Худуке редкоземельно-фосфатной коры выветривания.

АПАТИТОВАЯ ПОРОДА

Апатитовая порода выделяется среди рыхлых четвертичных отложений горой, размер которой 50×20 м при высоте около 10 м (рис. 1). Порода бурого цвета, трахитоидного облика, вызванного линейной ориентировкой игольчатых кристаллов апатита. Западный склон ее крутой и скальный. В направлении к востоку, примерно со срединной части, поверхность породы сглажена и полого опускается почти до самого подножия. В продольном разрезе выделяются две вершинки, отделенные на водоразделе седловиной. На одной из них — небольшая, до 2 м длиной, крутопадающая титаномагнетитовая жила мощностью 18–20 см, интенсивно гематитизированная. Выход крупного титаномагнети-

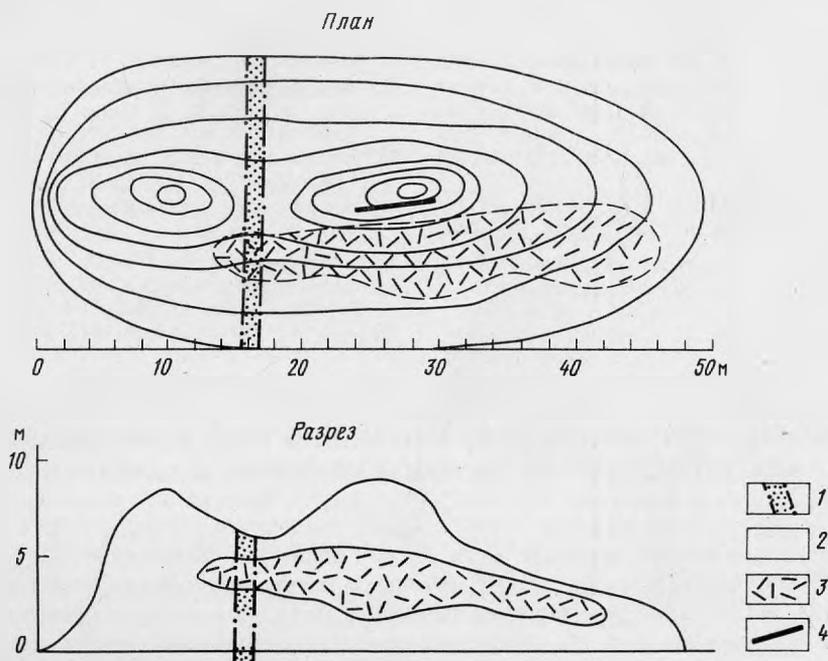


Рис. 1. Кора выветривания на апатитовых породах Мушугай-Худука

1 — линейная кора выветривания, выполненная снежно-белым плотного сложения гипсом; 2 — площадная кора выветривания, состоящая из реликтов зерен апатита, сцементированных кальциевым рабдофаном, сванбергитом, лимонитом, франколитом; 3 — участки максимального развития дюфренита в смеси с длинношестоватым рыхлым гипсом; 4 — титаномагнетитовая окисленная жила

тового тела наблюдается с северного конца горы. В нем в результате распада в направлении октаэдрической "спайности" выделяются пластины ильменита и магнетита. В дальнейшем магнетит замещается маггемитом, который, как и магнетит, в гипергенных условиях переходит в гематит [4].

Апатитовая порода, генетически связанная с массивом сиенит-порфиров, приурочена к его эндо- и экзоконтактовым участкам. По данным буровой разведки, это крутопадающее штокообразное тело. Между апатитовым телом и сиенит-порфиром в экзоконтакте последнего, по данным В.С. Самойлова, существует переходная зона мощностью до 6–8 м с акцессорной вкрапленностью апатита. В ней широко проявлены небольшие, в несколько сантиметров, шпироподобные прожилковые обособления, богатые апатитом. Вмещающий апатитовые породы сиенит-порфир до глубины 45 м интенсивно дезинтегрирован. Глубже наблюдается обильная мелкая вкрапленность пирита. В интервале 55–58,2 и 61,2–68,2 м вскрыты два крупных мономинеральных участка апатитовых пород, содержащих рассеянную вкрапленность пирита и одиночные чешуйки флогопита. В интервале 86–102 м, в интерстициях апатитового агрегата, встречается небольшое количество полевого шпата. Здесь же постоянно присутствуют бастнезит? (или паризит?), барит, замещающийся целестином, прожилки кальцита и халцедона.

Апатитовое тело, вскрытое разведочной канавой с северного склона горы, оказалось под наносами менее ожеженным и без следов замещения франколитом, типичным минералом самой верхней обнаженной части площадной коры выветривания. Здесь же установлены небольшие гнезда синего флюорита в поперечнике до 30–35 см и крупные чешуйки флогопита размером 1–1,5 см.

ПЕРВИЧНЫЙ КОМПЛЕКС МИНЕРАЛОВ АПАТИТОВЫХ ПОРОД

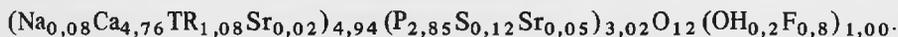
Среди первичного комплекса минералов почти мономинеральной апатитовой породы встречаются мелковкрапленный пирит, одиночные чешуйки флогопита, иногда небольшие скопления флюорита. С поздней наложенной гидротермальной деятельностью связаны бастнезит?, барит, целестин и кальцит. В настоящей статье при описании вещественного состава породы остановимся лишь на некоторых минералах, принимающих участие в процессе формирования коры выветривания. Основными методами исследования были электронно-зондовый, электронно-микроскопический, рентгеновский и оптический.

АПАТИТ

Апатит образует удлинено-призматические кристаллы или зерна изометрической формы размером 0,2–0,5 мм. Отдельные кристаллы достигают 10 мм длиной и часто завершаются хорошо образованной гексагональной пирамидой. Минерал часто обнаруживает зональное строение. Апатит буровато-желтого цвета, прозрачный. Показатели преломления: $n_g = 1,645$, $n_p = 1,642$.

Результаты анализа, полученные на микроанализаторе "JCHA-733", приведены в табл. 1. В составе апатита установлены редкие земли существенно цериевой группы (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), сера и кремний. Распределение основных компонентов в минерале, как это видно из табл. 1, неравномерное. В то же время между содержанием Ca, P, TR, Si и S существует определенная зависимость: с увеличением содержания Ca и P уменьшается содержание TR, Si, S.

Анализ, рассчитанный по методике И.Д. Борнеман-Старынкевич [1], привел к следующей кристаллохимической формуле (табл. 2):



В минерале широко распространен гетеровалентный тип изоморфизма [2]. Компенсация избыточных положительных валентностей при замещении кальция редкими землями может быть достигнута по двум схемам: $2\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{TR}^{3+} \text{Na}^+$; $\text{Ca}^{2+} \text{P}^{5+} \leftarrow \text{TR}^{3+} \text{Si}^{4+}$. Присутствие серы можно объяснить изоморфным замещением по схеме $2\text{P}^{5+} \leftarrow \text{Si}^{4+} \text{S}^{6+}$.

Т а б л и ц а 1

Химический состав апатита (ан. 1–6) и минерала группы рабдофана (ан. 7–9)

Номер анализа	Na ₂ O	SrO	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
1	0,5	0,4	50,9	0,07	0,08	0,8	1,5	0,2	0,8	0,1
2	0,4	0,4	51,5	0,07	0,08	0,7	1,5	0,2	0,8	0,1
3	0,3	0,3	48,4	0,1	0,08	2,3	4,1	0,5	1,3	0,3
4	0,3	0,5	47,8	0,1	0,08	2,3	4,4	0,5	1,4	0,3
5	0,2	0,5	48,2	0,07	0,08	2,0	4,0	0,4	1,1	0,2
6	0,1	0,5	47,6	0,1	0,08	2,5	4,6	0,5	1,3	0,3
7	0,3	2,2	8,5	He ан.	He ан.	10,3	25,4	1,8	6,5	0,8
8	0,3	2,2	8,6	"	"	10,2	25,2	1,9	6,4	0,8
9	0,3	2,5	8,4	"	"	10,1	25,0	2,0	6,7	0,7

Примечание. Условия анализа: микроанализатор "JXA-733", ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 10–15 мА, а при анализе на фтор – 20–25 нА; стандарты: альбит (на Na, Si), стилвеллит (на Ce, La), альмандин (на Fe), барит (на Ba, S); синтетические соединения AlPO₄ (на Al, P), PrP₅O₁₄ (на Pr), NdP₅O₁₄ (на Nd), SmP₅O₁₄ (на Sm), CsGdP₄O₁₂ (на Gd), CsDyP₄O₁₂ (на Dy), Ho₂O₃ (на Ho), SrMoO₄ (на Sr), CaF₂ (на F). Аналитические линии: K_α – на F, Na, Ca, Fe, Al, Si, S, P; L_α – на La, Ce, Dy; L_β – на Pr, Nd, Sm, Gd, Ho. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации проводился по программе ZAF на ЭВМ "ЕС-1022", а на F – по программе CZAFM матобеспечения микроанализатора "JXA-733". При определении содержания гадолиния учитывалось наложение аналитической линии HoL_α на GdL_β. Уран, торий и иттрий не обнаружены. Содержание церия в кальциевом рабдофана приведено из расчета нахождения его в этом минерале в четырехвалентной форме.

Номер анализа	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	F	F=O ₂	Сумма
1	He ан.	He ан.	He ан.	38,6	1,4	0,8	3,8	1,6	98,2
2	"	"	"	38,5	1,2	0,7	3,6	1,5	98,1
3	"	"	"	31,3	5,1	3,6	3,5	1,5	99,6
4	"	"	"	29,6	5,9	3,8	3,6	1,5	99,0
5	0,3	0,1	< 0,08	30,2	5,4	3,7	3,7	1,6	98,3
6	0,2	0,1	< 0,08	30,3	5,8	3,9	3,7	1,6	99,9
7	0,5	0,7	0,1	28,4	< 0,07	2,2	0,7	0,3	88,1
8	0,4	0,7	0,1	28,4	< 0,07	2,4	0,6	0,2	88,6
9	0,4	0,7	0,1	28,3	< 0,07	1,9	0,6	0,2	87,6

БАСТНЕЗИТ?

Постоянный спутник апатитовой породы – карбонат редких земель, условно названный бастнезитом. Размеры частиц минерала настолько мелки, что выделить их для микронзондового анализа не представилось возможным. Минерал находится в межзерновом пространстве апатитового агрегата, где образует призматические или тонкоигольчатые кристаллы (рис. 2). В составе минерала установлены только редкие земли, фтор и небольшое количество кальция, полностью отсутствуют фосфор и сера. Если учесть, что в продуктах гидротермальной деятельности принимает участие небольшое количество кальцита в виде тонких прожилков, т.е. в растворах присутствовала углекислота, то вероятность образования карбоната редких земель типа паризита–бастнезита вполне вероятна.

Таблица 2

Коэффициенты кристаллохимических формул апатита (ан. 1–6) и минерала группы рабдофана (ан. 7–9)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	0,085	0,068	0,052	0,052	0,035	0,017	0,023	0,023	0,023
Sr	0,020	0,020	0,015	0,026	0,026	0,026	0,050	0,050	0,058
Ca	4,760	4,813	4,609	4,592	4,642	4,564	0,354	0,356	0,354
La	0,026	0,022	0,0754	0,076	0,066	0,082	0,148	0,146	0,148
Ce	0,048	0,048	0,133	0,144	0,132	0,151	0,345	0,340	0,344
Pr	0,006	0,006	0,016	0,016	0,013	0,016	0,026	0,027	0,029
Nd	0,025	0,025	0,041	0,045	0,035	0,042	0,090	0,088	0,095
Sm	0,003	0,003	0,009	0,009	0,006	0,009	0,011	0,011	0,010
Gd	—	—	—	—	—	—	0,006	0,005	0,005
Dy	—	—	—	—	—	—	0,009	0,009	0,009
Ho	—	—	—	—	—	—	0,001	0,001	0,001
Сумма	4,973	5,005	4,952	4,967	4,966	4,923	1,063	1,056	1,076
P	2,852	2,843	2,355	2,247	2,298	2,295	0,935	0,930	0,944
S	0,052	0,046	0,240	0,256	0,250	0,262	0,065	0,070	0,056
Si	0,122	0,105	0,453	0,529	0,485	0,519	—	—	—
Сумма	3,026	2,994	3,048	3,032	3,033	3,076	1,000	1,000	1,000
F	1,049	0,993	0,984	1,021	1,050	1,047	0,070	0,090	0,070
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	1,550	1,550	1,630
Сумма валентных катионов	25,029	24,957	25,150	25,045	25,057	25,220	8,149	8,126	8,170

№ п/п	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Кристаллохимическая формула
1	23,5	44,1	5,9	23,6	2,9	—	—	—	(Na _{0,09} Sr _{0,02} Ca _{4,76} TR _{0,11}) _{4,98} (P _{2,85} So _{0,05} Si _{0,12}) _{3,02} O ₁₂ F _{1,05}
2	21,2	45,4	6,1	24,3	3,1	—	—	—	(Na _{0,07} Sr _{0,02} Ca _{4,81} TR _{0,10}) _{5,00} (P _{2,84} So _{0,05} Si _{0,11}) _{3,00} O ₁₂ F _{0,99}
3	27,0	48,2	5,9	15,4	3,5	—	—	—	(Na _{0,05} Sr _{0,02} Ca _{4,61} TR _{0,27}) _{4,95} (P _{2,36} So _{0,24} Si _{0,45}) _{3,05} O ₁₂ F _{0,98}
4	25,8	49,4	5,6	15,8	3,4	—	—	—	(Na _{0,05} Sr _{0,03} Ca _{4,59} TR _{0,29}) _{4,96} (P _{2,25} So _{0,26} Si _{0,53}) _{3,04} O ₁₂ F _{1,02}
5	24,6	49,3	4,9	13,6	2,5	3,8	1,3	—	(Na _{0,04} Sr _{0,03} Ca _{4,64} TR _{0,25}) _{4,96} (P _{2,30} So _{0,25} Si _{0,49}) _{3,04} O ₁₂ F _{1,05}
6	26,2	48,4	5,3	13,7	3,2	2,1	1,1	—	(Na _{0,02} Sr _{0,03} Ca _{4,57} TR _{0,30}) _{4,92} (P _{2,30} So _{0,26} Si _{0,52}) _{3,08} O ₁₂ F _{1,05}
7	22,9	53,8	4,0	14,5	1,8	1,1	1,6	0,3	(Na _{0,02} Sr _{0,05} Ca _{0,35} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,29}) _{1,05} (P _{0,94} So _{0,06}) _{1,00} (O _{3,93} F _{0,07}) _{4,00} ·1,55H ₂ O
8	22,8	53,9	4,3	14,3	1,8	1,0	1,6	0,3	(Na _{0,02} Sr _{0,05} Ca _{0,36} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,29}) _{1,06} (P _{0,93} So _{0,07}) _{1,00} (O _{3,91} F _{0,09}) _{4,00} ·1,55H ₂ O
9	20,4	54,4	4,8	15,8	1,7	1,0	1,7	0,2	(Na _{0,02} Sr _{0,06} Ca _{0,35} Ce ⁴⁺ _{0,34} Ln ³⁺ _{0,30}) _{1,07} (P _{0,94} So _{0,06}) _{1,00} (O _{3,93} F _{0,07}) _{4,00} ·1,63H ₂ O

Примечание. Пересчет анализов апатита проводился из расчета 8 атомов в формульной единице, а минерал группы рабдофана — из расчета P + S = 1. Прочерк — содержание элементов не установлено.

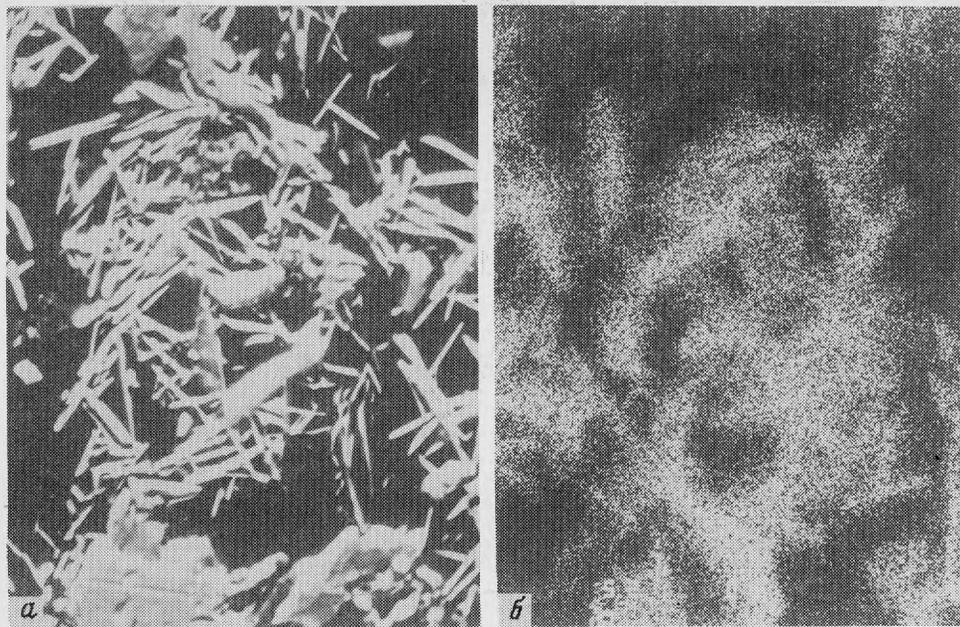


Рис. 2. Тонкопризматические и игольчатые кристаллы бастнезита. Увел. 1500

а — изображение в обратнорассеянных электронах; *б* — в характеристическом рентгеновском излучении CeL_{α}

БАРИТ И ЦЕЛЕСТИН

Минералы установлены только с помощью микроанализатора. Барит обнаружен в интерстициях зерен апатита, где образует одиночные пластинчатые кристаллы или агрегаты зерен неправильной формы. С периферии они, как правило, сильно резорбированы и замещаются целестином. Зона замещения — неправильной формы и меняющейся мощности. В составе барита постоянно присутствует небольшое количество Sr, а в целестине — незначительный процент Ba.

МИНЕРАЛЫ ПЛОЩАДНОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Среди минералов площадной коры выветривания отмечаются кальциевый рабдофан, дюфренит, сванбергит, франколит, ярозит и гипс, который является также единственным минералом линейной коры выветривания.

МИНЕРАЛ ГРУППЫ РАБДОФАНА

Фосфат кальция редких земель рабдофан — один из преобладающих минералов площадной коры выветривания. Приурочен он к бурой лимонитоподобной массе, цементирующей зернистый апатитовый агрегат. В лимоните образует мельчайшую сыпь микронного размера, среди которой лишь отдельные скопления достигают 40 мкм (рис. 3). Изучение этих выделений на микроанализаторе системы "JCHA-733" показало, что химический состав минерала стабилен (см. табл. 1, ан. 7–9). Для минерала характерно высокое содержание редких земель, существенно цериевого состава, а также присутствие серы и стронция. Количество редких земель достигает почти 50%, т.е. в минерале его в 5 раз больше, чем в первичном редкоземельном апатите, по которому он образовался. Количество воды, определенной по разности суммы от 100%, составляет 11,4–11,9.

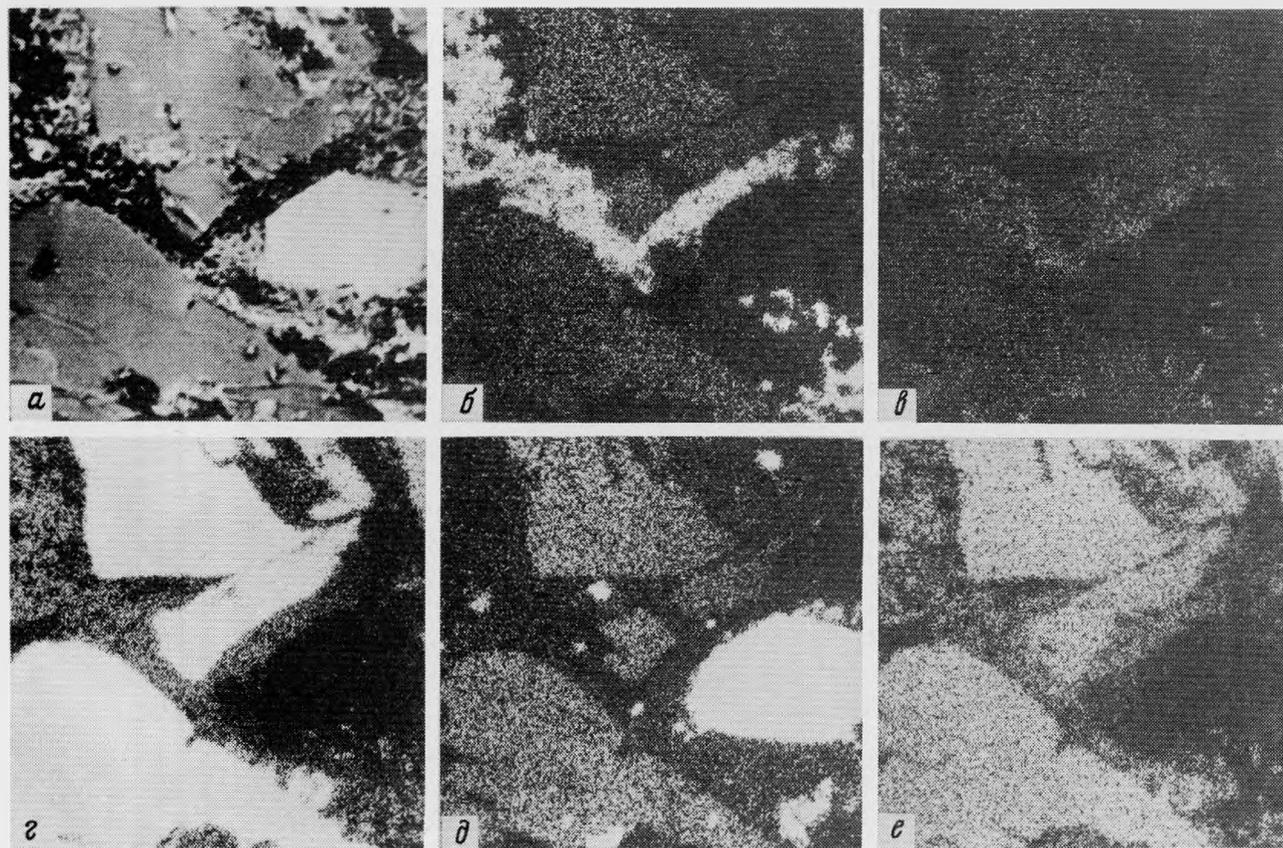


Рис. 3. Кальциевый рабдофан совместно с лимонитом в межзерновом пространстве кристаллов апатита. Увел. 600
 а — изображение в обратнорассеянных электронах; б-е — в характеристическом рентгеновском излучении соответственно:
 б — CeL_{α} , в — SK_{α} ; г — CaK_{α} ; е — PK_{α}

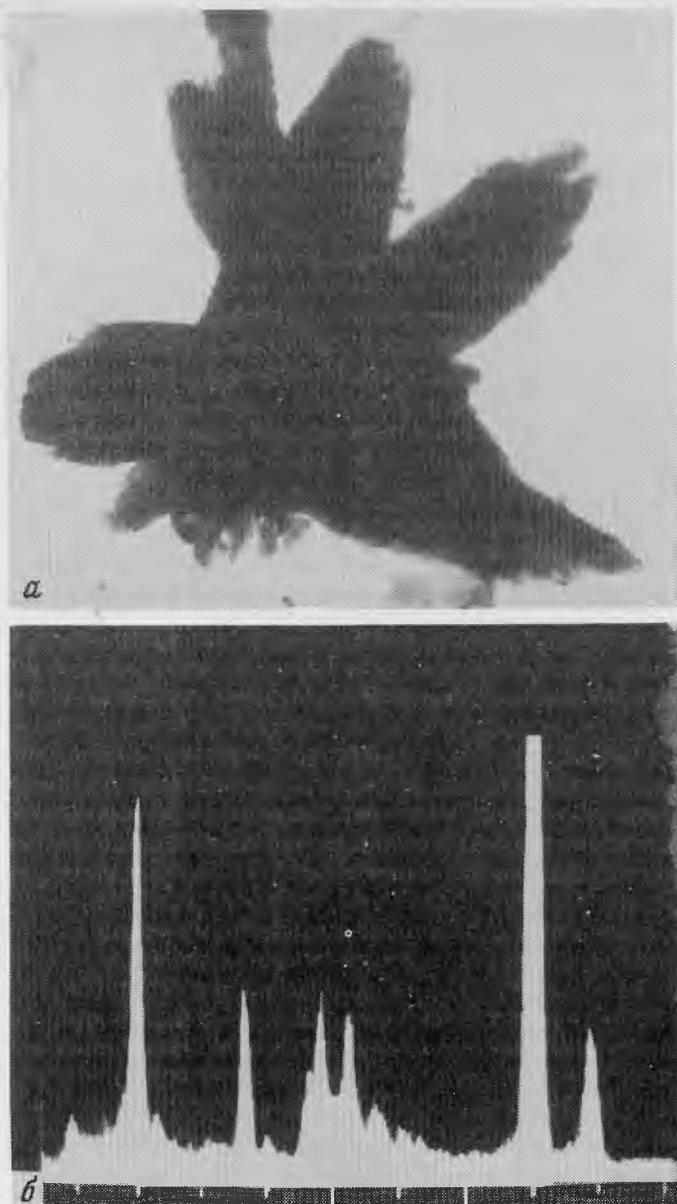


Рис. 4. Сrostки кристаллов кальциевого рабдофана

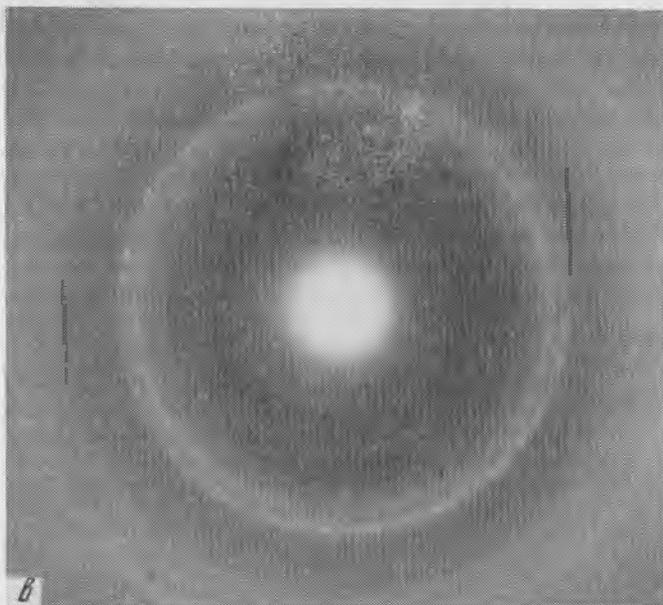
a — электронно-микроскопическое изображение, ув. 50 000; *б* — полученный от них энергодисперсный спектр рентгеновского характеристического излучения (пик Си от сеточки препарата); *в, г* — электронограммы от поликристаллического агрегата частиц

Расчет анализа (см. табл. 2) приводит к формуле

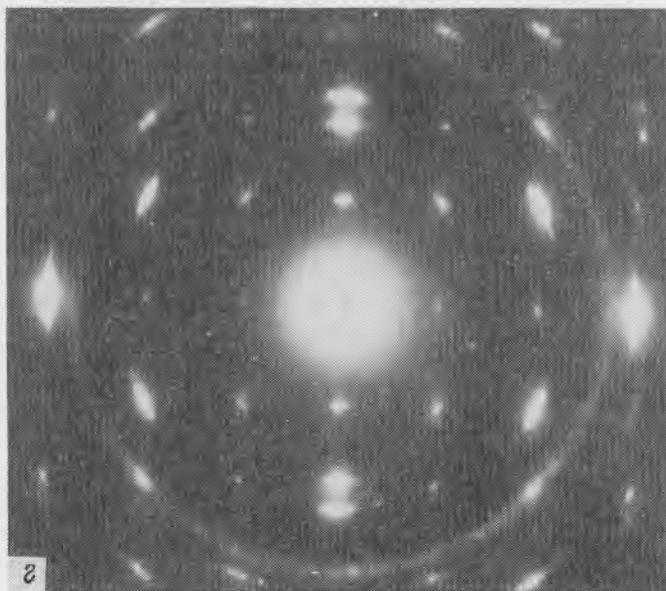


Присутствие в составе минерала небольшого количества Na и S связано с изоморфным замещением по схеме $\text{TR}^{3+} 2\text{P}^{5+} \rightarrow \text{Na}^+ 2\text{S}^{6+}$.

При сравнении с опубликованными в литературе анализами [9] в исследованном нами минерале количество двухвалентных катионов (Ca + Sr) превышает ранее извест-



1



2

ное в несколько раз. Их присутствие в общих с TR катионами позициях должно привести к недостатку положительных зарядов. При этом баланс положительных и отрицательных зарядов в структуре может достигаться различными способами, прежде всего переходом Ce в 4-валентное состояние, т.е. изоморфизмом по схеме $2\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Ce}^{4+}$, вероятность которого становится реальной, если учесть высокоокислительные условия образования рабдофана.

Структурные данные были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа "JEM-100С", оборудованного гониометром с углом наклона $\pm 60^\circ$ и энергодисперсной приставкой "KEVEX-5100", позволяющего фиксировать элементы от Na до U, в том числе и редкоземельные элементы. Методика электронно-микроскопичес-

Таблица 3

Дифракционная характеристика минерала группы рабдофана

№ п/п	Са-рабдофан из Мушугай-Худука ($a = 7,03$; $c = 6,44 \text{ \AA}$)			Рабдофан, ASTM(12-277) $\text{Pb}_2\text{22}$ ($a = 6,98$, $c = 6,39 \text{ \AA}$)		
	d	I	hkl	d	I	hkl
1	6,09	Ср.	100	6,07	60	100
2	4,42	"	101	4,40	80	101
3	3,52	"	110	3,49	60	110
4	3,05	"	200	3,02	100	200
5	2,84	Ср.-с.	102	2,83	80	102
6	2,37	Сл.	112	2,36	40	112
7	2,30	Оч. сл.	210	2,28	20	210
8	2,13	Ср.	211	2,15	80	211
9	—	—	—	2,02	5	300
10	1,93	Сл.	301	1,920	40	301
11	1,87	Ср.-сл.	212	1,859	60	212
12	1,76	Оч. сл.	203, 220	1,743	20	203, 220

Примечание. Оч. сл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная интенсивность.

кого эксперимента состояла в следующем. В суспензионном препарате с помощью приставки "KEVEK-5100" находили частицу (или агрегат частиц), содержащую в своем составе элементы P, Ca, S, TR, установленные предварительно в зернах фосфата шлифа микронзондом, и фиксировали энергодисперсионный спектр характеристического рентгеновского излучения. Затем от этой же самой частицы (или агрегата частиц) получали электронограммы.

Электронно-микроскопически установлено, что индивиды от минерала удлинены по оси c и имеют следующие размеры: 1–4 мк по длине и 0,2–0,5 мк по ширине. Часто наблюдаются сростки (рис. 4,а). В составе частиц зафиксированы P, S, Ca, La, Ce, Nd (рис. 4,б). Электронограммы, полученные от агрегата мелких (обломков) частиц, содержат кольцевые рефлексы (рис. 4,в). Их расчет дал указанные в табл. 3 значения межплоскостных расстояний, которые близки таковым стандартного рабдофана. От отдельных частиц фосфата зафиксированы близкие к точечным микродифракционные картины. Наиболее часто получались электронограммы, подобные указанной на рис. 4,г. Анализ последней показал, что на ней присутствуют две системы отражений. Одна из них, включающая рефлексы 100, 101, 102, 103, 200; 102, 103, 300 и др., изображает плоскость обратной решетки с индексами (010)*. Другая же сетка отражений, включающая рефлексы 100, 111, 112, 300 и др., изображает плоскость обратной решетки с индексами (110)*. Эти две плоскости (010)* и (110)* развернуты относительно друг друга на угол 30°. Таким образом, исследуемая частица является закономерным сростком двух индивидов минерала. Следует отметить, что слабые по интенсивности рефлексы 001 и 002 (см. рис. 4,в) вызваны вторичной дифракцией. Это вытекает из того факта, что на ряде электронограмм они предельно слабые или не проявлены вовсе. Установленные параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = b = 7,03$; $c = 6,44 \text{ \AA}$. Пространственная группа $P6_2 22$.

По результатам микронзондового анализа и по дифракционным характеристикам исследуемый минерал оказался структурно идентичным рабдофану, но иным по составу. Высокое содержание в нем кальция, ранее не отмеченное в литературе, позволяет рассматривать изученный минерал как новую разновидность минерала группы рабдофана.

ДЮФРЕНИТ

Дюфренит $\text{Fe}_3^{2+} \text{Fe}_6^{3+} [\text{PO}_4] (\text{OH})_3$ является характерным минералом площадной коры выветривания. В заметных количествах наблюдается главным образом на северном склоне горы, где порода сильно дезинтегрирована и разрыхлена. На противоположном, южном, склоне, где она носит скальный характер, дюфренита, как правило, не видно. По-видимому, здесь он выдувается постоянно действующими сильными ветрами.

Минерал светло-синего цвета. Всегда в ассоциации с рыхлым шестоватым гипсом, который пропитывает или обволакивает тончайшей пленкой. Поэтому цвет минерала в зависимости от соотношения толщины слоя гипса и пленки дюфренита меняется до бледного серовато-синего, а следовательно, и содержание фосфора варьирует от процентов до долей процента.

Таблица 4
Порошкограмма дюфренита

Дюфренит		Эталон дюфренита, ASTM 8-15		Гипс	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	12,38	30	12,33	—	—
0,5	6,10	10	6,10	—	—
0,5	5,57	10	5,59	—	—
3	5,04	9	5,05	—	—
0,5	4,81	10	4,84	—	—
1	4,38	30	4,40	8	4,35
2	4,12	40	4,15	—	—
1	4,03	10	4,04	—	—
2	3,76	10	3,79	—	—
2	3,66	20	3,67	—	—
10	3,43	90	3,42	—	—
0,5	3,33	—	—	4	3,38
2	3,21	80	3,24	—	—
10	3,18	100	3,17	—	—
2	3,07	—	—	10	3,07
2	3,00	40	3,01	—	—
4	2,87	50	2,88	7	2,89
10	2,80	20	2,81	1	2,79
3	2,70	—	—	8	2,69
3	2,63	30	2,64	2	2,60
1	2,585	20	2,58	—	—
0,5	2,526	10	2,50	1	2,49
3	2,456	50	2,44	—	—
3	2,415	—	—	1	2,44
0,5	2,386	10	2,38	—	—
1	2,290	20	2,29	3	2,29
4	2,25	20	2,23	6	2,21
2	2,132	10	2,16	1	2,14
3	2,111	60	2,11	—	—
3	2,073	40	2,07	9	2,07
2	2,003	10	2,02	—	—
7	1,941	30	1,95	—	—
2	1,885	10	1,86	9	1,89
4	1,845	10	1,83	—	—
3	1,207	10	1,81	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: камера РКГ-86, Fe K α .

Дюфренит хорошо диагностируется рентгеноструктурным анализом, но на дебаеграмме всегда фиксируются и линии гипса (табл. 4). Пленочный характер выделения минерала затрудняет получение оптических констант. Нередко дюфренит с гипсом наблюдается на участках развития ярозита, но здесь ярозит, как правило, находится в подложке дюфренита.

СВАНБЕРГИТ

Сванбергит $\text{SrAl}_3[\text{SO}_4][\text{PO}_4]$ установлен в бурой лимонитоподобной массе в непосредственной близости к франколиту. Минерал диагностируется лишь рентгенографически (табл. 5). Возможность образования сванбергита в коре выветривания

Таблица 5
Порошкограмма сванбергита

Сванбергит		Эталон, ASTM 4-066		Сванбергит		Эталон, ASTM 4-066	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
8	5,77	8	5,78	6	1,891	8	1,91
1	4,19	—	—	10	1,748	8	1,75
2	3,85	—	—	2	1,647	1	1,64
9	3,51	8	3,51	2	1,499	4	1,49
1	3,34	—	—	2	1,451	4	1,46
10	2,967	10	2,97	2	1,377	4	1,37
3	2,798	4	2,77	2	1,319	3	1,32
8	2,213	10	2,22	3	1,283	6	1,29
6	1,937	—	—	2	1,242	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: $D = 57,3$, Fe K_{α} .

вполне вероятно, если учесть, что апатитовая порода находится в непосредственном контакте с сиенит-порфировым массивом или в самом сиенит-порфире, где в дезинтегрированной породе наблюдаются начальные следы выветривания полевого шпата, а рядом в трещинках — сферолиты халцедона.

ФРАНКОЛИТ

Франколит — характерный минерал верхней части площадной коры выветривания. Развивается он по апатиту с периферии зерен, образуя вокруг них тонкую снежно-белую "рубашку" или пленку толщиной не более десятых долей миллиметра. Показатель преломления — около 1,618. Чем мельче размер зерен апатита, тем полнее проходит процесс замещения. Дебаеграмма идентична эталонному франколиту (табл. 6).

Таблица 6
Порошкограмма франколита

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	3,43	2	2,62	1	1,88	2	1,27
1	3,16	2	2,24	3	1,83	2	1,23
10	2,78	1	2,13	2	1,46	2	1,21
2	2,69	3	1,93	1	1,44	—	—

Примечание. Аналитик И.М. Марсий. Условия съемки: $D = 57,3$, Fe K_{α} .

ЯРОЗИТ

Ярозит установлен на западной оконечности массива. На дневной поверхности мелкие обломки минерала как бы обогащены ветровой эрозией и остроугольные кусочки сглажены. Непосредственно в обнажениях мелкие зерна ярозита находятся в тесной смеси с лимонитом и дюфренитом.

Цвет минерала охристо-желтый до желтовато-бурого; твердость 3–3,5. Излом неровный. Зерна ярозита заметно обохрены. Химическим анализом в минерале установлено 18,18% SO_3 .

ГИПС

Гипс среди минералов коры выветривания пользуется широким развитием. Выделяются два морфологических типа: один — линейной коры выветривания, мелкозернистый, плотного сложения, снежно-белый; другой — площадной коры выветривания, шестоватый.

Гипс линейной коры выветривания приурочен к ослабленной, крутопадающей зоне, секущей всю апатитовую гору в меридиональном направлении. Мощность ее от 0,7 до 1 м. Со стороны северного склона горы минерал обнаружен в небольшой депрессии и прослежен до глубины 60 см. С поверхности этот снежно-белый мономинеральный гипс перекрывается чехлом шестоватого гипса. На водоразделе в седловине наблюдаются те же два типа гипса и в такой же последовательности. С юга у подножия горы, на продолжении линейной коры выветривания, в забое разведочной канавы непосредственно под рыхлыми наносами и свалами апатитовых пород вскрыт плотный снежно-белый гипс. Не меняя мощности, он продолжается на глубину. Здесь шестоватый гипс с дюфренитом отсутствует. В керне породы в пределах зоны дезинтеграции сиенит-порфи́ров изредка встречаются одиночные тонкие прожилки крупнозернистого гипса.

Гипс площадной коры выветривания наблюдается главным образом со стороны северного склона горы на дезинтегрированных участках породы. Морфологически он резко отличается от гипса линейной коры выветривания. Минерал рыхлый, грязно-серого цвета, длинношестоватого строения. Длина волокон практически соответствует толщине гипсового покрова и колеблется в пределах 15–20 см. Как правило, гипс находится в тесной смеси с дюфренитом, который он обволакивает. Довольно часто в нем встречаются мелкие одиночные зерна апатита, захваченные гипсом в процессе его роста. Часть такого гипса продолжает образовываться и в настоящее время. Эти две морфологические разновидности гипса отличаются друг от друга составом. В плотном снежно-белом минерале, по данным спектрального анализа, постоянно присутствуют R ($1 \cdot 10^{-1}$), La ($1 \cdot 10^{-1}$), Ce ($3 \cdot 10^{-1}$) и V ($n \cdot 10^{-3}$). В шестоватом рыхлом гипсе все эти элементы отсутствуют. Граница между двумя морфологическими типами гипса нечеткая, как бы размазанная.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА АПАТИТОВЫХ ПОРОДАХ

Геологическое положение площадной и линейной коры выветривания, результаты минералогических исследований позволяют дать общую схему развития процессов выветривания апатитовых пород. Она определяется климатическими особенностями района, вещественным составом апатитовых и вмещающих их пород, устойчивостью отдельных минералов в зоне окисления, способностью отдельных минералов гидролизироваться в воде и степенью раздробленности минералов и породы. В процессе развития коры выветривания значительную роль играет окисление пирита и pH среды.

Каждый тип коры выветривания, площадной или линейный, имеет свои особенности, хотя процесс их образования связан друг с другом теснейшим образом. Известно, что наиболее благоприятным условием для развития коры выветривания в аридных условиях является жаркий, пустынный климат с периодическими обильными дождями. Другая особенность таких областей — это возможность перемещения рудного материала

ла путем подъема подземных вод в засушливые периоды [10]. Эти факторы и были решающими при развитии коры выветривания на апатитовых породах Мушугай-Худука.

Вероятность образования коры выветривания на апатитовых породах, богатых редкими землями, с последовательным образованием фосфата редких земель (минерала группы рабдофана), фосфата железа (дюфренита, франколита, гипса и других минералов) была доказана не только геологическими наблюдениями, но и подтверждена термодинамическими расчетами, если исходить из того, что в реакции принимал участие и пирит, ненаблюдаемый в поверхностных условиях. Реальность существования пирита была установлена буровыми скважинами на глубине 52 м ниже зоны дезинтеграции; в коренных апатитовых породах и генетически с ними связанных сиенит-порфирах установлена обильная вкрапленность пирита.

При окислении пирита образуется серная кислота, которая, взаимодействуя с апатитом, активно его разлагает. Реакция окисления апатита может быть записана следующим образом:



Интересно отметить, что реакция этого типа осуществляется и в технологии при получении суперфосфата [6].

Таким образом, разложение апатита в кислой среде приводит к образованию гипса и аниона H_2PO_4^- , который, точно так же как и сульфат железа, образующийся при окислении пирита, играет значительную роль в последующем процессе минералообразования.

Гипс как продукт разложения апатита должен был образовываться в больших количествах. Наиболее благоприятной емкостью, местом разгрузки, оказалась крутопадающая линейная зона разлома. Сама же апатитовая порода за пределами ослабленной зоны также подверглась интенсивному катаклазу. Зернистый характер породы и мельчайшая сеть трещин, пронизывающая ее во всех направлениях, сделали массив легко проницаемым как для поверхностных вод, так и для растворов при их капиллярном поднятии.

Процесс выветривания, начавшийся с момента взаимодействия вадозных вод с апатитовыми породами, постепенно захватывал все более глубокие горизонты. Естественно, что за пределами линейной коры выветривания он протекал медленнее, а выпадение в межзерновых пространствах таких трудно растворимых минералов, как лимонит, минерал группы рабдофана, сванбергит, с какого-то момента капсулировали зерна апатита и защитили их от дальнейшего разложения. Поэтому в пределах площадной коры выветривания почти все зерна апатита на 30–40% сохраняют не только свежесть, но и первичную текстуру породы.

Часть сульфатных растворов, пропитывающих апатитовую породу, уносилась за пределы массива или задерживалась в пониженных участках массива. Если учесть, что гипс — легко растворимый в воде минерал, а пустынный жаркий климат сопровождался постоянными сильными ветрами, переходящими в песчаные бури, то становится понятным, почему на скальных обнажениях породы нет не только гипса, но и сопровождающего его дюфренита. В настоящее время время покров шестоватого рыхлого гипса мощностью до 20 см наблюдается лишь в депрессиях северного склона горы или на рыхлой либо дезинтегрированной поверхности породы.

Доказательством того, что снежно-белый плотный гипс линейной коры выветривания является результатом реакции разложения редкоземельного апатита, служат данные, полученные спектральным анализом. В этом гипсе постоянными элементами являются фосфор, лантан, церий и иттрий. В шестоватом гипсе, наблюдаемом только на дневной поверхности, все эти элементы отсутствуют, что подтверждает вывод о разном генезисе одного и того же минерала — древнем и современном.

Процесс минералообразования в коре выветривания не ограничивается образованием дюфренита. Среди минералов площадной коры выветривания широким развитием пользуется минерал группы рабдофана. Его образование, как и дюфренита, теснейшим образом связано с разложением апатита, при этом редкие земли, входящие в состав апатита, становятся главной составной частью минерала.

О том, что такой тип рабдофана образовался в результате химического выветривания апатита, говорит не только идентичность составов редких земель (см. табл. 1), но и присутствие в его составе таких типоморфных для Мушугайского апатита элементов, как сера и стронций. Так как минерал группы рабдофана находится в постоянной ассоциации с лимонитом, то можно полагать, что выпадал он после образования ярозита в условиях снижения кислотности вод, т.е. в нейтральных или даже слабо кислых растворах, в которых сульфаты железа легко гидролизуются, давая в конечном итоге гидроксиды железа.

Следует отметить, что почти все минералы площадной коры выветривания содержат Sr. Источником этого элемента является апатит, в котором количество SrO всего лишь от 0,3 до 0,5%. Если учесть, что весь объем апатитовых пород подвергался воздействию активных инфильтрационных вод, то становится понятным, почему даже этого небольшого количества Sr оказалось достаточно для образования не только минерала группы рабдофана, но и небольшого количества собственно стронциевого минерала сванбергита.

Иная судьба у условно названного бастнезита. По-видимому, неустойчивый в кислой среде, он в ней легко разлагался, а затем в площадной коре выветривания редкоземельная группа элементов ассимилировалась при образовании минерала группы рабдофана.

