

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

---

**Т Р У Д Ы  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО  
МУЗЕЯ**

Выпуск 8



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*А. В. Семенов*  
Москва  
26 XI 57

# ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ

Выпуск 8

РЕДАКТОР

доктор геол.-мин. наук Г. П. БАРСАНОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА — 1957

Г. П. БАРСАНОВ

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МЕТАМИКТНЫХ  
НИБОТАНТАЛАТОВ

Особенности физического, агрегатного состояния вещества в метамиктных ниботанталатах, безусловно, в той или иной степени, должны были сказаться на внутренней структуре этих минералов. Общеизвестно, что структура минерала или минерального агрегата есть внешне проявленная функция сочетания химических и физических свойств самого вещества, со всем сложным комплексом физико-химических явлений, сопутствовавших его отложению в природном минералообразующем процессе. Таким образом структура, интерпретированная надлежащим образом в свете известных нам в настоящее время законов физической химии и эмпирических наблюдений минералогов, является тем наблюдаемым фактором, из которого обычно исходят при всевозможного рода построениях генетических процессов формирования минерала или минерального агрегата. Применение микроскопии при изучении структур в целях расшифровки и понимания процессов петрогенеза давно известно и является узаконенным научным методом. Генетическое изучение структур руд в отраженном свете, начатое сравнительно недавно, благодаря работам А. Г. Бетехтина (1934, 1937) в СССР и многочисленным работам в США (Fairbanks, 1928; Бастин, Грейтон и др., 1934; Шварц, 1934, и др.) дало исключительно важные результаты для понимания генезиса рудных месторождений в целом и отдельных минералов и их агрегатов в частности. Кратко сформулированные выше положения не оставляют сомнения в том, что изучение внутренних структур метамиктных минералов могло явиться в значительной мере ключом к пониманию весьма сложного с физико-химической точки зрения процесса преобразования вещества, совершающегося при так называемом метамиктном распаде.

Как известно, еще W. Brögger (1890) предположил, что метамиктные минералы представляют собой особые аморфные, стеклоподобные тела, получившиеся при превращении кристаллического первоначально материала, т. е. образования, в которых процесс изменения фазового состояния идет обратно нормальной смене фаз в природном процессе. Это изменение фазового состояния происходит в твердом веществе, так как сохраняются внешние очертания кристаллов метамиктных минералов, представляющих по существу параморфозы аморфной стекловатой фазы по кристаллической. Дальнейшие исследования W. Petterson (1890), Th. Liebisch (1910), J. Schetelig (1922), O. Mügge (1922), Th. Barth и H. Vermaun (1930) и др., производивших изучение отдельных метамиктных

минералов или занимавшихся попытками физического объяснения причин и сущности метамиктного изменения, в общем подтвердили аморфное состояние всех метамиктных минералов. Однако следует отметить, что попыток экспериментально изучить структуру получившегося «аморфного» или «стекловатого» тела не делалось, а это дало бы возможность реально доказать высказанное F. Cornu (1909) и впоследствии совершенно забытое минералогами положение о том, что метамиктные минералы представляют собой коллоидоподобные тела. Большинство авторов, упомянутых выше, в лучшем случае занималось изучением оптических свойств или просмотром различных метамиктных минералов в прозрачных шлифах, что благодаря густой окраске большинства ниоботанталатов и отсутствию видимых в прозрачных шлифах каких-либо структур приводило только к установлению изотропности, наличию иногда оптических аномалий, наблюдению трещинок, посторонних включений, неправильного распределения окраски и т. п. В ряде случаев в некоторых метамиктных силикатах наблюдались реликты кристаллической структуры, зонарное строение кристаллов и т. п. (ортит, гадолинит, циркон), описанные в работах W. Petterson, Е. Е. Костылевой (1946) и др.

Ряд положений о сущности метамиктного состояния, сформулированных В. Гольдшмидтом (1933), заключающих, между прочим, и утверждение, что метамиктный распад есть следствие перезарядки ионов и перегруппировки материи в твердый раствор, подобный стеклу, в общем базируется более на умозрительных заключениях и косвенных данных физической химии, а не на непосредственных экспериментах, среди которых реальное доказательство перегруппировки вещества могла бы дать надлежащая методика изучения структур.

Литературы, посвященной вопросу методики изучения структур ниоботанталатов или результатам изучения таковых для отдельных минералов, ни на русском ни на иностранных языках не имеется. Естественно, что при первых попытках изучения структур этих минералов я пошел по известному уже пути исследования их в прозрачных шлифах, но после изучения ряда минералов этим методом и методом иммерсии пришел к выводу о невозможности получения сколько-нибудь интересных результатов этим путем. Дальнейшая работа в этом направлении привела к мысли использовать методику изучения этих минералов в отраженном свете с помощью обычного минераграфического микроскопа, давшую столь плодотворные результаты для изучения непрозрачных или полупрозрачных рудных минералов. С точки зрения оптической, метамиктные ниоботанталаты, отличающиеся также непрозрачностью или полупрозрачностью и высокими показателями светопреломления, в этом отношении аналогичны рудным минералам. До работ, проведенных мною в 1943—1945 гг. в этом направлении над различными минералами (Барсанов, 1945<sub>1</sub>) как с целью выработки новых методов диагностики, так и для изучения структур метамиктных минералов, методы минераграфии для изучения ниоботанталатов почти не применялись (Schneiderhöhn u. Ramdohr, 1931). Считалось, что ниоботанталаты не поддаются травлению, весьма схожи в отраженном свете и диагностика их этим методом не дает сколько-нибудь удовлетворительного результата. Единственным изученным в отраженном свете ниоботанталатом является колумбит.

Исключение составляет небольшая работа Ф. И. Абрамова (1937), в которой описаны некоторые эксперименты по изучению «черных» минералов — ниоботанталатов и редкоземельных силикатов в отраженном свете. Работа дала довольно интересный результат, несколько отличный от полученного мною при более детальных исследованиях, однако методы

травления были Ф. И. Абрамовым проработаны совершенно недостаточно, вследствие чего никакие структуры им не наблюдались.

**Метод исследования.** Для изучения структур метамиктных ниоботанталатов как самой «аморфной» фазы, так и получившихся благодаря возможным процессам замещения продуктов изменения микровключений и т. д., применялся обычный минераграфический метод изучения возможно более совершенно полированных поверхностей минералов в отраженном свете. Применяемые увеличения для рассматривания структур, продуктов изменения при замещениях и т. д. обычны для минераграфической практики, т. е.  $\times 45$ ,  $\times 90$ ,  $\times 145$ . В очень редких случаях для обнаружения микровключений, внутренних рефлексов и пр. употреблялась масляная иммерсия с увеличением системы в 800 раз. Особенно сложным, потребовавшим постановки многочисленных экспериментов, явился вопрос подбора реагентов, обеспечивающих наилучшее структурное травление. Как и следовало ожидать, все общепотребительные в минераграфии реактивы, с успехом применяющиеся при изучении сульфидов, окислов, пшинелидов и т. д., оказались непригодными. Сильные минеральные кислоты и щелочи, взятые даже в концентрированных растворах, в холодном состоянии, при продолжительности действия, исчисляющегося 1—2 часами, никакого воздействия на поверхность ниоботанталатов не оказывают. В результате долгих поисков и многочисленных опытов в разных условиях концентрации и температуры реагентов были установлены следующие три группы веществ, оказывающих воздействие при травлении ниоботанталатов: 1) концентрированные кипящие кислоты —  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  и царская водка; 2)  $KOH$  и частично  $NaOH$  в расплавленном виде; 3)  $HF$  и  $F_2$  в момент выделения, т. е. при применении смесей  $CaF_2 + H_2SO_4$ ,  $CaF_2 + HNO_3$  или  $NH_4F + HCl$ . Наилучшей оказалась последняя группа реактивов, т. е. травление метамиктных ниоботанталатов фтором в момент выделения. Из кипящих кислот наиболее сильное действие оказывают кипящие концентрированные  $HCl$  и  $H_2SO_4$ , но только на минералы группы метамиктных силикатов (ортит, гадолинит, чевкинит); ниоботанталаты, как правило, кислотами не травятся, и только на некоторых остаются слабые темные пятна после очень продолжительного травления кипящей концентрированной  $H_2SO_4$ . Расплавленные щелочи, особенно  $KOH$ , дают хорошее, но очень грубое протравливание и, кроме того, техника пользования этими реактивами несколько сложна и кропотлива. Травление фтористо-водородной кислотой также почти во всех случаях дает очень заметные, но грубые результаты. Получается сильно изъеденная неровная поверхность, покрытая плотными радужными пленками. Только для очень устойчивых к травлению минералов — колумбита и его разновидностей, феремита, фергусонита, хлонинита, — травление  $HF$  дает надлежащие результаты.