Франколит в отличие от гипса, фосфатов железа и редких земель образуется только в пределах верхней части площадной коры выветривания, в начальную стадию процесса выветривания апатитовых пород.

Известно, что растворимость апатита уменьшается с увеличением pH среды, и барьером, за которым минерал остается устойчивым, будет pH = 7,8 [5].

Дождевые осадки, pH которых 6–7 [3], при соприкосновении с поверхностью кристаллов апатита частично их растворяют. Для Мушугай-Худука, района интенсивного развития карбонатитов, характерен гидрокарбонатно-сульфатный состав грунтовых вод, pH которых 8–8,5 [7]. В засушливый период, когда после кратковременных ливневых дождей происходит подсос грунтовых вод, атмосферные осадки, пропитавшие апатитовую породу, быстро становятся слабощелочными, и тогда элементы растворенного апатита, взаимодействуя с углекислотой воздуха, выпадают в осадок, образуя вокруг апатита тончайшую пленку франколита. При многократном повторении этой реакции толщина пленки будет увеличиваться до тех пор, пока она сама не станет препятствием для дальнейшего развития этого процесса. С глубиной этот процесс, по-видимому, быстро затухает, так как в разведочной канаве под наносами на глубине, не более 2 м ниже подошвы горы франколита уже нет.

Ярозит, как отмечалось выше, в заметных количествах наблюдается лишь на западной оконечности массива. По-видимому, к этому участку пород была приурочена повышенная концентрация пирита. Ярозит, устойчивый в слабокислых растворах, в нейтральных водах распадается на $Fe(OH)_3$, SO_4^{2-} , H^+ , K^+ [10]. Поэтому в верхней части площадной коры выветривания апатитовых пород минерал в значительной мере обогрел и слабо сохранен.

В процессе выветривания апатитовых пород некоторое участие принимали и алюмосиликаты. В шлифах можно наблюдать, как зерна полевого шпата, находящиеся в интерстициях апатитового агрегата, частично затронуты процессом выветривания, а рядом в тонких прожилках выделяются мелкие сферолиты халцедона. Поэтому появление сванбергита $SrAl_3[SO_4][PO_4]$ в смеси с рабдофаном и гидроокислами железа становится понятным, так как ведущим фактором гипергенного минералообразования являются анионы $H_2PO_4^-$ и SO_4^{2-} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение минералогии апатитовых пород, богатых редкими землями, позволило установить, что на них в условиях аридного климата образуется своеобразная кора выветривания: линейная, существенно гипсовая, приуроченная к крутопадающей зоне разлома, и площадная. В площадной коре выветривания образуются фосфат редких

земель — минерал группы рабдофана, фосфат железа — дюфренит, фосфат стронция и алюминия — сванбергит, лимонит, ярозит, гипс и франколит. В процессе формирования коры выветривания важнейшую роль играет пирит. Интенсивности развития процессов выветривания способствует общая катаклазированность апатитовых пород и постепенная смена рН среды на разных стадиях ее развития. В настоящее время в коре выветривания апатит сохранился лишь в количестве 30–40%, но суммарное содержание редких земель в породе даже больше, чем в первичном апатитовом теле, за счет высокого содержания их в "рабдофане". Этот минерал, по-видимому, новый минеральный вид, в котором отношение Са:Се⁴⁺ близко к 1 : 1.

Особенностью коры выветривания являются условия образования франколита, характерные лишь для самой верхней ее части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
2. Васильева З.В., Волчанская И.К., Онтоев Д.А. и др. О редкоземельном апатите из Южной Монголии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 6. С. 139–148.
3. Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Никеленосные коры выветривания. М.: Наука, 1982. 191 с.
4. Гаранин В.К., Дорфман М.Д., Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П. Состав и магнитные свойства титаномагнетита из района Мушугай-Худук (МНР) // Новые данные о минералах. 1981. Вып. 29. С. 144–148.
5. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уроитах горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 118 с.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М.: Химия, 1979. Ч. 2. С. 882–885.
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов рудных полей. М.: Высш. шк., 1975. 341 с.
8. Самойлов В.С., Коваленко В.И. Комплексы щелочных пород и карбонатитов Монголии. М.: Наука, 1983. 217 с.
9. Семенов Е.И. Минералы группы рабдофана в щелочных массивах // Материалы по минералогии Кольского полуострова. Кировск, 1959. Вып. 1. С. 91–111.
10. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 331 с.

УДК 549.3

А.В. ЕФИМОВ, С.Н. НЕНАШЕВА, Ю.С. БОРОДАЕВ,
Н.Н. МОЗГОВА, А.В. СИВЦОВ

О ГИПОГЕННОЙ СЕЛЕНОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ОЛОВОРУДНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ НЕВСКОЕ (Северо-Восток СССР)

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие повышенных количеств селена нередко отмечается в рудах разного типа месторождений. Однако рудная минерализация, представленная собственно селеновыми минералами, встречается гораздо реже. Одним из таких месторождений является оловорудное месторождение Невское в Магаданской области. Следует подчеркнуть, что детальное изучение селеновой минерализации представляется важным для понимания поведения селена и сопутствующих ему элементов в постмагматических процессах, выявления форм нахождения этого элемента в рудах, а также оценки перспектив обнаружения селеновой минерализации в новых регионах.

Невское месторождение приурочено к Балыгычано-Сугойскому наложенному прогибу Яно-Колымской складчатой области [10] (рис. 1). По данным П.В. Бабкина [1], месторождение локализовано в пределах западного экзоконтакта Невского массива аляскитовых гранитов верхнемелового возраста. Рудные тела трубообразной формы приурочены к крутопадающим трещинам, оперяющим тектонический контакт массива

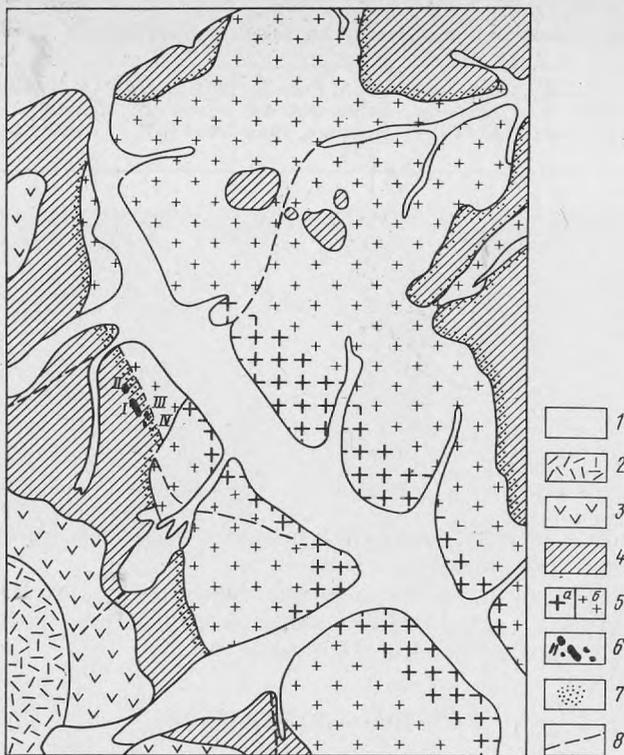


Рис. 1. Схема района месторождения Невское по [17]

1 — четвертичные отложения; 2 — верхнемеловые отложения кислого состава; 3 — верхнемеловые отложения основного состава; 4 — нижнемеловые терригенные породы; 5 — граниты: а — крупно-среднезернистые, б — мелкозернистые; 6 — рудные тела; 7 — экзоконтактовые изменения вмещающих пород; 8 — разрывные нарушения

с нижнемеловыми терригенными породами. По геологическим данным [11], рудоотложение происходило на глубине не более 500–1000 м.

Главные минералы рудных тел, помимо касситерита, — кварц, топаз, пирофиллит и хлорит [17]. Реже встречаются вольфрамит, арсенопирит, пирит, марказит, халькопирит, станнин, станноидит и др. Селеновые минералы распространены спорадически. Редкое сочетание оловянной и селеновой минерализации, связанной с вторичными кварцитами, а также своеобразие структурно-морфологических особенностей рудных тел позволили П.В. Бабкину и Ю.П. Рожкову [2] рассматривать Невское месторождение как новый тип оловянного оруденения, выходящий за рамки существующих классификаций.

По данным А.М. Подольского с соавт. [17], выделены три парагенетические ассоциации: кварц-касситеритовая с вольфрамитом, топаз-касситерит-пирофиллит-гидромусковитовая с кварцем и хлоритовая с арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, галенитом и блеклыми рудами. Селеновая минерализация относится к третьей ассоциации.

В ходе изучения месторождения разными исследователями указывалось 7 селеновых минералов, относящихся к сульфоселенидам, сульфидам и сульфосолям (табл. 1). Один из них — невскит — открыт на этом месторождении и назван по месту находки. Отдельные минералы описаны достаточно подробно (лайтакарнит, вейбуллит), другие только упоминались при перечислении рудных минералов.

Материалом для наших исследований послужили образцы, любезно переданные А.А. Годовиковым и А.М. Подольским, из Невского месторождения, а также образцы

Т а б л и ц а 1

Селеновые минералы месторождения Невское по литературным данным

Минералы	Н.Д. Синдеева, 1959 [20]	П.В. Бабкин и др., 1958 [2]	А.А. Годовиков, Ф.А. Ферянчик, 1960 [8]	Е.Н. Завьялов и др., 1983 [9]	Г.Н. Нечелюстов и др., 1984 [15]	А.М. Подольский и др., 1980 [16]
Сульфоселениды						
лайтакарит			+	+		
невскит					+	
Сульфиды						
гуанахуатит		+			+	
Se-висмутин				+	+	
Сульфосоли						
виттит				+		
вейбуллит				+		+
Se-козалиит			+			
галенобисмутит				+		
платинит	+	+				

лайтакарита из места первой находки этого минерала (месторождение Ориярви), полученные от А. Вормы (Финляндия).

На Невском месторождении селеносодержащие минералы обычно встречаются в виде мелких полиминеральных агрегатов неправильной формы размером до $8 \times 10 \text{ мм}^2$. Величина отдельных зерен достигает 0,2–0,4 мм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав минералов изучался на электронных микроанализаторах JXA-5 на геологическом факультете МГУ и JXA-50A в университете Васэда (Токио). Условия съемки: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток образца 5–14 мА, диаметр зонда около 1 мкм. Аналитические линии и эталоны: SK_{α} и PbM_{α} (PbS), SeL_{α} (PbSe), CuK_{α} , AgL_{α} , SbL_{α} , TeL_{α} , BiM_{α} – чистые металлы. Интенсивности пересчитывались в концентрации по программе MICRO (ZAF-коррекция), которая является модификацией программы COR-2 [26]. Проанализированные зерна минералов извлекались из полированных шлифов под микроскопом и изучались рентгеновским методом порошка. Таким образом, все характеристики были получены для одного и того же зерна минерала, что рекомендуется делать для нестехиометрических соединений [13]. Рентгеновские исследования проводились в камерах РКУ-114 и РКД-57,3 на нефилтрованном железном излучении. Микродифракционные исследования выполнены на электронном микроскопе JEM-100 С с энерго-дисперсионной приставкой Kevex-5100. Результаты исследований приведены ниже.

ОПИСАНИЕ МИНЕРАЛОВ

Лайтакарит $Bi_4(Se, S)_3$ открыт А. Вормой в 1959 г. на месторождении Ориярви [38]. Почти одновременно в Японии был установлен икунолит $Bi_4(S, Se)_3$ [31], поэтому А. Ворма [39] высказал предположение о существовании ряда лайтакарит–икунолит с переменным соотношением серы и селена, но с постоянным отношением катиона к анионам. Х. Штрунц [37] рассматривает лайтакарит как член гомотипного ряда $Bi_2Se_2-Bi_2S_3-Bi_3S_4$ и т.д. На основании микронзондовых анализов лайтакарита из разных месторождений, в том числе из Невского, позднее найдено, что вариации состава этого минерала обусловлены изменением не только отношения Se/S, но и $Bi/(Se, S)$, в связи с чем было предложено описывать область составов лайтакарита формулой $Bi_4Se_{2+x}S_{1-y}$, где $0 < x < 0,79$ и $0 < y < 0,30$ [9].

¹ В справочниках иногда приводится формула $Bi_8(Se, S)_7$ [22].

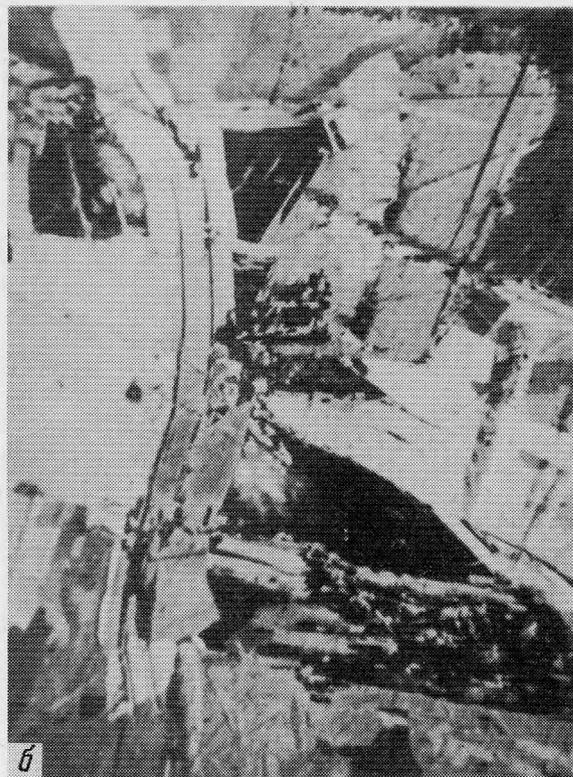
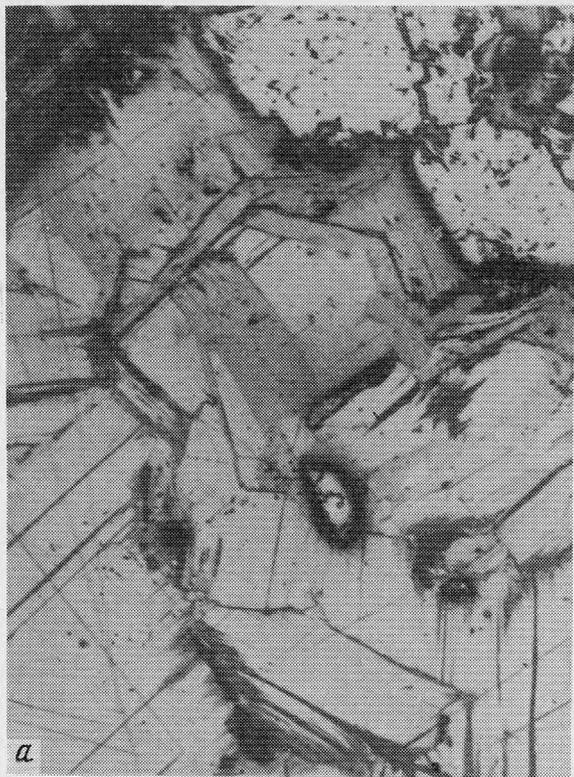


Рис. 2. Лайтакарнит

а — светло-серые пластинчатые кристаллы лайтакарнита со спайностью в сростании с Se-козалитом (темно-серое) и корродированные кристаллами арсенипирита (светло-серое с высоким рельефом), увел. 220; *б* — изогнутые кристаллы лайтакарнита, увел. 200. Месторождение Невское, полир. шлиф, с анализатором

Таблица 2

Химический состав сульфоселенидов и сульфидов висмута месторождения Невское по данным микронзондового анализа

Номер анализа	Содержание, мас.%									Кристаллохимическая формула
	Cu	Ag	Pb	Bi	Sb	Te	S	Se	Σ	
Лайтакариит										
1	—	0,14	4,75	77,04	—	0,39	4,16	13,70	100,18	$(\text{Bi}_{2,66}\text{Pb}_{0,23}\text{Ag}_{0,01})_{3,93}(\text{Se}_{1,74}\text{S}_{1,30}\text{Te}_{0,03})_{3,07}$
2*	—	0,14	3,38	78,02	—	—	3,18	14,62	99,34	$(\text{Bi}_{2,87}\text{Pb}_{0,17}\text{Ag}_{0,01})_{4,05}(\text{Se}_{1,92}\text{S}_{1,03})_{2,95}$
3*	—	0,21	2,92	77,72	—	—	3,19	14,70	98,64	$(\text{Bi}_{2,88}\text{Pb}_{0,15}\text{Ag}_{0,02})_{4,05}(\text{Se}_{1,94}\text{S}_{1,01})_{2,95}$
4	0,11	0,14	5,34	74,69	—	0,52	3,22	17,16	101,17	$(\text{Bi}_{2,55}\text{Pb}_{0,40}\text{Cu}_{0,03}\text{Ag}_{0,02})_{6,10}(\text{Se}_{2,28}\text{S}_{1,56}\text{Te}_{0,06})_{3,90}$
5	—	Не опр.	5,28	73,33	0,14	0,85	3,17	17,17	99,94	$(\text{Bi}_{2,52}\text{Pb}_{0,40})_{5,92}(\text{Se}_{2,42}\text{S}_{1,55}\text{Te}_{0,11})_{3,08}$
5a	—	—	5,55	72,77	—	1,78	2,85	16,47	99,42	$(\text{Bi}_{2,58}\text{Pb}_{0,43})_{6,01}(\text{Se}_{2,34}\text{S}_{1,43}\text{Te}_{0,22})_{4,99}$
6	—	—	5,60	73,11	—	0,45	2,95	17,21	99,32	$(\text{Bi}_{2,57}\text{Pb}_{0,43})_{6,00}(\text{Se}_{2,47}\text{S}_{1,47}\text{Te}_{0,06})_{5,00}$
7	—	0,73	5,00	73,97	—	0,62	2,84	17,18	100,34	$(\text{Bi}_{2,59}\text{Pb}_{0,38}\text{Ag}_{0,11})_{6,08}(\text{Se}_{2,44}\text{S}_{1,40}\text{Te}_{0,06})_{4,92}$
8	—	—	4,71	73,75	—	0,12	2,65	17,95	99,18	$(\text{Bi}_{2,65}\text{Pb}_{0,36})_{6,01}(\text{Se}_{2,64}\text{S}_{1,32}\text{Te}_{0,02})_{4,98}$
9	0,11	0,27	5,74	72,10	—	1,37	2,56	17,83	99,97	$(\text{Bi}_{2,47}\text{Pb}_{0,44}\text{Cu}_{0,03}\text{Ag}_{0,04})_{5,98}(\text{Se}_{2,58}\text{Se}_{1,27}\text{Te}_{0,17})_{5,02}$
10	—	0,21	5,20	72,07	0,14	0,71	2,20	19,64	100,17	$(\text{Bi}_{2,43}\text{Pb}_{0,54}\text{Ag}_{0,04}\text{Sb}_{0,03})_{8,04}(\text{Se}_{2,36}\text{S}_{1,48}\text{Te}_{0,12})_{6,96}$
Невскит										
11	—	0,53	6,10	69,26	0,19	0,63	1,14	22,62	100,47	$(\text{Bi}_{0,96}\text{Pb}_{0,09}\text{Ag}_{0,01})_{1,06}(\text{Se}_{0,83}\text{S}_{0,10}\text{Te}_{0,01})_{0,94}$
12	—	—	3,31	66,79	—	8,33	2,75	18,40	99,58	$(\text{Bi}_{0,89}\text{Pb}_{0,04})_{0,93}(\text{Se}_{0,65}\text{S}_{0,14}\text{Te}_{0,18})_{1,07}$
13	—	—	5,45	66,72	—	6,52	2,83	18,07	99,59	$(\text{Bi}_{0,90}\text{Pb}_{0,07})_{0,97}(\text{Se}_{0,64}\text{S}_{0,25}\text{Te}_{0,14})_{1,03}$
14	—	—	5,94	68,09	—	5,29	2,98	18,15	100,44	$(\text{Bi}_{0,91}\text{Pb}_{0,08})_{0,99}(\text{Se}_{0,64}\text{S}_{0,26}\text{Te}_{0,12})_{1,02}$
Теллуру-селенид Bi										
15	—	0,12	5,27	59,84	0,22	15,30	3,27	15,39	99,42	$(\text{Ag}_{0,04}\text{Pb}_{0,96})_{1,00}(\text{Bi}_{10,96}\text{Sb}_{0,04})_{11,00}[(\text{Se}_{7,48}\text{Te}_{4,60})\text{S}_{3,92}]_{16,00}$
16	—	—	2,54	64,48	—	12,68	2,74	16,87	99,31	$(\text{Bi}_{2,74}\text{Pb}_{0,24}\text{Ag}_{0,01}\text{Sb}_{0,02})_{3,01}(\text{Se}_{1,87}\text{Te}_{1,15}\text{S}_{0,98})_{4,00}$ $(\text{Bi}_{2,00}\text{Pb}_{0,12})_{2,12}(\text{Se}_{2,08}\text{Te}_{0,97}\text{S}_{0,83})_{3,88}$ $\text{Pb}_{0,96}\text{Bi}_{2,40}(\text{Se}_{1,64}\text{Te}_{7,76}\text{S}_{6,64})_{3,104}$
Богдановичит										
17	1,60	20,92	1,25	43,73	0,51	—	0,22	33,27	101,50	$(\text{Ag}_{0,89}\text{Cu}_{0,12}\text{Pb}_{0,03})_{1,04}(\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,02})_{0,99}(\text{Se}_{1,94}\text{S}_{0,03})_{1,97}$
Селенистый висмутин										
18	0,23	—	0,87	76,64	1,52	—	15,90	5,45	100,62	$(\text{Bi}_{1,93}\text{Pb}_{0,02}\text{Cu}_{0,02}\text{Sb}_{0,07})_{2,04}(\text{S}_{2,60}\text{Se}_{0,36})_{2,96}$
18a	0,33	—	0,95	74,22	1,53	—	14,76	9,08	100,87	$(\text{Bi}_{1,86}\text{Pb}_{0,02}\text{Cu}_{0,03}\text{Sb}_{0,07})_{1,98}(\text{S}_{2,42}\text{Se}_{0,60})_{3,02}$
19a	—	—	—	73,96	1,30	—	13,31	10,44	99,01	$(\text{Bi}_{1,94}\text{Sb}_{0,06})_{2,00}(\text{S}_{2,28}\text{Se}_{0,72})_{3,00}$
19	—	—	0,37	74,98	0,80	—	12,50	11,97	100,61	$(\text{Bi}_{1,97}\text{Pb}_{0,01}\text{Sb}_{0,04})_{2,02}(\text{S}_{2,14}\text{Se}_{0,83})_{2,97}$

*Из месторождения Ориярви.

Примечание. Прочерк — отсутствие элемента; не опр. — не определялся.

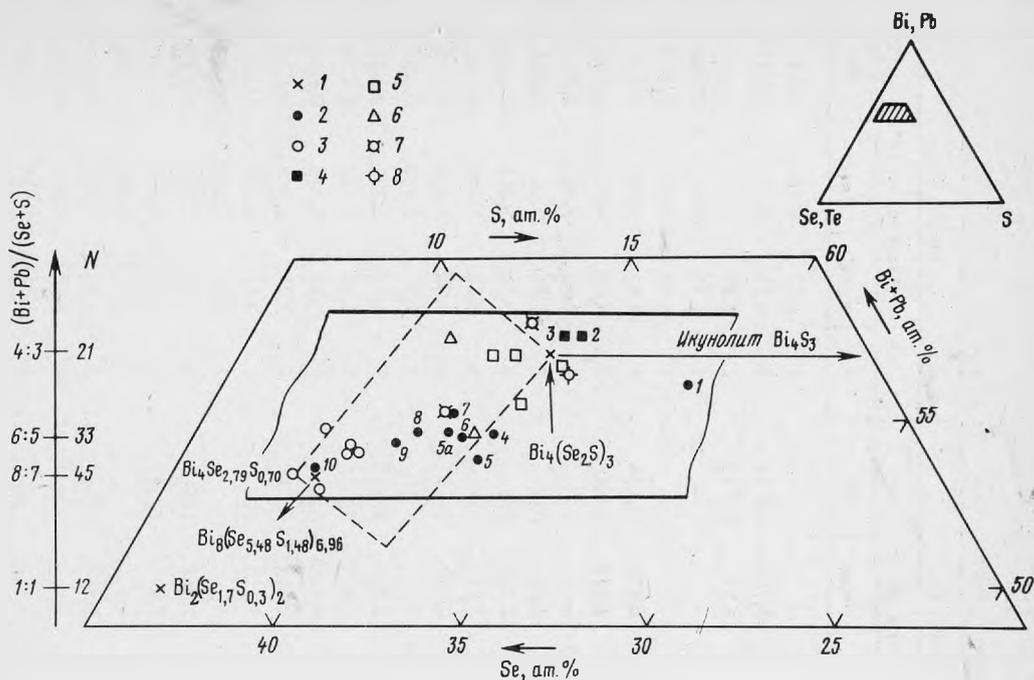


Рис. 3. Распределение анализов лайтакариита на диаграмме Bi-Se-S

1 — теоретические составы; 2, 3 — из месторождения Невское: 2 — данные авторов, 3 — по [9, 15]; 4, 5 — из месторождения Ориярви: 4 — данные авторов, 5 — по [9, 15, 39]; 6 — из Кидд-Крикка (по [9]); 7 — Фалуи (по [30]); 8 — Верхне-Сеймчанское месторождение (по [9]). Цифры на диаграмме соответствуют номерам анализов в табл. 2. Незначительные количества серебра, меди и сурьмы суммированы с висмутом. Пунктиром на диаграмме показано поле составов, отвечающее формуле Завьялова с соавт. [9] — $\text{Bi}_4\text{Se}_{2-x}\text{S}_{1-y}$ где $0 < x < 0,79$ и $0 < y < 0,30$

На месторождении Невское лайтакариит представлен пластинчатыми зернами размером до $0,8 \times 0,2$ мм, обычно с отчетливой спайностью, параллельной удлинению (рис. 2, а). Нередко встречаются слабо изогнутые пластинки с механическими двойниками деформации поперек удлинения (рис. 2, б). В отраженном свете минерал имеет ясное двутражение и сильную анизотропию с цветным эффектом от светло-коричневого до темно-серого. В отличие от Ориярви, где лайтакариит ассоциируется с самородным висмутом, здесь он контактирует или с селенистым висмутитом, или с виттитом, или с селенистым козалитом.

Согласно микрозондовым анализам (табл. 2), состав лайтакариита в разных ассоциациях несколько различается: вблизи висмутита (ан. 1), так же как в Ориярви (ан. 2 и 3), он наиболее богат висмутом и хорошо соответствует формуле, предложенной А. Вормой: $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$; в менее висмутовой ассоциации (со свинцово-висмутовыми сульфосолями) он содержит меньше висмута и его анализы пересчитываются на формулы $\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$ и $\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$ (ан. 4–10). Таким образом, по нашим данным, область состава лайтакариита ограничивается отношениями Bi: (Se, S), равными 4:3 и 8:7. (рис. 3). В эту область попадают практически все известные анализы минерала, что позволяет предложить общую формулу лайтакариита в виде $\text{Bi}_{4+2z}(\text{Se}, \text{S})_{3+2z}$, где $z = 0, 1$ или 2 . Не исключено, что в дальнейшем будут обнаружены лайтакарииты с большим числом z . Вводить в формулу ограничения для соотношения Se/S вряд ли целесообразно, поскольку это противоречит предположению А. Вормы [39] о наличии изоморфного ряда лайтакариит-икунолит, которое начинает подтверждаться микрозондовыми анализами (см. табл. 2, ан. 1). Формула лайтакариита, предложенная Е.Н. Завьяловым с соавт. [9], хуже согласуется с аналитическими данными: вблизи

Таблица 3

Расчет дебаграммы лайтакарита разного состава

$\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$				$\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$				$\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$						
Ориярви, ан. 2*				Ориярви [1]			Невское, ан. 5*				Невское, ан. 10*			
<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	$d_{\text{выч}}$	<i>hkl</i>
1	6.67	6,555	006	20	6,66	0006	—	—	—	—	1	6,63	6,58	0.013
—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,706	0,0.11	3	5,71	5,71	0.015
—	—	—	—	—	—	—	2	4,84	4,83	0,0.13	2	4,82	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,73	4,76	0,0.18
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,51	4,51	0,0.19
6	4,46	4,437	009	60	4,425	0009	5	4,42	4,486	0,0.14	5	4,44	4,281	0,0.20
—	—	—	—	—	—	—	4	3,96	3,924	0,0.16	3	4,00	4,07	0,0.21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3,87	3,89	0,0.22
6	3,58	3,595	012	60	3,586	0112	7	3,59	3,60	013	5	3,56	3,56	0,0.24
6	3,40	3,436	014	10	3,434	0114	7	3,34	3,388	017	8	3,36	3,361	0,1.10
5	3,32	3,328	0.0.12	60	3,319	0.0.0.12	5	3,28	3,317	018	5	3,32	3,308	0,1.11
10	2,06	3,080	017	100	3,072	1017	10ш	3,04	3,077	0,1.11	10	3,08	3,078	0,1.15
—	—	2,952	018	—	—	—	1	2,92	—	—	2	2,92	2,958	0,1.17
—	—	2,698	0.1.10	—	—	—	1	2,68	2,729	0,0.23	1	2,73	2,721	0,1.21
2	2,57	2,577	0.1.11	30	2,573	0.1.1.11	2	2,55	2,597	0,1.17	2	2,56	2,553	0,1.24
3	2,36	2,353	0.1.13	—	—	—	4	2,31	2,325	0,0.27	4	2,34	2,345	0,1.28
7	2,24	2,250	0.1.14	90	2,246	0.1.1.14	9ш	2,23	2,249	0,1.22	4	2,25	2,249	0,1.30
7	2,11	2,110	110	80	2,112	1120	7ш	2,09	2,110	110	8	2,11	2,110	110
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,09	2,088	0,0.41
2	2,05	2,061	0.1.16	30	2,058	1.0.1.16	2	2,04	2,068	116	4	2,04	2,039	0,0.42
1	1,967	1,977	0.1.17	—	—	—	—	—	1,981	1.1.11	1	1,979	1,979	1.1.15
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,926	1,928	1.1.18
5	1,900	1,9015	0.0.21	50	1,900	0.0.0.21	4ш	1,889	1,902	0,0.33	5	1,903	1,9027	0,0.45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,870	1,873	1.1.21
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,851	1,854	1.1.22

	—	1,810	203		—			3
2	1,786	1,782	1.1.12	20	1,781	1.1.2.12		3
5	1,734	1,740	027	7	1,741	0227		
	—	1,687	0.1.21		—			2
1	1,654	1,663	0.0.24	10	1,655	0.0.0.24		
	—	1,632	2.2.11		—			1
	—	1,602	2.0.12		—			1
1	1,561	1,568	0.1.23		—			1
5	1,538	1,539	2.0.14	60	1,538	2.0.2.14		1
2	1,470	1,479	0.0.27	10	1,475	0.0.0.27		2
1	1,460	1,464	0.1.25		—			1
1	1,440	1,442	2.2.17		—			
5	1,411	1,412	1.1.21	60	1,410	1.1.2.21		4ш
1	1,378	1,371	0.1.27		—			1
5	1,337	1,348	2.2.20	60	1,341	2137		4ш
	—	1,306	1.1.24		—			2
	—	1,292	2.1.11		—			1
1	1,280	1,288	2.0.22		—			

$$a_0 = 4,22\text{Å}$$

$$c_0 = 39,93\text{Å}$$

Такие же значения у зерна с ан. 1

$$a_0 = 4,22\text{Å}$$

$$c_0 = 39,93\text{Å}$$

Пространственная группа $R\bar{3}m$,
 $R32$ или $R3m$

*2R = 57,3; Fe-излучение, без фильтра.

П р и м е ч а н и е ш — широкая линия, прочерк — отсутствие линий.

1,810	1,805	1.1.18	2	1,808	1,807	207
1,771	1,780	208	2	1,783	1,783	0.0.48
—	1,744	0.0.36	5	1,746	1,740	2.0.15
1,687	1,692	2.0.14	2	1,697	1,697	1.1.30
—	1,656	2.0.16	1	1,654	1,654	2.0.22
1,646	1,642	1.1.24	2	1,632	1,630	0.1.47
1,611	1,609	0.0.39	2	1,609	1,612	1.1.25
1,575	1,562	1.1.27	2	1,559	1,557	2.1.12
1,547	1,539	2.0.29	7	1,542	1,541	1.1.37
1,466	1,477	2.0.25	1	1,476	1,476	2.1.22
	1,473	0.1.39				
1,452	1,457	2.0.26	1	1,462	1,464	2.0.35
—	1,442	0.1.40	1	1,439	1,436	2.1.26
1,403	1,412	1.1.33	5	1,412	1,413	1.1.45
1,368	1,376	2.0.30	1	1,372	1,375	0.2.41
1,339	1,344	1.1.36	5	1,346	1,347	2.1.34
1,307	1,304	2.0.34	1	1,305	1,304	2.0.46
1,294	1,295	1.2.17	1	1,295	1,298	1.1.52
—	1,286	1.2.18	1	1,285	1,283	1.1.53

$$a_0 = 4,22 \text{ \AA},$$

$$c_0 = 62,77 \text{ \AA}$$

$$a_0 = 4,22 \text{ \AA},$$

$$c_0 = 85,61 \text{ \AA}$$

двух вершин прямоугольного поля составов анализы отсутствуют, а некоторые новые анализы выходят за его пределы в сторону увеличения содержания серы.

Для синтетических селенидов висмута $\text{Bi}_{2n}\text{Se}_m$, часть которых имеет сходные с лайтакариитовыми отношения катионов к анионам, известна зависимость числа слоев N в элементарной ячейке от состава. Эти соединения построены по принципу кубической плотнейшей упаковки с ромбоздрическими подъячейками. Зависимость выражается формулой $N = 3(2n + m)$, где n и m — формульные коэффициенты при висмуте и селене соответственно [21]. С увеличением числа слоев прямо пропорционально растет параметр c_0 и усложняется дифракционная картина, в частности за счет появления целого ряда рефлексов, в том числе и сверхструктурных.

Исходя из указанной формулы, при изменении соотношения $\text{Bi} : (\text{Se}, \text{S})$ в лайтакариитах 4:3, 6:5 и 8:7 количество слоев N в элементарной ячейке будет соответственно равно 21, 33 и 45, а параметр c_0 — 40, 62 и 85,5 Å. Последнее значение определено путем экстраполяции прямо пропорциональной зависимости c_0 от числа слоев N , установленной для синтетических соединений $\text{Bi}_{2n}\text{Se}_m$.

Дебаграммы, полученные из проанализированных зерен лайтакариита разного состава (табл. 3), при сохранении общего подобия различаются числом линий: по сравнению с богатым висмутом лайтакариитом $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_3$ минералы с составом $\text{Bi}_6(\text{Se}, \text{S})_5$ и $\text{Bi}_8(\text{Se}, \text{S})_7$ имеют большее количество отражений, и все они удовлетворительно индифицируются в элементарной ячейке с параметрами $c_0 = 62,77$ и $85,5$ Å соответственно при одинаковом параметре $a_0 = 4,22$ Å. Это подтверждает существование в лайтакариитах (природных сульфоселенидах висмута) зависимости между составом и кристаллическим строением, установленной ранее для синтетических селенидов висмута.

Таким образом, лайтакариит представляет собой минерал переменного состава и строения. Целесообразно в дальнейшем выделять разновидности, различающиеся составом, а также количеством слоев в элементарной ячейке. Для их обозначения можно добавлять к общему названию "лайтакариит" число z (показатель в коэффициентах формул) в виде специального индекса — лайтакариит-0, лайтакариит-1, лайтакариит-2. Зная общую формулу и зависимость состав—строение, по данному названию легко определить формулу каждой разновидности и количество слоев в ее элементарной ячейке. Следует отметить, что наращивание элементарной ячейки в одном направлении с изменением состава, точнее, соотношения разновалентных компонентов, установленное в лайтакариите, характерно для нестехиометрических соединений [13] и, очевидно, свидетельствует о принадлежности к ним данного минерала. В связи с этим надо ожидать, что поле составов лайтакариита в действительности обусловлено в той или иной мере упорядоченными микросмесями (возможно, на ангстремном уровне) разных пачек и слоев, что, и объясняет некоторые отклонения в индифицировании дебаграмм.

Невскит по сравнению с другими селеновыми минералами распространен ограниченно. Обычно образует пластинки длиной до 1 мм со спайностью, параллельной удлинению. Иногда наблюдаются сростки таких пластинок.

В отраженном свете невскит напоминает лайтакариит, но имеет более высокое отражение, на контакте с лайтакариитом кажется белым со слабым желтоватым оттенком. Несмотря на заметное двуотражение обоих минералов при вращении столика микроскопа, невскит остается ярче лайтакариита.

Кроме ассоциации с лайтакариитом, где он слагает центральные части гнездообразных скоплений, невскит заполняет интерстиции между пластинчатыми зернами виттита или вейбуллита.

По данным микрозондовых анализов (см. табл. 2, ан. 11—14) нами впервые в невските обнаружен теллур, причем не только в малых количествах (~0,6%, ан. 11), но и в существенных (до 3,8%, ан. 12, что соответствует 0,2 формульных ед.).

По сравнению с данными первооткрывателей в большинстве анализов содержание свинца увеличено вдвое, что соответствует примерно 0,1 формульной ед. В связи с обнаружением новых теллурсодержащих разновидностей, формулу невскита пред-

Т а б л и ц а 4

Порошкограммы невскита по данным авторов (I) и по [9] (II)

I				II	
<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$	<i>hkl</i>	$d_{\text{выч}}$	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}$
3	4,55	005	4,56	2	4,53
2	3,82	006	3,81	—	—
6	3,58	101	3,59	4	3,59
3	3,28	{ 103	3,28	2	3,30
		{ 007	326	—	—
10	3,05	104	3,06	10	3,06
4	2,82	105	2,84	—	—
3	2,65	106	2,63	—	—
3	2,53	009	2,53	—	—
9	2,23	108	2,24	4	2,24
8	2,09	110	2,10	4	2,10
1	1,931	1.0.10	1,934	—	—
6	1,903	0.0.12	1,903	3	1,903
2	1,764	203	1,768	<1	1,773
5	1,732	204	1,732	3	1,734
2	1,638	206	1,640	—	—
1	1,588	{ 1.0.13	1,582	1	1,576
		{ 207	1,588	—	—
5	1,532	208	1,534	1	1,534
1	1,474	1.1.11	1,476	1	1,472
1	1,407	1.1.12	1,408	3	1,408
4	1,338	124	1,336	3ш	1,331
2	1,239	218	1,238	2ш	1,237
2	1,169	2.0.15	1,168	—	—

лагается писать в виде (Bi, Pb) (Se, S, Te) (среднее отношение Bi:Pb, по нашим данным, составляет 9:1). В дебаграммах теллуросодержащей разновидности каких-либо отклонений от дебаграммы обычного невскита не установлено (табл. 4).

Теллуроселенид висмута с составом (см. табл. 2, ан. 15 и 16), отвечающим идеализированной формуле $\text{Bi}_3(\text{Se}_2\text{TeS})_4$, обнаружен на месторождении впервые и является, по-видимому, новым минеральным видом. Соотношения между теллуrom и селеном (1:2) те же, что и в открытом недавно З. Йоаном с соавт. [29] на урановом месторождении Мон Отиш (Квебек, Канада) скиппените ($\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$). В отличие от последнего в нашем минерале присутствуют повышенные содержания свинца и серы и соотношения катионов и анионов иные. Если принять количество свинца в формуле за единицу (при наличии незначительной примеси серебра — ан. 15 в табл. 2 — оно суммируется со свинцом), формула принимает вид $(\text{Ag}_{0,04}\text{Pb}_{0,96})_{1,00}(\text{Bi}_{10,96}\text{Sb}_{0,08})_{11,04} \cdot (\text{Se}_{7,48}\text{Te}_{4,60}\text{S}_{3,92})_{16,00}$. Полученная дебаграмма похожа на лайтакариитовую, что предполагает их структурное родство. Синтетическое соединение состава Bi_3Se_4 отмечалось ранее С.А. Семилетовым [19] при исследовании тонких пленок методом электронографии. Минерал встречен в виде единичных выделений размером до 0,15 мм в поперечнике между пластинчатыми зернами виттита.

По сравнению с виттитом в отраженном свете минерал более яркий, белый со слабым желтоватым оттенком. Двухотражение слабое. Анизотропия без цветного эффекта. Изучение минерала продолжается.

Богдановичит AgBiSe_2 , открытый в 1967 г. в Польше, затем отмечался в ряде месторождений за рубежом и в рудопроявлении в Северном Забайкалье [14]. Богдановичит Невского месторождения — вторая находка в нашей стране. Минерал представлен мелкими зернами размером до 10 мкм, развивающимися в щелевидных пустотках по

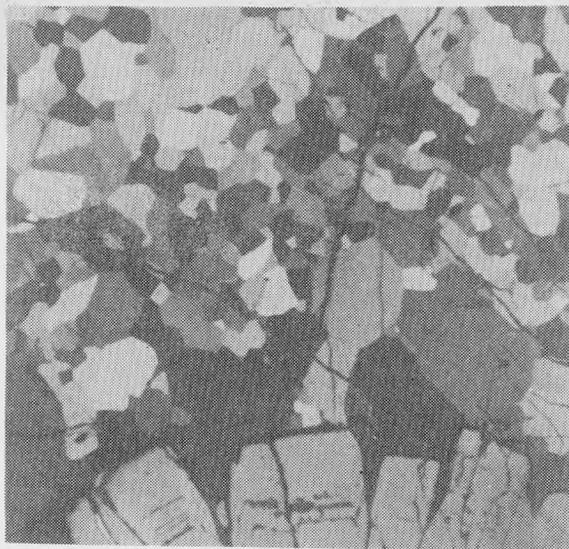


Рис. 4. Агрегат полигональных зерен Se-висмутина
Полир. шлиф, с анализатором, увел. 220

трещинам спайности в лайтакариите и на стыке его сходящихся кристаллов. Сопровождается еще более мелкими и неоднородными по составу селенидами меди (обнаружены с помощью площадного сканирования в характеристических лучах). По сравнению с литературными данными в богдановичите из Невского отмечается незначительное количество меди (1,6 мас.%), свинца (1,25 мас.%) и сурьмы (0,51 мас.%). Пересчет анализа дает формулу $(Ag_{0,89}Cu_{0,12}Pb_{0,03})_{1,04}(Bi_{0,97}Sb_{0,02})_{0,97} \cdot (Se_{1,94}S_{0,03})_{1,97}$. К сожалению, размер зерен не позволил провести других исследований. Поэтому диагностика проведена лишь на основании микросондового анализа.

В интерстициях вместе с богдановичитом развиты также коллоидные образования тонкодисперсного нерудного материала, что позволяет предположить с некоторой долей вероятности гипергенные образования богдановичита.

Селенистый висмутин. По нашим данным, на Невском встречен висмутин с содержанием селена примерно от 5 до 16 мас.% (см. табл. 2, ан. 17–19), причем распределение его в агрегате зерен минерала крайне неравномерно: даже соседние зерна могут существенно отличаться количеством этого элемента. Минерал сравнительно широко распространен в рудах. Он образует крупные зерна неправильной формы или перекристаллизованные тонкозернистые агрегаты обычно размером 2–4 мм (иногда до 18 мм) в поперечнике, сложенные изометричными полигональными кристаллами (рис. 4). В отраженном свете легко диагностируется по характерным оптическим свойствам: ясному двутражению и анизотропии с цветным эффектом – в желтовато-коричневых и синих тонах.

Селенистый висмутин иногда замещает селенистый козалит вдоль трещин спайности, а с виттитом в некоторых случаях образует эффектные параллельные срастания.

В связи с тем что на месторождении некоторыми авторами указывался и гуанахуатит (см. табл. 1), следует остановиться на проблеме выделения минеральных видов в ряду Bi_2S_3 – Bi_2Se_3 . Как известно, Фернандесом в 1873 г. гуанахуатитом был назван минерал из месторождения Гуанахуато (Мексика) [12]. Состав его выражался формулой Bi_2Se_3 , а сингония по аналогии с висмутином считалась ромбической. Позже П. Рамдор [36] описал тригональный Bi_2Se_3 как диморфную разность ромбического селенида висмута под названием "парагуанахуатит". Согласно данным по системе

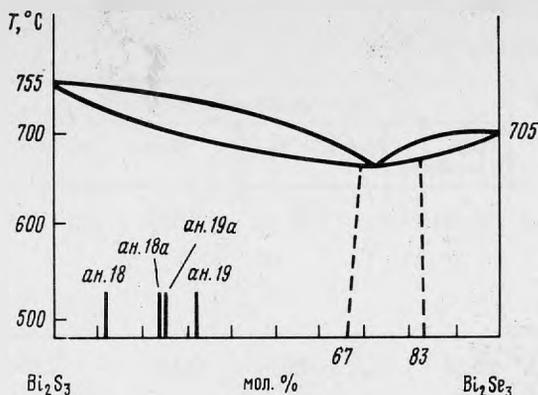


Рис. 5. Распределение данных микрозондовых анализов Se-висмутита на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (номера анализов отвечают номерам в табл. 2)

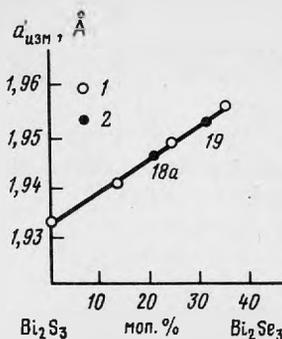


Рис. 6. Зависимость $d_{(112)}$ висмутита от содержания селена
1 – литературные данные; 2 – данные авторов

$\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, в этом ряду имеются две области твердых растворов: ромбические на основе структуры висмутита (до 33,3 мол.% Bi_2Se_3) и менее обширная область тригональных твердых растворов на основе структуры Bi_2S_3 (до 16 мол.% Bi_2S_3). Между ними существует двухфазная область, т.е. разрыв смесимости. Ромбическая модификация Bi_2Se_3 установлена в экспериментах лишь при очень высоких давлениях [3], которые вряд ли можно ожидать при гидротермальном рудообразовании малых глубин. Поскольку при сухом синтезе (500°C), а также в гидротермальных экспериментах эта модификация не получена, нет оснований считать возможным существование ромбического селенида висмута и полной смесимости при низких температурах.

Основываясь на данных экспериментальных исследований этой системы, А.А. Годовиков и В.А. Кляхин [6] предложили считать тригональные твердые растворы гуанахуатитом, а ромбические – висмутином и селенистым висмутином в случае его обогащения селеном. Название же "парагуанахуатит" предлагалось исключить. Это предложение не встретило поддержки М. Флейшера, бывшего в то время председателем Комиссии по новым минералам. В своем обзоре за 1987 г. он по-прежнему трактует гуанахуатит как ромбический селенид висмута, а парагуанахуатит – как тригональный Bi_2Se_3 [24]. В то же время у Г. Штруппа [22] для парагуанахуатита приведена гексагональная сингония и формула $\text{Bi}_4(\text{Se}, \text{S})_5$, ошибочность которой доказана А.А. Годовиковым и В.А. Кляхиным [6]. По нашему мнению, предложения А.А. Годовикова и В.А. Кляхина логичны и с ними следует обратиться в номенклатурную комиссию ММА. Что касается наших данных по соединениям этой системы на месторождении Невское, то результаты микрозондовых анализов (рис. 5) попадают в область ромбических твердых растворов, т.е. соответствуют селенистым висмутинам. Последнее согласуется и с полученными дебаеграммами, причем подтверждается влияние селена в сторону увеличения элементарной ячейки и межплоскостных расстояний, установленное ранее А.А. Годовиковым и С.Н. Ненашевой [7] на синтетических продуктах (рис. 6). Таким образом, гуанахуатит на Невском месторождении надежно пока еще не установлен.

• **Селенистые Pb-Bi-сульфосоли.** В настоящее время в этой группе считаются достоверными 4 минерала (табл. 5, 6), три из которых открыты в месторождении Фалун в Швеции¹, причем нордстрёмит совсем недавно, виттит более 50 лет, а вейбуллит бо-

¹ Месторождение Гладхаммар, указанное в "Системе минералогии" [4] как место взятия проанализированного образца виттита со ссылкой на К. Йохансона [27], ошибочно, так как в оригинальной работе Йохансона описано месторождение Фалун.

Таблица 5

Основные характеристики сульфосолей системы Pb-Bi-Se-S

Минерал (автор, год открытия)	Формула	Отношение			
		Pb:Bi (Me:ПМe)	Me:(Se, S)	Se:S	S:Se
Продукт (Mumme, 1976 [32])	$\text{CuPb}_{7,5}\text{Bi}_{9,33}\text{S}_{15}\text{Se}_7$	0,911	0,775	0,533	1,875
Виттит (Johansson, 1924 [27]) [28]	$\text{Pb}_9\text{Bi}_{12}\text{Se}_7\text{S}_{20}$	0,75	0,778	0,350	2,857
	$\text{Pb}_{0,3541}\text{Bi}_{0,4366} \cdot \text{Se}_{0,2026}\text{S}_{0,7974}$ [33]	0,81	0,791	0,254	3,9366
Вейбуллит (Weibull, 1885 [40], Flink, 1910 [25])	$\text{Pb}_4\text{Bi}_6\text{S}_9\text{Se}_4$ [30]	0,667	0,769	0,444	2,25
	$\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_5\text{S}_{11}$ [28]	0,625	0,812	0,454	2,2
	$\text{Ag}_{0,32}\text{Pb}_{5,09}\text{Bi}_{8,55} \cdot \text{Se}_{6,08}\text{S}_{11,90}$ — химическая [33]	0,633	0,776	0,511	1,957
	$\text{Ag}_{0,33}\text{Pb}_{5,33}\text{Bi}_{8,33} \cdot (\text{Se}_6\text{S}_{12})$ — структурная [33]	0,679	0,777	0,5	2,0
Нордстремит (Mumme, 1980 [34])	$\text{CuPb}_3\text{Bi}_7\text{Se}_4\text{S}_{10}$ — структурная	0,571	0,786	0,4	2,5
	$\text{Cu}_{0,94}\text{Pb}_{3,05}\text{Bi}_{7,24} \cdot \text{Se}_{4,12}\text{S}_{9,89}$ — химическая	0,551	0,802	0,416	2,4

лее 100 лет назад. Продукт — наиболее свинцовистый минерал этой группы — открыт на месторождении Джуну в Австралии. История исследования Pb-Bi-Se-S-сульфосолей, детально рассмотренная У. Мумме [32, 33], довольно сложна и запутанна.

Во многом это объясняется тем, что все 4 минерала очень близки друг к другу по составу и в большинстве случаев, особенно в домикрозондовый период, их полиминеральные сростания считались гомогенными или один минерал принимался за другой. Возникшая в результате неоднозначность характеристик приводила к тому, что эти минералы считались сомнительными или дискредитировались. Так, Х. Штрунц в 1957 г. приравнял виттит к селенистому хаммариту, хотя количества меди в анализах для такой дефиниции было явно недостаточно (на что указывалось в литературе, например А.А. Годовиковым). Вейбуллит же, согласно Ф.Е. Викману [12], в 20-х годах на основании химического анализа и дебаграммы рассматривался К. Йохансоном как селе-

Теоретический состав, мас.%						Сингония, пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, Å
Ag	Cu	Pb	Bi	Se	S		
—	1,38	33,78	42,39	12,02	10,43	Моноклинная <i>C2/m</i>	$a_0 = 31,96(1)$, $b_0 = 4,12(1)$, $c_0 = 36,69(3)$, $\beta = 109,52(3)^\circ$
—	—	33,50	45,05	9,33	11,52	Моноклинная <i>A</i> -подрешетка, <i>P2/m</i>	$a_0 = 4,19(1)$, $b_0 = 3,08(1)$, $c_0 = 15,56(4)$, $\beta = 101,4(2)^\circ$
—	—	35,59	44,28	7,76	12,40	Моноклинная <i>B</i> -подрешетка, <i>C2/m</i>	$a_0 = 7,21(1)$, $b_0 = 4,08(1)$, $c_0 = 15,50(5)$, $\beta = 98,8(2)^\circ$
—	—	29,98	48,39	11,43	10,21	Ромбическая, <i>Pnma</i>	$a_0 = 53,68(9)$, $b_0 = 4,11(1)$, $c_0 = 15,40(3)$
—	—	28,67	46,27	15,30	9,76		
0,92	—	28,22	47,81	12,84	10,22		
—	—	—	—	—	—		
—	2,28	22,32	52,54	11,34	11,52	Моноклинная, <i>P2₁/m</i>	$a_0 = 17,97(8)$, $b_0 = 4,11(2)$, $c_0 = 17,62(8)$, $\beta = 94,3(2)^\circ$
—	2,10	22,20	53,14	11,43	11,14		

нистый галенобисмутит. Так же он указан и в справочнике "Минералы" [12], хотя уже в 40-х годах М. Пикок и Л. Берри [35], изучив музейные образцы из Фалуна с помощью рентгеновского метода, отнесли к вейбуллит-кристаллохимически индивидуализированную моноклинную фазу из обнаруженных ими микрокрасталов. Эти данные не сопровождались химическим анализом, но вошли в рентгеноструктурные справочники (атлас Берри и Томпсона [23] и др.).

В 70-х годах к исследованию образцов виттита и вейбуллита из Фалуна, находящихся во многих музеях мира, разными исследователями был применен электронный зонд. В 1970 г. С. Каруп-Меллер впервые изучает с помощью микрозонда вейбуллит из Фалуна и выводит его формулу [30], указывая на моноклинную сингонию, согласно данным М. Пикока и Л. Берри [35].

В 1976 г. З. Йоан и П. Пико [28] в образце из Фалуна, полученном из Парижского

Таблица 6

Характерные рефлексы дебаграмм $d(I)$

Проудит (Mumme, 1976 [32])	Виттит (Johansson, 1924 [27])	Вейбуллит (Weibull, 1885 [40])	Нордстремит (Mumme, 1980 [34])
—	—	7,78 (3)	—
—	—	5,11 (3)	—
—	4,085 (оч. сл.)	—	—
—	3,955 (сл.)	—	—
3,90 (38)	—	—	—
—	—	—	3,88 (3)
3,83 (48)	3,845 (ср.)	3,85 (10)	—
—	3,788 (сл.)	—	—
—	—	3,73 (3)	—
3,64 (18)	—	3,64 (5)	—
—	3,607 (ср.)	—	3,58 (5)
—	3,529 (ср.)	—	3,48 (3)
3,49 (65)	—	—	—
3,45 (42)	3,434 (ср.с.)	3,44 (3)	3,43 (3)
3,39 (9)	3,390 (ср.)	—	—
—	3,362 (сл. ср.)	3,36 (2)	—
3,32 (27)	—	—	—
3,29 (27)	3,297 (сл.)	3,27 (8)	—
—	3,138 (ср.)	—	—
3,09 (7)	—	3,09 (9)	3,07 (10)
3,06 (4)	3,058 (ср.)	—	—
—	3,038 (ср.)	—	—
—	3,004 (с.)	—	3,01 (3)
2,96 (100)	—	2,95 (5)	—
2,91 (38)	—	—	2,90 (1)
—	2,887ш (с.)	—	—
2,85 (22)	2,849ш (ср.)	2,86 (5)	—
—	2,800ш (ср.)	2,81 (7)	—
—	2,700 (сл.ср.)	—	—
2,34 (24)	—	—	2,33 (0,5)
2,15 (5)	—	2,14 (6)	—
2,10 (10)	2,103ш (сл.)	—	2,10 (3)
2,08 (30)	—	—	—
2,07 (60)	—	2,07 (1)	—
2,06 (86)	2,041 (с.)	2,05 (5)	2,05 (3)

Примечание. ш — широкая линия; с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая интенсивность.

музея, методом микронзонда и порошкограмм открывают две сосуществующие (ромбическую и моноклинную) сульфосоли и предлагают ромбическую с новыми параметрами считать вейбуллитом, а моноклинную с параметрами, ранее полученными М. Пикком и Л. Берри для вейбуллита, — виттитом. Это обосновывается тем, что состав минерала, определенный ими и С. Каруп-Мёллером, ближе к первоначальному составу виттита К. Йохансона [27]. В качестве отличительного признака виттита, помимо состава и сингонии, они указывают на присутствие полисинтетических двойников. Примерно в то же время У. Мумме [33] повторно изучает оригинальный материал почти всех предыдущих исследователей. Ему удается наряду с микронзондовым анализом впервые провести монокристалльную съемку и подтвердить ромбическую сингонию вейбуллита. Но для моноклинного минерала с параметрами, аналогичными установленным М. Пикком и Л. Берри, он определяет менее свинцовистый состав и выделяет новый минерал — нордстремит [34]. В образце виттита Йохансона У. Мумме, помимо определения

Рис. 7. Полисинтетические двойники в виттите
 Полир. шлиф, с анализатором,
 увел. 200

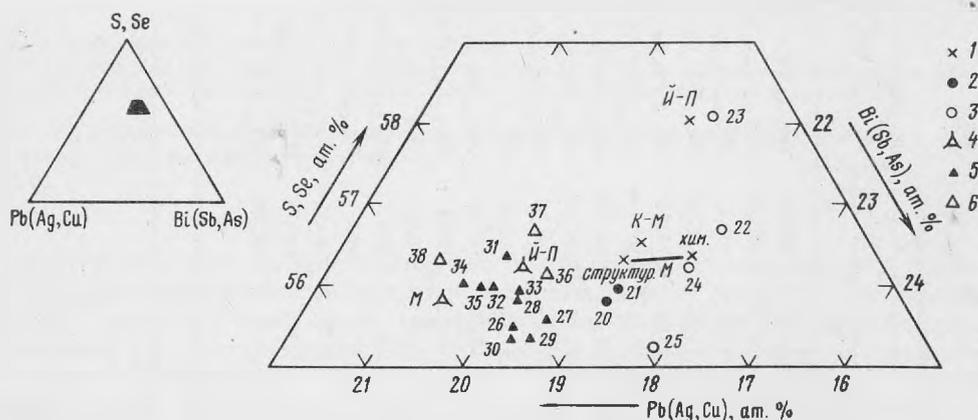


Рис. 8. Распределение анализов вейбуллита и виттита на диаграмме $\text{Bi(Sb, As)-Pb(Ag, Cu)-S, Se}$

1, 3 — анализы вейбуллита; 1 — теоретический состав, 3 — из месторождения Фалун (по [28, 30, 33]); 2, 4–6 — анализы виттита; 4 — теоретический состав, 2, 5 — из месторождения Невское, 6 — из месторождения Фалун по [28, 33]. Й-П — по данным [28]. К-М — по [30], М по [33]. Цифры на диаграмме соответствуют номерам анализов в табл. 7.

состава, устанавливает наличие двух несоизмерных моноклинных подрешеток, аналогичных обнаруженным ранее в Pb-Bi сульфосоли — канницарите, и доказывает, что З. Йоан и П. Пико исследовали именно такой виттит. На основе полученных данных У. Мумме рассматривает виттит как Se-канницарит.

Таким образом, в рентгеновском справочнике Л. Берри и Р. Томпсона для вейбуллита приведены нордстремитовые характеристики. Надо подчеркнуть, что дебаграммы всех четырех членов частично перекрываются. Наиболее надежным диагностическим признаком являются параметры элементарных ячеек, а для виттита — и полисинтетические двойники (см. табл. 5, 6).

Приведенный краткий исторический обзор позволяет критически рассмотреть работу А.М. Подольского с соавт. [16] о вейбуллите из Невского месторождения. Как видно из списка литературы, она написана без учета последних публикаций по минералам этой группы. Из четырех приведенных микрозондовых анализов три занимают промежуточное положение между теоретическими составами вейбуллита и виттита, а четвертый приближается к составу козалита. Принимая во внимание химическую близость минералов группы, очевидно, что приводимые анализы относятся к смесям или разным минералам. Остается неясным, какому из них соответствуют имеющиеся в работе характеристики (рентгеновские и минераграфические).

Таблица 7

Химический состав селеносодержащих Pb-Bi-сульфосоей по данным микрозондового анализа

Минерал	Номер анализа	Содержание, мас.%								Кристаллохимическая формула
		Ag	Cu	Bi	Pb	Sb	S	Se	Σ	
Виттит	20	1,28	—	44,51	29,01	0,73	8,29	16,54	100,36	$(Pb_{6,43}Ag_{0,55})_{6,98}(Bi_{9,74}Sb_{0,28})_{10,02}(S_{11,90}Se_{9,60})_{21,50}$
	26	1,03	—	43,66	31,99	0,77	9,16	14,78	101,39	$(Pb_{6,94}Ag_{0,41})_{7,34}(Bi_{9,37}Sb_{0,28})_{9,65}(S_{12,82}Se_{8,41})_{21,23}$
	27	0,61	—	44,92	31,65	—	9,31	13,96	100,45	$(Pb_{6,98}Ag_{0,28})_{7,26}(Bi_{9,74}(S_{13,23}Se_{8,04})_{21,27}$
	28	0,67	—	43,28	32,24	0,89	9,56	14,00	100,64	$(Pb_{7,03}Ag_{0,28})_{7,31}Bi_{9,37}Sb_{0,32})_{9,69}(S_{13,46}Se_{7,99})_{21,46}$
	29	0,82	—	44,04	32,70	1,25	9,96	13,30	102,07	$(Pb_{6,94}Ag_{0,32})_{7,26}(Bi_{9,28}Sb_{0,46})_{9,74}(S_{13,69}Se_{7,40})_{21,09}$
	30	0,61	—	43,05	32,69	0,95	9,79	12,45	100,10*	$(Pb_{7,12}Ag_{0,23})_{7,35}(Bi_{9,28}Sb_{0,37})_{9,65}(S_{13,78}Se_{7,12})_{21,08}$
	31	0,66	—	43,83	32,76	0,75	10,44	13,05	101,49	$(Pb_{7,08}Ag_{0,28})_{7,36}(Bi_{9,37}Sb_{0,28})_{9,65}(S_{14,61}Se_{7,40})_{22,01}$
	32	0,63	—	43,96	33,01	0,39	10,51	12,15	100,65	$(Pb_{7,17}Ag_{0,28})_{7,45}(Bi_{9,42}Sb_{0,14})_{9,56}(S_{14,70}Se_{8,89})_{21,59}$
	33	0,68	—	43,51	32,94	1,33	10,65	12,28	101,39	$(Pb_{7,03}Ag_{0,28})_{7,31}(Bi_{9,19}Sb_{0,61})_{9,80}(S_{14,70}Se_{8,89})_{21,59}$
	34	0,63	—	43,14	33,51	0,54	10,69	11,75	101,26	$(Pb_{7,26}Ag_{0,28})_{7,54}(Bi_{9,28}Sb_{0,18})_{9,46}(S_{15,02}Se_{6,66})_{21,68}$
	35	0,61	—	42,53	33,81	1,52	10,98	11,64	101,09	$(Pb_{7,21}Ag_{0,23})_{7,44}(Bi_{9,00}Sb_{0,33})_{9,33}(S_{15,21}Se_{6,32})_{21,73}$
	36	—	—	45,7	33,2	—	11,5	10,0	100,4	$Pb_{7,19}Bi_{9,81}(Se_{2,69}S_{16,10})_{21,79}$
	36а	не опр.	0,10	45,43	33,36	0,39	11,94	9,39	100,61	$(Pb_{7,15}Cu_{0,07})_{7,22}(Bi_{9,64}Sb_{0,14})_{9,78}(Se_{5,28}S_{16,52})_{21,80}$
	37	—	—	45,3	33,2	—	12,0	9,4	99,9	$Pb_{7,23}Bi_{9,78}(Se_{5,37}S_{16,87})_{22,24}$
38	—	—	43,9	35,3	—	12,6	7,7	99,5	$Pb_{7,61}Bi_{9,39}(S_{17,66}Se_{4,36})_{21,92}$	
Козалит	39	0,42	0,47	39,58	38,23	2,68	14,36	4,43	100,16	$(Pb_{1,82}Cu_{0,07}Ag_{0,04})_{1,93}(Bi_{1,87}Sb_{0,22})_{2,09}(Se_{0,55}S_{4,42})_{4,97}$
	40	0,88	0,30	36,09	38,58	5,25	13,37	7,29	101,76	$(Pb_{1,81}Cu_{0,05}Ag_{0,08})_{1,94}(Bi_{1,68}Sb_{0,42})_{2,10}(Se_{0,90}S_{4,06})_{4,96}$
	41	0,94	0,27	36,26	38,73	4,58	12,88	8,19	101,86	$(Pb_{1,84}Cu_{0,05}Ag_{0,09})_{1,97}(Bi_{1,70}Sb_{0,37})_{2,07}(Se_{1,02}S_{3,95})_{4,97}$

*В том числе Те — 0,56%.

Примечание. Ан. 36, 37, 38 из месторождения Фалун; 36, 37 — по [28]; 38 — по [33]; остальные — из месторождения Невское. Прочерк — отсутствие элемента, не опр. — не определялся.

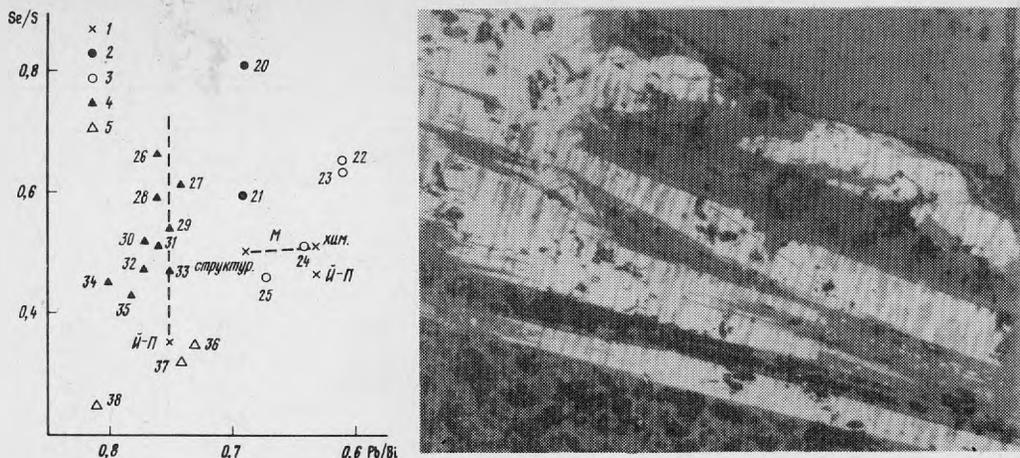


Рис. 9. Отношения Se/S и Pb/Bi в анализах виттитов и вейбуллитов
 1–3 – анализы вейбуллитов: 1 – теоретические составы, 3 – по литературным данным (см. табл. 7);
 2, 4, 5 – анализы виттитов: 2, 4 – данные авторов, 5 – литературные данные (см. табл. 7)

Рис. 10. Трещины спайности в направлении, перпендикулярном удлинению зерна козалита
 Поляр. шлиф, без анализатора, увел. 200

В изученном нами материале вейбуллит не обнаружен, установлены лишь две свинцово-висмутовые сульфосоли: виттит и селеновый козалит (табл. 7). Они диагностированы с помощью микросонда, микродифракции электронов и по параметрам элементарных ячеек, полученных из картин микродифракции и уточненных при индиффировании порошкограмм (табл. 8). Для виттита метод микродифракции показывает существование двух несоизмерных подрешеток с собственными параметрами. Под микроскопом в отраженном свете виттит представлен агрегатами пластинчатых, часто деформированных зерен длиной до 0,6–0,8 мм с трещинами совершенной спайности в одном направлении. В отраженном свете цвет минерала голубовато-серый, двуотражение среднее с тусклым цветным эффектом (белый–голубовато-серый). Анизотропия с цветным эффектом в синих–коричневых тонах. Как ранее отмечалось [28], для виттита характерны полисинтетические двойники (рис. 7).

Результаты микросондовых анализов виттита (рис. 8) в области теоретических составов, соответствующих формулам С. Каруп-Мёллера [30], З. Йоана и П. Пико [2], а также У. Мумме [33]. Достаточно хорошо состав виттита пересчитывается на формулу конницарита $Pb_8Vi_9S_{21,5}$ с 17 атомами катионов, предложенную в работе [13].

Интересной особенностью виттита Невского месторождения являются существенные колебания содержаний в нем селена – от 11,6 до 14,8 мас.%, причем заметные вариации в содержании этого элемента наблюдаются подчас в соседних зернах. Следует подчеркнуть, что установленные максимальные количества селена отмечаются в этом минерале впервые. Это особенно хорошо видно при сопоставлении отношений Se/S в наших и опубликованных данных (рис. 9).

Se-козалит – наиболее распространенная сульфосоли на месторождении. Максимальные количества селена, отмечающиеся в этом минерале ранее, согласно П. Рамдору [18], составляли 6,6 мас.% (месторождение Бая-де-Араме). В козалите из Невского количество этого элемента до 8,2 мас.%, соответственно до 1 атома в формуле, т.е., так же как и в других сульфосолях, достигает максимальных из известных на сегодняшний день значений. Как и в случае виттита, количество селена заметно колеблется (табл. 9), даже в соседних зернах.

Se-козалит представлен хорошо образованными игольчатыми кристаллами в кварце

Таблица 8
Порошкограммы виттита

№ 1		№ 2		№ 3			
<i>I</i>	$d_{изэм}$	<i>I</i>	$d_{изэм}$	$d_{изэм}$	$d_{выч}$	<i>hkl</i>	
		0,5	5,06				
		0,5	4,64				
2	4,27	2	4,25	4,085	4,103	100	
		1	3,99	3,955	3,955	102	
10	3,87	6	3,86	3,848	3,811	004	
					3,827	004	
		1	3,79	3,788	3,779	101	
3	3,62	2	3,63	3,607	3,590	201	
5	3,51	3	3,55	3,529	3,553	103	
					3,537	110	
		1	3,45	3,434		202	
5	3,41	2	3,40	3,390	3,390	111	
				3,362	3,348	102	
2	3,31	2	3,29	3,297	3,307	112	
		0,5	3,20				
		3-4	3,134	3,138	3,121	112	
					3,158	203	
					3,114	104	
5	3,08	0,5	3,052	3,058	3,056	202	
				3,038	3,048	005	
9	2,99	7	3,004	3,004	3,015	113	
9	2,89	8	2,903	2,887	2,891	110	
				2,849	2,831	204	
					2,838	112	
4	2,82	0,5	2,818	2,800	2,808	113	
2	2,74	0,5	2,721	2,700	2,701	114	
5	2,69	1	2,698				
3	2,60	0,5	2,589				
2	2,44						
1	2,36						
5	2,27	5ш	2,264				
2	2,22	1ш	2,203				
1	2,16	0,5	2,119	2,103	2,103	107	
9	2,04	6	2,049	2,041	2,039	020	
1	2,02						
1	1,998	3ш	1,994				

Примечание. № 1, 2 — из месторождения Невское (ан. 28, табл. 6): № 1 — камера РКД-57,3 мм, № 2 — камера РКУ-114 (эталон Si); № 3, 4 — из месторождения Фалун: № 3 — камера Гинье [33], № 4 — камера 240 мм [28].

до 1 мм и агрегатами уплощенных зерен длиной до 2–3 мм. При окислении козалита проявляется спайность поперек удлинения (рис. 10), что необычно для этого минерала [12].

В отраженном свете Се-козалит характеризуется относительно высоким отражением, заметным двуотражением со слабым изменением цвета в зеленовато-серых то-

№ 3		№ 4				
подрешетка	<i>I</i>	$d_{изм}$	$d_{выч}$	<i>hkl</i>	подрешетка	<i>I</i>
		7,73	7,72	002	<i>A</i>	2
			7,68	002	<i>B</i>	
		5,13	5,14	003	<i>A</i>	2
			5,12	003	<i>B</i>	
<i>A</i>	0,5					1
<i>A</i>	0,5					
<i>A</i>	3	3,847	3,858	004	<i>A</i>	10
<i>B</i>			3,839	004	<i>B</i>	
<i>A</i>	1					
<i>B</i>	3	3,616	3,576	201	<i>B</i>	2
<i>A</i>	4	3,525	3,508	103	<i>A</i>	3
<i>B</i>						
<i>B</i>	7					
<i>B</i>	3	3,387	3,393	111	<i>B</i>	4
<i>A</i>	2					
<i>B</i>	1	3,290	3,301	112	<i>B</i>	3
		3,186	3,196	013	<i>B</i>	1
<i>B</i>	3					
<i>B</i>						
<i>B</i>	4	3,058	3,064	202	<i>B</i>	8
<i>A</i>	3					
<i>B</i>	5	2,997	3,010	113	<i>B</i>	8
<i>A</i>	10	2,884	2,890	110	<i>A</i>	9
<i>B</i>	3					
<i>A</i>						
<i>B</i>	3	2,798	2,817	113	<i>B</i>	2
<i>B</i>	22	2,691	2,697	114	<i>B</i>	4
		2,567	2,572	006	<i>A</i>	1
			2,559	006	<i>B</i>	
		2,243	2,249	115	<i>A</i>	5
			2,242	115	<i>B</i>	
<i>A</i>	1	2,101	2,096	107	<i>A</i>	2
<i>A</i>	5	2,042	2,039	020	<i>A</i>	8
			2,038	020	<i>B</i>	

нах. Резкая анизотропия козалита сопровождается цветным эффектом в желто-вадо-коричневых—синих тонах. По оптическим свойствам козалит очень близок к виттиту, отличается несколько более высоким рельефом, наличием спайности в двух направлениях и лучшим качеством полировки.

На дебаграмме селенистого козалита из Невского установлено значительно большее

Т а б л и ц а 9

Величины отношений Pb/Bi, Se/S, Pb + Se/Bi + S в минералах месторождения Невское

Минерал	Pb/Bi	Se/S	Pb + Se/Bi + S
Невскит	0,04–0,10	2,92–8,40	0,72–0,89
Лайтакариит	0,04–0,14	1,36–3,70	0,40–0,68
Виттит	0,46–0,81	0,25–0,81	0,32–0,72
Se-висмутин	0,00–0,03	0,14–0,39	0,09–0,20
Se-козалиит	0,92–0,95	0,12–0,26	0,38–0,50

число линий, чем на эталонной. Это навело на мысль об ультрамикронеоднородности минерала. Однако исследование на электронном микроскопе (микродифракция и проверка состава с помощью приставки Kevex-5100) показало присутствие лишь одного козалиита. С этим согласуется также удовлетворительное индицирование всех линий на дебаеграмме в параметрах данного минерала.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Из наблюдений соотношений селеновых минералов в полированных шлифах следует, что все они образовались метасоматически и выделялись позже арсенопирита, который ими интенсивно корродируется. Как и на месторождении Фалун [30], образование селеновых минералов на Невском месторождении протекало, очевидно, близко-одновременно. Однако по некоторым деталям взаимоотношений можно наметить следующий порядок выделения. Первым, очевидно, кристаллизовался невскит – в случае нахождения его с лайтакариитом он тяготеет к центральным частям гнезда. При отсутствии невскита в агрегатах первым образуется лайтакариит, а затем – сульфосоли свинца, которые корродируют пластинчатые кристаллы лайтакариита, развиваются вдоль его спайности и располагаются по периферии выделений (см. рис. 2, а). О порядке выделения самих сульфосолей можно судить по их размещению относительно лайтакариита в полиминеральных агрегатах: сначала в непосредственном контакте наблюдается виттит, затем – козалиит, который всегда образуется по периферии полиминеральных агрегатов (рис. 11).

Самыми поздними минералами (возможно, вторичными) являются богдановичит и сопровождающие его ближе неопределенные селениды меди – они тяготеют к полым трещинам спайности лайтакариита и к интерстициям его пластинчатых кристаллов, причем находятся в окружении колломорфных выделений нерудных минералов. Не совсем ясно в этой схеме последовательности положение сульфидов: Se-висмутин наблюдается, например, в сростаниях с виттитом с индифферентными взаимными границами, которые говорят об одновременном их образовании. С другой стороны, мелкие ламелли халькопирита обнаружены в лайтакариите, где они приурочены к плоскостям спайности (рис. 12). Возможно, это вторая генерация более раннего халькопирита, которая переотлагается иногда локально при образовании селенидов.

Описанная последовательность выделения селеновых минералов на месторождении Невское говорит о том, что с развитием процесса отложения селеновых минералов количество связанного в них селена и висмута убывает, а серы и свинца – увеличивается. При этом отношения Se/S и Pb/Bi изменяются соответственно на порядок (см. табл. 9). В то же время отношения суммарного количества свинца и селена к сумме висмута и серы (т.е. валового количества более основных элементов к более кислотным) остается практически постоянным. Отсюда можно сделать предположение, что указанная последовательность выделения минералов обязана не вариации кислотности–щелочности растворов, а является следствием изменения концентрации элементов при их последовательном связывании в минералы. Предполагать здесь какое-либо существ-

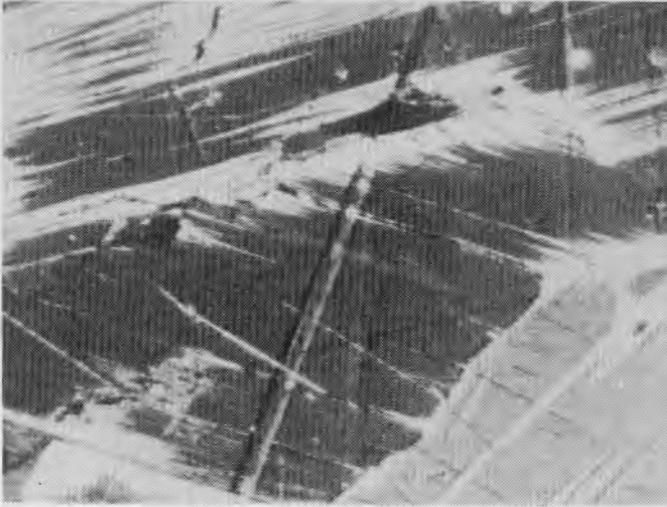


Рис. 11. Козалит (белое) по краям выделений лайтакарита (темно- и светло-серое)
Полир. шлиф, с анализатором, увел. 400

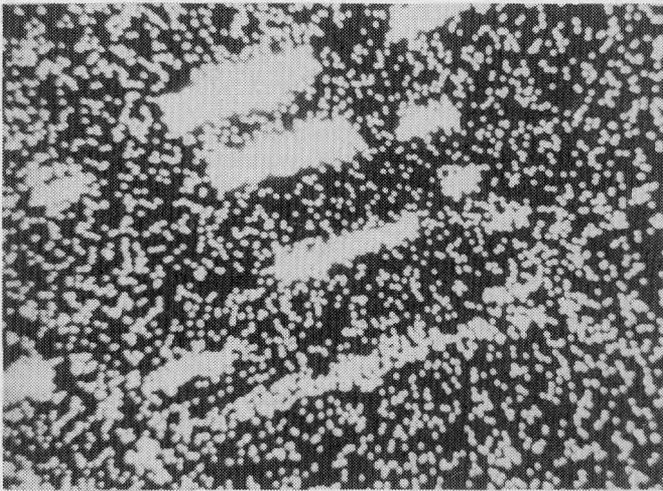


Рис. 12. Мелкие ламеллы халькопирита, приуроченные к плоскостям спайности лайтакарита; изображение в рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha$, увел. 550

венное влияние температурного градиента вряд ли возможно, поскольку речь идет о микрообъемах вещества.

Отсутствие гомогенности в распределении селена в соседних зернах одного и того же минерала, очевидно, свидетельствует о недостижении равновесия в образовавшихся ассоциациях и, видимо, о быстрой скорости их отложения.

Выражаем глубокую признательность за предоставленные образцы А.А. Годовикову, А.М. Подольскому и А. Ворме и за ценные консультации О.Г. Карпинскому и Н.И. Органовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабкин П.В.* О некоторых селеновых и селеносодержащих минералах // *Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР*. Магадан, 1958. Вып. 13. С. 122–129.
2. *Бабкин П.В., Рожков Ю.П.* Новый тип оловянного оруденения // *Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР*. Магадан, 1961. Вып. 15. С. 163–179.
3. *Верещагин Л.Ф., Ицкевич Е.С., Атабаева Э.Я., Попова С.В.* О новой модификации Bi_2Se_3 // *ФТТ*. 1964. Т. 6, вып. 7. С. 223–225.
4. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлч Ч.* и др. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. Т. 1, полумот 1. 607 с.
5. *Годовиков А.А.* Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 303 с.
6. *Годовиков А.А., Кляхин В.А.* Гуанахуатит и парагуанахуатит // *Геология и геофизика*. 1966. № 7. С. 67–77.
7. *Годовиков А.А., Ненашева С.Н.* Рентгенографическое исследование системы Bi_2S_3 – Bi_2Se_3 // *Материалы по генетической и экспериментальной минералогии*: Тр. Ин-та геол. и геофиз. 1966. Т. 4. С. 12–20.
8. *Годовиков А.А., Ферьянчич Ф.А.* Находка в СССР редкого селенида висмута – лайтакарита // *Геология и геофизика*. 1960. № 10. С. 19–26.
9. *Завьялов Е.Н., Бегизов В.Д., Чвилева Т.Н.* Новые данные о лайтакарите ЗВМО. 1983. Вып. 2. С. 185–192.
10. *Лузов С.Ф.* Районы преимущественного развития месторождений касситерит-кварцевой формации // *Основные типы оловорудных месторождений*. М.: Недра, 1976. С. 70–112.
11. *Лузов С.Ф., Макеев Б.В.* Сравнительная оценка глубины образования оловорудных месторождений Северо-Востока СССР // *Локальное прогнозирование в рудных районах Востока СССР*. М.: Наука, 1972. С. 173–179.
12. *Минералы*: Справочник / Под ред. Э.М. Бонштедт-Кушлетской, Ф.В. Чухрова. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 616 с.
13. *Мозгова Н.Н.* Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. М.: Наука, 1985. 263 с.
14. *Нестеров Е.Г., Бегизов В.З., Завьялов Е.Н.* и др. Первая находка богдановичита в СССР // *ЗВМО*. 1985. Вып. 2. С. 24–26.
15. *Нечелюстов Г.Н., Чистякова Н.И., Завьялов Е.Н.* Невскит $\text{Bi}(\text{Se}, \text{S})$ – новый селенид висмута // *ЗВМО*. 1984. Вып. 3. С. 351–355.
16. *Подольский А.М., Рябева Е.Г., Юркина К.В.* Вейбуллит – первая находка в СССР // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 254, № 6. С. 1447–1450.
17. *Подольский А.М., Шурига Е.Г.* Некоторые особенности проявления оловянной минерализации Невского рудного поля // *Новые данные по магматизму и минерализации в рудных районах Востока СССР*. М.: Наука, 1971. С. 293–306.
18. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1132 с.
19. *Семилетов С.А.* Электронографическое исследование структуры сублимированных слоев состава Bi-Se и Bi-Te // *Тр. Ин-та кристаллографии*. 1954. Вып. 10. С. 75–78.
20. *Синдеева Н.Д.* Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 257 с.
21. *Стасова М.М., Карпинский О.Г.* О слоистости в структурах селенидов и теллуридов висмута и теллуридов сурьмы // *Журн. структур. химии*. 1967. Т. 8, № 1. С. 85–88.
22. *Штруц Х.* Минералогические таблицы. М.: Госгортехиздат, 1962. 531 с.
23. *Berry L.G., Thompson R.M.* X-ray powder data for ore minerals: The Peacock Atlas // *Mem. Geol. Soc. Amer.* 1962. Vol. 85. P. 310.
24. *Fleischer M.* Glossary of mineral species the mineralogical record Inc. Tucson, 1987. 228 с.
25. *Flink G.* Bidrag till Sveriges mineralogi // *Ark. kemi, miner., geol.* 1910. Bd 3, N 35. S. 5–7.
26. *Henoc J., Heinrich K., Myklebust R.* A rigorous correction procedure for quantitative electron probe microanalysis. *Nat. Bur. Stand. US. Tech. Note*. 1973. N 769. P. 1–132.
27. *Johansson K.* Ett par selenförande mineral från Falun gruva // *Ark. kemi, miner. och geol.* 1924. Bd. 9, N 9. S. 1–7.
28. *Johan Z., Picot P.* Definition nouvelle de la weibullite et de la wittite // *C.r. Acad. sci. D.* 1976. T. 282. P. 137–139.
29. *Johan Z., Picot P., Ruhlmann F.* Mineralisation uranifere des monts otish (Quebec): skippenite, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ et watkinsonite, $\text{Cu}_2\text{PbBi}_4(\text{Se}, \text{S})_8$, deux nouvelles especes minerales // *Rapp. activ. CNRS-BRGM*. 1984–1986. P. 183–186.
30. *Karup-Møller S.* Weibullite, laitakarite and bismuthinite from Falun, Sweden // *Geol. fören. Stockholm. förhaukl.* 1970. Bd. 92. S. 181–187.
31. *Kato A.* Ikunolite, a New Bismuth Mineral from the Ikuno mine. Japan // *Miner. J.* 1959. Vol. 2, N 6. P. 397–407.
32. *Mumme W.G.* Proudite, $\text{CuPb}_{7,5}\text{Bi}_{9,33}(\text{S}, \text{Se})_{22}$ from Tennant Creek, Northern Territory, Australia: its crystal structure and relation ship with weibullite and wittite // *Amer. Miner.* 1976. Vol. 61. P. 839–852.
33. *Mumme W.G.* Seleniferous lead–bismuth sulphosalts from Falun, Sweden: weibullite, wittite and nordströmite // *Ibid.* 1980. Vol. 65. P. 789–796.
34. *Mumme W.G.* The crystal structure of nordströmite $\text{CuPb}_3\text{Bi}_7(\text{S}, \text{Se})_{14}$ from Falun, Sweden: a member of the junoite homologous series // *Canad. Miner.* 1980. Vol. 18. P. 343–352.
35. *Peacock M.A., Berry L.G.* Röntgenographic observations on the ore minerals // *Univ. Toronto. Stud. Geol. Ser.* 1940. Vol. 44. P. 48–69.

36. *Ramdohr P.* Las especies mineralógicas Guana-juatita y Paraguanajuatita. Com. Direct. rara la invest. de les recur. miner. de Mexico. 1948. Vol. 20.
37. *Strunz H.* Homöotypia Bi_2Se_3 – Bi_3Se_4 – Bi_4Se_5 U.S.W. (Platynit, Ikunolith, Laitakariite) // Neues Jb. Mineral. Monatsh. 1963. H. 7. S. 154–157.
38. *Vorma A.* Laitakariitti, uusi Bi–Se-mineraali Orijärveltä // Geologi. Helsinki, 1959. Vol. 11, N. 2. S. 11–18.
39. *Vorma A.* Laitakarite a new Bi–Si-mineral // Bull. Commis. geol. Finl. 1960. N 188. P. 1–9.
40. *Weibull M.* Om selenhaltig galenobismutit fran Felu grufva // Geol. fören. Stockholm förhandl. 1885. Bd. 7. S. 657–666.

УДК 549.461:548.32

С.В. РЯБЕНКО, Г.Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ПРИРОДНОЙ СИСТЕМЕ CaF_2 – TRF_3

Природные редкоземельные разновидности флюорита, названные по составу преобладающих редкоземельных элементов (РЗЭ) иттрофлюоритом и церфлюоритом, относятся к числу редких и малоизученных минералов. Единичные находки иттрофлюорита, содержащего в своем составе около 20 мас.% $\Sigma\text{TR} + \text{Y}$, отмечались в гидротермалитах Средней Азии [9], пегматитах Японии [21], Кольского полуострова [5], полевошпатовых метасоматитах Восточной Сибири [2, 6], но достаточно он изучен не был. Наиболее детальное описание иттрофлюорита из пегматитов гранитоидного массива Украины с максимальным содержанием суммы РЗЭ 7 мас.% приведены в работах Е.П. Гурова и др. [7, 8]. Еще меньше известно о церфлюорите, выделенном лишь на основании единственного анализа флюорита, содержащем в своем составе $\Sigma\text{TR} + \text{Y} = 6,02\%$, и церий-иттриевом отношении около 2 [7].

Известно также о находке в пегматитах Южной Норвегии минерала твейтита с флюоритоподобной структурой и составом, отвечающим иттрофлюориту $\text{Ca}_{1-x}(\text{Y}, \text{TR})_x \cdot \text{F}_{2+x}$, где $x \sim 0,3$ [18]. Имеющиеся данные по твейтиту чрезвычайно противоречивы. Согласно первоначальным исследованиям, твейтит является моноклинным минералом с псевдокубической ячейкой и параметром $a_0 = 5,527 \text{ \AA}$. В дальнейшем на музейных образцах установлено, что изученный материал – многофазный и наряду с твейтитом содержит значительное количество иттрофлюорита [19]. Опираясь лишь на рентгенографическое изучение, исследователи пришли к выводу, что в действительности твейтит относится к гексагональной сингонии, а его идеализированный состав отвечает формуле $\text{Ca}_{14}\text{Y}_{15}\text{F}_{43}$.

В последние годы установлено, что редкоземельный флюорит как акцессорный минерал может быть встречен в некоторых редкометальных месторождениях, генетически связанных с приразломными кварц-полевошпатовыми метасоматитами и гранитоидами повышенной щелочности [11]. В отдельных случаях он отмечается в значительных количествах, что позволяет рассматривать его в качестве нового рудного минерала – возможного источника получения редких земель и иттрия. В этой связи изучен редкоземельный флюорит одного из месторождений Восточной Сибири.

Редкоземельный флюорит отмечается в составе гранитоподобных пород, слагающих массив линзовидной формы среди гнейсов и кристаллических сланцев нижнего протерозоя. В региональном плане массив приурочен к зоне сочленения нижнепротерозойских складчатых структур с выступом архейского фундамента [2]. Слагающие массив породы по минеральному и химическому составу близки между собой и отвечают щелочным (бескальциевым) гранитам – граносиенитам. Они характеризуются высоким содержанием SiO_2 (70–75%), Na_2O и K_2O (по 4–5%), Fe_2O_3 (2–3%), F (1–3%) и рядом рудогенных элементов с содержаниями, превышающими кларк для щелочных гранитов, – Ta, Nb, TR, Zr, Th, Be, Pb, Sn, U. Другой отличительной особенностью химического сос-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета дебаграмм редкоземельного флюорита из месторождения Восточной Сибири

Флюорит, ASTM-4-0864			1*		2		4		5		6		7	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>												
111	3,153	94	3,15	7	3,15	7	3,15	7	3,16	7	3,17	6	3,14	9
200	—	—	—	—	—	—	—	—	2,74	<1	2,88	<1	2,72	<1
220	1,931	100	1,927	10	1,928	10	1,934	10	1,934	10	1,933	10	1,924	10
311	1,647	35	1,644	5	1,642	5	1,649	5	1,650	6	1,648	7	1,644	5
222	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,576	<1	1,562	<1
400	1,366	12	1,366	3	1,364	2	1,368	2	1,370	3	1,368	4	1,368	3
331	1,263	10	1,253	3	1,253	3	1,256	3	1,258	4	1,254	4	1,254	4
420	—	—	—	—	—	—	1,226	<1	1,225	2	1,225	2	1,223	1
422	1,1150	16	1,115	5	1,115	6	1,118	6	1,118	6	1,117	7	1,118	6
511	1,0512	7	1,052	4	1,052	4	1,053	4	1,054	4	1,053	5	1,054	5

* Номер образца.