Большинство из исследованных минералов являются очень редкими, и на одном полированном шлифе ограниченной площади автор был вынужден производить все операции как по экспериментальной работе по травлению, так и по изучению наилучшим способом полученных структур. Благодаря этому не было возможности производить сплошного травления, и техника заключалась в следующем: травление кипящими кислотами производилось наложением платиновой петлей маленькой капли кислоты на полированную поверхность испытуемого минерала и затем нагреванием этой капли вплоть до вскипания и испарения над раскаленной нихромовой спиралью. При необходимости эта операция производилась многократно. Травление расплавленной щелочью производилось маленьким перлом, сплавленным предварительно в платиновой петле, и затем

непосредственным разогреванием перла язычком пламени паяльной трубки, вплоть до плавления на полированной поверхности минерала. Травление HF или F<sub>2</sub> в момент выделения производилось обычным способом — нанесением капли HF на поверхность минерала, или нанесением капли соответствующей кислоты с последующим внесением в нее нескольких крупинок твердых NH<sub>4</sub>F или CaF<sub>2</sub>.

С целью изучения структур и методов травления ниоботанталатов и для получения результатов, которые могли бы являться эталонными для каждого данного минерального вида, мною, по возможности, были исследованы минералы и их разновидности из классических месторождений СССР и заграницы, где эти минералы часто были впервые найдены и описаны как классические представители данного минерального вида.

Мною были исследованы следующие минеральные виды и разновидности: а) кристаллические — колумбит, танталит, стибботанталит, мангантанталит, торолит, ферсемит; б) метамиктные — пирохлор, гатчеттолит, эльсвортит, микролит, менделеевит (черный), фергусонит, ризёрит, самарскит, «оннеродит», итротанталит, хлоницит, эвксенит, прайорит, ампагабит, эпинит, вишнит (черный), вишнит (светлокоричневый).

Помимо ниоботанталатов, в качестве материала для сравнения мною также исследовались структуры некоторых метамиктных силикатов — ортита, гадолинита и чевкинита.

*Минералы группы колумбита* образуют в агрегатах типичные кристаллические структуры. Структурному травлению поддаются очень плохо; единственный травящий реагент — HF, действующая только при продолжительном травлении (10—30 мин.). Танталовые члены серии в общем труднее поддаются травлению, чем ниобовые. Для собственно колумбита характерна аллотриаморфно-зернистая структура минеральных агрегатов, обычно ангедрально-зернистая. При травлении выявляются неправильные трещинки и реже — трещинки спайности (особенно у стибботанталита). При травлении крупных кристаллов или крупнозернистых агрегатов обычно очень хорошо выявляется зонарная структура кристаллов, обусловленная постепенным нарастанием зон с меняющимся составом твердых изоморфных смесей (Fe, Mn)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — (Fe, Mn)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Эти структуры, обусловленные ритмическими колебаниями в составе кристаллизующихся фаз, очень характерны для минералов колумбитового ряда (табл. I, 1) и обусловлены, возможно, неполной смешиваемостью изоморфных частиц FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, на что определенно указывает А. И. Гинзбург (1946). Подобного рода зонарные структуры наблюдались для колумбитов многих месторождений, указывая на типичность этих структур для минералов группы колумбита. Двойниковая структура наблюдается нередко; особенно развита она в стибботанталите, где наблюдаются отчетливые полисинтетические двойники по (100) (образцы из месторождений Зап. Австралии). Простые двойники по (021) нередко наблюдаются в колумбите и мангантанталите.

*Торолит* — образцы из Мапоно, Катанга, Бельгийское Конго, и месторождений Калбинского хребта (Барсанов, Гинзбург, 1946). Изучение в отраженном свете показало очень большое сходство свойств и структурных особенностей этого минерала с таковыми у стибботанталита. Поддается травлению только при продолжительном действии HF (20—30 мин.) После травления обнаруживает кристаллически-зернистую структуру и очень характерное пластинчатое полисинтетически-двойниковое строение зерен. Срастание индивидов наблюдается по (100). Хорошо протравливается спайность, также параллельная (100). Благодаря сильной анизотропии минерала, двойниковая структура хорошо заметна в поляри-

зованном свете. Из посторонних включений в кристаллах торолита отмечались мангантанталит и мелко распыленный касситерит.