Пр и м е ч а н и е. Условные съемки: FeK_{α} — излучение, камера РКД-57,3; диаметры препаратов (резиновые шарики, насыщенные порошком минерала, приготовленные по методу С. Химстре (Hiemstra, 1956 г.), мм: 5 — 0,2; 12 — 0,25; остальные — 0,5. При расчете дебаграмм дифрак-

тава является низкое (менее 1%), до полного отсутствия, содержание CaO , MgO , TiO_2 , MnO , SrO . По минеральному составу это кварц-альбит-микроклиновые породы, имеющие в зависимости от наличия одного или двух темноцветных минералов аннитовые, аннит-рибекитовые, рибекит-арфведсонитовые, арфведсонит-эгириновые минерально-петрографические разновидности. В качестве аксессуарных минералов содержат тантало-ниобаты — пироксдор, колумбит, фергюсонит, эшинит, силикаты — циркон, малакон, окислы—ильменит, гематит, сульфиды — пирит, пиротин, сфалерит, галенит, фториды — криолит, флюорит, гагаринит, томсенолит, нейборит, прозопит и некоторые другие.

Редкоземельный флюорит распространен главным образом в аннитовых, аннит-рибекитовых и рибекит-арфведсонитовых разновидностях пород. Он образует неравномерную вкрапленность размером 0,01—0,3 мм, приуроченную к стыку зерен породообразующих минералов. Наиболее часто редкоземельный флюорит отмечается в зоне контакта массива с вмещающими породами, где развиты неоднородные по составу и текстурно-структурному рисунку их такситовые разновидности. В них этот минерал наряду с аксессуарной вкрапленностью слагает обогащенные участки в виде пятен изометричной формы, реже короткие ветвящиеся прожилки, размером первые см. Ассоциирует с цирконом, ильменитом, гагаринитом, монацитом, фторкарбонатами редких земель.

В отдельных зернах редкоземельный флюорит в основном бесцветный, прозрачный. Блеск стеклянный. Замутненные, полупрозрачные разности при микроскопическом изучении обнаруживают тонкозернистые сростания с другими минералами. В сегрегациях часто имеет красновато-коричневые, зеленые тона разной интенсивности, вызванные развитием гидроксидов железа и тонких прорастаний слюды по трещинкам минерала. В отличие от обычного флюорита спайность у него отсутствует, реже наблюдается весьма несовершенная по (110). Твердость повышенная, $H_{\text{ср}} = 420\text{--}440$ кг/мм² (по шкале Мооса ~5).

Плотность, показатель преломления сильно варьируют (см. табл. 2). Минерал — парамагнитный. В шлифах в проходящем свете бесцветный до зеленого, изотропный. При содержании РЗЭ > 30% обнаруживает слабую анизотропию с заметным двупреломлением. Люминесцирует под действием ультрафиолетовых лучей при $T = 300$ К пурпурным цветом, в рентгеновском излучении — голубым.

8		9		10		11		12		13		14	
<i>d/n</i>	<i>I</i>												
3,14	7	3,16	7	3,18	7	3,18	7	3,18	8	3,20	7	3,169	7
2,74	1	2,75	1	2,75	2	2,77	1	2,75	2	2,77	3	2,76	2
1,939	10	1,944	10	1,943	10	1,952	10	1,954	10	1,962	10	1,949	10
1,658	6	1,658	7	1,660	6	1,668	5	1,660	6	1,676	6	1,666	5
1,582	1	1,588	<1	1,588	1	1,600	1	1,594	1	1,608	1	1,609	1
1,373	~3	1,376	3	1,378	3	1,384	2	1,375	2	1,390	3	1,382	2
1,260	3	1,263	5	1,264	4	1,267	3	1,266	3	1,274	4	1,268	2
1,227	2	1,229	2	1,232	1	1,237	1	1,233	1	1,244	2	1,246	2
1,122	6	1,123	7	1,124	6	1,129	4	1,127	4	1,133	6	1,127	5
1,057	4	1,059	6	1,060	5	1,065	3	1,064	3	1,069	5	1,064	4

ционные углы уточнены по калибровочным графикам, полученным по химически чистым веществам (Na, Cl, PbS и др.). Расчет параметров решетки проведен по линиям с индексами 400, 331, 420, 422, 511.

Рентгеновское исследование редкоземельного флюорита велось методом порошка из материала, отобранного под микроскопом из зерен, подвергшихся микронзондовому анализу. Величины межплоскостных расстояний редкоземельного флюорита приведены в табл. 1, из которой видно, что дебаеграммы всех образцов соответствуют структуре флюорита. Однако у флюоритов с большим содержанием РЗЭ по отношению к чистому флюориту значения межплоскостных расстояний существенно увеличены. Это соответственно дает и увеличение параметров решетки (табл. 2). Кроме того, на этих рентгенограммах проявляются три слабых рефлекса: линии со значениями *d* около 2,77; 1,60; 1,24 Å. Их появление обусловлено заменой в структуре флюорита легких элементов (Ca) на тяжелые (TR, Y), что приводит к изменению угасания рефлексов (по аналогии с ториянитом и уранинитом). Уменьшение содержания РЗЭ в образцах флюорита ($\Sigma TR + Y \leq 18\%$) приводит к соответственному уменьшению значений межплоскостных расстояний, параметров решетки и к постепенному ослаблению интенсивностей указанных рефлексов вплоть до их исчезновения.

Химический состав редкоземельного флюорита сложный и изучен недостаточно. Несмотря на сравнительно большое количество публикаций, посвященных изучению формы вхождения редких земель во флюорит, многие вопросы остаются невыясненными, например до сих пор не установлены пределы изоморфной смесимости TRF_3 в CaF_2 , не определена схема гетеровалентного изоморфизма между Ca и TR и сопровождающая ее зарядовая компенсация.

Сравнение результатов экспериментального изучения системы $CaF_2 - TRF_3$ в различных условиях выявило существенное расхождение между ними. В экспериментально изученных "сухих" системах $CaF_2 - YF_3$ установлена широкая область устойчивости твердых растворов с флюоритовой структурой, достигающая 37 мол.% [16], а по другим данным — 50 мол.% [14]. Напротив, гидротермальный синтез той же системы выявил неожиданно узкое поле устойчивости твердых растворов $CaF_2 - TRF_3$, ограниченное для YF_3 11,3 мол.% при температуре 500°C и уменьшающееся при 300°C до 4 мол.% [12]. На этом основании сделан вывод об ограниченной возможности образования в природных условиях редкоземельного флюорита с содержанием РЗЭ, превышающим 7 мас.%.

В настоящей работе на основе детального изучения редкоземельного флюорита с помощью микроанализатора сделана попытка определить изоморфную емкость CaF_2 в

Таблица 2

Химический состав и свойства редкоземельного флюорита

Номер образца	Компоненты, мас. %						
	Ca	ΣTR	Na	Sr	Th	F	Σ
1	44,6	7,33	1,2	0,4	He обн.	47,0	100,53
2	44,9	7,39	1,1	He обн.	He обн.	46,9	100,29
	45,20	6,74	0,88	0,12	0,07	46,79	99,80
3	43,7	7,83	1,2	0,1	0,1	46,3	99,23
4	37,6	15,42	2,1	0,2	0,2	44,1	99,62
	38,25	14,64	1,41	0,09	0,17	45,12	99,86
5	35,2	18,11	2,3	0,2	0,3	44,4	100,51
	34,85	18,46	1,74	0,13	0,26	44,36	99,80
6	35,3	18,36	2,2	0,3	0,2	43,9	100,26
	38,79	14,10	1,35	0,23	0,08	44,84	99,39
7	33,2	19,98	2,3	0,1	0,2	43,6	99,38
	35,45	18,61	1,73	0,08	0,13	43,42	99,42
8	32,6	20,91	2,8	0,1	0,1	43,1	99,61
	26,58	27,87	2,96	0,15	0,22	42,13	99,91
9	32,5	22,46	1,6	0,3	0,1	43,5	100,46
	31,71	23,99	1,74	0,23	0,08	42,55	100,30
10	24,6	30,12	2,2	0,3	He обн.	41,4	98,62
	24,03	31,16	1,94	0,33	0,04	42,15	99,65
11	20,9	34,73	2,6	1,9	0,1	40,3	100,53
	18,09	36,77	2,61	2,26	0,95	39,95	100,63
12	17,1	40,33	2,2	0,3	0,1	39,1	99,13
13	17,1	41,03	3,0	0,1	0,5	38,0	99,73
	16,13	41,82	2,83	0,06	0,41	38,92	100,17
14	15,0	41,93	2,9	1,0	0,2	39,1	100,13

Примечание. Числитель — результаты микрозондового, знаменатель — микрохимического анализа (аналитик С.П. Пурусова, ВИМС). Условия анализа: микроанализаторы "Camebax", JСХА-733, ускоряющее напряжение 15 кВ, ток образца 20 нА, диаметр зонда 10 мкм. Стандарты: альбит (Na) стивеллит (Ce, La) умбозерит (Sr, Th), синтетические соединения CaF₂ (Ca, F), Y₂SiO₅ (Y), CeP₅O₁₄ (Ce), PrP₅O₁₄ (Pr), NdP₅O₁₄ (Nd), SmP₅O₁₄ (Sm), CsGdP₄O₁₂ (Gd), CsDyP₄O₁₂ (Dy),

отношении TR, а также рассмотреть вопросы, связанные с проявлением гетеровалентного изоморфизма катионной и анионной частей этого минерала.

Микрозондовый анализ редкоземельного флюорита сопряжен с большими сложностями, главными из которых являются многокомпонентность состава, высокое содержание фтора, низкая термоустойчивость. Дополнительные трудности возникают из-за взаимного наложения линий характеристического спектра лантаноидов, что определяет также и проблему измерения фона для редкоземельных элементов. Большие сложности возникают при подборе образцов сравнения, так как природные минералы не всегда могут удовлетворять с точки зрения их гомогенности и по уровню содержания отдельных редкоземельных элементов. Поэтому в качестве образцов сравнения нами использовались синтетические соединения. Гомогенность состава контролировалась на микроанализаторе путем измерения интенсивности аналитических линий по многим участкам или зернам. Анализ рентгеновского спектра редкоземельного флюорита позволил установить оптимальный набор аналитических линий и выявить участки для измерения фона.

Коэффициенты при кристаллохимических формулах (Ca, TR, Na)-1				Параметры элементарной ячейки $a_0, \text{Å}$	Показатель преломления n	Плотность d	Магнитная восприимчивость χ
Ca	TR	Na	F				
0,91	0,05	0,04	2,01	5,464	1,428	3,32	1,34
0,91	0,05	0,04	2,01	5,465	1,435	3,36	2,19
0,92	0,05	0,03	2,01				
0,90	0,06	0,04	2,01	5,470	1,436	3,31	2,09
0,81	0,11	0,08	2,00	5,473	1,444	3,40	5,07
0,84	0,11	0,05	2,08				
0,77	0,14	0,09	2,06	5,477	1,448	3,48	6,7
0,79	0,14	0,07	2,11				
0,78	0,14	0,08	2,03	5,474	1,448	3,46	7,26
0,84	0,11	0,05	2,05				
0,76	0,15	0,09	2,09	5,475	1,449	3,50	7,00
0,79	0,14	0,07	2,04				
0,73	0,17	0,11	2,02	5,493	1,452	3,67	9,74
0,64	0,24	0,12	2,13				
0,76	0,18	0,06	2,13	5,502	1,457	3,57	11,5
0,74	0,19	0,07	2,09				
0,62	0,28	0,10	2,20	5,508	1,461	3,94	11,47
0,62	0,29	0,09	2,20				
0,57	0,31	0,12	2,24	5,532	1,470	4,12	13,6
0,53	0,34	0,13	2,33				
0,47	0,42	0,11	2,26	5,519	—	—	—
0,48	0,37	0,15	2,26	5,558	1,485	4,24	13,7
0,47	0,39	0,14	2,38				
0,43	0,43	0,14	2,31	5,527	—	4,28	—

CsHoP₄O₁₂ (Ho), Er₂O₃ (Er), Yb₂O₃ (Yb). Аналитические линии: K $_{\alpha}$ — Na, Ca, F; L $_{\alpha}$ — Y, Sr, La, Ce, Dy, Er; L $_{\beta}$ — Pr, Nd, Sm, Gd; M $_{\alpha}$ — Yb, Th. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации проводится по программе ZAF на ЭВМ ЕС-1022, на фтор — по программе CZAFM математического обеспечения микроанализатора JCSA-733. При определении содержаний гадолиния учитывалось наложение аналитической линии HoL $_{\alpha}$ на GdL $_{\beta}$. Обр. 12 — из коллекции Т.Н. Шуриги (ВИМС).

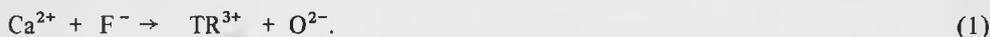
При изучении редкоземельного флюорита с помощью флуоресцентного рентгеноспектрального анализа выяснилось, что ряд элементов (Eu, Tb, Tm, Lu) содержится в нем практически на уровне предела обнаружения микрозондовым методом. В то же время запись рентгеновского спектра показала, что именно для этих элементов необходимо учитывать возможность наложения линий спектра РЗЭ на аналитическую линию. Поэтому определение Eu, Tb, Tm, Lu микрозондовым методом не проводилось, а были использованы данные по содержанию этих элементов, полученные спектральным анализом.

Особое внимание в исследуемых образцах было уделено анализу фтора, так как его аналитическая линия относится к наиболее длинноволновой области спектра, для которого массовые коэффициенты ослабления очень велики и недостаточно точно установлены. С целью уменьшения аналитической ошибки в связи с неопределенностью массовых коэффициентов ослабления в качестве образцов сравнения нами использовались синтетические соединения CaF₂ и химически проанализированный минерал гагаринит,

чрезвычайно близкий по составу к исследуемым образцам. Кроме того, для микрохимического анализа были отобраны мономинеральные фракции, часть материала которого была проанализирована на микроанализаторе.

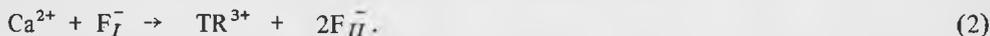
Результаты микронзондового и химического анализов приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, для большинства образцов наблюдается хорошая сходимость результатов анализов. Исключение составляют обр. 6, 8, 11, обнаруживающие заметные расхождения по содержаниям Са, ΣTR , F. Устанавливаемые расхождения, как показали микронзондовые исследования, объясняются переменным составом изученных образцов не только в разных пробах, но иногда и в отдельных зернах одной пробы.

Расчет анализов проводился исходя из суммы катионов, равной 1. Как видно из приведенных данных (см. табл. 2), для всех образцов редкоземельного флюорита устанавливается переменность состава, выражающаяся прежде всего в изменении содержаний кальция и редких земель. Первоначально предполагалось, что недостающая валентность в катионной части, возникшая в результате замещения $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$, компенсируется вхождением дополнительных атомов F^- в вакантные октаэдрические пустоты, [20]. В дальнейшем Н.В. Беловым [3] была показана несостоятельность данной схемы изоморфизма и высказано предположение о компенсации избыточного заряда путем частичного замещения фтора кислородом:

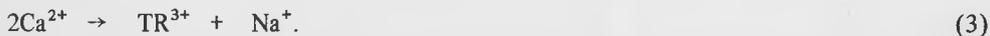


Последняя схема была подтверждена также экспериментально [17].

Более поздними рентгенографическими исследованиями В.Б. Александрова и др. [1] синтетического монокристалла со структурой флюорита $Ca_{0,607} Ce_{0,393} F_{2,393}$ был установлен новый тип изоморфного замещения. Согласно последнему, один из анионов исходной структуры заменяется на два аналогичных аниона по схеме



Пересчет анализов выявил нестехиометричность состава всех исследованных образцов редкоземельных флюоритов. Причем количество "избыточного" фтора оказалось значительно меньше, чем суммарное количество РЗЭ. Это находится в противоречии не только со схемой (2), но и с формулой редкоземельного флюорита — $Ca_{1-x} TR_x F_{2+x}$. Поэтому, предполагая возможность вхождения атомов кислорода в структуру минерала по схеме (1), нами особое внимание было уделено определению этого элемента в исследуемых образцах. Измерение интенсивности аналитической линии OK_{α} в редкоземельных флюоритах и в минералах, близких им по составу, но заведомо не содержащих кислорода, выявило, что содержание кислорода даже в образцах с аномально высоким содержанием РЗЭ не превышает фоновых. В то же время присутствие в исследованных образцах в заметных количествах натрия, катиона более низкой валентности, чем кальций, дает возможность предположить, что в данном случае также проявлен изоморфизм по схеме



Этот тип изоморфизма затрагивает только одну систему атомов, поэтому в природе должен осуществляться легко. Последнее также согласуется с экспериментальными работами. Введение в систему $CaF_2 - TRF_3 - H_2O$ натрия приводит к повышению изоморфной смесимости TRF_3 в CaF_2 . Действительно, пересчет анализов при учете схемы изоморфизма (3) показывает хорошее соответствие между количеством "избыточного" фтора и суммарным содержанием РЗЭ.

Устанавливаемые аномально высокие содержания TR в ряде образцов флюорита не могут быть обусловлены гетерогенностью природного материала по следующим причинам:

1) непрерывность твердого раствора со структурой CaF_2 в исследованных образцах подтверждается линейной зависимостью (рис. 1) увеличения параметра a_0 (5,464—

Рис. 1. Диаграмма зависимости параметра элементарной ячейки (1), магнитной восприимчивости (2) редкоземельных флюоритов от содержания в них суммы редких земель и иттрия

Цифры на диаграмме соответствуют номерам образцов в табл. 2

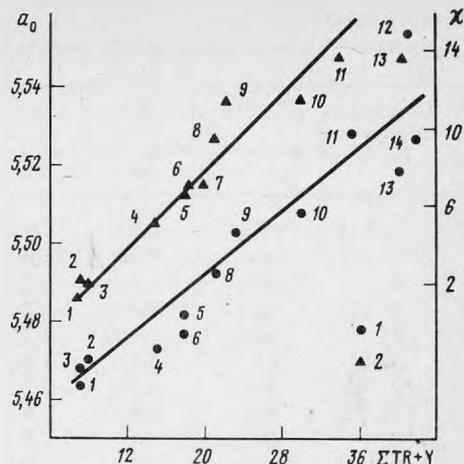


Рис. 1.

Рис. 2. Диаграмма зависимости плотности (1), показателя преломления (2) редкоземельных флюоритов от содержания в них суммы редких земель и иттрия

Рис. 3. Диаграмма состава лантаноидов в редкоземельных флюоритах

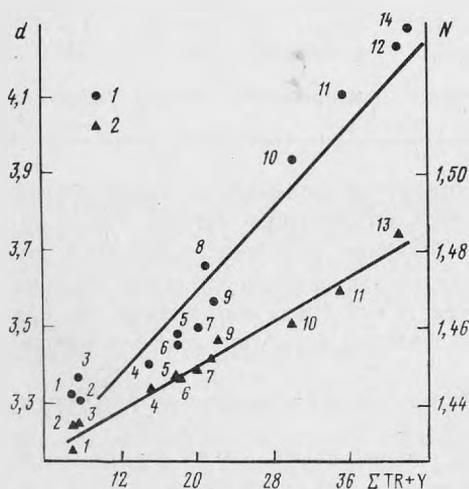


Рис. 2.

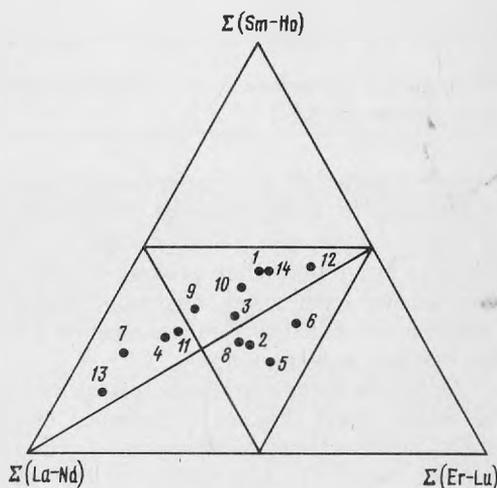


Рис. 3.

5,558 Å) в зависимости от увеличения содержания РЗЭ (7,33–41,93 мас.%), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [16];

2) гомогенность всех исследованных зерен редкоземельного флюорита проверялась на микроанализаторе JСХА-733 по изображениям в обратнорассеянных электронах методом, весьма чувствительным к фазовой неоднородности состава;

3) на рентгенограммах порошка, отобранного из участков, подвергшихся анализу, дополнительных отражений, свидетельствующих о присутствии фазовой примеси TR-содержащих минералов, обнаружено не было.

В настоящее время экспериментально установлено существование высокотемпературного соединения $\alpha\text{-NaYF}_4$, имеющего неупорядоченную кубическую структуру флюоритового типа [15].

Сопоставление значения объемов элементарной ячейки $\alpha\text{-NaYF}_4$ и CaF_2 с параметрами a_0 соответственно 5,448 и 5,4629 Å дает возможность предполагать, что присутствие во флюорите $\alpha\text{-NaYF}_4$ в виде твердого раствора приведет к уменьшению размера элементарной ячейки. Экспериментально было показано, что редкоземельный флюорит, синтезированный в системах с натрием, имеет пониженное значение a_0 [4]. В то же

Таблица 3

Состав РЗЭ в редкоземельном флюорите (мас. %)

Номер образца	Компоненты							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu*	Gd
1	3,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,01	0,8
2	2,6	0,4	1,0	He обн.	0,6	0,3	0,01	0,7
3	3,3	0,3	0,9	”	0,6	0,4	0,01	0,2
4	6,1	1,0	2,3	0,3	1,3	0,5	0,03	0,6
5	8,0	0,9	1,7	0,2	1,0	0,3	0,02	0,7
6	9,0	0,4	1,2	0,1	0,8	0,4	0,03	0,6
7	7,6	1,9	3,7	0,2	1,9	0,7	0,03	1,2
8	10,6	0,8	1,9	0,2	0,8	0,5	0,05	1,0
9	8,6	1,5	3,8	0,3	1,6	0,5	0,03	1,4
10	17,2	0,8	2,0	0,3	1,2	0,7	0,05	1,4
11	13,2	1,9	5,5	0,8	3,2	1,1	0,05	2,0
12	26,7	0,2	0,9	0,2	0,8	0,9	0,03	1,6
13	9,8	5,3	12,1	1,4	5,1	1,2	0,05	1,3
14	23,3	0,8	2,0	0,2	1,6	0,9	0,08	2,4

*Элементы приведены по данным количественного спектрального анализа, аналитик В.А. Гостева (ВИМС).

время вхождение редкоземельных элементов в структуру флюорита по схеме (2) сопровождается существенным увеличением параметра элементарной ячейки. Таким образом, каждый тип изоморфизма в отдельности вызывает деформацию решетки, но, так как эти деформации действуют в противоположном направлении при совместном их проявлении, они в какой-то мере компенсируются. В этой связи изоморфная емкость природного флюорита по отношению к РЗЭ, на наш взгляд, будет определяться наличием или отсутствием натрия.

С учетом предполагаемых замещений вся область составов редкоземельного флюорита может быть описана следующей брутто-формулой: $Ca_{1-(x+2y)}Na_yTR_x + yF_{2+x}$, где x соответствует замещению по схеме (2) и варьирует от 0,05 до 0,43, а y — замещению по схеме (3) и варьирует от 0,04 до 0,15. Конечный член ряда в случае полной совместной реализации двух схем изоморфизма приведет к соединению $NaTR_3F_{10}$. Подобное соединение — KTb_3F_{10} — было получено искусственно и по рентгенографическим исследованиям характеризуется флюоритоподобной сверхструктурой с увеличенной в 2 раза по сравнению с флюоритом элементарной ячейки при сохранении пространственной группы симметрии [13].

Состав РЗЭ в изученных образцах флюорита из Восточной Сибири изменяется довольно широко (табл. 3). Наиболее часто встречаются редкоземельные флюориты, в составе которых иттрий и редкие земли иттриевой группы преобладают над редкими землями цериевой группы. На тройной диаграмме фигуративные точки составов изученных образцов в основном располагаются в центральной части, указывают на комплексный состав лантаноидов (см. рис. 3). Помимо редкоземельных элементов, в составе изученных образцов отмечаются стронций и торий, изоморфно замещающие кальций. Но, так как их количество невелико, в расчетах формул они объединялись с кальцием.

Изоморфное вхождение в состав флюорита РЗЭ вызывает изменение физических свойств, в том числе плотности, показателя преломления и магнитной восприимчивости. Как видно из приведенных диаграмм (рис. 2, 3), при увеличении суммарного содержания РЗЭ во флюорите пропорционально возрастают его плотность и показатель преломления. Эти соотношения не всегда выдерживаются в линейной зависимости, что, по-видимому, обусловлено изменяющимся составом РЗЭ и изоморфизмом по двум различ-

Компоненты							ΣTR	Средняя атомная масса TR
Tb*	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu*		
0,09	0,6	0,2	0,4	0,13	0,5	0,1	7,33	115,91
0,08	0,5	0,1	0,4	0,13	0,4	0,17	7,39	121,73
0,02	0,5	0,1	0,4	0,13	0,8	0,17	7,83	117,86
0,07	1,2	0,1	0,8	0,23	0,8	0,09	15,42	118,19
0,09	1,4	0,1	1,4	0,33	1,6	0,37	18,11	116,75
0,09	1,7	0,2	1,3	0,32	1,8	0,42	18,36	113,82
0,12	0,9	0,2	0,6	0,07	0,8	0,06	19,98	118,18
0,15	1,4	0,2	1,1	0,23	1,6	0,38	20,91	112,57
0,22	1,6	0,2	1,1	0,24	1,1	0,27	22,46	119,06
0,2	2,8	0,4	1,5	0,26	1,1	0,21	30,12	108,76
0,34	2,6	0,2	1,9	0,30	1,4	0,24	34,73	119,52
0,21	2,9	0,4	2,5	0,41	2,2	0,38	40,33	104,63
0,18	1,2	0,4	1,5	0,33	1,0	0,17	41,03	126,10
0,34	3,7	0,6	2,6	0,44	2,5	0,47	41,93	110,22

ным схемам, в разной степени влияющим на изменение кристаллической решетки минерала. В отличие от обычного редкоземельный флюорит — парамагнитный. Его магнитная восприимчивость, впервые измеренная Н.В. Добровольской (ВИМС), изменяется в широких пределах, пропорционально возрастает в зависимости от суммарного содержания парамагнитных ионов РЗЭ (см. рис. 1). При содержании последних 5 мас. % минерал становится диамагнитным.

Необычный состав природного редкоземельного флюорита, характеризующегося столь высоким содержанием РЗЭ, ставит вопрос о его генезисе. Естественно, рассмотрение последнего не может проводиться в отрыве от происхождения вмещающих его гранитоподобных образований, метасоматический генезис которых у большинства исследователей не вызывает сомнений [2, 10].

Не приводя известных доказательств в пользу этого положения, следует отметить, что одной из основных особенностей метасоматического процесса является щелочно-галоидный характер производящих метасоматоз растворов, приведший к образованию специфического минерального парагенезиса в виде альбита, щелочного амфибола, криолита, флюорита и других фторидов. При высокой активности натрия и фтора кальций под воздействием метасоматических растворов выщелачивался из пород субстрата и выносился за фронт развития метасоматических процессов. В обстановке недостатка кальция фтор реагировал с легкоподвижными РЗЭ иттриевой группы, иттрием и находящийся в избытке натрием, реализовывался в виде твердых соединений — редкоземельного флюорита и гагаринита. Детальные исследования многофазных включений во флюорите, гагарините, кварце методами гомогенизации и криометрии показывают, что температурный режим образования редкоземельного флюорита соответствовал 450–500 °С при давлении 2–2,5 кбар и концентрации фторидно-хлоридных растворов натрия и кальция 15–45 мас.% в эквиваленте NaCl.

Все вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. Полученные данные свидетельствуют о существовании в природе гомогенных редкоземельных разновидностей флюорита с аномально высоким содержанием РЗЭ (> 40 мас.%), что указывает на значительно большую его изоморфную емкость в отно-

шении редкоземельных элементов, чем предполагалось ранее. Наличие натрия в составе редкоземельного флюорита стабилизирует неупорядоченное состояние РЗЭ в структуре этого минерала.

2. Изоморфный характер вхождения РЗЭ в структуру флюорита подтверждается закономерным возрастанием параметра элементарной ячейки a_0 по мере увеличения суммы $TR + Y$; параллельно происходит повышение значений таких физических свойств, как плотность и показатель преломления, магнитная восприимчивость.

3. Компенсация избыточного положительного заряда, возникающего в результате изоморфного замещения $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$, в природных редкоземельных флюоритах осуществляется по двум схемам:

1) фторовый тип, путем вхождения дополнительных ионов F: $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^-$;

2) натриевый тип, путем замещения $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^+$. Обе схемы осуществляются параллельно, но вклад каждой из них варьирует. Схема $Ca^{2+} + F^- \rightarrow TR^{3+} + O^{2-}$ в изученных редкоземельных флюоритах не установлена.

4. Выявленные широкие и сопряженные вариации содержаний РЗЭ, кальция, натрия, фтора в природных редкоземельных разновидностях флюорита, представляющих собой серию твердых растворов в системе $CaF_2 - TRF_3 - NaTRF_4$, позволяет предложить для него модифицированную формулу $Ca_{1-(x+2y)}Na_yTR_x + yF_{2+x}$. Полная совместная реализация обеих схем изоморфизма, по-видимому, приводит к образованию соединения $NaTR_3F_{10}$ с упорядоченной флюоритовой структурой и удвоенным параметром элементарной ячейки.

5. Образование редкоземельного флюорита с высоким содержанием РЗЭ происходит в обстановке повышенной щелочности (натриевости) среды минералообразования при температуре 450–500°C, давление 2–2,5 кбар из высококонцентрированных фторидно-хлоридных растворов, обогащенных редкоземельными элементами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В.Б., Гарашина Л.С. Новые данные о структуре твердых растворов $CaF_2 - TRF_3$ // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189, № 2. С. 307–310.
2. Архангельская В.В. Редкометалльные щелочные комплексы южного края Сибирской платформы. М.: Недра, 1974. 125 с.
3. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии: 2.0 группе флюорита // Минерал. сб. Львов: геол. о-ва. 1950. Вып. 4. С. 21–32.
4. Василькова Н.Н., Кукушкина О.А., Сидоренко Г.А., Шушканов А.Д. Экспериментальное исследование типоморфных особенностей флюорита // Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972. С. 121–129.
5. Ветошкина А.М., Гордиенко В.В., Елина Н.А., Полежаева Л.И. Иттрофлюорит и сопутствующие редкоземельные минералы из амазонитовых пегматитов г. Плоской (Кольский полуостров) // Минерал. журн. 1980. Т. 2, № 4. С. 51–58.
6. Герасимовский В.В., Катаева З.Т. Иттрофлюорит с необычно высоким содержанием редкоземельных элементов // Минерал. журн. 1984. 76, № 4. С. 36–42.
7. Гуров Е.П., Гурова Е.П., Марченко Е.А. Первая находка церийстого флюорита на Украине // Докл. АН УССР. 1972. Б. № 4. С. 297–300.
8. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Флюоцерит из пегматитов и метасоматитов северо-западной части УКЩ // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Ч. 104, вып. 4. С. 455–458.
9. Зуев В.Н., Костерин В.В. Иттрофлюорит из месторождений Средней Азии // Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. 1960. Вып. 4. С. 136–138.
10. Кудрина В.С. Редкометалльные щелочные кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты зон регионального метаморфизма // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 214.
11. Кудрина М.А. Связь минеральных форм фторидов с рудоносностью редкометалльных метасоматитов // Особенности методики картирования и геологической оценки редкометалльных месторождений, связанных с щелочным метасоматозом в среде метаморфических толщ. М.: ВИМС, 1972. 167 с.
12. Куниц А.Ф. Кристаллизация иттрофлюорита в гидротермальных условиях // Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. 1982. Вып. 39. С. 31–40.
13. Подберезская Н.В., Потапов О.Г., Борисов С.В., Гатилов Ю.В. Кристаллическая структура KTb_3F_{10} – кубическая упаковка полианионов $[Tb_6F_{32}]^{4-}$ // Структур. химия, 1976. Т. 17, № 5. С. 948–850.
14. Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 622 с.
15. Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П.

- О низкотемпературной гексагональной модификации NaYF_4 со структурой гагаринита // Докл. АН СССР, 1963. Т. 150, № 4. С. 791–799.
16. *Соболев Б.П., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Гарашина Л.С.* О фазовом составе систем $\text{CaF}_2\text{—YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{—YF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—YF}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. № 3. С. 362–368.
 17. *Феофилов П.П.* Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюора // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. № 26. С. 435.
 18. *Bergstl S., Jensen B.B., Neumann H.* Tveitite, a new Calcium yttrium fluoride // Lithos. 1977. Vol. 10. P. 81–87.
 19. *Bevan D.Y.M., Strähle Y., Greis O.* The crystal structure of tveitite, an Ordered yttrifluorite mineral // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44. P. 75–81.
 20. *Goldhmidt V.M.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente // Skr. Norsk. Vid. Akad. Mat.-natur. Kl. 1926. Bd. 88, N 2. S. 501–503.
 21. *Uetani K., Ogimura Y., Kato A., Nagachima K.* Chemical studies of minerals containing rare elements from Far East district. L 1. Yttrifluorite from Shishogama, Kawamatamachi, Fukuchima Prefecture, Japan // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41, N 3. P. 603–605.

УДК 549.731.15.621.14.642.2:551.214 (574.2)

Э.М. СПИРИДОНОВ, Д.М. ДАШЕВСКАЯ

• ХРОМШПИНЕЛИДЫ И АССОЦИИРУЮЩИЕ С НИМИ МИНЕРАЛЫ РАННЕГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Хромшпинелиды являются чувствительными индикаторами процессов петрогенеза и рудогенеза, это одна из существенных ликвидусных фаз магматических расплавов ультраосновного и основного состава. В зеленокаменно-измененных вулканитах хромшпинелиды — зачастую единственные реликтовые минералы, поскольку они достаточно устойчивы при низкотемпературном метаморфизме цеолитовой и пренил-пумпеллиитовой фаций. Для подавляющего большинства хромшпинелидов характерна тонкая зональность, т.е. исследование их состава возможно только с помощью микрозонда. По этим причинам в настоящее время хромшпинелиды интенсивно исследуют [1–3, 7–11, 14, 15, 19–21, 23, 25, 26].

Особый интерес представляет хромшпинелиды и ассоциирующие с ними минералы вулканитов ультраосновного и близкого к нему состава. В Северном Казахстане такие вулканиты установлены Н.Я. Яценко [16]. Нами установлено относительно широкое их распространение в раннегеосинклинальных толщах этого района, изучены состав вулканитов и некоторые параметры их образования. Химический состав пород определен в лаборатории силикатного анализа Киевского университета (аналитик Л.Е. Бурксер), содержания микроэлементов — количественным спектральным анализом в ЦХЛ ПГО "ЦентрКазгеология". Большая часть анализов минералов выполнена с помощью микрозонда, эталонами при анализе служили синтетические хромит (Cr, Fe), магнезиоферрит (Mg), титаномагнетит (Ti, Fe), цинкит (Zn), химически анализированные шпинель (Al) и спессартин (Mn).

Хромшпинелиды с преобладанием FeCr_2O_4 отнесены к хромиту, MgCr_2O_4 — к магнезиохромиту, MgAl_2O_4 — к шпинели, FeAl_2O_4 — к герциниту, FeFe_2O_4 — к магнетиту, Fe_2TiO_4 — к ульвошпинели, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$ — к титаномагнетиту [23].

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СОСТАВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

В области каледонид на севере Центрального Казахстана (Ишкеольмесский антиклинорий и Степнякский синклиорий) раннегеосинклинальные образования представлены карбонатно-черносланцевой-терригенной формацией венда-раннего кембрия, офиолитовой группой формаций раннего-среднего кембрия, группой колчеданосных субма-

- О низкотемпературной гексагональной модификации NaYF_4 со структурой гагаринита // Докл. АН СССР, 1963. Т. 150, № 4. С. 791–799.
16. *Соболев Б.П., Инполитов Е.Г., Жигарновский Б.М., Гарашина Л.С.* О фазовом составе систем $\text{CaF}_2\text{—YF}_3$, $\text{SrF}_2\text{—YF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—YF}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1965. № 3. С. 362–368.
 17. *Феофилов П.П.* Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюора // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. № 26. С. 435.
 18. *Bergstl S., Jensen B.B., Neumann H.* Tveitite, a new Calcium yttrium fluoride // Lithos. 1977. Vol. 10. P. 81–87.
 19. *Bevan D.Y.M., Strähle Y., Greis O.* The crystal structure of tveitite, an Ordered yttriofluorite mineral // J. Solid State Chem. 1982. Vol. 44. P. 75–81.
 20. *Goldhmidt V.M.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente // Skr. Norsk. Vid. Akad. Mat.-natur. Kl. 1926. Bd. 88, N 2. S. 501–503.
 21. *Uetani K., Ogimura Y., Kato A., Nagachima K.* Chemical studies of minerals containing rare elements from Far East district. L 1. Yttriofluorite from Shishogama, Kawamatamachi, Fukuchima Prefecture, Japan // Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. Vol. 41, N 3. P. 603–605.

УДК 549.731.15,621.14,642.2:551.214 (574.2)

Э.М. СПИРИДОНОВ, Д.М. ДАШЕВСКАЯ

• ХРОМШПИНЕЛИДЫ И АССОЦИИРУЮЩИЕ С НИМИ МИНЕРАЛЫ РАННЕГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫХ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Хромшпинелиды являются чувствительными индикаторами процессов петрогенеза и рудогенеза, это одна из существенных ликвидусных фаз магматических расплавов ультраосновного и основного состава. В зеленокаменно-измененных вулканитах хромшпинелиды — зачастую единственные реликтовые минералы, поскольку они достаточно устойчивы при низкоградном метаморфизме цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фаций. Для подавляющего большинства хромшпинелидов характерна тонкая зональность, т.е. исследование их состава возможно только с помощью микрозонда. По этим причинам в настоящее время хромшпинелиды интенсивно исследуют [1–3, 7–11, 14, 15, 19–21, 23, 25, 26].

Особый интерес представляет хромшпинелиды и ассоциирующие с ними минералы вулканитов ультраосновного и близкого к нему состава. В Северном Казахстане такие вулканиты установлены Н.Я. Яценко [16]. Нами установлено относительно широкое их распространение в раннегеосинклинальных толщах этого района, изучены состав вулканитов и некоторые параметры их образования. Химический состав пород определен в лаборатории силикатного анализа Киевского университета (аналитик Л.Е. Бурксер), содержания микроэлементов — количественным спектральным анализом в ЦХЛ ПГО "ЦентрКазгеология". Большая часть анализов минералов выполнена с помощью микрозонда, эталонами при анализе служили синтетические хромит (Cr, Fe), магнетиоферрит (Mg), титаномагнетит (Ti, Fe), цинкит (Zn), химически анализированные шпинель (Al) и спессартин (Mn).

Хромшпинелиды с преобладанием FeCr_2O_4 отнесены к хромиту, MgCr_2O_4 — к магнетиохромиту, MgAl_2O_4 — к шпинели, FeAl_2O_4 — к герциниту, FeFe_2O_4 — к магнетиту, Fe_2TiO_4 — к ульвошпинели, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$ — к титаномагнетиту [23].

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СОСТАВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

В области каледонид на севере Центрального Казахстана (Ишкеольмесский антиклинорий и Степнякский синклиний) раннегеосинклинальные образования представлены карбонатно-чёрносланцево-терригенной формацией венда—раннего кембрия, офиолитовой группой формаций раннего—среднего кембрия, группой колчеданоносных субма-

Т а б л и ц а 1

Химический состав (в мас.%, микроэлементы – в г/т) раннегеосинклинальных вулканитов Северного Казахстана ультраосновного и близкого состава, с хромшпинелидами

Компоненты	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	–	37,92	36,67	42,52	41,02	42,46	43,31	51,45	57,92
TiO ₂	–	0,73	1,07	0,94	1,49	2,64	0,33	0,33	0,31
P ₂ O ₅	–	0,15	0,26	0,19	0,45	0,49	0,05	0,02	0,07
Al ₂ O ₃	–	4,08	5,90	10,97	13,83	14,73	7,22	9,82	11,40
Fe ₂ O ₃ + FeO	–	12,14	11,93	8,96	14,03	9,33	12,28	9,55	8,24
MnO	–	0,30	0,32	0,13	0,21	0,24	0,14	0,12	0,08
MgO	–	32,73	26,18	14,39	13,62	11,51	17,49	17,74	12,52
CaO	–	3,56	8,07	11,62	10,03	9,77	11,54	7,29	5,17
Na ₂ O	–	0,14	0,41	1,74	1,10	3,21	0,60	0,88	1,80
K ₂ O	–	0,30	0,26	0,54	0,32	1,92	0,10	0,30	0,38
H ₂ O*	–	7,66	8,47	7,69	4,03	3,70	6,62	2,13	1,90
Сумма	–	99,71	99,54	99,69	100,13	100,00	99,68	99,63	99,79
Cr	2600	2330	1780	1560	2800	620	4200	2400	1650
V	230	42	70	60	280	225	88	67	230
Ni	350	1400	1170	1650	840	580	1900	1100	930
Co	75	130	87	83	98	83	160	105	150
Cu	125	110	60	128	115	65	102	98	93
Zn	140	150	170	137	160	220	340	210	190
Pb	3,0	1,9	2,0	1,3	4,4	5,3	0,8	1,1	1,4
Sr	200	50	65	55	240	340	220	270	260
Ba	250	65	65	100	150	450	40	70	90
Zr	35	50	60	80	105	195	13	13	17

* Номер анализа.

П р и м е ч а н и е. Кварцитогорская свита ϵ_2 : 1 – туфы авгититов. Урумбайская свита ϵ_2 : 2 (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, № 85117) – щелочные пикриты, 3 (№ 85118) – туфы пикритов. Шункырацинская свита ϵ_3 – O_1t_1 : 4 (№ 85129) – пикрито-базальты. Аксуйская свита O_1t_2 : 5 (№ 85120) – пикритовые базальты, 6 (№ 85121) – щелочные оливиновые базальты, 7 (№ 85122) – базальтовые коматиты, 8 – марианиты, 9 – бониниты.

ринных дифференцированных формаций верхов среднего кембрия–раннего ордовика. Колчеданоносные вулканиты – среднеаксуйская серия (по Э.М. Спиридонову) представлена свитами: кварцитогорской ϵ_2 туфогенно (авгититы, базальты, дациты)–черносланцево-кремнистой; урумбайской ϵ_2 кремнисто-терригенно-вулканогенной (щелочные пикриты, базальты, дациты, трахилипаритодациты); шункырацинской ϵ_3 – O_1t_1 известняково-терригенно-вулканогенной (пикрито-базальты, трахибазальты, базальты, андезиты, трихиандезиты, дациты, трахидациты); аксуйской O_1t_2 вулканогенной (базальты, трахибазальты, шошониты, щелочные оливиновые базальты, спилитовые базальты, андезиты, дациты, базальтовые коматиты, марианиты, бониниты); ирадырской туфогенно (пикриты, трахибазальты)–терригенно-кремнистой O_1a_1 . Перечисленные вулканогенные толщи образуют практически непрерывный разрез и обладают многими сходными геолого-петрографическими и минералого-геохимическими особенностями вулканитов: резким преобладанием туфов над лавами, обилием туфотурбидитов, тефроидов и гиалокластитов; широким развитием туфокремнистых и кремнистых пород (фтаниты-спонголиты и др.); наличием пикритов, оливиновых базальтов, муджиеритов; сочетанием вкрапленников эндиопсида, авгита и гиперстена (нередко это инверсированный пижонит), хромшпинелидов [12].

В области неглубокого залегания докаледонского гнейсово-метаморфического

Т а б л и ц а 2

Химический состав (в мас.%) зональных и незональных выделений хромшпинелидов туфов авгититов кварцитогорской свиты Северного Казахстана

Компоненты	Незональные		Зональный		
	1/1	1/2	1/3я	1/3п	1/3к
Cr ₂ O ₃	62,25	56,14	55,78	56,40	57,15
Al ₂ O ₃	9,28	7,78	8,16	7,97	7,92
Fe ₂ O ₃	2,83	7,69	7,40	6,84	5,55
TiO ₂	0,08	0	0	0	0
MgO	11,91	9,06	8,68	8,37	7,31
FeO	14,98	19,32	19,98	20,43	22,06
MnO	0,23	0	0	0	0
Сумма	100,20*	100,00	100,00	100,00	100,00

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	0,575**	0,455	0,436	0,422	0,371
Fe ²⁺	0,406	0,545	0,564	0,578	0,629
Mn	0,006	—	—	—	—
Ti	0,002	—	—	—	—
Cr	1,593	1,496	1,488	1,508	1,540
Al	0,354	0,309	0,324	0,317	0,318
Fe ³⁺	0,049	0,195	0,188	0,174	0,142

*Аналитик Э.М. Спиридонов, кроме того, ZnO — 0,5, CoO — 0,05, V₂O₃ — 0,09%; Ca, Si, Ni не обнаружены.

**Кроме того, Zr — 0,012, Co — 0,001, V — 0,002.

Пр и м е ч а н и е. Микронзонд "Camebax", аналитик Д.М. Дашевская. Точность определений при содержаниях более 10 мас.%. Cr₂O₃ — 0,39, Al₂O₃ — 0,21, MgO — 0,19, FeO — 0,27%; при содержаниях более 1–3 мас.%. TiO₂ — 0,09, MnO — 0,07, ZnO — 0,12%. В зональных выделениях хромшпинелидов: я — ядро, п — промежуточные зоны, к — внешняя зона, край.

фундамента (в ядерной части Ишкеольмесского антиклинория) раннегеосинклинальные образования слабо метаморфизованы — не выше цеолитовой фации, в пикритах сохраняется свежий оливин. В области глубокого погружения раздробленного гнейсово-метаморфического фундамента (на периклинали Ишкеольмеса и в Степнякском синклинии) раннегеосинклинальные образования интенсивно метаморфизованы в условиях пренит-пумпеллитовой фации [13], в вулканитах сохраняются только клинопироксен и хромшпинелиды.

В каждой из пяти свит колчеданосной среднеаксуйской серии нами изучены присущие только ей вулканиты ультраосновного и близкого состава (табл. 1).

Кварцитогорская свита. В низах свиты развиты туфы низкощелочных авгититов, относительно бедных Ni и Zr (см. табл. 1, ан. 1), клинопироксен в них — эндиопсид и авгит с 0,5–1,5% Cr₂O₃. В туфах и туфокремнистых микститах широко распространены мелкие (5–30, реже до 150 мк) кристаллы и осколки кристаллов хромшпинелидов. Это высокомагнийевый хромит, реже магнезиохромит (пикрохромит), относительно бедные Al, и Fe³⁺, с низкими и очень низкими содержаниями Ti, Mn, Zn (табл. 2). Выделения хромита микроскопически незональные. В некоторых зернах микронзондированием установлены слабый рост железистости и снижение глиноземистости от ядра к внешней зоне.

Урумбайская свита. В низах свиты относительно широко развиты щелочные пикриты (до меймечитов), слагающие покровы, обломки в туфах и гиалокластитах, субвулканические дайки и некки. Пикриты (см табл. 1, ан. 2) и туфы пикритов (ан: 3) района гор Ичкеульмес, где породы слабо метаморфизованы, отличаются низкими содержаниями Vb, Sr и Ba; содержания Cr достигают 0,6, Ni — 0,3%.

Таблица 3

Химический состав (в мас.%) зональных и незональных выделений хромшпинелидов щелочных пикритов урумбайской свиты Северного Казахстана, кристаллы-включения в оливине (2/1, 2/2, 2/3), в эндиопсиде (2/4), вкрапленники в цементирующей массе (2/5, 2/6)

Компоненты	Незональные		Зональный			Незональ- ные	Зональные
	2/1	2/2	2/3я	2/3п	2/3к	2/4	2/5я
Cr ₂ O ₃	44,94	43,13	45,01	44,78	44,89	39,56	40,17
Al ₂ O ₃	13,93	13,75	13,42	13,63	8,68	18,41	15,90
Fe ₂ O ₃	13,00	10,91	10,56	11,26	13,54	10,83	11,94
TiO ₂	0	2,34	1,46	1,54	4,65	1,69	1,79
MgO	11,21	11,91	9,59	10,55	15,13	10,43	8,83
FeO	16,93	17,93	20,68	19,48	14,40	20,59	22,57
MnO	0	0	0,37	0,32	0,39	0,39	0,42
Сумма	100,01	100,01	101,07	101,57	101,68	101,90	101,61

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	0,541	0,572	0,464	0,505	0,717	0,489	0,424
Fe ²⁺	0,459	0,485	0,562	0,523	0,383	0,541	0,607
Mn	—	—	0,010	0,009	0,011	0,010	0,012
Ti	—	0,057	0,036	0,037	0,111	0,040	0,043
Cr	1,151	1,100	1,156	1,137	1,129	0,983	1,022
Al	0,532	0,522	0,514	0,516	0,325	0,682	0,603
Fe ³⁺	0,317	0,265	0,258	0,272	0,324	0,256	0,289

Примечание. Микронзонд "Camebax", аналитик Д.М. Дашевская; Ca, Si не обнаружены.

Субвулканические щелочные пикриты (обр. 2) — это массивные мелкозернистые породы, состоящие из существенно оливиновой массы и редких вкрапленников эндиопсида (до 1,5 см) и хромшпинелида (до 2,5 мм) (табл. 3). В интерстициях зерен оливина развиты небольшие количества девитрифицированного вулканического стекла и плагиоклаза Ca₇₅₋₇₇, ильменит, флогопит. Оливин примерно наполовину серпентинизирован. Наиболее ранние образования пикритов — вкрапленники эндиопсида — несколько зональны: центральные их зоны бледно-зеленого цвета, низкожелезистые (*f* 9–10), внешние зоны светло-зеленого цвета, более железистые (12–13) (табл. 4, ан. 2/8); в ядерной части одного из вкрапленников установлен эндиопсид предельного состава, крайне богатый Mg, без Fe и Al — Mg₅₉Ca₄₁ (ан. 2/7я), окруженный эндиопсидом состава Mg_{54,4}Ca_{40,0}Fe_{5,6} (ан. 2/7п). Эндиопсид беден марганцем, щелочными элементами, титаном, хром в нем не обнаружен (см. табл. 4), рентгенограмма у минерала авгитового типа. Оливин по составу отвечает хризолиту, довольно однороден (*f* 12–15), не содержит хром и кальций (ан. 2/9–2/12). Хромшпинелиды слагают мелкие включения в эндиопсиде и оливине и довольно крупные вкрапленники в цементирующей массе пикритов. Наиболее ранние из них — незональные кристаллы — в эндиопсиде и оливине

Зональные			Зональный				
2/5п ₁	2/5п ₂	2/5к	2/6я	2/6п ₁	2/6п ₂	2/6п ₃	2/6к
45,54	45,13	9,64	42,55	42,70	8,51	8,91	8,21
14,10	13,90	4,25	16,20	15,99	4,32	3,91	3,64
9,36	10,26	27,54	6,87	6,77	26,22	25,71	25,02
1,95	2,01	14,84	1,24	1,27	17,29	16,92	17,47
10,58	10,69	0,38	7,17	6,57	1,48	1,00	0,71
20,02	19,97	41,71	23,66	24,73	43,21	42,66	43,10
0,27	0,33	4,13	0,42	0,34	4,08	5,51	4,73
101,83	102,30	102,49	98,11	98,36	105,12	103,62	102,88

Формульные единицы в расчете на три катиона

0,504	0,507	0,021	0,357	0,328	0,077	0,053	0,037
0,535	0,532	1,254	0,662	0,694	1,255	1,263	1,290
0,008	0,009	0,126	0,012	0,010	0,120	0,135	0,143
0,047	0,048	0,401	0,031	0,032	0,452	0,451	0,470
1,150	1,136	0,274	1,126	1,133	0,234	0,250	0,233
0,531	0,522	0,180	0,639	0,632	0,177	0,163	0,153
0,225	0,246	0,745	0,173	0,171	0,685	0,685	0,674

сложены глиноземистым магнезиохромитом (см. табл. 3, ан. 2/1, 2/2) и высокомагнезиевым алюмохромитом (ан. 2/4), богатым Fe^{3+} , с содержанием титана до 2,3% TiO_2 . В зональных кристаллах хромшпинелида, заключенных в оливине, от центра к краю существенно снижаются содержания Al и Fe^{2+} , существенно возрастают — Mg, Fe^{3+} , Ti, содержания Cr и Mn не меняются (ан. 2/3я–2/3к). Ядра крупных зональных кристаллов хромшпинелидов в основной массе пикритов по составу и величине отражения отвечают ранним незональным хромшпинелидам — это темно-серые и серые в отраженном свете титанистые высокомагнезиевые хромиты и алюмохромиты. Они окружены светло-серой и серо-белой (в отраженном свете) каймой марганцовистого (около 4% MnO) хромтитаномагнетита с содержанием ульвошпинелевого компонента 40–47% (см. табл. 3, ан. 2/5к, 2/6п_{2,3}, 2/6к). Близко-одновременно с хромтитаномагнетитом внешних зон вкрапленников кристаллизовался ильменит в основной массе пикритов. Ильменит содержит заметное количество магнезия (до 2,5% MgO) и Fe^{3+} , слабо зонален по составу, внешняя зона железистая (см. табл. 4, ан. 2/13).

В туфах урумбайской свиты в обломках щелочных пикритов изучены хромшпинелиды зональных микровкрапленников (табл. 5). Эти хромшпинелиды марганцовистые

Таблица 4

Химический состав (в мас.%) вкрапленников эндиопсида, оливина и ильменита цементирующей массы щелочных пикритов урумбайской свиты Северного Казахстана

Компоненты	Эндиопсид				
	2/7я	2/7п	2/8я*	2/8п*	2/8к*
SiO ₂	54,96	50,52	50,12	48,82	49,79
TiO ₂	0	0	0,59	0,65	0,56
Al ₂ O ₃	0	3,35	4,36	4,27	4,32
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0	1,21	1,45	1,69	2,49
FeO	0	3,70	3,84	4,71	4,83
MnO	0	0	0,12	0,12	0,14
MgO	23,11	20,20	18,75	19,85	18,13
CaO	22,33	20,66	20,25	18,51	18,51
Na ₂ O	0	0	0,26	0,25	0,14
K ₂ O	—	—	0,01	0,02	0,02
H ₂ O*	—	—	0,46	0,65	0,58
Сумма	100,40	99,64	100,01	99,54	99,51
Формульные единицы					
Si	1,940	1,825	1,818	1,782	1,836
Al	—	0,143	0,186	0,184	0,188
Fe ³⁺	—	0,032	0,040	0,046	0,069
Cr	—	—	—	—	—
Ti	—	—	0,016	0,018	0,016
Mg	1,216	1,088	1,014	1,080	0,996
Fe ²⁺	—	0,112	0,116	0,144	0,149
Mn	—	—	0,004	0,004	0,004
Ca	0,844	0,800	0,787	0,724	0,731
Na	—	—	0,018	0,017	0,010
K	—	—	0,001	0,001	0,001
Сумма			4		
f	0	9,3	10,6	12,1	13,3

* Химический анализ из навески 300 мг, аналитик Р.Л. Телешова.

Примечание. Микрозонд "Camebax", аналитик Д.М. Дашевская.

Оливин				Ильменит		
2/9	2/10	2/11	2/12	2/13я	2/13п	2/13к
40,06	39,92	39,79	40,04	0	0	0
0	0	0	0	47,23	47,00	46,78
0	0	0	0	0,18	0,27	0,30
0	0	0	0	0,04	0,08	0
0	0	0	0	14,02	13,70	14,00
11,93	14,01	13,70	12,95	37,61	38,93	38,87
Следы	Следы	Следы	Следы	0,59	0,46	0,47
47,60	46,06	46,44	47,15	2,40	1,59	1,53
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
99,59	99,99	99,93	100,14	102,07	102,03	101,95
Формульные единицы						
0,994	0,996	0,991	0,992	—	—	—
—	—	—	—	0,005	0,008	0,009
—	—	—	—	0,259	0,253	0,259
—	—	—	—	0,001	0,001	—
—	—	—	—	0,868	0,869	0,866
1,759	1,712	1,724	1,740	0,087	0,058	0,056
0,247	0,292	0,285	0,268	0,769	0,801	0,800
—	—	—	—	0,012	0,010	0,010
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
3			2			
12,3	14,6	14,2	13,3	89,8	93,2	93,5

Т а б л и ц а 5

Химический состав (в мас.%) хромшпинелидов зональных вкрапленников в туфах щелочных пикритов урумбайской свиты Северного Казахстана

Компо- ненты	3/1я	3/1п ₁	3/1п ₂	3/1п ₃	3/1п ₄	3/1п ₅	3/1п ₆
Cr ₂ O ₃	40,82	41,78	41,24	41,36	40,04	39,91	37,48
Al ₂ O ₃	14,32	14,08	14,31	14,29	13,93	13,60	12,92
Fe ₂ O ₃	4,49	5,88	6,21	7,01	8,82	10,54	13,61
TiO ₂	3,22	2,14	2,38	1,90	1,98	2,27	2,38
MgO	0	0	0,97	0,92	1,27	1,35	1,79
FeO	34,78	33,62	32,77	31,97	30,94	26,76	25,90
MnO	2,38	2,50	2,12	2,55	3,02	2,57	3,31
ZnO	0	0	0	0	0	2,39	2,06
Сумма	100,01	100,01	100,01	100,01	100,01	99,39	99,45

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	—	—	0,050	0,047	0,066	0,068	0,091
Fe ²⁺	1,014	0,982	0,950	0,927	0,897	0,759	0,738
Mn	0,070	0,074	0,062	0,075	0,089	0,074	0,096
Zn	—	—	—	—	—	0,157	0,136
Ti	0,084	0,056	0,062	0,050	0,052	0,058	0,061
Cr	1,126	1,154	1,130	1,134	1,098	1,071	1,010
Al	0,588	0,579	0,584	0,584	0,569	0,543	0,519
Fe ³⁺	0,118	0,155	0,162	0,183	0,230	0,269	0,349

Примечание. Здесь и в табл. 6,7: микрозонд "Сатевак", аналитик Д.М. Дашевская; Са, Si не обнаружены.

и титанистые, бедные магнием, как правило, обогащены цинком до 3,6% ZnO. С ними ассоциирует ильменит, слагающий многочисленные мелкие пластинчатые кристаллы. Ядерные части выделений хромшпинелидов сложены темно-серым или серым марганцовисто-титанистым глиноземистым хромитом без цинка (ан. 3/1я–3/1п₄), изредка марганцовистым феррихромитом без цинка (ан. 3/2я), промежуточные зоны – серыми марганцовисто-цинкистыми глиноземистым хромитом и феррихромитом, узкие внешние зоны светло-серого и белого цвета – марганцовисто-цинкистым хроммагнетитом (ан. 3/3пк). В ходе кристаллизации хромшпинелидов снижалось содержание Fe²⁺ и Ti, увеличивалось – Fe³⁺, концентрации Al снижались мало, лишь внешние каймы бедны Al. Интересной особенностью является наличие промежуточных зон с повышенными содержаниями алюминия и магния (ан. 3/1п_{2–7}, 3/3п_{5,6}).

Шункьирацинская свита. Среди вулканитов свиты в незначительном количестве развиты пикрито-базальты, бедные V и Sr (см. табл. 1, ан. 4).

Изучены хромшпинелиды пикрито-базальтов, метаморфизованных в условиях пренит-пумпеллиитовой фации. Хромшпинелиды ассоциируют с эндиопсидом, маложелезистым авгитом и глиноземистым гиперстеном, ильменитом. Вкрапленники хромшпинелидов

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Компо- ненты	3/1п ₇	3/1п ₈	3/1к	3/2я	3/2к	3/3я	3/3п ₁
Cr ₂ O ₃	39,72	40,21	38,37	38,57	38,16	41,00	40,52
Al ₂ O ₃	13,88	13,95	11,96	8,65	6,58	13,95	14,11
Fe ₂ O ₃	20,88	22,58	17,94	19,54	23,93	7,08	9,71
TiO ₂	1,77	0	0	0	0	2,44	1,87
MgO	1,33	0	0	0	0	0	0
FeO	16,73	17,56	25,56	30,03	26,58	31,05	28,14
MnO	2,31	2,42	2,18	2,66	2,27	2,43	1,97
ZnO	3,39	3,27	3,00	0	1,96	1,59	2,92
Сумма	100,01	100,01	99,01	99,45	99,48	99,54	99,24

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	0,067	—	—	—	—	—	—
Fe ²⁺	0,470	0,714	0,736	0,919	0,795	0,886	0,798
Mn	0,066	0,070	0,064	0,081	0,069	0,071	0,057
Zn	0,221	0,216	0,200	—	0,136	0,106	0,193
Ti	0,045	—	—	—	—	0,063	0,048
Cr	1,055	1,080	1,044	1,096	1,079	1,116	1,089
Al	0,549	0,558	0,485	0,366	0,277	0,565	0,565
Fe ³⁺	0,528	0,362	0,465	0,538	0,644	0,182	0,248

Компо- ненты	3/3п ₂	3/3п ₃	3/3п ₄	3/3п ₅	3/3п ₆	3/3п ₇	3/3пк
Cr ₂ O ₃	39,47	39,48	37,76	38,45	36,90	37,72	29,17
Al ₂ O ₃	13,60	12,91	11,37	13,40	7,53	5,83	2,81
Fe ₂ O ₃	15,11	15,81	18,73	17,64	25,12	25,19	37,35
TiO ₂	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	1,53	1,06	0	0
FeO	25,71	25,25	26,37	22,50	23,86	26,46	26,41
MnO	2,20	2,97	2,92	1,96	3,28	2,43	1,94
ZnO	3,05	2,85	2,08	3,60	2,55	1,88	1,82
Сумма	99,14	99,27	99,23	99,08	100,30	99,51	99,50

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	—	—	—	0,077	0,055	—	—
Fe ²⁺	0,734	0,724	0,774	0,632	0,673	0,795	0,811
Mn	0,064	0,086	0,086	0,056	0,098	0,074	0,060
Zn	0,202	0,190	0,140	0,235	0,174	0,131	0,129
Ti	—	—	—	—	—	—	—
Cr	1,065	1,071	1,039	1,023	1,025	1,072	0,846
Al	0,547	0,521	0,466	0,531	0,311	0,247	0,122
Fe ³⁺	0,388	0,418	0,495	0,446	0,664	0,681	1,032

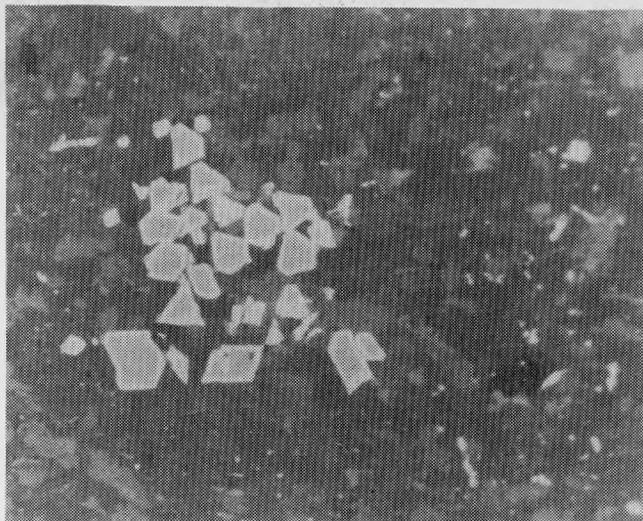


Рис. 1. Пикрито-базальты (обр. 4)

Скопление микровкрапленников хромшпинелидов: серая ядро — титанистый алюмохромит, светлая кайма — марганцовистый хромтитаномагнетит; увел. 280

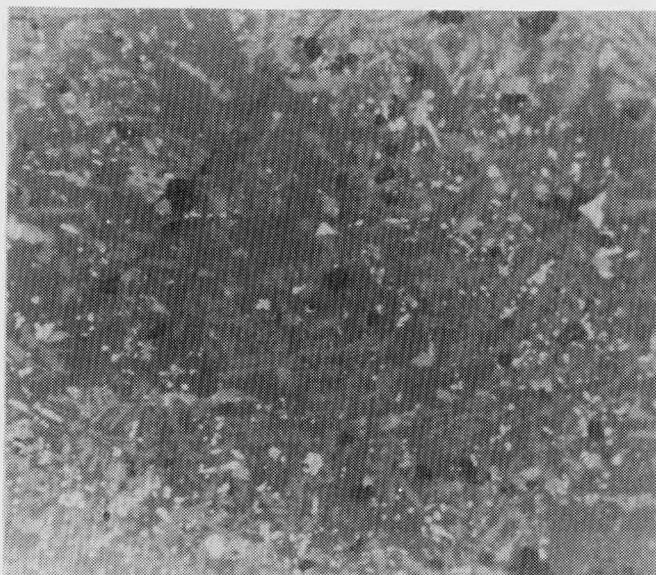


Рис. 2. Щелочные оливиновые базальты (обр. 6)

Скелетные кристаллы ферроавгита (серое), титанавгита (более светлое), титанистого и цинкистого хромгерцинита (белое) в полевошпатовой массе (темно-серое); черное — микроинцдалины хлорита; увел. 160

таву к фассаиту, содержание "молекулы" Чермака CaAlAlSiO_6 в минерале превышает 10%, а титанистого аналога "молекулы" Чермака CaAlAlTiO_6 [27] составляет около 8%. Наиболее железистый ферроавгит 6/5 отличается заметной примесью калия. В подчиненном количестве в щелочных оливиновых базальтах аксуйской свиты развит высоко- и крайне высокотитанистый ферроавгит (табл. 8, ан. 6/6) (f74,9). Титанавгит слагает внешние зоны зональных скелетных кристаллов ферроавгита, а чаще обособленные мелкие пластинчатые выделения длиной до 80 мк и шириной до 15 мк

Таблица 7

Химический состав (в мас. %) хромшпинелидов зональных и незональных микрокрупленников в пикритовых базальтах (5) и щелочных оливиновых базальтах (6) аксуйской свиты Северного Казахстана

Компоненты	Зональный		Зональный					Незональный	Зональный		
	5/1я	5/1к	5/2я	5/2п ₁	5/2п ₂	5/2п ₃	5/2к	6/1	6/2я	6/2п	6/2к
Cr ₂ O ₃	27,20	27,57	30,08	28,48	27,67	28,16	26,50	26,77	27,61	27,52	26,54
Al ₂ O ₃	22,89	15,05	21,95	22,05	22,14	20,69	18,19	20,37	21,17	20,87	18,66
Fe ₂ O ₃	11,54	18,61	10,88	12,11	11,86	12,41	13,61	11,63	11,42	10,28	12,34
TiO ₂	3,12	2,52	3,37	3,37	3,39	3,49	4,05	3,87	3,07	3,81	3,64
MgO	5,77	1,23	8,79	8,28	7,16	6,46	2,44	3,02	2,37	2,54	0
FeO	28,98	33,94	24,95	25,50	26,96	27,71	31,72	32,92	33,41	33,86	35,31
MnO	0,50	0,49	0	0,22	0,26	0,50	1,19	0,83	0,97	0,72	0,46
ZnO	0	0	0	0	0	0	1,65	0	0	0	2,24
Сумма	100,02	99,41	100,01	100,01	99,44	99,42	99,35	99,41	100,01	99,60	95,55

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	0,278	0,064	0,417	0,394	0,345	0,315	0,124	0,151	0,118	0,127	—
Fe ²⁺	0,784	0,989	0,664	0,681	0,730	0,757	0,904	0,922	0,932	0,948	1,024
Mn	0,014	0,014	—	0,006	0,007	0,014	0,034	0,024	0,027	0,020	0,014
Zn	—	—	—	—	—	—	0,042	—	—	—	0,057
Ti	0,076	0,067	0,081	0,081	0,082	0,086	0,104	0,097	0,077	0,095	0,095
Cr	0,696	0,760	0,756	0,719	0,707	0,728	0,713	0,708	0,728	0,729	0,726
Al	0,872	0,618	0,822	0,829	0,840	0,795	0,730	0,805	0,831	0,822	0,762
Fe ³⁺	0,281	0,488	0,261	0,291	0,289	0,305	0,349	0,293	0,287	0,259	0,322

Таблица 8

Химический состав авгита, ферроавгита, титанавгита щелочных оливиновых базальтов аксуйской свиты

Компоненты	Авгит		Ферроавгит				Титанавгит	
	6/3*		6/4		6/5		6/6*	
	мас. %	форм. ед.	мас. %	форм. ед.	мас. %	форм. ед.	мас. %	форм. ед.
SiO ₂	42,48	1,624	48,90	1,847	42,02	1,654	36,94	1,464
TiO ₂	2,76	0,079	Следы	—	1,25	0,037	14,38	0,429
Cr ₂ O ₃	0	—	0	—	0	—	0,04	0,001
Al ₂ O ₃	12,74	0,573	7,51	0,334	7,66	0,355	15,18	0,709
FeO	14,40	0,461	21,75	0,687	27,69	0,911	9,70	0,322
MnO	0,31	0,010	Следы	—	Следы	—	0,27	0,009
MgO	8,83	0,503	10,65	0,600	9,48	0,557	1,86	0,110
CaO	17,97	0,736	13,14	0,532	11,15	0,470	21,21	0,901
Na ₂ O	0,17	0,013	Следы	—	Следы	—	0,71	0,055
K ₂ O	—	—	—	—	0,31	0,016	—	—
Сумма	99,66	4	101,95	4	99,56	4	100,29	4
<i>f</i>	48,4		53,4		62,1		74,9	

* Аналитик Э.М. Спиридонов.
Примечание. Микрозонд "Самбах", аналитик Д.М. Дашевская.

Таблица 9

Химический состав (в мас. %) хромшпинелидов зональных и незональных микровкрапленников в базальтовых коматитах (7), марьянитах (8) и бонинитах (9) аксуйской свиты Северного Казахстана

Компоненты	Зональные									
	7/1я	7/1п ₁	7/1п ₂	7/1п ₃	7/1п ₄	7/1п ₅	7/1к	7/2я	7/2п ₁	
Cr ₂ O ₃	32,62	31,56	32,70	31,15	35,69	29,16	3,88	31,16	30,92	
Al ₂ O ₃	28,13	27,59	26,85	26,47	15,52	2,47	1,67	29,15	28,82	
Fe ₂ O ₃	8,30	9,86	9,21	11,38	17,35	37,31	63,03	9,19	9,67	
MgO	10,21	9,94	9,26	9,53	5,31	1,93	1,02	11,34	11,04	
FeO	20,77	20,86	21,86	21,49	26,14	28,78	29,55	19,18	19,57	
MnO	0	0,21	0,13	0	0	0	0	0	0	
Сумма	100,02	100,02	100,02	100,02	100,01	99,65	99,15	100,02	100,02	
Формульные единицы в расчете на три катиона										
Mg	0,467	0,457	0,429	0,441	0,266	0,106	0,058	0,513	0,501	
Fe ²⁺	0,533	0,538	0,568	0,559	0,734	0,894	0,942	0,487	0,499	
Mn	—	0,005	0,003	—	—	—	—	—	—	
Cr	0,792	0,769	0,803	0,765	0,948	0,850	0,117	0,748	0,745	
Al	1,017	1,002	0,982	0,968	0,614	0,104	0,075	1,042	1,034	
Fe ³⁺	0,192	0,229	0,215	0,266	0,438	1,043	1,808	0,210	0,222	

Примечание. Микрозонд "Самбах", аналитик Д.М. Дашевская; Ti, Ca, Si, Zn не обнаружены.

в цементирующей массе щелочных оливиновых базальтов. В проходящем свете титанавгит бурого и темно-бурого цвета, в отраженном свете заметно светлее ферроавгита (см. рис. 2) и напоминает ильменит. Титанавгит содержит от 3,5 до 21%, в среднем около 14% TiO_2 , вероятно, это наиболее титанистый клинопироксен базальтоидов Земли.

Максимальные содержания титана, известные в щелочных базальтоидах [24] и в щелочных габброидах [5], составляют соответственно 7 и 9% TiO_2 . Титанавгит щелочных базальтов аксуйской свиты содержит до 40% минала $CaAlAlTiO_6$ и около 15% минала $CaAlAlSiO_6$. Из-за малых размеров выделений титанавгита измерить его показатели преломления и получить рентгенограмму не удалось.

Хромшпинелиды в щелочных оливиновых базальтах слагают мелкие и мельчайшие выделения (до долей микрона), рассеянные во всем объеме пород, преимущественно не в вариолях, а в меланократовой цементирующей массе в ассоциации с ферроавгитом и титанавгитом. Хромшпинелиды представлены незональным и чаще зональным марганцевисто-титанистым хромгерцинитом, бедным магнием (табл. 7, ан. 6/1, 6/2я-п), с каймами цинкисто-титанистого хромгерцинита (ан. 6/2к).

Высокомагнезиальные, низкощелочные, низкокальциевые, бедные титаном и крайне бедные фосфором вулканиды серии базальтовые коматииты-марианиты-бониниты развиты в верхах аксуйской свиты. Эти вулканиды обладают целым рядом сходных геохимических черт — они обогащены Cr, Ni, Co, Zn и резко обеднены Zr и Ba (см. табл. 1, ан. 7-9). Подобные геохимические особенности характерны и для неметаморфизованных марианитов — бонинитов современных и третичного возраста [4]. Обильные мелкие выделения хромшпинелидов приурочены обычно к выделениям оливина (псевдоморфозам серпентина по оливину), выделения оливина иногда имеют скелетную форму. Состав хромшпинелидов во всех этих вулканидах сходен, они не содержат титан и цинк, весьма бедны марганцем, обычно богаты и очень богаты магнием и алюминием

Зональные

7/2п ₂	7/2п ₃	7/2п ₄	7/2к	7/3я	7/3к	7/4я	7/4п ₁	7/4п ₂	7/4к
31,07	28,97	40,52	25,01	32,08	31,92	28,01	28,79	28,94	32,02
28,86	25,97	15,28	3,19	28,87	28,62	32,30	30,37	28,25	4,46
9,22	14,50	12,91	41,03	8,52	8,68	10,22	11,76	12,93	33,57
10,59	10,12	6,08	2,23	11,22	10,63	14,16	14,29	12,14	4,39
19,99	20,30	24,82	27,78	19,33	20,09	15,33	14,80	17,75	25,56
0,28	0,16	0	0,75	0	0	0	0	0	0
100,02	100,02	99,61	100,00	100,02	99,94	100,02	100,02	100,02	100,00

Формульные единицы в расчете на трикатиона

0,482	0,469	0,304	0,122	0,508	0,484	0,622	0,632	0,549	0,234
0,511	0,527	0,696	0,854	0,492	0,516	0,378	0,368	0,451	0,766
0,007	0,004	—	0,023	—	—	—	—	—	—
0,750	0,711	1,071	0,727	0,771	0,771	0,653	0,676	0,695	0,907
1,038	0,950	0,603	0,138	1,034	1,029	1,121	1,061	1,010	0,188
0,212	0,339	0,326	1,135	0,195	0,200	0,226	0,263	0,295	0,905

Таблица 9 (окончание)

Компоненты	Зональный			Незональ- ный	Зональный				
	8/1я	8/1п	8/1к		8/2	8/3я	8/3п ₁	8/3п ₂	8/3п ₃
Cr ₂ O ₃	31,37	31,29	7,48	56,60	29,67	27,44	31,08	35,30	27,09
Al ₂ O ₃	28,77	1,17	0	7,65	31,61	31,38	28,65	23,03	17,56
Fe ₂ O ₃	9,27	36,85	61,48	7,61	9,50	11,90	10,10	11,25	24,75
MgO	11,04	1,92	0,12	9,49	14,47	14,20	11,77	9,61	7,27
FeO	19,58	28,30	30,98	18,64	14,76	15,10	17,82	20,84	23,34
MnO	0	0,47	0	0	0	0	0,60	0	0
Сумма	100,02	99,99	100,06	100,00	100,02	100,02	100,02	100,02	100,01

Формульные единицы в расчете на три катиона

Mg	0,501	0,106	0,007	0,476	0,636	0,626	0,532	0,451	0,357
Fe ²⁺	0,499	0,879	0,993	0,524	0,364	0,374	0,453	0,549	0,643
Mn	—	0,015	—	—	—	—	0,015	—	—
Cr	0,756	0,919	0,227	1,505	0,692	0,642	0,746	0,879	0,705
Al	1,032	0,051	—	0,303	1,097	1,093	1,024	0,854	0,681
Fe ³⁺	0,212	1,030	1,773	0,193	0,211	0,265	0,230	0,267	0,614

(табл. 9). Ранние незональные выделения сложены высокомагниевым хромитом, содержащим более 56% Cr₂O₃ (ан. 8/2, 9/1). Выделения более поздних хромшпинелидов обычно резко зональные, изредка наблюдаются незональные мельчайшие выделения хромшпинелидов (ан. 9/3, 9/4), состав которых аналогичен составу ядер зональных выделений. В базальтовых коматитах ядра зональных выделений хромшпинелидов сложены богатой Fe²⁺ хромшпинелью (ан. 7/2–7/4), реже богатым Mg хромгерцинитом (ан. 7/1), не содержащими марганца; промежуточные зоны – хромгерцинитом, затем хромитом (ан. 7/1п₄, 7/2п₄), содержащими менее 0,3% MnO, узкие внешние зоны – феррихромитом (ан. 7/4к) и хроммагнетитом (ан. 7/1п₅, 7/1к, 7/2к); в ходе кристаллизации резко возрастало содержание Fe³⁺, заметно – Fe²⁺, существенно снижалось – Mg, Al. В марианитах центральные части зональных выделений хромшпинелидов сложены железистой хромшпинелью (ан. 8/1я, 8/3я, 8/3п_{1,2}), промежуточные зоны – магнезиальным алюмохромитом (8/3п₃), внешние зоны – магнезиальным ферриалюмохромитом (8/3к), хроммагнетитом (8/1п, 8/1к); максимальное содержание марганца 0,6% MnO; в ходе кристаллизации резко возрастало содержание Fe³⁺, заметно возрастало Fe²⁺, заметно снижалось – Al и Mg. В бонинитах ядра зональных выделений и незональные зерна хромшпинелидов сложены железистой хромшпинелью (*f* 40–49) (ан. 9/2я–п, 9/3, 4), реже магнезиальным хромгерцинитом (9/5я), внешние зоны – алюмохромитом (9/2к) и хроммагнетитом (9/5к), содержания марганца в шпинелидах менее 0,2% MnO; в ходе кристаллизации заметно возрастало содержание Fe³⁺ и Fe²⁺, снижалось – Mg и Al.

Незональный	Зональный			Незональный		Зональный	
	9/1	9/2я	9/2п	9/2к	9/3	9/4	9/5я
56,35	29,36	29,36	30,69	30,48	31,13	30,63	26,70
8,27	31,41	30,88	13,34	31,30	28,97	29,22	3,12
6,41	9,58	10,18	25,15	7,82	9,35	8,87	28,89
8,15	13,58	13,55	6,70	12,20	11,19	9,90	2,01
20,82	16,09	16,05	23,63	18,22	19,38	21,22	39,26
0	0	0	0	0	0	0,19	0
100,00	100,02	100,02	100,01	100,02	100,02	100,02	100,00

Формульные единицы в расчете на три катиона

0,411	0,601	0,601	0,336	0,544	0,507	0,452	0,111
0,589	0,399	0,399	0,664	0,456	0,493	0,543	0,889
—	—	—	—	—	—	0,005	—
1,507	0,689	0,690	0,816	0,721	0,749	0,742	0,777
0,330	1,097	1,082	0,548	1,103	1,037	1,054	0,135
0,163	0,214	0,228	0,636	0,176	0,214	0,205	1,088

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ХРОМШПИНЕЛИДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Раннегеосинклинальные вулканы ультраосновного и близкого состава принадлежат двум сериям — низкощелочной (авгититы, базальтовые коматииты, марианиты, бониниты) и щелочной (щелочные пикриты, пикрито-базальты и оливиновые базальты). Хромшпинелиды низкощелочных вулканитов бедны и очень бедны титаном, марганцем, цинком, относительно бедны Fe^{3+} , обогащены хромом (а авгититах 56–62% Cr_2O_3 , в коматиитовых базальтах — бонинитах до 57% Cr_2O_3) и магнием (в авгититах и коматиитовых базальтах до 15%, в марианитах до 14,5%, в бонинитах до 13,5% MgO). Хромшпинелиды щелочных вулканитов колчеданосной среднеаксуйской серии обогащены титаном (до 17% TiO_2 в пикритах, до 9% в пикрито-базальтах, до 4% в оливиновых базальтах), марганцем (до 5% MnO), цинком (до 3,5% ZnO) и Fe^{3+} ; средние и максимальные содержания хрома (до 45% Cr_2O_3) и магния (до 12% MgO) в них заметно ниже, чем в хромшпинелидах низкощелочных ультрамафитов.

Достаточно отчетливо прослеживается зависимость состава хромшпинелидов от состава вулканитов: в собственно ультрамафитах (пикриты, авгититы) развиты в основном хромит и магнезиохромит, в базальтоидах — в основном хромистые шпинель и герцинит; в хромшпинелидах щелочных вулканитов максимальные содержания хрома и магния снижаются от пикритов (до 45% Cr_2O_3 и 12% MgO) к пикрито-базальтам (до 44% Cr_2O_3 и 8% MgO) и оливиновым базальтам (до 30% Cr_2O_3 и 4% MgO).

СРАВНЕНИЕ АКЦЕССОРНЫХ ХРОМШПИНЕЛИДОВ МАГМАТИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА И ДРУГИХ РЕГИОНОВ

Хромшпинелиды вулканических ультрамафитов. Интересно сравнить состав хромшпинелидов наших вулканических ультрамафитов и вулканических и плутонических ультрамафитов.

Хромшпинелиды низкощелочных пикритов и меймечитов представлены обычно хромшпинелью с 0,24% TiO_2 и 0,15% MnO , крайне бедной Fe^{3+} [1, 2, 23]. Хромшпинелиды пикритов щелочных и субщелочных ассоциаций представлены феррихромитом, алюмохромитом, алюмомагнезиохромитом, хромтитаномагнетитом со средними содержаниями 4,07% TiO_2 и 0,90% MnO [1, 3, 8, 23], хромшпинелиды коматиитов — магнезиохромитом ($> 50\% \text{Cr}_2\text{O}_3$) с 0,28% TiO_2 и 0,15% MnO , весьма бедным Fe^{3+} [23], акцессорные хромшпинелиды дунитов альпинотипных массивов — в основном магнезиохромитом (частота встречаемости около 90%) с 0,11% TiO_2 и 0,17% MnO [1, 9, 11, 17, 21, 23]. В альпинотипных дунитах щучинского комплекса E_{1-2} Северного Казахстана, по нашим данным, развит магнезиохромит (Cr_2O_3 51–53%, Fe_2O_3 4–8%), титан и марганец в нем не обнаружены, ассоциирующий оливин — по составу почти чистый форстерит $\text{Fe}_{2,4}$. Акцессорные хромшпинелиды дунитов расслоенных толеитовых интрузивов (типа Бушвельда и Стиллуотера) представлены хромшпинелью и феррихромитом, которые в среднем содержат 0,56% TiO_2 и 0,22% MnO [19, 21, 23], в дунитах щелочных интрузивных ассоциаций — ферримагнезиохромит и феррихромит с 4,87% TiO_2 и 0,39% MnO [1, 3, 21, 23]. В гарцбургитах альпинотипных массивов развиты магнезиохромит (60%) и хромшпинель (40%) с 0,09% TiO_2 и 0,18% MnO , в гарцбургитах щелочных ассоциаций — магнезиохромит и хромшпинель с 1,07% TiO_2 и 0,24% MnO в среднем. В лерцолитах и близкого состава перидотитах в альпинотипных массивах развиты акцессорные магнезиохромит (25%), хромшпинель (65%) и хромит (10%) с 0,11% TiO_2 и 0,15% MnO , в расслоенных толеитовых интрузивах — алюмомагнезиохромит, алюмохромит, хромит, феррихромит с 1,27% TiO_2 и 0,44% MnO [1, 9, 11, 17, 21, 23].

Хромшпинелиды низкощелочных авгититов кварцитогорской свиты Северного Казахстана по составу близки к хромшпинелидам альпинотипных гипербазитов и коматиитов, тренд их эволюции (рост Fe^{2+} , снижение Mg , см. табл. 2) сходен с трендом рудных хромшпинелидов; в отличие от альпинотипных хромшпинелидов авгититов иногда обогащены цинком.

Хромшпинелиды пикритов и туфов пикритов урумбайской свиты по составу и эволюции состава резко отличны от ультрамафитов альпинотипных и расслоенных толеитовых интрузивов, резко отличен и состав оливинов в наших пикритах и альпинотипных гипербазитах, что свидетельствует о различных магматических источниках тех и других пород. Хромшпинелиды раннегеосинклинальных щелочных пикритов Северного Казахстана по составу и эволюции состава близки к пикритам щелочных и субщелочных ассоциаций, особенно к пикритоидам никеленосных интрузивов Печенги [8]; для тех и других характерны высокие содержания марганца — до 5% MnO . В каледонидах Северного Казахстана известны интрузивные аналоги щелочных пикритов урумбайской свиты, возраст их — верхи кембрия или низы ордовика.

Указанные выше данные позволяют высказать предположение о возможной никеленосности интрузивных аналогов щелочных пикритов. Особенностью хромшпинелидов колчеданоносной урумбайской свиты являются высокие содержания цинка (до 3,5% ZnO) в их поздних генерациях. В никеленосном поясе Томпсон в Канаде цинкистый хромгерцинит и цинкистый хромит ассоциируют с хромшпинелью и слюдой во включениях в пирротин-пентландитовых рудах.

Хромшпинелиды вулканических ультрамафит-мафитовых пород. По особенностям состава и эволюции состава хромшпинелидов и петрологическим особенностям базиты океанических и околоокеанических структур, складчатых областей принадлежат трем сериям: толеитов океанического дна и срединно-океанических хребтов (низкощелочные и низкотитанистые вулканиды); известково-щелочных островодужных; щелочных оливиновых базальтов-океанитов (высокотитанистые вулканиды).

Хромшпинелиды толеитов океанического дна и толеитов офиолитовой серии по составу близки к хромшпинелидам альпинотипных гипербазитов, это магнезиохромит, алюмомагнезиохромит, алюмохромит, хромшпинель, хромит, относительно бедные Fe^{3+} , содержащие менее 0,7% TiO_2 (обычно менее 0,4%) и менее 0,5% MnO (обычно менее 0,3%) [1, 2, 7, 10, 23, 25, 26]. Базальтоиды островодужных серий (как и габброиды расчлененных толеитовых интрузивов) содержат хромшпинелиды с повышенным количеством Fe^{3+} , образующие по составу непрерывный ряд от хромита, магнезиохромита, хромгерцинита (реже хромшпинели, феррихромита) до хромтитаномагнетита (или хромальвошпинели), содержания титана колеблются от 0,5 до 25% TiO_2 , MnO — от 0,2 до 0,7% [1, 2, 10, 21, 23, 25]. Хромшпинелиды щелочных оливиновых базальтов по составу и эволюции состава близки к островодужным, отличаясь повышенными содержаниями титана в ранних генерациях хромшпинелидов и марганца (до 1,4% MnO) в их поздних генерациях.

Хромшпинелиды пикритовых и оливиновых базальтов шункырашинской и аксуйской свит Северного Казахстана резко отличны от хромшпинелидов офиолитовых толеитов и близки по составу и эволюции состава к хромшпинелидам серии высокотитанистых щелочных оливиновых базальтов (океанитов). Особенностью хромшпинелидов колчеданоносной аксуйской свиты является повышенное содержание цинка, до 2% ZnO .

Хромшпинелиды ранней генерации в базальтовых коматитах, марианитах, бонититах аксуйской свиты по составу отвечают хромитам типичных коматитов по [1, 23]. Преобладающие в этих вулканитах хромшпинелиды ряда хромшпинель → хромгерцинит → хромит → феррихромит → хроммагнетит без титана и марганца не имеют аналогов.

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ХРОМШПИНЕЛИДОВ ВУЛКАНИТОВ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Для большинства зональных хромшпинелидов базальтоидов любого типа, пикритов, кимберитов, магматических рудных месторождений, базальтоидов Луны установлена однотипная эволюция состава: в ходе кристаллизации снижается содержание Mg , Al , Si и возрастает — Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti , Mn [1–3, 7–11, 14, 15, 19, 21, 23, 25, 26].

Вероятно, такая общая зависимость должна быть обусловлена какой-то единой и простой причиной. По экспериментальным данным [23], указанная эволюция обусловлена снижением температуры базальтоидных расплавов (и реакцией вкрапленники–расплав).

Раннегеосинклинальные вулканиды Северного Казахстана содержат ассоциацию низкохромистых клинопироксенов и высокохромистых шпинелей, т.е. формировались при относительно низких давлениях [20].

Пикриты урумбайской свиты. По [6], при снижении температуры равновесия $K = (Fe/Mg)_{\text{оливин}} : (Fe/Mg)_{\text{хромшпинелид}}$ увеличивается: в альпинотипных дунитах $K \leq 0,12$, в плагиоклазовых перидотитах $K \geq 0,14$, в базитах расчлененных толеитовых плутонов — 0,58–0,65. В альпинотипных дунитах Ичкельмесского антиклинария $K = 0,05$. В пикритах урумбайской свиты $K = 0,31$ –0,74, т.е. они — более низкотемпературные образования, чем альпинотипные гипербазиты, и близки к базитам расчлененных плутонов. В соответствии с данными [18, 22], ассоциация хромистого титанмагнетита, содержащего 40–47% минала ульвошпинели, и ильменита, содержащего 13% минала гематита, кристаллизовалась при $900^\circ C$ и $f_{O_2} = 10^{-11}$ атм.

Для вкрапленников хромшпинелидов в оливине пикритов установлен специфический ход кристаллизации — с ростом магнезиальности и содержания Fe^{3+} при снижении железистости и глиноземистости (см. табл. 3, ан.2/3я–3к). Вероятная причина заключается в высокой фугитивности кислорода, что может создать дефицит Fe^{2+} .

Судя по низкой магнезиальности, хромшпинелиды в туфах пикритов являются более низкотемпературными образованиями, чем хромшпинелиды пикритов. Промежуточные зоны вкрапленников хромшпинелидов в туфах пикритов обогащены и Mg и Al по

Таблица 10;

Спектры отражения (R,%) хромшпинелидов в интервале видимого света

Номер образца	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	λ, нм						
	мас.%		400	420	440	460	480	500	520
4/2я	44,2	10,1	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3	13,2	13,1
4/1п ₃	43,0	13,0	13,8	13,8	13,7	13,6	13,5	13,4	13,3
4/1п ₄	33,2	21,9	18,9	19,0	18,8	18,6	18,2	18,0	17,9
4/1п ₅	19,5	31,8	20,5	20,9	21,0	21,0	20,8	20,6	20,4

Примечание. Микрорефлектометр "Блеск", диаметр зонда 10 мк, эталон — металлический кремний, аналитик Т.Н. Чвилева. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1 и 6.