*Ферсмит* — новый минерал из месторождений Вишневых гор. Ниобат кальция, возможно ромбической системы. Не метамиктен (Бонштедт, Бурова, 1946). В агрегатах и отдельных зернах при травлении HF (5—15 мин.) выявляются типичные кристаллические аллотриаморфно-зернистые структуры. Границы агрегатов извилисты, неровны и как бы врастают, внедряются в сопровождающие комплекс нерудные минералы. Протравливание действует на отдельные удлиненные несовершеннo-идiomорфные зерна, при этом также выявляется замечательная зонарная структура с углами между возможными гранями в призматической (?) зоне  $85-90^\circ$  (табл. I, 2). Наблюдаются трещинки, вдоль границ которых идет замещение мутными, легко поддающимися травлению продуктами изменения. На границе с измененным веществом наблюдаются собранные в розетки и пучки удлиненные кристаллики со свойствами ферсмита, возможно представляющие собой структуры перекристаллизации последнего. В некоторых зернах при травлении выявляется структура, подобная сложной двойниковой штриховатости, наблюдавшейся мною и Э. М. Бонштедт у минералов перовскитового ряда.

*Минералы группы пирохлора.* Объединяемые мною в эту группу из исследованных минералов пирохлор, микролит, гатчеттолит и эльсвортит встречается в природе главным образом в метамиктном состоянии. Однако микролит, как известно, довольно часто находится в кристаллическом состоянии (Pisui, Бразилия; Tappa-Tappa, Зап. Австралия и др.).

Изученные структуры этих минералов носят двойкий характер. В большинстве изученных случаев травление минералов смесью  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$  с трудом выявляет структурные особенности; HF сильно воздействует с образованием грубой неровной поверхности и налетов.

Пирохлор обычно обнаруживает кристаллически-зернистые структуры агрегатов, часто идиоморфен (табл. II, 1 и 2), но иногда (плотные мелкозернистые агрегаты) травлением выявляется и аллотриаморфно-зернистая структура агрегатов.

Микролит образует обычно идиоморфные зонарные кристаллические зерна.

Структура агрегатов гатчеттолита (Hubla, Онтарио) — аллотриаморфно-зернистая, выявляющаяся при травлении. И кристаллические и метамиктные минералы этой группы при травлении выявляют трещиноватость, вдоль которой идет замещение вторичными, легко поддающимися травлению продуктами (мариньякитизация; Барсанов, 1945<sub>2</sub>). Иногда в пирохлоре выявляются трещинки спайности по (111) (табл. II, 2). Зонарные структуры наблюдаются как в пирохлоре, так и в микролите. В последнем (табл. III, 1) зонарность обусловлена нарастанием на бурое внутреннее зерно более светлой наружной оболочки. Такая же зональная неоднородность, связанная, вероятно, с первичными причинами ритмического колебания в составе кристаллизующегося вещества, наблюдается и в пирохлорах, причем более интенсивно бурым могут быть и внутреннее ядро и внешняя оболочка.

В эльсвортите (Hubla, Онтарио) процессы замещения вторичными продуктами развиты очень сильно и первичное вещество осталось лишь в виде отдельных реликтовых зерен, в значительной мере резорбированных и погруженных в массу вторичного вещества, легко реагирующего на травление. Однако в этой группе минералов уже начинают наблюдаться процессы, связанные с перегруппировкой агрегатного состояния вещества, зависимой от метамиктного распада. Это проявляется прежде всего

в появлении в измененном эльсвортите неправильных полигональных структур, аналогичных по внешнему виду со структурами «усыхания» коллоидов (Чухров, 1936), но имеющих, очевидно, совершенно иное генетическое толкование и связанных, как увидим ниже, не с уменьшением, а с увеличением объема при изменении фазового состояния (кристаллического в метамиктное).

У некоторых пирохлоров (Вишневые горы) при травлении сплошных по виду гомогенных зерен и участков выявляется «сетчатая» и «петельчатая» структура переотложения пирохлорового вещества, перешедшего в метамиктное состояние. Каждое зерно или агрегат (табл. III, 2) оказывается состоящим из отдельных округлых или угловатых зерен пирохлора с нормальной зернистой структурой, спайностью, трещиноватостью и т. д. окруженных каемками пирохлорового же, несколько более трудно поддающегося травлению вещества «колломорфной», по внешнему облику, структуры. Эти каемки очень напоминают некоторые хорошо изученные структуры замещения оливина серпентиновыми агрегатами, а в структурах рудных агрегатов — конечные стадии некоторых структур распада (Бетехтин, 1937). Однако генетическое толкование этих структур иное и они, по-видимому, являются следствием начала перегруппировки вещества в твердом состоянии вдоль ослабленных зон (трещинок границ зерен) в результате метамиктного распада кристаллической фазы.