сравнению и с ядерными и с внешними зонами. Возможны две причины этой аномалии: 1) рост температуры, если промежуточные зоны фиксируют момент разогрева при окислении (или по иной причине); 2) распад флогопита, который богат и Mg и Al; второй механизм установлен в ряде кимберлитов [23]. Существенное снижение содержаний титана при кристаллизации хромшпинелидов в туфах пикритов, очевидно, обусловлено массовой кристаллизацией ильменита.

Пикрито-базальты шункырашинской свиты. Резкое снижение содержания марганца на определенной ступени кристаллизации хромшпинелидов (см. табл. 6), вероятно, обусловлено началом кристаллизации марганцовистого ильменита.

Щелочные оливиновые базальты аксуйской свиты. Хромшпинелиды этих пород тесно ассоциируют с титанавгитом, богатым титаном. По экспериментальным данным [27] и природным наблюдениям [24], подобные клинопироксены кристаллизовались при низких давлениях, т.е. близко к поверхности или на ней.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВ ХРОМШПИНЕЛИДОВ—ОТРАЖЕНИЕ

Отражение изучено для относительно крупных выделений хромшпинелидов с резкой зональностью и шириной зон не менее 15 мк. Характерные спектры приведены в табл. 10. Отчетливо фиксируется плавное увеличение отражения во всем видимом спектре с ростом содержаний Fe₂O₃ (и FeO) и при снижении содержаний Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃. Для хроммагнетита и хромтитаномагнетита установлено наличие небольшого пологого максимума в синей области 420–480 нм, как и у магнетита.

ВЫВОДЫ

1. Состав хромшпинелидов вулканитов Северного Казахстана коррелируется с составом вулканитов. В низкощелочных вулканитах хромшпинелиды резко обеднены титаном и марганцем, обеднены Fe³⁺. В щелочных пикритах хромшпинелиды обогащены марганцем, титаном, цинком, Fe³⁺. Богатые магнием хромшпинелиды характерны для авгитов и вулканитов коматиитовой серии. Вулканические ультрамафиты содержат в основном хромит и магнезиохромит, базальтоиды — хромистые шпинель, герцинит, титаномагнетит.

2. Для богатых титаном и калием щелочных оливиновых базальтов Северного Казахстана характерен парагенез высокожелезистых и высокоглиноземистых клинопироксенов и хромшпинелидов: титанистого авгита и хромгерцинита, иногда и титанавгита (14% TiO₂).

3. Для вулканитов повышенной щелочности характерны следующие эволюции состава хромшпинелидов: в щелочных пикритах → титанистый алюмохромит → титанистый

λ, нм

540	560	580	600	620	640	660	680	700
13,0	12,9	12,8	12,7	12,7	12,6	12,5	12,5	12,4
13,2	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,8	12,7	12,7
17,7	17,4	17,1	16,9	16,8	16,5	16,3	16,2	16,0
20,1	19,8	19,4	19,1	19,0	18,6	18,2	18,0	17,7

магнезиохромит → марганцовистый хромтитаномагнетит; в туфах щелочных пикритов — цинкисто-титанисто-марганцовистые алюмохромит → феррихромит → хроммагнетит; в пикрито-базальтах — титанистый алюмохромит → титанистый феррихромит → марганцовистый хромтитаномагнетит; в щелочных оливиновых базальтах — титанистый хромгерцинит → цинкистый хромгерцинит.

4. Высокомагнезиальные и низкощелочные вулканы Северного Казахстана по составу отклоняются от типичных пород коматитовой серии к обычным толеитам. Хромшпинелиды ранней генерации в наших вулканах по составу отвечают хромитам типичных коматитов. Преобладающие в наших вулканах (базальтовых коматитах, марианитах, бонинитах) хромшпинелиды (без титана и марганца) с эволюцией состава хромшпинель → хромгерцинит → хромит → феррихромит → хроммагнетит не имеют аналогов.

5. Хромшпинелиды раннегеосинклинальной колчеданосной вулканической серии Северного Казахстана выделяются повышенными содержаниями цинка (до 4% ZnO).

6. Аналогия состава и эволюции состава хромшпинелидов вулканитов урумбайской свиты и рудоносных интрузивов Печенги позволяет высказать предположение о вероятной никеленосности интрузивных аналогов щелочных пикритов в Северном Казахстане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасаров Э.А. Сравнительная характеристика и особенности вариаций состава акцессорных хромшпинелидов // Состав и свойства глубинных пород земной коры и верхней мантии платформ. М.: Наука, 1983. С. 191–221.
2. Багдасаров Э.А., Ланда Э.А., Марковский Б.А. Химический состав и условия кристаллизации хромшпинелидов вулканических ультрамафитов и других пород мафит-ультрамафитового ряда // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1979. Ч. 108, № 5. С. 524–535.
3. Васильев Ю.Р., Коненко В.Ф., Королук В.Н. Акцессорные хромшпинелиды из ультраосновных пород Маймеча-Котуйского района // Тр. ИГГ СО АН СССР. 1976. Вып. 305. С. 7–16.
4. Геохимия магматических пород океана и зон сочленения океан–континент. Новосибирск: Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
5. Лебедев П.И., Лебедев А.П. К геохимии титана и ванадия в Западной Сибири // Докл. АН СССР. 1934. Т. 3. № 3. С. 294–300.
6. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 261 с.
7. Муравьева Н.С., Шевалеевский Н.Д., Шербаковский Е.Я. Кристаллизация хромшпинелидов в четвертичных базальтах Исландии // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248, № 2. С. 452–457.
8. Нерадовский Ю.Н. Некоторые типоморфные свойства хромшпинелидов в никеленосных ультраосновных породах Печенги // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1985. Ч. 114, № 6. С. 698–702.
9. Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Тр. ИГН АН СССР. 1949. Вып. 103. 88 с.
10. Порошин Е.Е., Багдасаров Э.А. Акцессорные хромшпинелиды из нижнекембрийских базальтов Западного Саяна // Геология и геофизика. 1984. № 9. С. 88–97.
11. Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности

- распространения // Тр. ИГН АН СССР. 1948. Вып. 97. С. 1–128.
12. Спиридонов Э.М. Геосинклинальные базитовые комплексы Северного Казахстана и их металлогения // Материалы по геологии Центрального Казахстана. М.: Изд-во МГУ, 1980, Т. 19, кн. 1. С. 102–121.
 13. Спиридонов Э.М. Метаморфические комплексы Ишкеольмесского антиклинория и Степнякского синклинория // Проблемы петрологии Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1984. Т. 1. С. 161–163.
 14. Францесон Е.В., Розова Е.В. и др. Зональность хромшпинелидов из кимберлитов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, № 3. С. 742–745.
 15. Фрондель Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.
 16. Яшенко Н.Я. Пикриты, меймечиты гор Ичкеульмес и вопросы их генезиса // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1967. № 2. С. 51–56.
 17. Bevan J.C., Rodgers K.A. Electron-probe investigation of some chrome-spinels from of Southern New Caledonia // Miner. Mag. 1977. Vol. 41, N 2. P. 391–394.
 18. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and syntetic equivalents // J. Petrol. 1964. Vol. 5. P. 310–357.
 19. Cameron E.N., Glover E.D. Unusual titanian-chromian spinels from the eastern Bushveld complex // Amer. Miner. 1973. Vol. 58, N 3/4. P. 172–188.
 20. Dickey J.S., Yoder H.S. Partitioning of chromium-aluminium between clinopyroxene and spinel // Carnegie Inst. Annu. Rept. Geophys. Lab. Wash. (D.C.), 1972. P. 384–392.
 21. Irvine T.N. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Pt 2 // Canad. J. Earth Sci. 1967. Vol. 4. P. 71–103.
 22. Lindsley D.H. Fe–Ti oxides in rocks as thermometer and oxygen barometers // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1963. Vol. 62. P. 60–66.
 23. Oxide minerals. Wash. (D.C.), 1981. 502 p. (Rev. Mineral.; Vol. 3).
 24. Schorer G. Die pyroxene tertiarer Vulcanite des Vogelsberges // Chem. Erde. 1970. Bd. 29, N 2. S. 69–138.
 25. Shizaki K., Yusa V. Chrome-spinels in some basalts Guam, Marian island arc // J. Geol. Soc. Jap. 1977. Vol. 85, N 1.
 26. Sigurdsson N., Senilling J. Spinels in Mid-Atlantic Ridge basalts: chemistry and occurrence // Earth and Planet. Sci. Lett. 1976. Vol. 29, N 1. P. 7–20.
 27. Yagi K., Onuma K. The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ and its bearing on the titanogites // J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. 4. 1967. Vol. 13, N 4. P. 463–483.

УДК 548.4:549.454

Л.И. ЦИНОБЕР, Л.А. ГОРДИЕНКО

БРАЗИЛЬСКИЕ ДВОЙНИКИ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Бразильские двойники в α -кварце представляют собой, как известно, закономерные срастания правого и левого кварца с параллельным расположением осей Z и антипараллельным расположением полярных осей Y в двойниковых индивидах. Они относятся к одному из трех возможных типов двойников кварца с параллельными решетками и к одному из двух (наряду с дофинеийскими двойниками) наиболее распространенных типов двойников в кварце вообще. Широко распространены эти двойники и в кристаллах синтетического кварца, о чем подробнее будет сказано ниже. В последние годы применение метода дифракционного контраста в сочетании с детальным геометрическим анализом структуры кварца позволило построить модель бразильской двойниковой границы и понять условия формирования этих дефектов во время роста кристаллов [1].

МОДЕЛИ ДВОЙНИКОВОЙ ГРАНИЦЫ

К построению модели бразильской двойниковой границы можно подойти двумя путями.

Первый путь, который можно назвать экспериментальным, заключается в следующем. Методом дифракционного контраста с помощью рентгеновской топографии (для макродвойников) или под электронным микроскопом (для микродвойников) исследуется контраст двойниковой границы в различных отражениях. Затем по известной ме-

тодике [5, 6] определяется вектор относительного смещения H решеток двойниковых компонент. Например, для большинства бразильских двойников были установлены векторы $H_1 = \pm \frac{1}{2} [110]$, $H_2 = -\frac{1}{6} [302]$ или $H_3 = \frac{1}{6} [032]$ ¹. Затем две структуры из начальной двойниковой ориентации с совпадающими решетками смещаются одна относительно другой на вектор H . После этого производится усреднение положений атомов двух структур, и такая усредненная модель приписывается двойниковой границе. Именно такой подход был применен для построения модели бразильской двойниковой границы кварца в работе [5]. Однако, как показал последующий анализ, такой "прямой" метод не всегда приводит к правильной модели. Было замечено [3, 7], что в сдвинутых на векторы, близкие к H_1 , H_2 или H_3 , структурах совпадают два кислорода (из шести содержащихся в элементарной ячейке) (рис. 1, а). Причем эти атомы кислорода соединяют два последовательных R -слоя² структуры (см. рис. 1, а). Поэтому полностью когерентный переход от одного двойникового индивида к другому осуществляется именно через эти два атома. Интересной особенностью структуры α -кварца, как это было отмечено нами ранее [3], является то, что в такой модели бразильской двойниковой границы переходный угол $Si_{\text{ПР}}-O-Si_{\text{ЛЕВ}}$ равен $\sim 138,5^\circ$, т.е. всего на $5,5^\circ$ меньше идеального значения этого угла в монокристалле ($\sim 144^\circ$). Поэтому бразильская граница энергетически почти равноценна монокристаллу. Небольшое различие углов, очевидно, устраняется вхождением изморфных примесей типа $[Al]Li(Na)$ или $[Fe]Li(Na)$, с которыми связана радиационная цитриновая и аметистовая окраска соответственно. Микроизоморфизм указанного типа, вероятно, изменяет стерические характеристики структуры в "нужном" направлении. Именно поэтому, возможно, бразильские двойники широко распространены в упомянутых разновидностях кварца, особенно в аметистах.

Второй путь построения модели бразильской двойниковой границы может быть назван кристаллографическим (или теоретическим).

Как уже упоминалось, бразильские двойники характеризуются параллельным расположением осей 3 и антипараллельным — осей 2. Такая взаимная ориентация структур может быть получена, если в качестве двойникового элемента симметрии выбрать одну из плоскостей отражения $(11\bar{2}0) - m_x$. Можно воспользоваться этим приемом, давно известным в макроскопической кристаллографии, для построения модели двойниковой границы на микроскопическом уровне. Для того чтобы граница была когерентна, необходимо, чтобы левая структура кварца переходила в правую через пограничные атомы кислорода. Это условие может быть выполнено, если двойникующие плоскости проводить именно через эти атомы (тогда при отражении атомы, расположенные в этих плоскостях, останутся на месте). Выберем в качестве двойникового элемента одну из трех плоскостей m_x . При этом шесть атомов кислорода в элементарной ячейке разобьются на три пары, связанные осью 2_x , перпендикулярной выбранной плоскости. Таким образом, у нас останется только три варианта проведения двойникующих плоскостей через пары атомов O_5-O_4 , O_3-O_6 или O_2-O_1 (см. рис. 1). Анализ структуры кварца на проекциях xu и zu показывает, что системы этих атомов соединяют в структуре кварца два последовательных R , r и s слоя соответственно (рис. 2). В каждом из трех вариантов мысленно разделим структуру кварца на две части системой указанных атомов. Проведем через эти атомы систему двойникующих плоскостей m_x и отра-

¹ В [3, 5–7] вектор смещения обозначается буквой R . Однако в настоящей статье мы изменили обозначение, поскольку буквой R в отечественной минералогической литературе традиционно обозначаются грани большого (положительного) ромбоэдра кристаллов кварца.

² Здесь и далее буквой R обозначается большой (положительный) ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$ кварца. Для других граней (плоскостей) кварца в статье приняты следующие обозначения: r — малый (отрицательный) ромбоэдр $\{01\bar{1}1\}$; s — пинакоид $\{0001\}$; x — отрицательная тригональная призма $\{1120\}$; $+x$ — положительная тригональная призма $\{1120\}$.

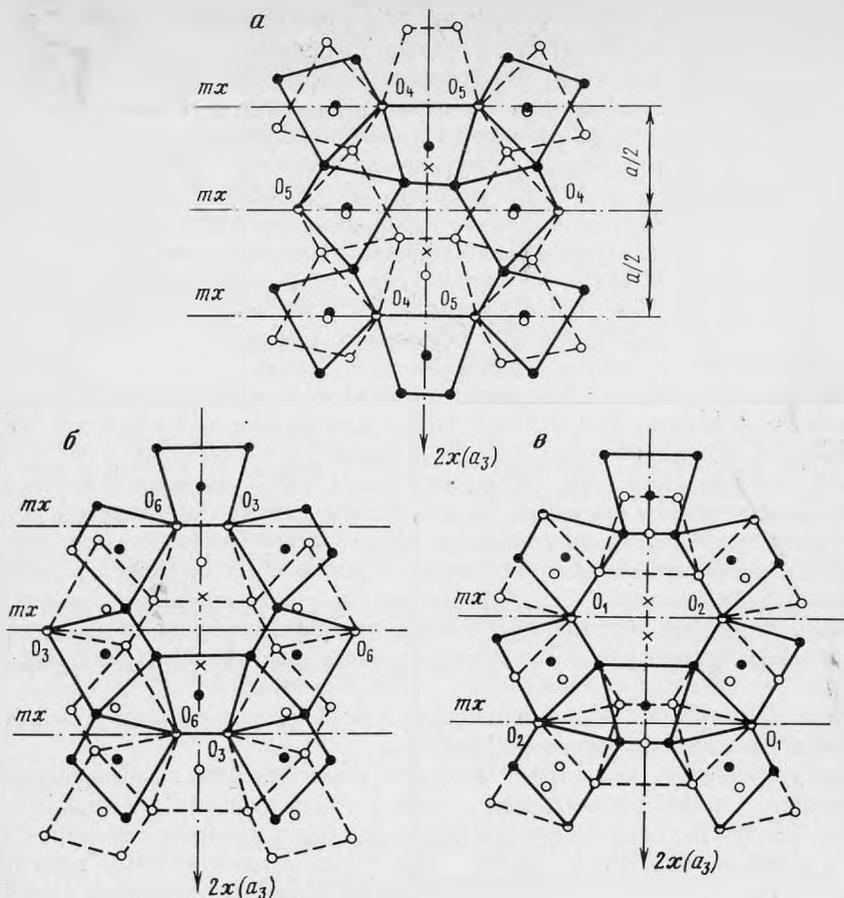


Рис. 1. Три варианта модели бразильских двойников в проекции на плоскость XY

Сплошные линии, черные кружки – основная правая структура; пунктирные линии, белые кружки – отраженная в системе плоскостей m левая структура. a – R -вариант, плоскости m проведены через O_4-O_5 ; b – r -вариант, плоскости m проведены через O_3-O_6 ; v – c -вариант, плоскость m проведена через O_1-O_2

зим в них одну из частей структуры. В результате такого отражения в каждом из трех вариантов мы получим модель бразильского двойника с когерентной границей¹.

Однако, как показал проведенный нами анализ, только один из трех вариантов, основанный на R -границе, является удовлетворительным по стерическим условиям. Как уже отмечалось выше, в этом случае переходный угол $Si_{пп}-O-Si_{лев}$ составляет $\sim 138,5^\circ$. Это значение близко к естественному углу $Si-O-Si$ в структуре кварца (144°), что делает такую границу мало напряженной².

В случае r -границы переходный угол почти на 30° отличается от идеального и составляет 114° [3]. В третьем варианте, c -границы, проведенное построение приводит к

¹ Периодическая (с периодом $a/2$) (см. рис. 1) система двойниующих плоскостей m_x при таком отражении совместится сама с собой, а граничные атомы кислорода, расположенные в плоскостях отражения, не изменят своего положения и по-прежнему (как до отражения, т. е. в монокристалле) будут связывать обе части структуры, но уже в двойниковом положении.

² Следует подчеркнуть, что истинной причиной энергетической устойчивости R -границы является указанная близость значений граничного угла $Si-C-Si$ в R -модели и угла $Si-O-Si$ в монокристалле, а не малая толщина переходного слоя, как это отмечалось в работе [6] (наименьшую толщину переходный слой имеет, например, в c -модели).

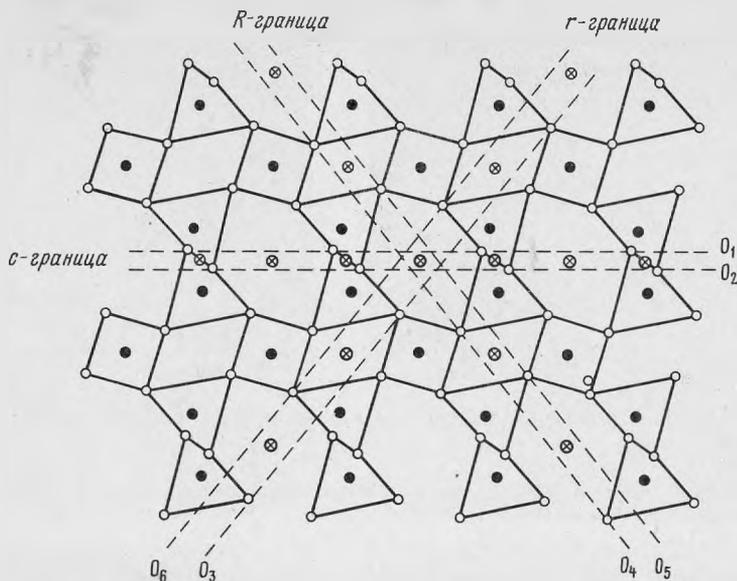


Рис. 2. Три варианта модели бразильских двойников в проекции на плоскость

Линии, разделяющие двойниковые области (пунктир), проведены через атомы O_4-O_6 (R -вариант), O_3-O_6 (r -вариант) и O_1-O_2 (c -вариант). Двойнивающие плоскости m_x параллельны плоскости чертежа. Кружки с крестом — результирующие центры инверсии (см. [4])

сдвиганию тетраэдров по общему ребру; граничный угол Si—O—Si в такой системе близок к 70° .

Контролирующим фактором правильности той или иной модели может также служить сопоставление значений векторов смещения решеток в каждом из вариантов со значениями этих векторов, найденными экспериментально методом дифракционного контраста. Такое сопоставление, приведенное ниже, подтверждает корректность R -модели:

Модель	Георетическое значение вектора смещения	Экспериментальное значение вектора смещения
R	$0,58[110]$	$0,5[110]$
r	$0,69[110]$	$0,5[110]$
c	$0,11[110]$	$0,5[110]$

Поскольку во всех трех вариантах двойнивающие плоскости m_x не проходят через начало координат (центры шестиугольников) решетки, двойниковые компоненты после отражения будут смещены относительно друг друга на вектор $H = 2v$, где v — расстояние плоскости m_x от начала координат (см. рис. 1).

БРАЗИЛЬСКИЕ ДВОЙНИКИ В КРИСТАЛЛАХ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Прямым подтверждением правильности R -модели бразильской двойниковой границы являются непосредственные наблюдения R -ориентаций этих границ для природных [1, 5] и синтетических кристаллов кварца.

При выращивании кристаллов кварца из щелочных растворов бразильские двойники образуются практически во всех основных пирамидах роста (хотя и далеко не с одинаковой для различных пирамид вероятностью). Чаще всего они образуются в пирамидах основных положительных ромбоэдров $\langle R \rangle$ и пирамидах отрицательной тригональной призмы $\langle -x \rangle$. В первом случае они имеют форму тонких пластин, ориентиро-

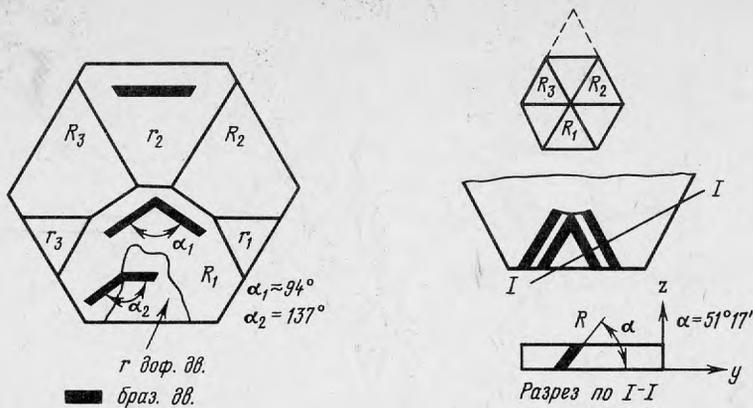


Рис. 3. Схема бразильского двойника на гранях R , r и при переходе бразильского двойника в дофинейский двойник

Рис. 4. Схема бразильского двойника наследования при наращивании кварца на s -затравке

ванных параллельно смежным с нарастающей гранью плоскостям того же положительного ромбоэдра $\{R\}$. Поэтому след выхода их на растущую грань всегда параллелен ребрам R/R (рис. 3, 4, 5, а). Иногда наблюдается объединение таких пластин в "крышеподобные" образования. Толщина бразильских двойниковых ламелей для кристаллов синтетического кварца обычно не превышает долей миллиметра. Аналогичные "крышеподобные" бразильские двойники (но сламелями значительно большей толщины) встречаются в кристаллах природного кварца. В базисных срезах этот тип двойников представлен прямолинейными вростками, сходящимися под углом 60° . Сходные по форме бразильские микродвойниковые ламели, толщиной в несколько тысяч ангстрем, широко распространены в природных и синтетических аметистах и подробно описаны в работах [1, 5].

Достаточно часто наблюдается формирование бразильских двойников в пирамидах $\langle -x \rangle$. В этом случае они имеют характерное морфологическое проявление на поверхности $(-x)$, маскирующее истинную R -ориентацию этих двойниковых индивидов. Существенно более высокая скорость роста поверхности $(+x)$ по сравнению с $(-x)$ приводит к образованию входящих углов между двойником и матрицей. Зарастание таких углов и создает характерный морфологический облик таких образований (рис. 6, 7, а). Однако после сошлифовки двойниковых аксессуаров и травления четко выделяется все та же R -ориентация двойников этого типа (см. рис. 6, 7, б).

Значительно реже, чем в пирамидах $\langle R \rangle$ и $\langle -x \rangle$, бразильские двойники формируются в пирамидах $\langle r \rangle$. В "чистом виде" образование таких двойников было отмечено лишь в одном длительном цикле выращивания, проводившемся при малых пересыщениях. В этом случае двойниковые границы ориентируются преимущественно параллельно противоположающей грани R , составляющей с нарастающей гранью r угол $76,5^\circ$ (рис. 5, в), а двойниковые ламели вытягиваются вдоль оси X (см. рис. 3, 5, б).

Этот же тип ориентации бразильских двойников более широко распространен в том случае, когда мелкие бразильские двойники на грани R (имеющие, как это было отмечено выше, R/R -ориентацию) переходят в $\langle r \rangle$ компоненту дофинейского двойника, сформировавшегося и разрастающегося на основной R -грани (см. рис. 3, 5, з). При этом граница, а вместе с ней и вся двойниковая ламель резко отклоняются, принимая энергетически выгодную R -ориентацию. Если бы двойниковая ламель сохраняла свое направление при входе в дофинейский двойник, граница вынуждена была бы проходить вдоль r -плоскости, что неприемлемо в свете рассмотренных нами вариантов двойниковых моделей.

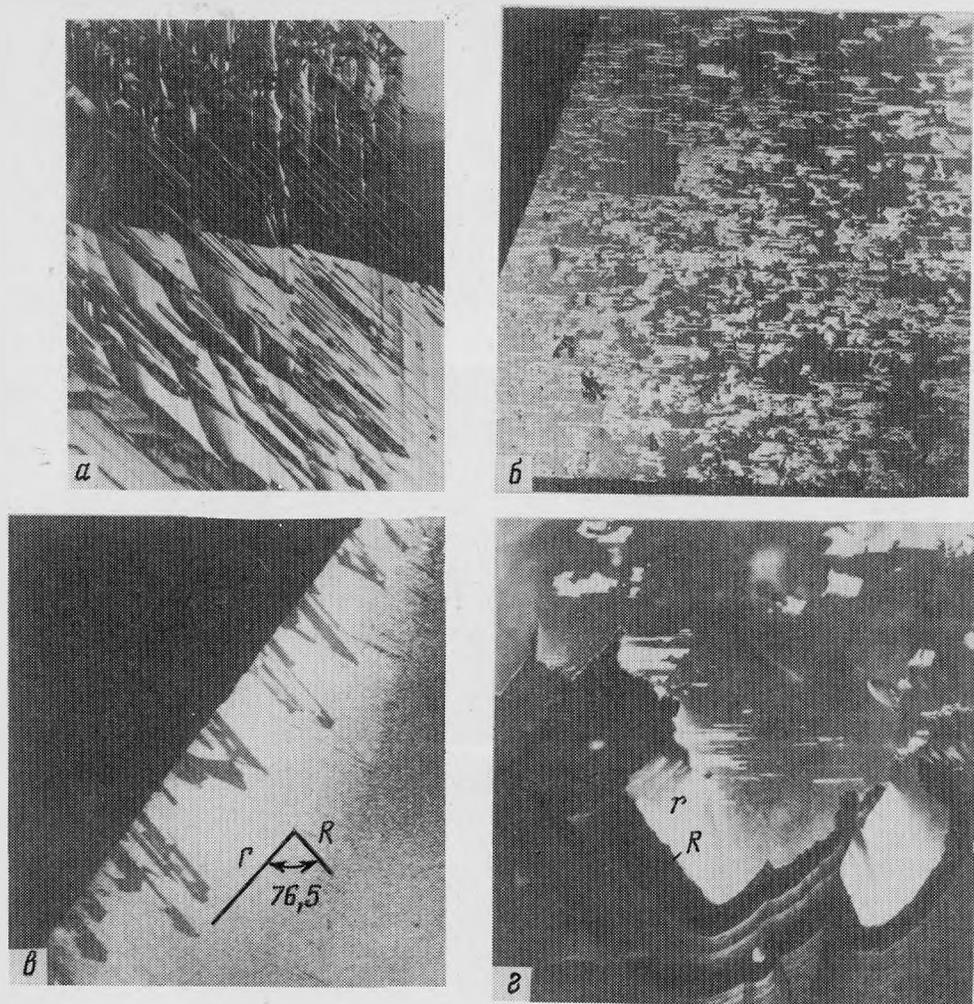


Рис. 5. Бразильские двойники на гранях R и r

Бразильские двойники на гранях R (а) и r (б); бразильские двойники в пирамиде (в) на срезе уз (г); переход бразильского двойника из пирамиды (R) в (г) компоненту дофинейского двойника (г). Увел. 5

Недавно спонтанные бразильские двойники были обнаружены в пирамидах $\langle c \rangle$ кристаллов синтетического кварца. Как отмечает исследовавший их В. Новоселов [2], эти двойники образуются относительно редко при больших скоростях роста поверхности пинакоида. Для них также характерна R -ориентация двойниковой границы.

Нами были проверены опыты по выращиванию кварца на затравках базисного среза, содержащие крупные бразильские двойники крышеподобной формы. Предварительное протравливание затравочных пластин показало, что все двойниковые вроски в них имеют R -ориентацию. Результаты травления выросших кристаллов, а также рентгеновские топограммы пластин базисной ориентации, вырезанных из выросшего материала, показали следующее (см. рис. 4, 8). Большая часть двойниковых границ продолжается в выросшем кристалле вдоль R -плоскостей, т.е. под углом $\sim 52^\circ$ к поверхности нарастания. В то же время хорошо известно, что границы дофинейских двойников, энергия которых мало зависит от направления, в аналогичных случаях всегда ориен-

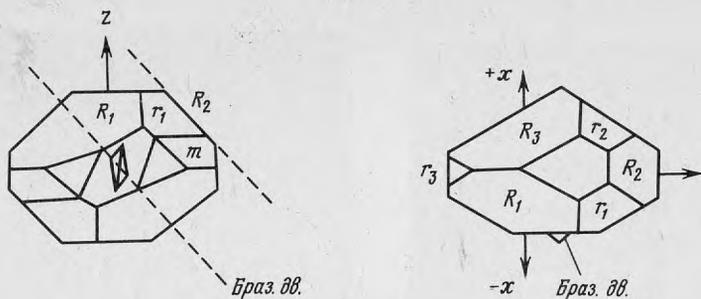


Рис. 6. Схема бразильских двойников на грани $-x$

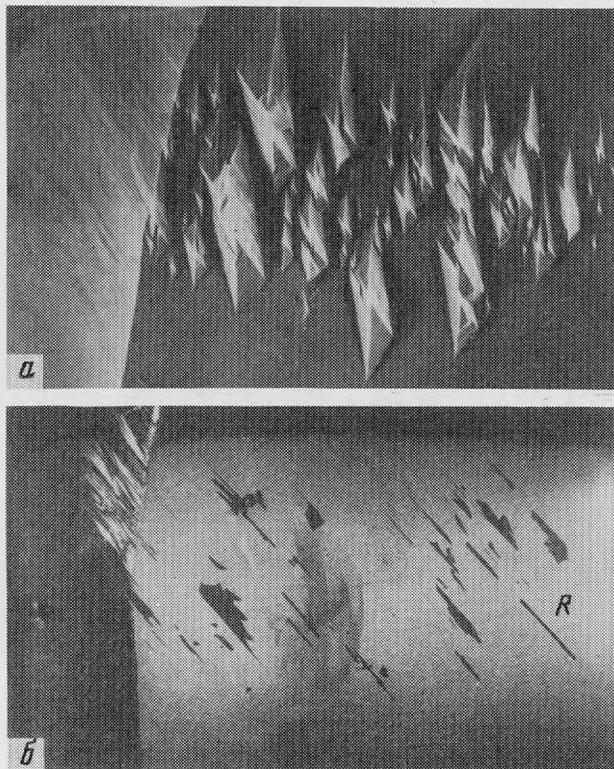


Рис. 7. Бразильские двойники на грани $-x$

a — двойниковые "аксессуары"; *б* — двойники, выявляемые травлением после сошпифовки "аксессуарий"

тируются нормально к поверхности роста, как того и требует принцип минимальности энергии. Искривление границы наблюдалось лишь над участком "конька крыши", т.е. над местом стыка двойниковых R -ламелей, по которому, как это установил Фейки [7], проходят поперечные дислокации. Каково строение этих участков в выросшем материале, пока неясно. Возможно, в этих участках происходит нарушение сплошности кристалла.

Приведенные на рис. 8 рентгеновские топограммы убедительно (и наглядно) подтверждают правильность R -модели строения бразильской двойниковой границы. Контраст на границе исчезает, когда отражающие плоскости параллельны вектору сдвига

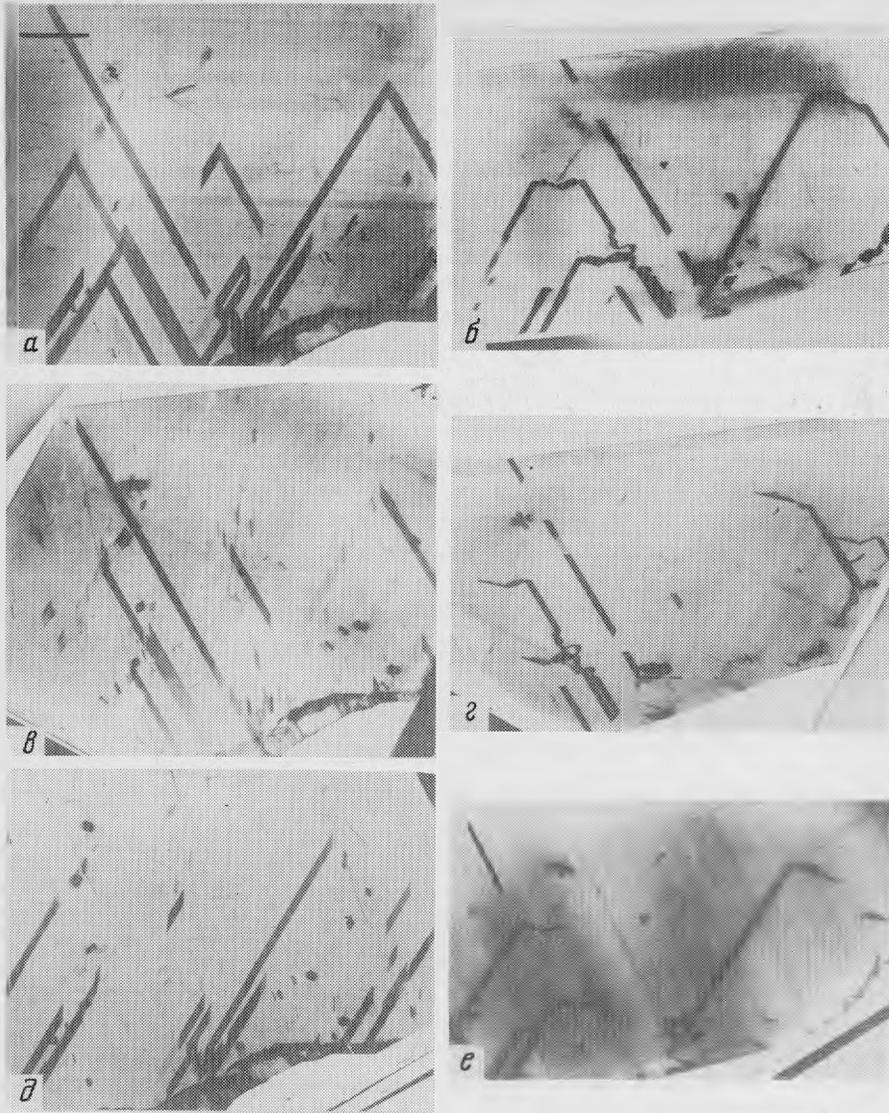


Рис. 8. Рентгеновские топограммы бразильских двойников наследования

Рентгеновские топограммы двух пластин z -среза, вырезанных из затравки (а, в, д) и из наростшей пирамиды (с) (7-мм от затравки) (б, г, е); сняты в отражениях 1010 (а, б), 0110 (в, г) и 1100 (д, е). Ориентация плоскости отражения обозначена в левом верхнем углу каждой фотографии. Увел. 1,2

(перпендикулярны двойнивающей плоскости m_x). Для таких плоскостей двойниковая структура как бы исчезает и становится идентичной структуре монокристалла, что хорошо видно из рис. 2.

В некоторых кристаллах синтетического кварца по мере разрастания бразильских двойников наблюдалось искривление двойниковых границ. Микроскопическая криволинейность бразильской двойниковой границы в нашем случае может быть объяснена ее сложным строением, аналогично тому как это сделано в работе [6] при расщипке природы "полосок Брюстера" в кристаллах аметиста. В этой работе показано, что макроскопически криволинейная бразильская двойниковая граница в микромасштабе составлена из плоских участков различной протяженности, параллель-

льных двум смежным R -плоскостям. Такое зигзагообразное на микроуровне строение границы может создать иллюзию ее макроскопической криволинейности.

В заключение коротко остановимся на вопросе зарождения бразильских двойников. Из природы этих образований следует, что они имеют чисто ростовое происхождение и не могут быть получены деформационным путем. Трудно представить, чтобы структура правого кварца трансформировалась в структуру левого в результате подвижек атомов. Если такие превращения и возможны [4], то, во-первых, маловероятно, чтобы они захватывали достаточно большие объемы кристалла, и, во-вторых, для своего существования они, очевидно, требуют больших энергий и поэтому вряд ли возможны в условиях роста α -кварца. Ростовое происхождение бразильских двойников подтверждается тем наблюдением, что во всех описанных случаях они преимущественно образуются на гранях, обращенных вверх во время роста кристалла. Это проще всего объяснить, предположив спонтанное зарождение энантиоморфных микрокристаллов в растворе, их оседание на обращенные вверх грани и прирастание своими R -гранями к плоским микроучасткам R -граней материнского кристалла в двойниковой ориентации. Такой способ зарождения бразильских двойников легко объясняет их образование в пирамидах $\langle R \rangle$ и $\langle c \rangle$. Значительно труднее этим объяснить появление бразильских двойников в пирамидах $\langle r \rangle$ и $\langle -x \rangle$, поскольку трудно представить, чтобы на соответствующих гранях могли формироваться хотя бы микроучастки R . Впрочем, этот вопрос требует более детального исследования.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены три возможные модели строения когерентной бразильской двойниковой границы в кристаллах кварца. Показано, что энергетически наиболее устойчивыми должны быть границы, ориентированные вдоль плоскостей большого ромбоэдра (R -границы). В этом случае переходный угол $\text{Si}_{\text{пр}}-\text{O}-\text{Si}_{\text{лев}}$ составляет $138,5^\circ$, что значительно ближе к значению угла $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в монокристалле (144°), чем в двух других вариантах (для r -границы $\sim 114^\circ$, для c -границы $\sim 70^\circ$).

2. Показано, что R -ориентация двойниковой границы наблюдается во всех случаях спонтанного образования бразильских двойников в кристаллах синтетического кварца: в пирамидах $\langle R \rangle$, $\langle r \rangle$ и $\langle -x \rangle$. Эта же ориентация сохраняется при разращивании бразильских двойников на затравочных пластинах базисного среза и при переходе бразильского двойника из $\langle R \rangle$ в $\langle r \rangle$ -компоненту дофинейского двойника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакирев В.Г., Цинобер Л.И., Цыганов Е.М. Электронно-микроскопическое изучение бразильских двойников в синтетических амethystах // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 837–843.
2. Новоселов В.П. Влияние условий кристаллизации на двойникование и добротность кристаллов кварца: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1984. 21 с.
3. Цинобер Л.И., Балакирев В.Г. Структурно-геометрический анализ модели границы бразильского двойника α -кварца // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 4. С. 846–850.
4. McLaren A.C., Phakey P.P. Dislocations in quartz observed by transmission electron microscopy // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. P. 3244–3246.
5. McLaren A.C., Phakey P.P. Electron microscopy study of Brasil twin boundaries in Amethyst quartz // Phys. status. solidi. 1966. Vol. 13. P. 413–422.
6. McLaren A.C., Pitkethly D.R. The twinning microstructure and growth of Amethyst quartz // Phys. and Chem. Miner. 1982. Vol. 8. P. 128–135.
7. Phakey P.P. X-Ray topographic study of defects in quartz. 1. Brasil twin boundaries // Phys. status. solidi. 1969. Vol. 34. P. 105–119.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК 549.

Д.И. БЕЛАКОВСКИЙ, И.В. МОСКАЛЕВ

АММОНИЕВАЯ СЕЛИТРА ИЗ ПРОДУКТОВ УГОЛЬНОГО ПОЖАРА В УРОЧИЩЕ КУХИ-МАЛИК (Центральный Таджикистан)

Впервые аммониевая селитра, или нитраммит, была встречена в почве пещеры Никояк, Теннесси, США [1]. В спелеологической литературе имеются и более поздние упоминания о находке этого минерала в пещерах. В частности, указывается ассоциация нитраммита с нитрокальцитом, нитромагнетитом, калиевой и натриевой селитрами и даранскитом в ряде пещер США и приводятся данные об образовании аммониевой селитры только в сухих пещерах при влажности около 74% [2]. По-видимому, нет оснований сомневаться в достоверности существования аммониевой селитры в природе. Однако минерал отсутствует в официальных списках КНМ ММА, так как не имеется полных описаний его свойств, морфологии, генезиса.

Нами нитраммит диагностирован в необычной ассоциации среди новообразований в зоне пожара в бурогольных пластах в урочище Кухи-Малик, расположенном в Зеравшанском хребте Южного Тянь-Шаня в долине р. Ягноб, в 6 км от пос. Зеравшан и приблизительно в 1000 м выше бывшего кишлака Рават. Мезозойские угленосные породы, выходящие здесь в пределах субширотного грабена в палеозойских карбонатных толщах, представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами.

Аммиачная селитра обнаружена в небольшой старой кустарной выработке, где ранее брался уголь. Высота полости 1–1,5 м, ширина — 1,5–2 м и глубина — около 3 м. Потолок и стенки покрыты снежно-белым, легко осыпающимся порошком нитраммита. Особенно много его на дне полости, где слой порошка достигает толщины 10–15 см. На потолке расположены сталактиты, имеющие характерную сморщенную поверхность. Длина их до 40 см, диаметр — от 2–3 до 10 см (см. рисунок). Под сталактитами располагаются сталагмиты, наблюдалось при посещении в 1986 г. и их срастание с образованием сталагматов. Температура внутри полости, замерявшаяся ртутным термометром в январе 1986 и 1987 гг. при температуре снаружи +5–10°С, колебалась в пределах 60–70°С. Полость в значительной степени изолирована от внешних колебаний температур расположенной у входа в нее крутой широкой трещиной, из которой восходят горячие газы с температурой около 100°С. Стенки трещины инкрустированы друзами скелетных кристаллов нашатыря.

Сталактиты и сталагмиты сложены мелкозернистым агрегатом. В поперечных сколах сталактитов нет ни зональности, ни центрального канала. Диагностика нитраммита проведена по реакции с сернистым раствором дифениламина (синее окрашивание), рентгенограмме, химическому анализу и оптическим свойствам. Качественные реакции показали наличие ионов хлора и сульфата, которые фиксируются и на инфракрасном спектре. Найденный нитраммит хорошо растворим в воде, обладает резким жгучим вкусом. Твердость 2,5, блеск матовый, плотность небольшая. При наблюдении в иммерсионном препарате под микроскопом минерал бесцветен, обладает сильной псевдоабсорбцией за счет большого двупреломления. Двуосный отрицательный $n_g = 1,614$, $n_p = 1,633 \pm 0,002$, $2V$ — средний. Химический анализ проведен на фильтрофотометре



Сталактиты и сталагмиты нитрамита в полости кустарной выработки

Nаносcolor-25 фотометрическим методом. Определение нитрата велось с дифениламиноном, аммония — с реактивом Несслера, Al^{3+} — с эрихромцианом, цинка — с цинконом, свинца — после предварительной экстракции с дитизоном. Результаты анализа (в мас.%): NO_3^- — 76,67; NH_4^+ — 22,46; SO_4^{2-} — 0,78; Cl^- — 0,068; Al^{3+} — $1,1 \times 10^{-4}$; Pb^{2+} — $5,3 \times 10^{-5}$; Zn^{2+} — $3,1 \times 10^{-5}$; Cd^{2+} — $1,6 \times 10^{-5}$; сумма — 99,98. Пересчет анализа в предположении, что все сульфат-ионы относятся к сульфату аммония, а ионы хлора — к нашатырю дает следующее распределение компонентов (в мас. %): $(NH_4)_{0,99}NO_3$ — 98,80; NH_4Cl — 0,1; $(NH_4)_2SO_4$ — 1,07. Однако часть сульфата может быть связана с присутствием свободной H_2SO_4 . В этом случае при расчете количества аммония по нитратной группе результат следующий (в мас.%): NH_4NO_3 — 98,93; $(NH_4)_2SO_4$ — 0,61; NH_4Cl — 0,10; H_2SO_4 — 0,35. Содержания свинца, цинка и кадмия не превышают кларковых. Определение этих элементов проводилось в связи с наличием в более высокотемпературных зонах пожара возгонов галенита, сфалерита, гринокита.

Для синтетической аммониевой селитры известно 6 полиморфных модификаций, из которых 5 устойчивы при атмосферном давлении. Ниже $-18^\circ C$ устойчива гексагональная модификация, от -18° до $+32,2^\circ C$ — ромбическая $\alpha-NH_4NO_3$, принадлежащая пространственной группе $Pmmn$, от $32,2$ до $84^\circ C$ существует ромбическая модифика-

Межплоскостные расстояния аммониевой селитры

Нитраммит		ASTM 8-452 NH ₄ NO ₃			Нитраммит		ASTM 8-452 NH ₄ NO ₃		
<i>J</i>	<i>d</i> _α / <i>n</i>	<i>J</i>	<i>d</i> _α / <i>n</i>	<i>hkl</i>	<i>J</i>	<i>d</i> _α / <i>n</i>	<i>J</i>	<i>d</i> _α / <i>n</i>	<i>hkl</i>
5	5,39				25	2,489	10	2,485	102
80	4,95	45	4,95	100	35	2,388	8	2,380	120
8	4,79				90	2,256	44	2,260	112
4	4,55				10	2,096	2	2,094	211
90	3,974	67	3,96	011	10	1,980	4	1,978	022
2	3,815				7	1,837	1	1,835	122
12	3,666	1	3,66	110	10	1,790	4	1,786	103
8	3,520				8	1,734	3	1,730	031
15	3,180				15	1,636	5	1,631	131
90	3,097	100	3,087	111	10	1,580	5	1,578	310
2	2,970				6	1,516	1	1,513	303
30	2,880	10	2,879	002	6	1,496	2	1,492	123
90	2,726	75	2,722	020	10	1,460	2	1,461	230

Примечание. Условия съемки: ДРОН-2,0 анод – Cu, фильтр – Ni, скорость съемки 0,5° в минуту; аналитик А.С. Бутлер.

ция β-NH₄NO₃ с пространственной группой симметрии *Pbnm*, от 84 до 125,2°С устойчива тетрагональная и от 125,2°С до температуры плавления (169°С) – кубическая модификация. Все переходы обратимы. Таким образом, сталактиты и порошкообразный нитраммит образуются как β-NH₄NO₃ и должны переходить в низкотемпературную ромбическую фазу при остывании. Действительно, при быстром выносе сталактитов на холодный воздух они издадут явно слышимое потрескивание и иногда разламываются. Эти явления сопровождают указанный выше полиморфный переход.

На кривой ДТА нитраммита отмечаются три эндотермических пика, соответствующие температурам 60, 120 и 180°С. Эти три пика обусловлены упоминавшимися полиморфными переходами. Смещение температур связано с инерцией за счет быстрого нагревания образца. На гравиметрической кривой наибольшая потеря массы соответствует 270°С. Остаток связан с наличием примеси сульфата аммония. Эндотермический пик 420°С соответствует потере сульфата. Дальнейшая потеря массы достигает почти 100%. Слабые полосы ИК-спектра 1100, 700, 605, 430 см⁻¹ фиксируют ион SO₄²⁻, широкие: 1380–1520 см⁻¹ – суперпозиция ν_{вал} NO₃⁻ и ν_{деф} NH₄⁺, 3100 см⁻¹ – ν_{вал} NH₄⁺. Пик 810 см⁻¹ – ν_{деф} NO₃⁻.

Большинство линий на рентгенограмме нитраммита из Кухи-Малика отвечают фазе α-NH₄NO₃. Часть линий не индицируется в рассчитанных параметрах ячейки (см. таблицу). Параметры ячейки (в Å): *a* = 4,943±0,008, *b* = 5,450±0,006, *c* = 5,755±0,008. Неиндицирующиеся линии не принадлежат ни сульфату, ни хлориду аммония. Возможно, их появление связано с неполным переходом в низкотемпературную модификацию (съемка на дифрактометре производилась при 25°С вблизи точки перехода 32,2°С).

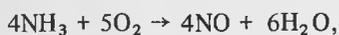
Полученные данные позволяют утверждать, что в природе существует по меньшей мере две полиморфные модификации аммониевой селитры: нитраммит α-NH₄NO₃ и паранитраммит β-NH₄NO₃. Летом температура в полости поднимается, и там вполне возможно образование тетрагональной модификации. Не исключено, что в более горячих зонах существует и кубическая фаза.

Генезис нитраммита проблематичен. Обычно селитры образуются при разложении органических остатков под действием нитробактерий. В данном случае порошковатые налеты на потолке и стенках кустарной выработки позволяют допустить образование этой морфологической разности из возгонов. Можно предположить два варианта генезиса: 1. Горячие газы, содержащие аммиак и хлорид аммония, проходят через угольный

пласт с остатками растений, содержащими азот в нитратной форме. Взаимодействие газов с ними может проходить по реакции типа



Образующийся нитрат осаждается в холодных участках. Если же нитрат содержится в угле непосредственно в виде нитрата аммония, то он может мигрировать с водными парами. 2. Более вероятно окисление аммиака кислородом воздуха до NO, затем, при остывании струи, до NO₂ и взаимодействие последней с аммиаком в присутствии кислорода:



Сталактитоподобные образования возникают при растворении и переотложении аммониевой селитры просачивающимися талыми или дождевыми водами. Необычная форма сталактитов может объясняться постоянно происходящей перекристаллизацией. Скорость образования сталактитов довольно велика. На месте отобранных сталактитов через год наблюдались новые, длиной до 30 см.

Собранные образцы нитрамита переданы в минералогические музеи МГРИ, АН СССР, Ленинградского горного института.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дэна Дж. Д., Дэна Э.Ф., Пэлач Ч. и др. Сис- тема минералогии. М.: Изд-во иност. лит., 1953. Т.2, полумтом 1. 361 с.
2. Hill Carol A. Mineralogy of cave nitrates//NSS Bull. 1981. Vol. 43, N 4. P. 127-132.

УДК 549.086:549.76

В.В. ВАРГА, Н.И. МАЛЬЦЕВА

• ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВ В ИНФРАКРАСНОМ СВЕТЕ (на микроскопе ИНФРАМ ЛС-211)

Минералы изоморфного ряда ферберит—гюбнерит имеют промышленное значение. Для изучения распределения железа и марганца в вольфрамите, особенностей микро- строения и характера и химизма процессов замещения вольфрамитов другими ми- нералами применяется комплекс современных методов: электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия.

Особенности внутреннего строения прозрачных разностей вольфрамитов изучаются в видимом свете оптическими методами. Однако таким способом "для более желези- стых разностей установить признаки зонального строения не представляется воз- можным" [2].

Метод инфракрасной микроскопии в ближней области спектра позволяет обнаружи- вать и изучать особенности внутреннего строения минералов, в том числе вольфрамитов, прозрачных в диапазоне длин волн от 0,75 до 1,2 мкм.

Оптические свойства вольфрамитов в инфракрасном свете изучал Рене Бейли (1941—1942 гг.). Он для химически охарактеризованных образцов получил данные о двупреломлении, а также методом призмы с помощью гониометра измерил показате- ли преломления вольфрамитов. Бейли установил, что значения показателей пре- ломления и двупреломления вольфрамитов увеличиваются закономерно с возраста- нием FeO/MnO.

В ВИМСе в 60-е годы проводилось изучение непрозрачных минералов под микроскопом с помощью электронно-оптического преобразователя, позволяющего наблюдать минерал в ближней инфракрасной области спектра [3].

Исследование вольфрамитов в настоящее время проводилось на микроскопе ИНФРАМ ЛС-211.

Было исследовано 50 образцов вольфрамитов, из которых 25 были охарактеризованы химически. Исследованные образцы вольфрамитов относятся примерно к 20 различным месторождениям: Бом-Горхон, Караоба, Бурун-Шивея, Акчатау и др. По вещественному составу руд они представляют 5 различных типов. Образцы для исследования нам были любезно предоставлены сотрудниками ВИМСа Г.А. Смелянской, Б.С. Черновым.

Исследованные образцы руд характеризуются широким диапазоном условий формирования от высокотемпературных (Mo-W месторождения) до относительно низкотемпературных (Sb-Hg-W месторождения). Химический состав изученных минералов изменяется в следующих пределах: содержание FeO + Fe₂O₃ — от 0,35 до 18,39%, содержание MnO — от 4,38 до 22,43%.

Вольфрамиты изучались в тонких полированных шлифах на покрывном стекле ($d = 0,14-0,17$). Толщина шлифов колебалась в пределах 0,02–0,06 мм. Можно также использовать обычные комбинированные шлифы на предметном стекле. Такие шлифы можно изучать в видимом отраженном и проходящем свете.

Исследования проводились на стереоскопическом инфракрасном микроскопе ИНФРАМ ЛС-211, который предназначен для изучения объектов, прозрачных в ближней инфракрасной области спектра. На микроскопе можно проводить визуальные стереоскопические и нестереоскопические наблюдения изображения объектов и фотографирование в инфракрасных лучах.

В состав стереоскопического инфракрасного микроскопа входят стереоскопическая инфракрасная насадка, ахроматический осветитель лампы КГМ 9-70, блок питания, конденсар прямого и косоого освещения, набор объективов. Для выделения лучей инфракрасной области спектра в осветительную систему вводится фильтр из стекла ИКС-1. Увеличение микроскопа при наблюдении в проходящих инфракрасных лучах от 17 до 272 крат. Преобразование инфракрасного изображения в видимое осуществляется с помощью электронно-оптического преобразователя.

Фотографирование изображения производится фотоаппаратом "Зенит-Е" на пленку 24 X 36 мм, чувствительную к инфракрасным лучам. Поскольку такая пленка чувствительна и к лучам сине-фиолетовой и видимой частей спектра, то для выделения разных участков зоны инфракрасных лучей применяются темно-красные стеклянные светофильтры КС-14, КС-15, КС-18, КС-19 и черные светофильтры ИКС-1, ИКС-2, ИКС-3 (в настоящее время выпускаются фильтры ИКС-6, ИКС-7, ИКС-5 с лучшей характеристикой пропускания лучей). При фотографировании достигается увеличение от 4,5 до 72 крат. При использовании инфраахроматической пленки и фильтра ИКС длительность выдержки зависит от ряда факторов: 1) от степени накала лампы КГМ-9; 2) от толщины используемого светофильтра; 3) от толщины шлифа.

При условии, что вышеперечисленные факторы одни и те же, наиболее надежным способом определения правильной экспозиции при съемке является проведение пробных съемок и оценка качества полученных снимков. Так, при фотографировании вольфрамитов в тонких шлифах на пленку марки И-1030 с фильтром ИКС-2 оптимальная выдержка составила 20–25 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На микроскопе ИНФРАМ все изученные образцы ряда ферберит-гюбнерит оказались прозрачными, что позволяет наблюдать особенности их внутреннего строения.

Фербериты. Ферберит Куналейского месторождения (Забайкалье) (обр. 20) образует единичные выделения таблитчатой формы в кварце и содержит FeO 18, 39, MnO 4,38%.

В шлифах в видимом свете непрозрачен, в инфракрасном свете прозрачен, в кристаллах видны зоны.

Ферберит Мало-Ангатуйского месторождения (Забайкалье) (обр. 59) образует выделение таблитчатой формы и содержит FeO 13,95, MnO 8,72%. В видимом свете в шлифе непрозрачен. В инфракрасном свете прозрачен: видна зональность, а также обнаруживаются черные непрозрачные включения, невидимые в отраженном видимом свете.

• **Вольфрамит.** Исследовалось большое количество образцов вольфрамитов с нескольких месторождений Восточного Забайкалья, Казахстана.

Семь образцов вольфрамитов молибдено-вольфрамового месторождения Акчатау, содержащих FeO 13–15, MnO 10–12%, непрозрачны в видимом свете и прозрачны в инфракрасном. Для вольфрамитов этого месторождения нехарактерно зональное строение, лишь иногда под микроскопом удается наблюдать более темные полосы или блочное строение.

В исследованных вольфрамитах с молибдено-вольфрамитового месторождения Караоба содержание FeO колеблется в пределах 8–13%, MnO – 11–15%. Вольфрамиты этого месторождения образуют крупные таблитчатые кристаллы.

В шлифах в отраженном свете вольфрамит однородный, иногда находится в ассоциации с висмутом и молибденом. В видимом проходящем инфракрасном свете во всех образцах наблюдается очень четкое тонкозональное строение, невидимое в отраженном свете (см. рисунок, а, б).

Химический состав вольфрамитов месторождения Караоба колеблется в широких пределах. Колебания эти имеют место в пределах месторождения, рудных тел и отдельных монокристаллов.

В обр. 716, изображенном на рисунке, а, б, в котором в инфракрасном свете наблюдается четкое зональное строение, качественно с помощью лазерного микроанализатора оценивалось содержание марганца в зонах и установлено, что оно изменяется в определенных пределах.

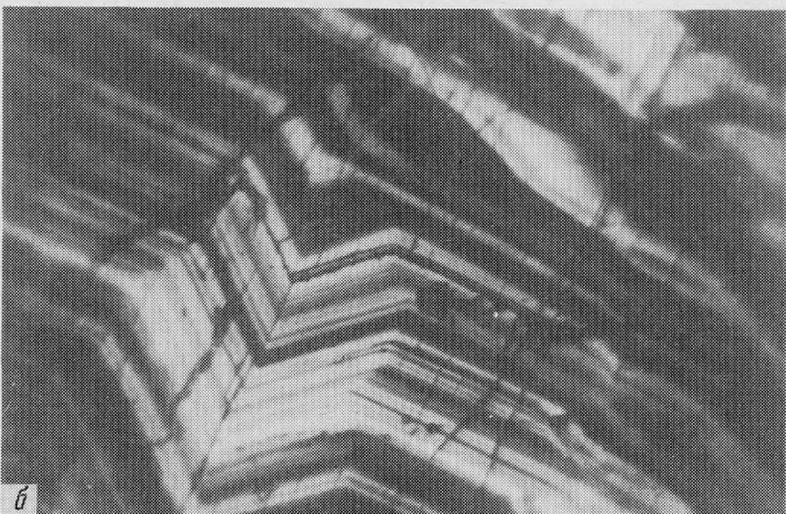
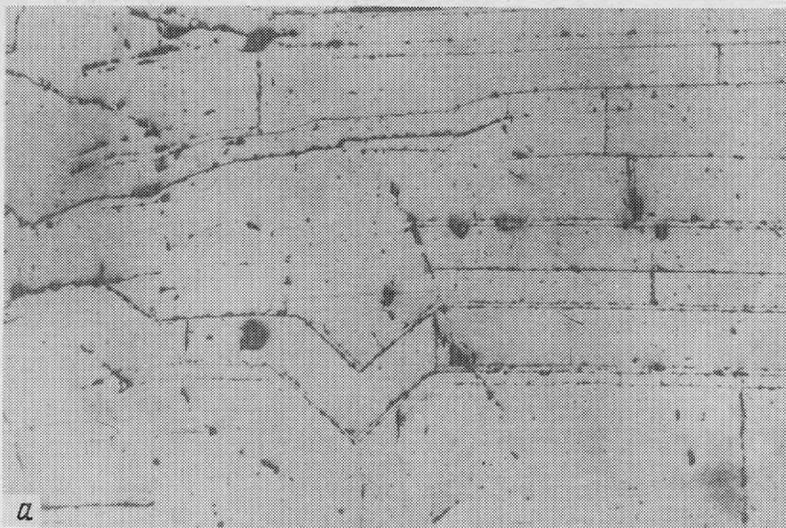
Таким образом, как указывает И.Е. Максимюк и др. [2], неоднородность состава в микромасштабе отражает неоднородность состава в масштабе всего месторождения.

Исследовались 5 образцов вольфрамитов из пяти месторождений Забайкалья. Вольфрамит месторождения Дедова Гора (обр. 67), в котором содержится FeO 10,39, MnO 12,57%, в видимом свете непрозрачен, в инфракрасном свете прозрачен, выявляется четкое зональное строение и наличие ориентированных в одном направлении трещин, заполненных черным непрозрачным минералом (возможно, продукт окисления вольфрамита). В четырех других образцах вольфрамит в видимом проходящем свете или слегка просвечивает, цвет его густо-темно-красный (обр. 28 – месторождение Шумиловка, обр. 109 – месторождение Букукинское), или непрозрачен, как большинство вольфрамитов. В инфракрасном свете все вольфрамиты прозрачны, что позволяет наблюдать в одних кристаллах тонкую трещиноватость, в других – тонкую зональность, которые не удается наблюдать в отраженном свете.

• **Гюбнерит.** Вольфрамиты Спокойного месторождения (Восточное Забайкалье) из разных рудных зон, по данным И.Е. Максимюк и др. [2], имеют состав, колеблющийся от 62 до 88% $MnWO_4$. Авторы отмечают, что такая же неоднородность состава характерна для отдельных монокристаллов вольфрамитов. В анализах, которые приводит В.Ф. Барабанов [1], содержание MnO в вольфрамитах этого месторождения также колеблется от 8,75 до 21,8%.

Исследованные нами образцы были гюбнеритами, их состав следующий (в %): FeO – от 3,95 до 7,04 MnO – от 13,43 до 19,38.

В проходящем видимом свете гюбнериты прозрачны, окрашены в красновато-бурый цвет; хорошо видны зональность и блочность строения. В инфракрасном свете гюбнериты также прозрачны, однако зональность, наблюдаемая в видимом свете, часто в инфракрасном свете не подтверждается; зоны наблюдаются на других участках шлифа. В шлифах под микроскопом видно зональное строение гюбнерита (обр. 383), видимое



Вольфрамит в отраженном (а) и инфракрасном (б) свете
 Отчетливо видно тонкозональное строение кристалла. Толщина шлифа 0,05 мм, увел. 72

в инфракрасном свете, а на других хорошо видна тонкая трещиноватость, не наблюдаемая в отраженном свете.

Гюбнерит (обр. 354) из месторождения Бом-Горхон, в котором содержится FeO 2,06, MnO 20,95%, прозрачен в инфракрасном свете, что позволяет наблюдать продукты изменения вольфрамита в виде непрозрачных включений. В другом образце из этого месторождения (обр. 180), в котором содержится FeO 1,11, MnO 22,07%, в инфракрасном свете, как и в образце, описанном выше, также не видна зональность, четко выраженная и хорошо наблюдаемая в видимом проходящем свете.

Таким образом, инфракрасная микроскопия позволяет обнаруживать зональность и неоднородность строения в тех кристаллах вольфрамитов, которые однородны в отраженном свете. Для таких кристаллов нельзя проводить корреляцию оптических свойств с составом по средним значениям, полученным без учета зональности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабанов В.Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. Т. 2. 60 с.
2. Иванова Г.Ф., Игнатенко К.И., Кононова Н.Н. и др. Распределение железа и марганца в вольфрамитах (по микрорентгеноспектральным данным) // Геохимия. 1981. № 2. С. 178.
3. Копытина В.В. О возможности изучения рудных минералов под микроскопом в инфракрасном свете // Минеральное сырье. 1961. Вып. 3. С. 79.

УДК 549.02:549.643.23

И.М. ГРИГОРЬЕВ, А.С. АВДОНИН, И.С. НАУМОВА

• НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛУБОМ АМФИБОЛЕ – РИХТЕРИТЕ ИЗ ИРНИМИТА

В 1965–1966 гг. С.Г. Туркиным, Э.Л. Школьниковым и В.Н. Борисовым в междуречье рек Ири и Ними (Хабаровский край) было открыто месторождение нового высококачественного декоративного цветного камня, получившего позднее название "ирнимит".

Месторождение стратиграфически приурочено к нижней части яшмовой толщи улигданской свиты (Pt_1), залегающей в основании пород спилито-жератофировой формации. Ирнимит слагает линзообразные тела протяженностью 10–40 м при мощности 6–8 м в толще серых и сюргучных яшм.

По составу ирнимит представляет собой массивный микрокварцит, окрашенный в серо-розовые, красные, вишневые цвета. Структура микрокварцита массивная, тонко-мелкокристаллическая, гранобластовая. Главные породообразующие минералы – кварц (80–90%), альбит (5–10%), второстепенные – минералы семейства эпидот–цоизит, точнее не определенные из-за малых размеров (менее 0,01 мм), акцессорные – титанит, гранат.

Высокие декоративные свойства ирнимиту придают черные прожилки, сложенные браунитом и гаусманитом, мощностью от нескольких миллиметров до 1–2 см, и ветвящиеся прожилки, сетчатые зоны, пятна голубого до лазоревого цвета, мощностью от 1–2 мм до 10–15 см, образованные кварцем с ярко-голубым игольчатым амфиболом, определенным нами как минерал группы рихтерита. Кварц в голубых прожилках бесцветный, водяно-прозрачный, образует изометричные, реже удлиненные зерна размером до 0,3–0,4 мм. Окраску прожилкам придает голубой рихтерит, встречающийся в виде длиннопризматических, игольчатых кристаллов (с соотношением длины к толщине 1:10–1:15) размером до 0,5–0,7 мм по длинной оси. Его содержание сильно колеблется даже в пределах одного прожилка. В участках, где наблюдается скопление голубого рихтерита, он образует параллельные, веерообразные сростки, радиально-лучистые агрегаты размером до 1–1,5 мм (рис. 1). Мощность прожилков кварца с голубым рихтеритом обычно колеблется в пределах от 1 до 7 мм, иногда достигает 1–1,5 см.

Контакты прожилков кварца с микрокварцитом довольно резкие. На границе с прожилками микрокварцит, как правило, претерпевает слабую перекристаллизацию, выражающуюся в осветлении породы и некотором укрупнении зерен кварца. Мощность измененного микрокварцита обычно такая же или чуть больше мощности прожилков. Вблизи прожилков (в перекристаллизованной зоне) микрокварцит содержит мелкие (0,1–0,2 мм по длинной оси) игольчатые кристаллы голубого рихтерита (рис. 2), пронизывающие зерна кварца и альбита. Количество голубого рихтерита в микрокварците зависит от содержания его в прожилке и уменьшается по направлению от контакта.

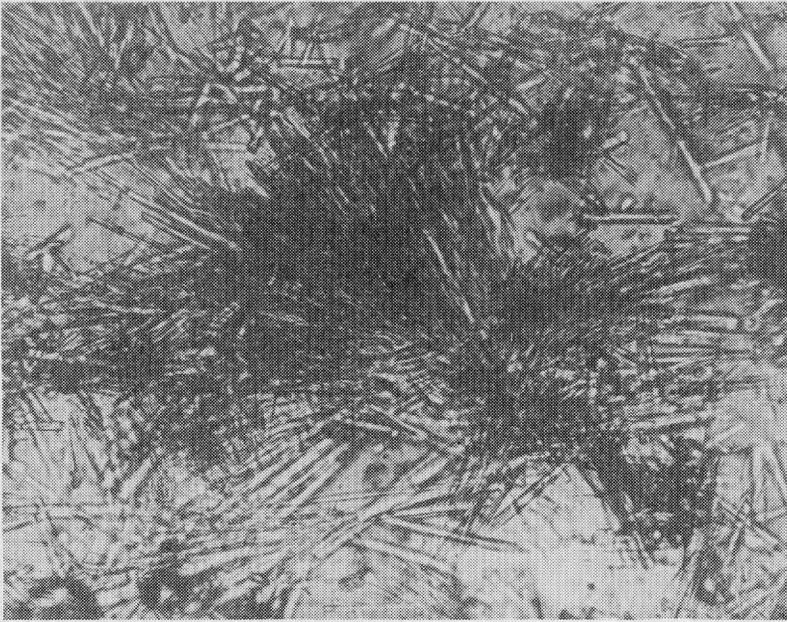


Рис. 1. Сноповидные агрегаты голубого рихтерита в кварцевом прожилке. Без анализатора, увел. 90

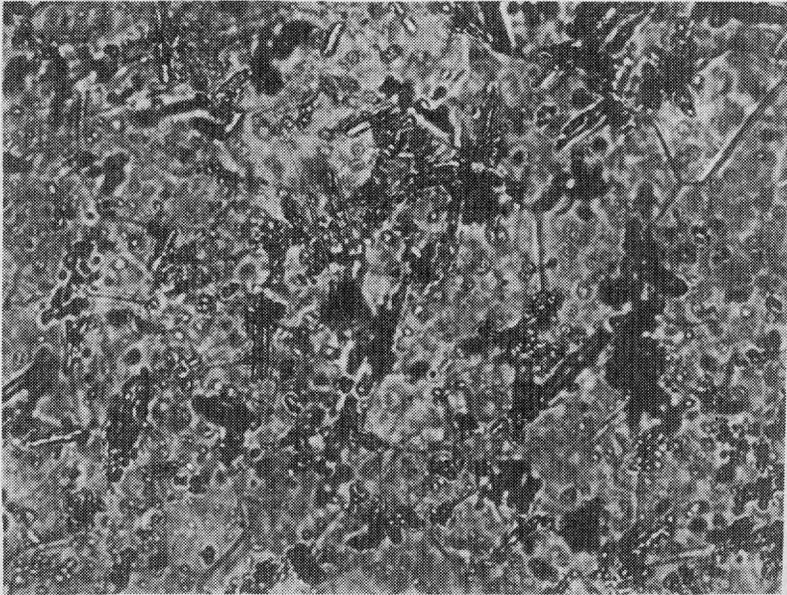


Рис. 2. Кристаллы голубого рихтерита в микрокварците. Без анализатора, увел. 72

Т а б л и ц а 1

Химический состав голубого рихтерита

Оксиды	Зерно			Среднее из трех анализов	Формульные коэффициенты*	Теоретическая формула**	Анализы рихтерита из [2]	
	1	2	3				пределы колебаний	среднее из 12 анализов
SiO ₂	59,3	59,1	58,9	59,1	8,02	8,02	52,67–58,88	54,96
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	–	–	0–3,54	0,56
Al ₂ O ₃	0,3	0,4	0,3	0,3	0,05	0,05	0–4,54	1,64
Fe ₂ O ₃	5,2	5,2	5,3	5,2	0,54	0,54	0,17–18,44	4,65
FeO***	–	–	–	–	–	–	0–4,70	1,71
MnO	2,2	1,8	2,2	2,1	0,24	0,24	0–8,69	1,80
MgO	20,0	21,1	20,5	20,5	4,15	4,15	6,29–24,24	19,38
CaO	0,3	0,6	0,4	0,4	0,07	0,07	2,73–9,01	6,33
SrO	0,8	1,0	0,8	0,9	0,07	0,07	0–0,15	0
K ₂ O	1,4	3,2	2,2	2,3	0,38	0,38	0–5,70	5,63
Na ₂ O	9,9	8,0	9,3	9,1	2,38	2,38	2,88–7,80	1,45
ОН	–	–	–	–	} 2,87 }	2,87	0–2,39	1,78
F	–	–	–	–			0–4,74	1,09
Сумма	99,4	100,4	99,8	100,2	15,90	15,90	–	100,98

*Формульные коэффициенты рассчитывались на 13 катионов [1].

**Теоретическая формула рассчитывалась по формуле $x = K \cdot a \cdot m$ при плотности $2,94 \text{ г/см}^3$, фактор $K = v \cdot d \cdot 0,06023/2 = 8,154359$ [1].

***Валентное состояние железа определялось методом мёсбауэровской спектроскопии, двухвалентное железо не обнаружено, аналитик В.В. Коровушкин (ВИМС).

По физическим свойствам ($N_g = 1,632$, $N_p = 1,596$, $N_m = 1,616 \pm 0,005$; $N_g - N_p = 0,036$; $c:N_g = 22^\circ$; $+2V = 80-90^\circ$; плотность $2,90 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$), голубой рихтерит соответствует маложелезистой разновидности [2], но отличается от нее необычной голубой окраской (известной у железистых рихтеритов – винчита и чикалита [2]), отчетливо выраженным дихроизмом от бледно-голубого до лазоревого и обратной схемой абсорбции (бесцветный по N_g и ярко-голубой по N_p).

Химический состав голубого рихтерита из кварцевого прожилка в ирнимите определялся электронно-зондовым методом на микроанализаторе "Camebax". Минерал характеризуется однородным строением и относительно равномерным распределением основных компонентов (рис. 3). Химический состав голубого рихтерита был определен как среднее арифметическое трех определений (табл. 1). Анализ проводился при напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА с использованием $L_{\alpha_{1,2}}$ линии для Sr и для всех остальных элементов – $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии. Расчет содержаний элементов выполнен с введением поправок по методу ZAF-коррекции по программе "Зонд-1" на ЭВМ ЕС-1033. В качестве образцов сравнения использовались природные минералы и синтезированные соединения: для определения Mg, Si, Ca – диопсид, Na и Sr – умбозерит, Ti – анатаз, Fe и Al – алмадин, Mn – родонит, K – синтезированное соединение $K_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

Для сопоставления химического состава образца с ранее описанными разновидностями были использованы анализы рихтерита, опубликованные в [2].

По сравнению с большинством ранее опубликованных анализов рихтерита изученный нами голубой рихтерит характеризуется повышенным содержанием SiO₂, Fe₂O₃, MnO, Na₂O и пониженным – TiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO и K₂O (см. табл. 1). Особен-

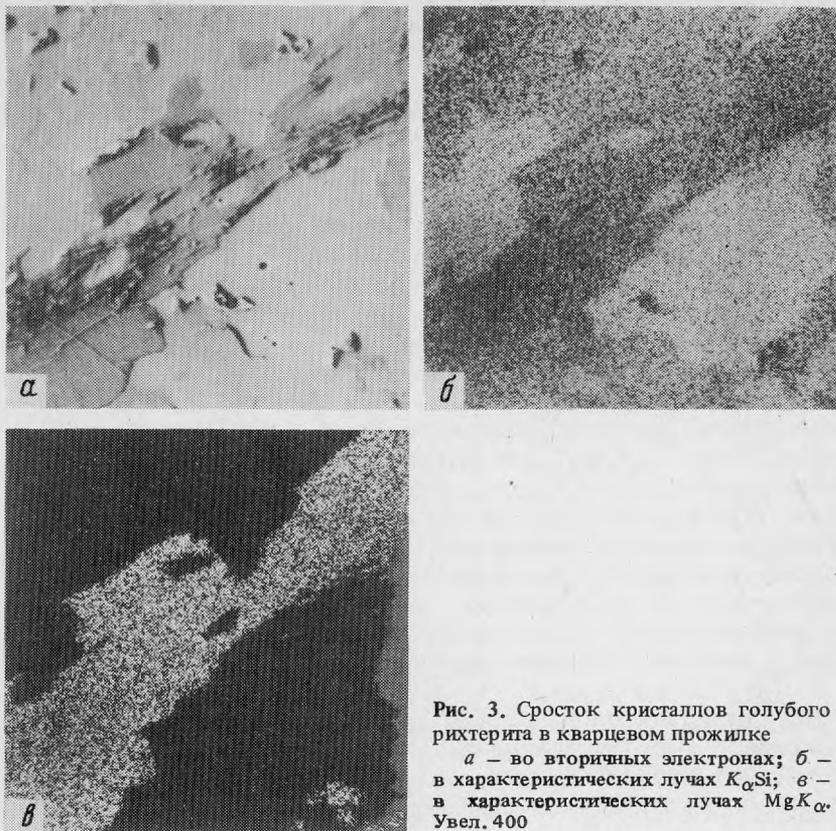


Рис. 3. Сросток кристаллов голубого рихтерита в кварцевом прожилке

a — во вторичных электронах; *b* — в характеристических лучах $K_{\alpha}Si$; *v* — в характеристических лучах MgK_{α} . Увел. 400

ностью исследованного образца является аномально низкое содержание CaO — 0,4% и высокое — Na_2O — 9,1%. В изученном голубом рихтерите, впервые для данной группы амфиболов, обнаружена повышенная концентрация SrO — 0,9%. Максимальное содержание SrO в рихтерите, отмечавшееся до сих пор, — 0,15% [2]. Формула, полученная путем пересчета данных микронзондового анализа $(Na_{2,38}K_{0,38}Ca_{0,07}Sr_{0,07})_{2,90}(Mg_{4,15}Fe^{3+}_{0,54}Mn_{0,24}Al_{0,05}Si_{0,02})_{5,00}[Si_8(O_{21,13} \times X(OH)_{0,87})_{22}](OH, F)_2$, хорошо согласуется с теоретической формулой, рассчитанной по методике И.Д. Борнеман-Старынкевич [1] при плотности 2,94 г/см³ (см. табл. 1).

Дифрактограмма голубого рихтерита приведена в табл. 2. Дополнительные отражения проиндексированы по рассчитанным межплоскостным расстояниям. Индексы для отражений, имеющих значения меньше 2, рассчитаны по параметрам элементарной ячейки голубого рихтерита. Полученная дифрактограмма соответствует таковой синтетического фторрихтерита [4], но у исследованного голубого рихтерита в области больших углов имеются дополнительные отражения 210, 050 и 300, отсутствующие у эталонного.

Вычисленные параметры элементарной ячейки голубого рихтерита ($a = 10,05 \pm 0,062$, $b = 17,955 \pm 0,001$, $c = 5,264 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $\beta = 104,33 \pm 0,06^\circ$) мало отличаются от данных [4] для синтетического фторрихтерита ($a = 9,823$, $b = 17,957$, $c = 5,268 \text{ \AA}$; $\beta = 75^\circ 40'$).

Изученный голубой амфибол по своим основным характеристикам полностью соответствует группе рихтерита. В то же время от ранее описанных минералов группы

Таблица 2

Сравнительная таблица значений межплоскостных расстояний голубого рихтерита и синтетического фторрихтерита по [4]

Синтетический фторрихтерит			Голубой амфибол		Синтетический фторрихтерит			Голубой амфибол	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
110	8,55	100	8,557	8	381,541	1,850	10	1,820	5-6
111,200	4,84	20	4,858	2	312	1,792	10		
210			4,697	2	233	1,677	20	1,674	4
040	4,52	40	4,486	3	381	1,656	50	1,662	5
111	3,96	10	4,032	2	033	1,636	10		
131	3,85	20			103	1,610	40	1,608	1
050			3,493	2	571	1,571	40	1,574	1,5
131	3,38	70	3,394	8	490	1,546	20	1,544	7
240	3,27	60	3,294	7	192	1,507	60в	1,515	2
300			3,257	4	523	1,449	60	1,455	2
310	3,15	70	3,168	10	571	1,409	10		
221	2,94	60	2,975	6	720	1,376	40		
330	2,82	40	2,833	4	4.11.1	1,358	20		
331,151	2,71	80в	2,769	10	563	1,324	20		
061	2,58	40	2,586	5	393	1,289	50	1,289	3
202	2,53	60	2,534	4	4.11.1	1,269	10в		
350,351	2,34	50	2,349	2,5	433	1,223	10	1,229	2
171	2,28	50	2,285	6	832	1,200	20	1,199	3
132,261	2,16	60	2,170	5	4.10.2	1,173	10	1,185	2
202,351	2,03	40в	2,004	1,5	842			1,180	3
500	1,949	10			1.14.2			1,153	3
432,431	1,914	20			932			1,081	4

рихтерита он отличается по некоторым оптическим свойствам (необычный для рихтерита голубой цвет, сильный дихроизм, обратная схема абсорбции) [3] и по особенностям химического состава (высокое содержание натрия и стронция и очень низкое — кальция). Указанные отличия позволяют выделить описанный минерал как самостоятельную разновидность рихтерита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. М.: Мир, 1965. Т. 2.
3. Bilgrami S.A. Manganese amphibols from Chikla Brandare district Indie // Miner. Mag. 1955. Vol. 30. P. 633.
4. Kohn I.A., Comeforo J.E. Synthetic asbestos investigations II X-Ray and other date on Synthetic Fluor-Richterite, Edenite and Boron-Edenite // Amer. Miner. 1955. Vol. 40, N 5/6. P. 410-421.

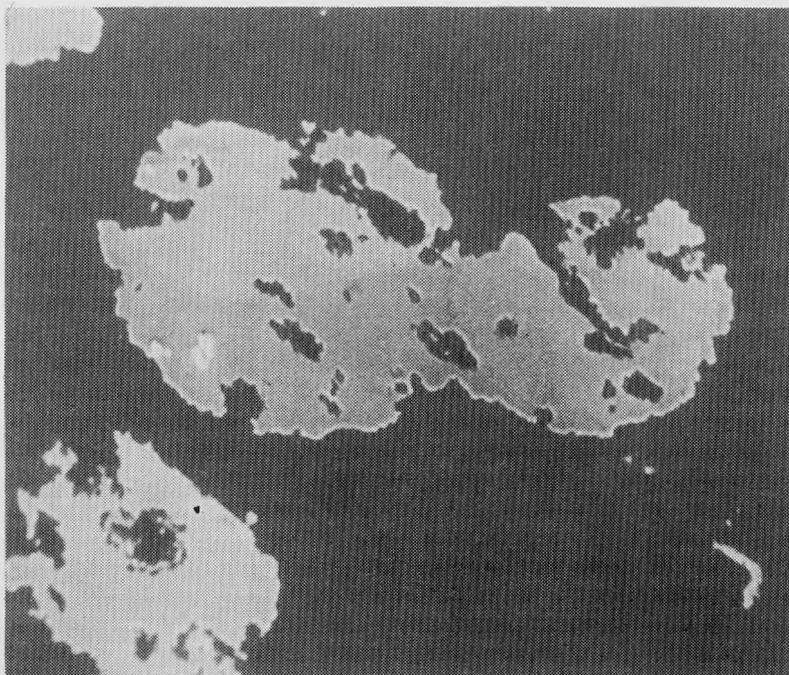
• ГЕТЕРОЛИТ ИЗ ПЕГМАТИТА ХАН-БОГДИНСКОГО МАССИВА
ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ (МНР)

Гетеролит ($ZnMn_2O_4$) — новый для Монголии минерал, установлен в одном из пегматитовых тел Хан-Богдинского массива щелочных гранитов на участке "Дорожный", в 5 км к югу от Сомона Хан-Богдо [1].

Шлировый пегматит в поперечнике около 5 м имеет зональное строение. С периферии крупнозернистый арфведсонитовый гранит в направлении к центру тела сменяется зоной более лейкократового арфведсонитового гранита с полилитнионитом. Далее следует грубозернистая кварц-микроклин-арфведсонитовая зона с редкоземельным циркониевым минералом. Кварцевое ядро пегматита содержит разнообразный комплекс минералов: силикат ниобия, по которому образовался монголит, силикаты редких земель, тончайшие иголки золотистого рутила в кварце, розовый цинксодержащий монтмориллонит и др. Гетеролит установлен в осветленной части крупных черных пластинчатых кристаллов редкоземельного минерала в форме шарообразных выделений или реже прожилков, размером не более десятых долей миллиметра (см. рисунок).

Минерал серовато-черного цвета. Блеск полуметаллический. Изотропный. Микротвердость 757–985 кг/мм². Коэффициент анизотропии 5,3. Химический состав (MnO = 61%, ZnO = 31%) получен Л.С. Дубакиной на микрозонде системы "Cameca". Эти первые сведения были опубликованы в [2].

Дальнейшие исследования, которые приводятся в настоящей статье, были проведены с помощью электронной микроскопии на аппарате JEM-100-с, оборудованном гониометром с углом наклона $\pm 60^\circ$ и энергодисперсионной приставкой "Кавекс-5100", позволяющей с одного и того же участка препарата последовательно получать электрон-



Гетеролит. Общий вид в отраженных электронах; увел. 800

Межплоскостные расстояния гетеролита

Хан-Богдо		Стерлиг-Хил			Хан-Богдо		Стерлиг-Хил		
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
101	4,84	101	1	4,87	220	2,02	220	3	2,017
112	3,04	112	7	3,45	204	1,78	204	3	1,792
200	2,56	200	4	2,855	105	1,75	105	5	1,752
103	2,69	103	9	2,698	321	2,55	—	—	—
211	2,45	211	10	2,460	224	1,52	224	8	1,518
004	2,33	004	3	2,300	400	1,43	400	4	1,430

но-микроскопическое изображение, электроннограмму и энергодисперсионный спектр характеристического рентгеновского излучения.

Проведенное исследование позволило установить следующее. Минерал на электронно-микроскопических фотографиях представлен агрегатом тонкодисперсных частиц, размером 40–70 мкм. Энергодисперсионные спектры таких агрегатов содержат только характерные для него пики цинка и марганца, подтвердившие результаты микрозондового анализа. От этих поликристаллических частиц получена электронограмма с кольцевыми рефлексами. Ее расчет, приведенный в таблице, и параметры элементарной ячейки ($a_0 = 5,74$, $c_0 = 9,10$) в сопоставлении со значениями гетеролита из Стерлиг-Хила позволяют однозначно идентифицировать минерал как гетеролит.

Образование гетеролита, приуроченного к осветленным участкам черного редкоземельного минерала, связано с распадом твердого раствора. При понижении температуры входящие в состав первозданного минерала цинк (ZnO – 2,34%) и марганец (MnO – 4,14%) отделились и образовали самостоятельную фазу со структурой решетки типа шпинели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владыкин Н.В., Коваленко В.И., Дорфман М.Д. Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов (МНР). Новосибирск: Наука, 1983. 118 с.
 2. Минералы. М.: Наука, 1967. Т. 2, вып. 3. 676 с.

УДК 549.73

С.В. РЯБЕНКО, Н.П. ДЕМИНА, И.С. НАУМОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАЛЬСТОНИТЕ

Фторалюминат натрия и магния – ральстонит $Na_x[Mg_xAl_{2-x}(F, OH)_6]^{\infty 3} \cdot H_2O$ – ранее считался исключительно редким минералом. Кроме первоначальной находки на криолитовом месторождении Ивигтут в Гренландии, были известны его единичные проявления в амазонитовых пегматитах Ильменских гор на Урале и в зоне окисления Верхне-Кайрактинского вольфрамового месторождения в Казахстане [3]. Отмечался он также в возгонах фумарол вулканов Камчатки и Везувия [1, 5]. В последние годы ральстонит был обнаружен в различных по генезису образованиях. Он был найден в миароловых пустотах щелочных гранитов Норвегии [7], гидротермальных жилах карбонатитов Голди (штат Колорадо, США) [8], щелочных редкометальных метасоматитах [2] и в продуктах вулканической деятельности многих вулканов мира [4]. Несмотря на многочисленные находки, которые позволяют исключить этот минерал из числа

очень редких, ральстонит остается малоизученным, что обусловлено нахождением его в малых количествах, сложностью состава и диагностики.

Нами изучен ральстонит из двух массивов щелочных гранитоподобных метасоматитов Восточной Сибири и Тувы. Они обладают многими сходными чертами минерально-петрографического состава, отвечающего щелочным (бескальциевым) гранитам—граносиенитам, и характеризуются единой фтор-редкометальной геохимической специализацией, известны в литературе как "апограниты", "редкометальные гранитоиды" и т.д.

Важнейшей минералого-геохимической особенностью этих образований является необычно высокое содержание в них фтора (на порядок превышающее кларк для щелочных гранитов), заключенного главным образом во фторидах. Наибольшим распространением среди них пользуются криолит, флюорит, гагаринит, слагающие совместно с танталониобатами и цирконо-силикатами комплексные фтор-редкометальные руды. В меньшей степени развиты фторалюминаты — томсенолит, прозопит, ральстонит, пахнолит, замещающие криолит. В приповерхностных участках отмечаются гипергенные фторалюминаты — геарксутит, чухровит.

Ральстонит обычно приурочен к участкам развития мономинеральных скоплений криолита, который слагает тела линзовидной гнездообразной формы в кварц-полевошпатовых пегматоидных, кварцевых обособлениях среди амфиболовых и эгирин-амфиболовых метасоматитов. Он отмечается в кавернах, пустотах выщелачивания крупнозернистого криолитового агрегата, в виде хорошо ограненных кристаллов, их друз, образуя тесные срастания с томсенолитом (рис. 1). Реже ральстонит образует ячеистые каолиноподобные корочки в виде тонкокристаллического мономинерального агрегата, выполняет отдельные трещинки в криолите.

Отдельные кристаллы ральстонита, размером от десятых долей миллиметра до 1,5–2 мм, прозрачные, бесцветные, иногда окрашены в молочно-белый, желтоватый цвет. Блеск стеклянный. Габитус октаэдрический, кубооктаэдрический, иногда с развитием граней ромбододекаэдра (рис. 2). Облик, близкий к изометрическому. Формы: $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$. Грани октаэдра гладкие, блестящие, часто слегка искривленные. Иногда на них четко проявлено блочное строение и слабая штриховка в одном или нескольких направлениях. Грани куба сильно матированы и обычно состоят из многочисленных ступеней полицентрического роста. Грани ромбододекаэдра также имеют хорошо выраженную ступенчатость, образованную гранями октаэдра. Отмечаются как закономерные, так и случайные срастания индивидов. Наиболее достоверно устанавливается двойникование по шпинелевому закону. Спайность по (111) несовершенная. Плотность и показатели преломления изученных образцов резко различны, как и для ральстонитов из других месторождений (табл. 2).

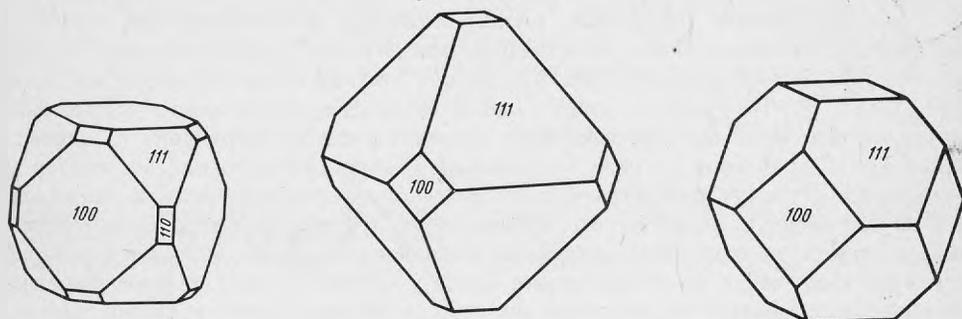
Оптическое изучение образцов из обоих месторождений показало, что они обладают различными свойствами. Ральстонит из Восточной Сибири, представленный главным образом хорошо окристаллизованными кубооктаэдрическими кристаллами, характеризуется секториальным строением и сильной аномальной анизотропией. При повороте столика микроскопа отдельные участки секторов гаснут не одновременно с волнообразными очертаниями светлых и темных пятен. Показатели преломления в отдельных зернах колеблются $n_g = 1,391–1,386$, $n_p = 1,387–1,383$; $+2V = 3–5^\circ$, оптически отрицательный. Образец из Тувы, не обнаруживающий кристаллических форм и характеризующийся скрытокристаллическим строением зерен, является изотропным и не обнаруживает даже следов анизотропии.

Термические исследования, выполненные для ральстонита из Восточной Сибири Р.Н. Юдиным на термоанализаторе "Setaram", Франция, показали отличия дифференциальных кривых нагревания и потери веса от приведенных для ральстонита из Гренландии [3]. На кривой ДТА наблюдается двойной эндотермический эффект при 302°C , что обусловлено обезвоживанием минерала и ступенчатым выделением воды. При этом потери в весе составляют 12,7% (содержание воды по химическому анализу 12,51%). При температуре 548°C наблюдается сильный экзотермический эффект, фиксирующий образование новой кристаллической фазы. Небольшой эндотермический эффект при



Рис. 1. Нарастание кубооктаэдрических кристаллов ральстонита на томсенолит; увел. 200

Рис. 2. Габитус кристаллов ральстонита из Восточной Сибири



717°С и особенно четкий при 786°С, по-видимому, связан с фазовыми переходами. При 852°С происходит инконгруэнтное плавление образца. Последующие эндотермические эффекты с максимумами 915, 968 и 1003°С характеризуют сложные процессы разложения ральстонита с выделением газовой фазы. Интегральное изменение массы составляет 54,3%.

Рентгеновское изучение образцов ральстонита из обоих месторождений (ДРОН-3, CuK_α), несмотря на различие их физических свойств, показало близость дифракционных картин по всем наиболее интенсивным рефлексам, а также подобие с ральстонитами из других месторождений (табл. 2). Расчет рентгенограмм, выполненный исходя из пространственной группы ральстонита $O_h^7 - Fd\bar{3}$, не выявил никаких отклонений от кубической симметрии, хотя в области дальних углов отмечается ряд слабых линий для образцов из Тувы и Казахстана, не обнаруженных у ральстонитов из других месторождений, что обусловлено, по-видимому, отличиями химического состава образцов.

Химический состав ральстонита сложный и изучен недостаточно. Большинство анализов, известных по литературным данным, являются неполными либо не рассчитываются на его формулу из-за аналитических ошибок и неоднородности исследованного материала.

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния ральстонита

Восточная Сибирь			Тува		Казахстан [3]		Ивигтут [3]		Ивигтут [10]		Айдахо [6]	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
111	5,75	100	5,741	100	5,71	10	5,68	9	5,74	100	5,72	100
211	—		3,995	1	—		—		—		—	
211,300	—		3,34	2	—		—		—		—	
311	3,01	100	2,986	60	2,97	10	3,00	9	3,01	53	2,97	60
222	2,88	100	2,864	50	2,86	10	2,86	8	2,88	75	2,85	25
400	—		2,481	5	2,48	4	2,45	1	2,49	14	2,46	20
331	2,288	30	2,278	12	2,27	5	2,27	4	2,29	32	—	
422	—		2,026	14	2,02	8	2,01	4	2,04	27	2,01	10
511,333	1,920	50	1,903	23	1,905	10	1,897	7	1,923	38	1,899	15
440	1,762	70	1,755	31	1,750	10	1,745	10	1,765	86	1,743	20
531	1,685	10	1,678	5	1,677	4	1,677	2	1,689	9	1,667	5
620	1,576	10	1,570	4	1,567	6	1,572	2	1,581	15	1,563	3
533	1,519	10	1,514	5	1,514	8	—		1,525	16	1,503	5
622	1,502	30	1,497	10	1,495	8	1,498	5	1,508	40	1,485	5
444	1,438	5	1,433	2	1,431	3	1,433	1	1,443	6	1,423	3
711,551	1,395	15	1,390	7	1,388	9	1,387	4	1,400	23	—	
731,553	1,296	15	1,293	5	1,290	9	1,290	5	1,302	14	1,284	5
800	—		1,241	2	1,241	5	1,241	1	1,250	20	1	
822,660	—		1,170	3	1,168	9	1,170	4	1,179	16	1,161	5
662	—		1,139	2	1,138	7	1,138	3	1,146	14	1,129	2
840	—		1,110	1,5	1,108	7	1,109	2	1,119	10	—	
931	—		1,04	1,3	1,088	3	1,041	2	—		—	
844	—		1,013	1	—		1,013	1	—		—	
933,771, 755	—		0,997	1	—		0,997	1	—		—	
10.1.0	—		0,987	0,5	—		—		—		—	
942,861	—		—		—		—		—		—	
10.2.2	—		0,955	1,5	—		—		—		—	
666	—		—		—		—		—		—	

Т а б л и ц а 2
Химический состав (в мас.%) и физические свойства ральстонита

Компоненты	Айдахо (США) [6]	Казахстан [3]		Ивигтут (Гренландия) [3]		Тува	Восточная Сибирь	Ивигтут (Гренландия) [10]
		ан. 1	ан. 2	ан. 1	ан. 2			
Na	0,27	3,33	3,84	4,20	4,25	5,51	7,58	10,28
Mg	0,1	3,60	4,34	4,44	4,39	6,09	7,88	9,86
Al	25,9	23,74	23,28	23,99	24,33	20,71	18,42	14,67
K	2,1	0,30	0,38	Не обн.	0,12	Не обн.	0,17	Не опр.
F	33,1	39,36	39,90	40,48	39,82	45,45	48,70	51,36
OH	21,4	17,29	17,43	18,48	19,54	11,25	7,78	4,22
H ₂ O	14,3	11,21	9,65	8,82	8,38	10,54	9,55	8,65
Прочие	2,88	1,58	1,58	—	0,16	2,28	0,90	0,95
Сумма	99,95	100,43	100,40	100,41	100,89	100,23	100,08	100,00
H ₂ O [±] (хим. ан.)	—	20,50	18,88	18,61	18,73	16,64	12,51	10,30
Формульные количества								
х	—	0,30	0,34	0,47	0,46	0,49	0,64	0,88
у	1,45	1,21	1,03	0,92	0,90	1,12	1,04	0,99

Преобладающие габитусные формы	Октаэдрические					Зернистые массы	Кубооктаэдрические	Кубические
Параметр элементарной ячейки, А	9,861	9,88	9,91	9,90	—	9,926	9,97	10,02
Оптические свойства	Изотропный			Слабо анизотропный	Изотропный		Сильно анизотропный	
Показатель преломления	1,462	1,424	1,419	1,421	—	1,407	1,389	1,37
Плотность	2,47	2,50	2,54	2,56	2,5	2,60	2,65	2,67
Примечание. Тувинский образец из коллекции Т.Н. Шуриги (ВИМС).								

Состав изученных образцов был определен химическим анализом из микроаналитических образцов на тщательно отобранном материале (аналитик С.П. Пурусова, ВИМС). Как видно из результатов анализа (см. табл. 2), помимо основных элементов — Na, Mg, Al, F, H₂O, в составе ральстонита отмечаются кремний, кальций, железо в количестве 0,0n—n%, которые объясняются примесями томсенолита, кварца, гематита. Это подтверждается предварительным изучением образцов оптическим методом и на микронзондовом анализаторе "Самебах". Присутствующий во всех анализах калий, по-видимому, является изоморфным, замещающим натрий.

При расчете формул изученных образцов ральстонита были использованы данные А. Пабста [9], установившего для минерала дефектную структуру, близкую структуре пирохлора. В ее основе лежит каркас из Al—(F, OH) октаэдров, в центрах которых находятся Mg и Al, распределенные статистически в эквивалентных позициях. Молекулы H₂O, имеющие цеолитный характер, размещены в крупных полостях структуры, где также находятся атомы Na. Количество Na должно быть равным количеству Mg, замещающего Al по схеме $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Na^+$, в объеме, необходимом для компенсации отрицательного заряда каркаса. Общая формула ральстонита — $Na_x[(Mg_xAl_{2-x}) \times (F, OH)_6] \cdot yH_2O$.

При расчете были исключены примеси кальция, кремния, железа, а остаток пересчитан на 100%. Сумма атомных количеств магния и алюминия, согласно структурной формуле, была принята равной 2. Коэффициент при (OH) рассчитывался из учета необходимости компенсации валентностей катионной группы. Количество кристаллизационной воды, определение которой наименее точное, было рассчитано из суммы, равной 100%. Количество воды по химическим анализам приведено в табл. 2.

Произведенные расчеты привели к эмпирическим формулам ральстонита:



(Восточная Сибирь);



(Тува).

Сравнение полученных результатов и литературных данных по составу ральстонита из различных месторождений показывает исключительно широкие изменения в соотношении катионов Na, Mg и Al (см. табл. 2), закономерно отражающие гетеровалентный изоморфизм по схеме $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Na^+$. Это свидетельствует о существовании изоморфного ряда с конечными членами $[Al_2 (F, OH)_6] \cdot H_2O - Na [MgAl (F, OH)_6] \cdot H_2O$, ранее предполагаемого Г. Паули на основании близости структурных характеристик ральстонита и гидроксил-фторалюмината, полученного искусственным путем [10]. Подтверждением его существования явилась находка ральстонита в гидротермальном измененных риолитах Биг-Саутерн-Бьютт, США, не содержащего в своем составе натрия и магния [6]. Другой конечный член ряда пока не найден в природе, но близким к нему является ральстонит из месторождения Ивигтут с формульным количеством натрия и магния, равным 0,88. Образцы ральстонита из Восточной Сибири, Тувы, как и из других месторождений, приведенные в настоящей работе, принадлежат к промежуточным членам ряда.

С переменным составом минерала связано колебание его физических свойств. Анализ их взаимосвязи, несмотря на ограниченность данных, позволил выявить некоторые зависимости, обусловленные гетеровалентным изоморфизмом между магнием и алюминием.

Параметр элементарной ячейки ральстонита колеблется в широких пределах и связан линейной зависимостью с количеством в нем магния. С увеличением формульного количества последнего на 0,1 параметр элементарной ячейки возрастает на 0,025 Å. В такой же зависимости изменяется и плотность минерала.

Соотношение плотности и показателя преломления ральстонита также выражается

линейной зависимостью, но носит обратный характер. Чем выше плотность минерала, тем меньше показатели преломления. Такая зависимость обусловлена различием ионных радиусов магния — 0,66 и алюминия — 0,51 (по Аренсу). Вхождение более крупного иона магния на место алюминия приводит к "разрыхлению" каркаса решетки и снижению ее плотности, вследствие чего уменьшается показатель преломления. При соотношении между элементами больше 0,5 : 1,5, по-видимому, происходит деформация решетки, результатом которой является аномальная анизотропия, отмечающаяся у ральстонитов из месторождений Восточной Сибири и Ивигтут.

Таким образом, точное измерение одного из физических свойств параметра элементарной ячейки, плотности и показателя преломления минерала вместе с использованием предлагаемых диаграмм позволяет устанавливать его приблизительный состав и экспрессно определять содержание основных компонентов.

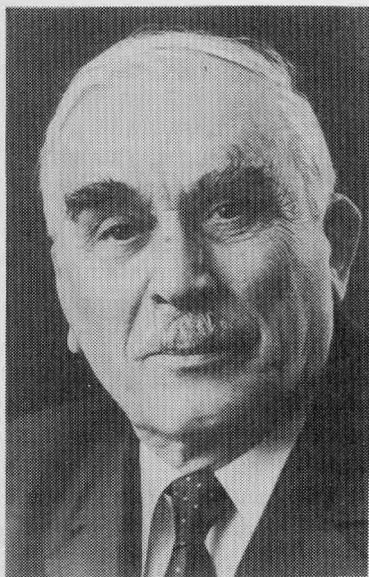
Как отмечалось вначале, ральстонит может быть встречен в разнообразных по генезису образованиях. Условия нахождения минерала из массивов Восточной Сибири, Тувы и анализ литературных данных по другим его проявлениям показывают, что он образуется совместно с гидроксилсодержащими фторалюминатами — томсенолитом, пахнолитом, прозопитом, развиваясь по криолиту в обстановке, богатой фтором и щелочами, либо в продуктах вулканической деятельности и зоне гипергенеза флюоритсодержащих месторождений. Чутко реагируя на условия минералообразования, состав ральстонита отражает их особенности, что можно рассматривать в качестве типоморфного признака. В криолитсодержащих массивах Восточной Сибири, Тувы, условиям образования которых свойственна высокая активность натрия и фтора, его состав характеризуется повышенным содержанием этих элементов, приближается к максимально натриевому члену в криолитовом месторождении Ивигтут. В вулканогенных проявлениях и зоне гипергенеза некоторых флюоритсодержащих месторождений, где натрий — не характерный элемент, образуется в основном ральстонит, в составе которого преобладает алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Набоко С.И.* Вулканические эксгалляции и продукты их реакций // Тр. Лаб. вулканологии. 1959. Вып. 16. С. 123—127.
2. *Рябенко С.В., Гайдукова В.С., Шурига Т.Н.* Мономинеральные скопления криолита в редкометалльных щелочных метасоматитах // Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983. С. 25—29.
3. *Степанов В.И., Молева В.А.* О ральстоните из Ильменских гор, Центрального Казахстана и с Камчатки // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1962. Ч. 91, вып. 5. С. 556—572.
4. *Bailey J.C.* Formation of cryolite and other aluminofluorides: A petrol. rev. // Bull. Geol. Soc. Denm. 1980. Vol. 20. P. 1—45.
5. *Carobbi C.* Fluoruro di alluminio, magnesio e calcio, Bisolfato sodico, merkallite ed hieratite fra i prodotti della attivita fumarolica vesuviana del 1934 // Accad. Sci., Lett. arti; Modena: atte e menor. ser. 5. 1936. Vol. 1. 33—42.
6. *Desborough G.A., Rostad Ora.* Hydrated aluminium hydroxyfluoride, ralstonite-like mineral at Big Southern Butte, Shake River Plain, Idaho // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 1057—1058.
7. *Gunzar R., Jan H.* Rare fluorides from a soda granite in the Oslo Region, Norway // Miner. Rec. 1980. Vol. 11, N 2. P. 83—91.
8. *Heinrich E.Wn.* Aluminofluoride minerals of the Coldie Carbotite Fremont County, Colorado // Mount. Geol. 1977. Vol. 14, N 2. P. 33—46.
9. *Pabst A.* Structural classification of fluo-aluminates // Amer. Miner. 1950. Vol. 35, N 3/4. P. 670.
10. *Pauly H.* Ralstonite from Jvigtut, Sonth Greenland // Ibid. 1965. Vol. 11/12, N 50. P. 1851—1864.

ГЕОРГИЙ ПАВЛОВИЧ БАРСАНОВ

(80 лет со дня рождения)



29 декабря 1987 г. научная общественность многих геологических институтов нашей страны отметила 80 лет со дня рождения выдающегося минералога Советского Союза, заслуженного деятеля науки РСФСР, профессора Георгия Павловича Барсанова.

Георгий Павлович родился в Саратове в семье артистов. После окончания школы в 1925 г. он поступает в Тбилисский политехнический институт, а в 1928 г. переводится на геологическое отделение Ленинградского университета, которое оканчивает в 1930 г.

С 1926 г. Г.П. Барсанов участвует в работе геологических партий, а с 1930 г. начинается его работа в Минералогическом музее, где под руководством академиков А.Е. Ферсмана и Д.И. Щербакова он проводит научные исследования в составе экспедиций на Северном Кавказе, в Закавказье, Средней Азии. В конце 30-х годов Георгий Павлович детально изучает уникальную редкометалльную минерализацию Ильменских гор на Южном Урале.

После переезда в 1934 г. Минералогического музея из Ленинграда в Москву Г.П. Барсанов под руководством В.И. Крыжановского и А.Е. Ферсмана

участвует в создании экспозиций Музея, воплощающих идеи В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана, и приступает к работе по систематике минералов.

С 1937 г. начинается педагогическая деятельность Георгия Павловича: он преподает в Московском институте цветных металлов и золота, разрабатывает специальный и новый тогда курс "Генетической минералогии", построенный на фундаментальных положениях учения В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана.

Г.П. Барсанов — участник Великой Отечественной войны; был ранен, после выписки из госпиталя эвакуирован на Урал. Несмотря на состояние здоровья, Георгий Павлович уже в 1942 г. начинает обработку собранных им в Ильменских горах материалов; в 1943 г. за эту работу ему была присуждена ученая степень кандидата геолого-минералогических наук. В 1947 г. он защищает докторскую диссертацию, в которой впервые в СССР предлагает теорию метамиктного процесса и методы исследования редкометалльных танталониобатов. Эта работа была высоко оценена специалистами.

С 1953 г. Г.П. Барсанов — директор Минералогического музея АН СССР. В этот год в Музее закончился ремонт, и к открытию его Георгий Павлович разработал научные основы практически всех экспозиций Музея в соответствии с уровнем минералогии того времени. В это же время была напечатана работа Г.П. Барсанова "Структурно-химическая классификация минералов", и на ее основе была сделана подробная экспозиция минералов, отражающая также и генетическое их разнообразие.

Под руководством Г.П. Барсанова Минералогический музей становится крупнейшим минералогическим собранием страны, интенсивно пополняется новыми образцами и начинает играть все большую роль в обучении многих минералогов страны. В Музее читаются лекции для специалистов-минералогов, выпускаются "Труды Минералогического музея", подготавливаются коллекции для учебных заведений страны и различных организаций.

Георгий Павлович руководит Музеем до 1976 г., причем с 1961 г. — на общественных началах.

С 1953 по 1986 г. Г.П. Барсанов заведует кафедрой минералогии геологического факультета МГУ, где проводит большую учебную и научно-организационную работу. Он разрабатывает новые программы курса минералогии, спецпрактикумов, организует теоретические семинары. Под его руководством на кафедре организуются новые научные лаборатории, защищаются кандидатские и докторские диссертации.

Круг научных интересов Г.П. Барсанова чрезвычайно разнообразен. Наряду с вопросами теоретической и прикладной минералогии он занимался и историей минералогии, чему посвящены специальные работы — им опубликовано свыше 140 работ.

Широта научных интересов Г.П. Барсанова привлекает к нему внимание как советских, так и зарубежных ученых. Он — почетный член Всесоюзного минералогического общества, Геологического общества Болгарии. На XX МГК (Копенгаген, 1960 г.) его избирают вице-президентом Международной минералогической ассоциации. Георгий Павлович — член Советского Комитета по заповедникам, Комитета по изучению метеоритов, редактор многих научных сборников, член редколлегий ряда журналов, ответственный за раздел "Минералогия" в 3-м и 4-м изданиях БСЭ (им же написано более 400 статей этого раздела). Он награжден орденами Трудового Красного Знамени и Отечественной войны I степени, тремя орденами "Знак почета", Почетной грамотой Президиума Верховного Совета СССР, медалями.

В честь Г.П. Барсанова один из минералов, найденных на Кольском полуострове, назван барсановитом.

*Коллектив сотрудников Минералогического музея
им. А.Е. Ферсмана АН СССР*

МОИСЕЙ ДАВИДОВИЧ ДОРФМАН
(80 лет со дня рождения)



6 февраля 1988 г. исполнилось 80 лет Моисею Давидовичу Дорфману, доктору геолого-минералогических наук, старшему научному сотруднику Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР.

М.Д. Дорфман родился в Кишиневе. Вскоре после смерти отца их семья переезжает в Самарканд. В 1925 г. после окончания средней школы он поступает в Днепропетровский горный институт. В 1930 г. оканчивает его и два года работает в Ташкенте — в филиале ВИМСа, а затем в Москве — в ВИМСе и ГИРЕДМЕТе. В 1939 г. поступает в аспирантуру в МГРИ им. С. Орджоникидзе при кафедре минералогии и в 1942 г. защищает кандидатскую диссертацию. С осени 1939 г. начинается и педагогическая деятельность Моисея Давидовича. В 1951 г.

по приглашению академика Л.С. Белянкина он работает в Кольском филиале АН СССР. С 1957 г. и по настоящее время М.Д. Дорфман работает в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР. В 1960 г. ему присуждается ученая степень доктора геолого-минералогических наук за работу "Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива".

Научная работа Моисея Давидовича в начале творческого пути была связана с изучением минералогии вольфрамитовых месторождений Забайкалья, а затем Казахстана, где им был открыт новый тип гельвиновой минерализации. Помимо минералогии, он занимается и петрографией отдельных массивов.

С 1936 г. основные научные интересы Моисея Давидовича Дорфмана направлены на изучение ийолит-уритовой серии пород Хибинского массива. В результате этих работ М.Д. Дорфманом был предложен принципиально новый количественно-минералогический анализ (основан на избирательном растворении нефелина в серной кислоте) и разработана классификация нефелиносодержащих пород. Позже эта классификация была им доработана уже с учетом содержания полевого шпата, нефелина и пироксена. Ею широко пользуются специалисты по щелочным породам.

Изучение минералогии пегматитовых тел Хибинского массива привело М.Д. Дорфмана к открытию ряда новых минералов и разновидностей, минералов, ранее не известных в Хибинах, и к важным генетическим выводам, касающимся причин разнообразия минерализации пегматитовых тел в аplitовых породах.

Одновременно с изучением петрографии и минералогии Хибинского массива М.Д. Дорфман занимался исследованием так называемых разрушенных зон. В результате этого был сделан важный вывод: было установлено, что в Хибинах проявлен мощный доледниковый процесс химического выветривания, который ранее вообще отвергался. Развивался он по круто- и пологопадающим ослабленным зонам вплоть до глубины 500 м. Для каждой из них, несмотря на одновременность процесса, характерен свой парагенетический комплекс минералов (установлено более 30 минералов, ранее не известных в Хибинах), обусловленный физико-химическими особенностями среды. Развитие этого процесса предопределило и развитие всех отрицательных форм рельефа массива. Новым также было обнаружение современной площадной циркониевой (цирфеситовой) коры выветривания. М.Д. Дорфманом были изучены и процессы современного гипергенезиса в Хибинах.

В 1983 г. за монографию "Минералогия Хибинского массива" М.Д. Дорфман с соавторами были удостоены Президиумом АН СССР премии им. А.Е. Ферсмана. В честь М.Д. Дорфмана назван новый минерал дорфманит. По результатам своих исследований Моисей Давидович в Минералогическом музее им А.Е. Ферсмана АН СССР создал выставки по минералогии пегматитов щелочных пород и по минералам коры выветривания в разделе экспозиции Музея "Типы минеральных ассоциаций".

Научные интересы М.Д. Дорфмана очень широки. Помимо основных работ по исследованию минерализации отдельных регионов (Хибины, Монголия), он занимается вопросами кристаллохимии, в результате чего выделена самостоятельная структурная группа — минералы группы дельхайелита; изучением структуры тектитов, причинами окраски минералов, минералогией продуктов обогащения апатитовых руд и многими другими. В последнее время М.Д. Дорфман в составе Советско-Монгольской научно-исследовательской геологической экспедиции детально исследует минералы щелочных гранитов. В качестве ответственного редактора и автора отдельных статей им подготовлена к печати большая монография "Минералы Монголии", первая подобного рода работа.

Работы М.Д. Дорфмана, видного ученого в области минералогии щелочных пород, широко известны не только в нашей стране, но и за рубежом. По приглашению зарубежных коллег он читает лекции по минералогии в Софийском университете в Болгарии и в Карловом университете в Праге (Чехословакия), а в 1977 г. по просьбе Национального музея в Праге принимает участие в организации Выставки минералов к 60-летию СССР.

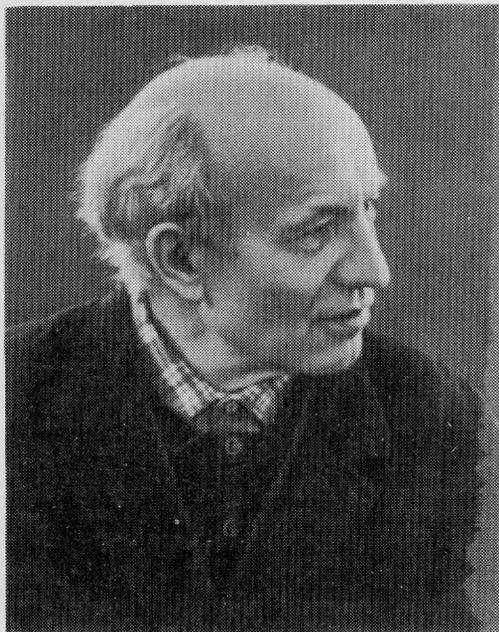
М.Д. Дорфман постоянно занимается научно-организационной и общественной деятельностью. В течение многих лет он был членом Ученых советов МГУ и ИГЕМ АН СССР, а в настоящее время — член Ученого совета Минералогического музея АН СССР, он также член Совета МО ВМО, ученый секретарь минералогического кружка при Минералогическом музее АН СССР, член редакционной коллегии трудов Музея. Неоднократно принимал участие в союзных и международных симпозиумах.

М.Д. Дорфман — автор 114 научных работ, в том числе трех монографий.

*Коллектив сотрудников Минералогического музея
им. А.Е. Ферсмана АН СССР*

ВИКТОР ИВАНОВИЧ СТЕПАНОВ

(1924–1988 гг.)



6 августа 1988 г. скончался старший научный сотрудник Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, заведующий сектором комплектования Виктор Иванович Степанов. Смерть Виктора Ивановича – невосполнимая утрата не только для Музея, но и для советской минералогии, поскольку мы потеряли лучшего знатока минералов, их диагностики (в том числе макроскопической, что сейчас большая редкость), особенностей состава, парагенезисов, месторождений, человека с энциклопедическими знаниями и невероятной трудоспособностью.

В.И. Степанов родился 7 января 1924 г. в г. Семенове Горьковской обл. в семье служащих. Еще в школе, учась в 4-м классе, он увлекся минералогией, и в 15 лет – уже участник ВДНХ, где в павильоне юннатов экспонировалась его коллекция минералов Горьковской области. В этом же 1939 г. В.И. Степанов едет в геологическую экспедицию в Крым, организованную Центральной детской экскурсионной

станцией Москвы. В 1941 г. он поступает на геолого-разведочный факультет Свердловского горного института и после окончания I курса едет в качестве коллектора с Гудживасской партией Памирской экспедиции. В 1942 г. Виктор Иванович мобилизован в ряды Красной Армии и направлен в Гомельское пехотное училище, дислоцированное в то время в Душанбе. Впоследствии он рассказывал, что и в суровых условиях военной армейской подготовки он продолжал собирать минералы, отыскивая их при рытье окопов и в других местах. После окончания училища в декабре 1943 г. В.И. Степанов был направлен на 3-й Украинский фронт как командир минометного взвода. С боями он прошел всю Южную Украину, участвовал во взятии Кривого Рога, форсировании Южного Буга, Днестра. После ранения перед началом Яссо-Кишиневской операции В.И. Степанов возвращается в Красную Армию в качестве переводчика и участвует в военных операциях в Пернике и Софии (Болгария). И здесь в тяжелых фронтовых условиях он продолжает собирать минералы. В результате после демобилизации в 1946 г. у него оказывается превосходная коллекция минералов из Болгарии и ряда других стран. После демобилизации В.И. Степанов поступает в Московский геолого-разведочный институт им. С. Орджоникидзе, в 1950 г. переходит на геологический факультет МГУ, который и оканчивает в 1952 г., прослушав в то же время полный курс лекций в МГРИ. Во время учебы в МГРИ и МГУ Виктор Иванович продолжает собирать минералы, бывает на различных месторождениях Подмосковья, Крыма и более удаленных районов страны.

После окончания МГУ В.И. Степанов работал в Казахском геологическом управлении, с 1955 г. — в ИГЕМе АН СССР, с 1963 г. — в ИМГРЭ АН СССР и МГ СССР, а с 1986 г. стал работать старшим научным сотрудником Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР. С Музеем он был связан с 1945 г. и за это время передал ему более 1200 превосходных минералогических образцов. Во время подготовки к 27-му Всемирному геологическому конгрессу Виктор Иванович самоотверженно трудился вместе с другими сотрудниками Музея по приведению его в порядок после длительного ремонта, по развертыванию в нем новых экспозиций. В это время были существенно переработаны многие старые экспозиции и создан ряд новых и фактически ни одна из них не обошлась без консультаций Виктора Ивановича, его горячего участия, а ряд экспозиций он подготовил самостоятельно. Все это в большой мере способствовало укреплению международного авторитета Музея и советской минералогии. Фактически именно с этого времени — конца 1983 г. — В.И. Степанов стал постоянно работать в Музее.

Виктор Иванович работал на вольфрамовых месторождениях Казахстана, ртутном месторождении Хайдаркан в Фергане и многих других месторождениях Средней Азии, он изучал месторождения Закавказья и Северного Кавказа, Экваториальной Гвинеи, Кольского полуострова, Карелии, многие месторождения Урала. И везде он собирал образцы минералов, тщательно их исследовал, препарировал, направлял в свою коллекцию; активно пополнял коллекцию и за счет сборов многих научных работников ИМГРЭ, ИГЕМА, других научных и производственных организаций страны. Особо он ценил авторские образцы, служившие непосредственным материалом для тех или иных исследований. Создание коллекции минералов было подвигом Виктора Ивановича — фактически это был очень хороший и достаточно крупный свой минералогический музей, содержащий около 15 тыс. образцов, оформленных как фондовые, и огромное количество материалов временного хранения, использовавшегося Виктором Ивановичем для обмена минералами с коллекционерами и организациями как в СССР, так и за рубежом. Эта коллекция насчитывала 1337 минеральных видов, т.е. почти столько же, сколько было в минералогических коллекциях Ленинградского горного института (1359), и больше, чем в музее МГРИ (961), собиравшихся более 200 лет многими лицами.

В.И. Степанов не просто собирал минералы, но и всесторонне их исследовал, стремясь, с одной стороны, получить для них максимальное число эталонных данных, с другой — образцы минералов; полевые наблюдения явились основой его оригинальных разработок по формам существования минералов в природе, частично отраженных в экспозициях Минералогического музея, условиям их кристаллизации, особенно твердофазовой, определению направления движения питающих растворов (на материале марганцевых месторождений Кубы и др.), критериям последовательности минералообразования, разработке методов экспресс-диагностики минералов. Этой работой Виктор Иванович занимался обычно по 10–12 ч ежедневно, будь это в поле или в Москве. Ему было свойственно острокритическое и принципиальное отношение к своей работе, работе своих коллег. Он был нетерпим к малейшей недобросовестности, скороспелости выводов. Огромный интерес к минералам, феноменальная память на образцы и любую минералогическую информацию делали Виктора Ивановича исключительным ученым, хотя у него было сравнительно немного печатных работ и он не имел ученых степеней.

Несмотря на огромную загруженность работой, В.И. Степанов находил время на активные контакты с любым минералогом-профессионалом или любителем минералов, нуждавшимся в его опыте, совете. Благодаря этому у него не только складывались превосходные отношения с большинством из них и появлялась возможность пополнять свою коллекцию новыми образцами, но он еще и воспитывал в людях страсть к минералам, коллекционированию, музейному делу. Виктор Иванович — один из немногих ученых, который имел свою обширную неформальную школу, своих учеников. Часть из них сейчас работает в Минералогическом музее им. А.Е. Ферс-

мана АН СССР, продолжая традиции В.И. Степанова, другие трудятся в различных городах Советского Союза. К ним относятся и многие коллекционеры, которым Виктор Иванович помог со сбором коллекций, их систематикой, описанием и которым передал свой энтузиазм и свои знания по минералогии.

Дарование Виктора Ивановича, энциклопедичность его знаний особенно раскрылись после его перехода в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР, куда он безвозмездно передал всю свою превосходнейшую коллекцию, все свои обменные фонды и картотеки. Это явится памятью о неутомимой деятельности Виктора Ивановича на долгие годы.

В.И. Степанов был не только минералогом, но и мыслителем-натуралистом; он остро воспринимал социально-политические проблемы; был первоклассным альпинистом, спелеологом, сам излазал множество пещер нашей страны; любил бег, лыжи, душевные песни.

Смерть Виктора Ивановича – невосполнимая утрата для Музея, отечественной минералогии, его никогда не забудут друзья и ученики.

*Сотрудники Минералогического музея
им. А.Е. Ферсмана АН СССР*

ВОСПОМИНАНИЯ О ВИКТОРЕ ИВАНОВИЧЕ СТЕПАНОВЕ

В 1967 г. мы с сыном-школьником увлеклись минералами, ездили по Подмоскovie и как-то наткнулись в карьере на большую глыбу магнетита. Отколотый от нее кусочек был показан знакомым геологам, студентам, ни никто не брался объяснить, как магнетит оказался в подмосковном карьере. И наконец, однажды нам вручили бумажку с телефоном: "Покажите ему. Если и он не скажет, тогда уж никто...".

Так состоялось знакомство с Виктором Ивановичем Степановым. Мы скоро стали завсегдатаями подвала старого дома на Новокузнецкой улице, где хранились "несметные степановские сокровища". Мы помогали ему раскладывать бесчисленные образцы, а он между делом рассказывал и рассказывал о минералах. Многим памятен этот душноватый подвал. Здесь Виктор Иванович вел "прием", и это было тогда едва ли не единственное в Москве место, где можно было не только увидеть чудесные, волшебные образцы, но и позволялось потрогать их, подержать в руках — Виктор Иванович хорошо знал, что без этого минералогами не становятся... При всей его громогласности, склонности к максималистским, острым, порой прямо-таки "свирепым" суждениям он обладал необыкновенной притягательной силой. В нем прежде всего чувствовался высокий профессионализм. Подкупала его окрыленность, фанатическая преданность и отдача всего себя любимому делу — минералам он посвящал все дни без остатка, покидая свое место только поздно вечером. В.И. Степанов необыкновенно много знал и многое умел, его объяснения всегда поражали содержательностью и нетривиальностью.

В подвал на Новокузнецкой улице (впоследствии в другие помещения, где он работал) приходило множество разных людей: студенты, любители-коллекционеры, коллеги-минералоги, приезжие со всего Советского Союза, ученые-иностранцы... Одному не терпелось обсудить идею, другому — посоветоваться насчет поездки на месторождение (он знал их, наверное, сотни), третьему (таких среди любителей было больше всего) — определить неизвестные минералы: В.И. Степанов был первоклассным "диагностом". Не помню случая, чтобы он кому-нибудь отказал. Виктор Иванович каким-то неуловимым особым манером брал образец, в ход тут же пускалась всегда болтавшаяся на шее сильная лупа, и начинал с жадностью разглядывать новый образец; через несколько секунд раздавалось его громкое восклицание: видимо, он обнаруживал что-то особенно интересное. Внимательно рассмотрев образец со всех сторон и чуть ли не насквозь, Виктор Иванович возвращал его владельцу с названиями минералов, лаконичным комментарием и инструкцией, как эти минералы проще всего "узнать" и отличить от других. Раз увиденный образец он накрепко запоминал и через годы мог поразить точным его описанием по памяти. Если визитер был любознателен, перед ним один за другим раскрывались ящики коллекции: Виктор Иванович показывал и рассказывал, каким еще бывает данный минерал. Лучшим для него посетителем был тот, кто задавал вопросы и делал замечания, тогда он с большим удовольствием включался в дискуссию. Засиживались допоздна, пока посетителю не надо было уходить, — у хозяина интерес никогда не иссякал.

Получалось так, что тот, кто приходил к В.И. Степанову с небольшим, частным вопросом: что за минерал, откуда образец, — уходил от него человеком любознательным, в приподнятом настроении, унося в душе какую-то искорку и новый настрой

мысли. В рассказах Виктора Ивановича кристаллическая структура становилась "лицом" минерала, а когда он говорил о своих любимых минеральных агрегатах карста, то возникало впечатление мира живых, активных существ... Немудрено, что те, кто часто общался с ним, заражались его страстью к минералогии, его раздумьями о "жизни" минералов, остро чувствовали природную красоту кристалла, друзы. Общение с Виктором Ивановичем вызывало ощущение праздничного пробуждения в мире вещей прекрасных и значительных, вокруг него царил своеобразная атмосфера минералогической идейности, что ли. Сам он неизменно настаивал на строгой приверженности фактам и наблюдениям, цитируя по этому поводу В.И. Вернадского, последователем которого себя считал.

Весной 1968 г., как только стаял снег, мы стали разъезжать по карьерам и обнажениям Подмосковья. Эти поездки были настоящими праздниками, и все мы с нетерпением ждали выходного дня, когда во главе с В.И. Степановым сядем в электричку. Долгий путь до Ступина, Голутвина или Вереи незаметно проходил в разговорах о минералах и в обсуждении маленьких образчиков: каждый захватывал их с собой, не упуская случая показать Виктору Ивановичу и послушать, что он скажет. В этих коротких экскурсиях он брал нас в напарники и учил вещам практическим: как правильно пользоваться молотком и кувалдой, как развалить огромную неприступную глыбу, внутри которой "должно быть то-то и то-то", и, к всеобщему удивлению и восторгу, "то-то" действительно там оказывалось... Все становились участниками поразительных открытий: из трещин извлекались то настоящие известковые сталактиты, то лимонно-желтый никелистый кальцит, а в расколоте "наудачу" кремне оказывались пиролюзит и флюорит, хоть и мелкие, зато "свои", подмосковные. Вот Виктор Иванович разбивает другой кремль и зовет посмотреть, как в небольшой пустотке белоснежный порошок вивианита на глазах синееет — значит, окисляется. Все мы проходили у В.И. Степанова практическую школу — от укладывания рюкзака до непростого искусства выбивания образцов.

Тогда же мы обнаружили под Старой Ситней знаменитые "ступинские" халцедоновые жеоды с псевдосталактитами, ныне украшающие многие музеи и коллекции. Находкой Виктор Иванович был очень воодушевлен, у него появилось множество интереснейших идей, он стремился составить целостную стройную картину рождения и развития этих необыкновенно изящных образований.

Мне, может быть, особенно повезло: добротную степановскую выучку я получил еще начинающим любителем, работая у него коллектором в штольнях, карьерах и карстах Хайдаркана. В таком серьезном "поле" "степановские университеты" значили очень много. Он показывал множество новых для меня минералов и учил, как их "узнавать в лицо"; рассказывал об особенностях кристаллизации минералов в погребках и тут же показывал все на примере большого кальцитового погреба, который мы нашли и четыре дня разбирали по всем правилам... Впоследствии мне еще несколько раз посчастливилось побывать в поле вместе с Виктором Ивановичем, быть свидетелем его незаурядных находок и неутомимой работы на месторождении. Он как-то умел и любил внушить своим примером не только "зависть", но и уверенность, что ты тоже так сумеешь.

Время шло, любители приобретали опыт и разъезжались собственными дорогами. Но всякий раз, вернувшись, хотелось показать ему новые трофеи, услышать его слово. Как дорожили его оценкой! Он охотно откликнулся, не скрывая удовольствия от осмотра коллекции. Приезжал, с особой заинтересованностью оглядывал образцы, показывал, как их отпрепарировать, советовал, как лучше устроить коллекцию. Мог побранить за беспорядок, неряшливость, однообразие и мог, как никто другой, по особенному, по-степановски, похвалить, сказав, например, что-нибудь такое: "За одним-единственным этим образцом стоило ехать в Дашкесан"...

В.И. Степанов лично знал большинство коллекционеров-минералогов в Москве и многих других городах. Без преувеличения можно сказать, что большинство из них он "вылепил" собственными руками, возбудив интерес к минералу как таковому.

его природным формам. Виктору Ивановичу не было чуждо и декоративное искусство обработки камня, он охотно любовался произведениями художников-камнерезов. Но настоящим ценителем, эстетом, в лучшем смысле этого слова, он был в мире минералов. Некоторые частные собрания были ему особенно хорошо знакомы, и, с полным основанием считая себя причастным к их возникновению, он пристально следил за судьбой своих детищ, буквально шефствовал над ними. В.И. Степанов придавал огромное научное и природоохранное значение коллекционерскому делу и не раз говорил, что распространение интереса к коллекционированию минералов свидетельствует о духовном оздоровлении общества.

В.И. Степанов вел среди любителей большую общественную работу. Он неоднократно выступал с лекциями перед московскими любителями камня. Последние годы он был членом руководства крупнейшего в стране объединения любителей, входящего в Московское общество испытателей природы; возглавлял приемочные комиссии ежегодных выставок любителей "Удивительное в камне", через его руки проходили сотни и тысячи образцов, и ни одна важная мелочь не ускользала от его внимания. Для всего этого он располагал всего одним-двумя вечерами, но ему было не привыкать к напряженной работе...

Кипучая натура В.И. Степанова, его сильная и цельная личность оказала огромное влияние на многих из нас. Не верится, что мы больше не увидим этого подвижного крепкого человека, не услышим его бескомпромиссных слов, не испытаем счастья поработать вместе с ним в карьере, посидеть за разговором у лотка с образцами. Трудно поверить, что Учителя больше нет.

Б. З. Кантор

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бочарова Г.И., Гаранин В.К., Иванова Т.Н., Кудрявцева Г.П., Фекличев В.Г., Чистякова В.Ф.</i> Морфология, состав, свойства и минеральные парагенезисы диопсида из диатремы СССР.	3
<i>Васильева Е.Р., Вержак В.В., Гаранин В.К., Грачева Н.В., Кудрявцева Г.П.</i> Комплексное исследование гранатов оранжевой окраски одной из кимберлитовых трубок СССР	21
<i>Волошин А.В., Пахомовский Я.А.</i> О стокезите из гранитных пегматитов Кольского полуострова и скарноидов Карелии (Питкяранта).	36
<i>Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Степанов В.И., Булгак Л.В., Меньшиков Ю.П.</i> Герхардит, ликазит и спертиниит из зоны окисления халькозиновых руд Джекказгана (первые находки в СССР)	40
<i>Годовиков А.А.</i> Кислотно-основные свойства катионов; кристаллохимическая трактовка амфотерности	47
<i>Годовиков А.А.</i> Об экспозиции "Химико-структурная систематика минералов"	78
<i>Годовиков А.А., Ненашева С.Н., Калинина Т.А.</i> Химико-структурная систематика сложных сульфидов олова	104
<i>Дорфман М.Д., Горшков А.И., Нечелюстов Г.Н., Пилоян Г.О.</i> Особенности минералообразования в коре выветривания апатитовых пород на Муцугай-Худуке в Монголии	113
<i>Ефимов А.В., Ненашева С.Н., Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Сивцов А.В.</i> О гипогенной селеновой минерализации на оловорудном месторождении Невское (Северо-Восток СССР)	128
<i>Рябенко С.В., Нечелюстов Г.Н., Завъялов Е.Н.</i> Новые данные об изоморфизме в природной системе $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$	151
<i>Спиридонов Э.М., Дашевская Д.М.</i> Хромшпинелиды и ассоциирующие с ними минералы раннегеосинклинальных ультраосновных вулканитов Северного Казахстана.	161
<i>Ционобер Л.И., Гордиенко Л.А.</i> Бразильские двойники в кристаллах синтетического кварца.	182

Минералогические заметки

<i>Белаковский Д.И., Москалев И.В.</i> Аммониевая селитра из продуктов угольного пожара в урочище Кухи-Малик (Центральный Таджикистан)	191
<i>Варга В.В., Мальцева Н.И.</i> Изучение внутреннего строения вольфрамитов в инфракрасном свете (на микроскопе ИНФРАМ ЛС-211)	194
<i>Григорьев И.М., Авдонин А.С., Наумова И.С.</i> Новые данные о голубом амфиболе – рихтерите из ирнимита	198
<i>Дорфман М.Д., Горшков А.И., Сивцов А.В.</i> Гетеролит из пегматита Хан-Богдинского массива щелочных гранитов (МНР)	203
<i>Рябенко С.В., Демина Н.П., Наумова И.С.</i> Новые данные о ральстоните	204
Георгий Павлович Барсанов (80 лет со дня рождения)	212
Моисей Давидович Дорфман (80 лет со дня рождения)	214
Виктор Иванович Степанов	216
Воспоминания о Викторе Ивановиче Степанове	219

Научное издание

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 35

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

Художник А.Г. Кобрин

Художественный редактор В.В. Алексеев

Технический редактор Л.Н. Богданова

Корректор Г.В. Дубовицкая

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 37609

Подписано к печати 11.11.88. Т – 20734

Формат 70 X 100 1/16. Бумага книжно-журнальная

Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная

Усл.печ.л. 18,2. Усл.кр.-отг. 18,5. Уч.-изд.л. 20,0

Тираж 700 экз. Тип. зак. 837. Цена 4р. 10к.

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

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовятся к печати книги:

З а р а й с к и й Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. 20 л.

В книге представлен оригинальный опыт систематического разбора условий формирования и принципиальных особенностей строения метасоматических пород с позиций прямого экспериментального моделирования метасоматических процессов. Экспериментально воспроизведены и изучены все главные типы околорудных метасоматитов, построены количественные физико-химические диаграммы, характеризующие условия их образования. Полученные результаты использованы для интерпретации условий метасоматизма на рудных месторождениях.

Для геологов, минералогов, петрографов и геохимиков.

З о т о в И.А. Трансмагматические флюиды в магматизме и рудообразовании. 16 л.

В монографии раскрыты вопросы зарождения флюидопотоков при инициальном мантийном магмообразовании и их участии в формировании и эволюции магматических очагов. На конкретном геологическом материале рассматриваются процессы метасоматизма, т.е. флюидно-магматического взаимодействия магматического замещения боковых пород, приводится их классификация. Обсуждается возможность использования гипотезы трансмагматических флюидов для понимания генезиса и разработки признаков крупных рудных узлов и эндогенных месторождений.

Для геологов, минералогов и петрологов.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга—почтой" "Академкнига":

252030 Киев, ул. Пирогова, 4
197345 Ленинград, Петрозаводская, 7
117192 Москва, Мичуринский пр-т, 12