*Менделеевит* черный, до травления, как и все остальные ниоботанталаты, кажется совершенно однородным. Очень легко поддается воздействию  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ , выявляя замечательные структуры. Однородный агрегат разбит сетью трещин, заполненных вторичными продуктами изменения. Масса минерала состоит из двух структурных элементов — остатков зернистой структуры (более трудно поддающиеся травлению участки) и пальцеобразных, развивающихся вдоль трещин и ослабленных зон — участков переотложенного вещества с явными чертами «колломорфной» структуры (табл. IV, 1). При больших увеличениях (табл. 4, 2) видно, что переотложенные, изменившие агрегатное состояние участки образуют концентрически-зональные, пальцеобразные, частью неправильные выделения, постепенно замещающие первоначальную зернистую массу минерала; при этом, очевидно, несколько меняется состав, так как колломорфные образования легче поддаются травлению, чем сохранившиеся реликты зернистой структуры.

*Фергусонит и его разновидность ризёрит* очень трудно поддаются травлению. После продолжительного травления слабые результаты получаются только при воздействии HF. Изучены были структуры метамиктных кристаллов и агрегатов фергусонита и ризёрита из месторождений Южной Норвегии. После травления выявляются трещинки и границы отдельных зерен. Структура агрегатов аллотриаморфно-зернистая, т. е. морфологически относящаяся к разряду кристаллических структур. Вдоль трещинок наблюдается заполнение их продуктами изменения. Основная масса слабо поддается протравливанию, обнаруживая однородную, протравленную мелкими ямками поверхность зерен.

*Хлопинит*. По изученным мною рентгенограммам минерал очень близок самарскиту и является, по-видимому, богатой титаном разновидностью последнего. По свойствам, наблюдаемым в отраженном свете, также близок самарскиту. Трудно поддается травлению; наилучшее структурное травление — обработка  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ . Структуры метамиктных агрегатов аналогичны таковым, наблюдавшимся у фергусонита. Минерал структурно однороден, образует кристаллический, аллотриаморфно-зернистый по



внешнему облику агрегат, разбитый сетью трещинок, заполненных хорошо протравливаемыми продуктами изменения (табл. V, 1).

*Самарскит.* Минерал легко поддается травлению  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$  и обнаруживает при этом структуры изменения агрегатного состояния морфологически двух типов. Самарскиты из одних месторождений после травления обнаруживают иногда весьма мелкозернистую, сложно-полигональную, колломорфную структуру, внешне отвечающую трещиноватой структуре усыхающих гелей (табл. V, 2; табл. VI, 1). Подобного типа структура была мною указана выше для эльсвортита, но в самарските она выражена полнее, и по существу вся масса кристалла самарскита превращена (перегруппирована в твердом состоянии) в колломорфный агрегат. С внешней стороны и, вероятно, по физической сущности она отвечает гелевой (скрытокристаллической) структуре, выделяемой А. Г. Бетехтиным для рудных минералов. Рентгеновское изучение также показало кажущуюся «аморфность» природного самарскита. Такой же структурой обладает и разновидность самарскита — минерал иттротанталит (табл. VI, 2). Замечательную картину дальнейшего развития колломорфной структуры обнаружило вещество кристаллов самарскита с рудника Mitchell Co, США (табл. VII, 1). В протравленных шлифах видны типичные почкообразные колломорфные структуры, наряду с остатками зернистой «гелевой» структуры. Вещество минерала при метамиктном преобразовании нацело изменило первоначальную структуру и переотложилось в типичные для аморфной фазы округлые, почкообразные, с концентрически-зональным строением скопления.

Очень часто в самарските наблюдаются хорошо выявляющиеся при травлении включения колумбита. Классический «оннеродит» (табл. VII, 2) представляет собой подобное срастание этих двух минералов, причем колумбит идиоморфен и образует кристаллические структуры, а самарскит, поддающийся травлению гораздо легче, обнаруживает свойственную ему гелевую микроструктуру.

*Эвксенит* и минералы, близкие к нему по составу (прайорит, ампангабит), обнаруживают при изучении также замечательные примеры структур, являющихся следствием агрегатной перегруппировки вещества в твердом состоянии при метамиктном распаде. Изученный классический эвксенит из месторождений Южной Норвегии легко поддается структурному травлению с помощью  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$  или кипящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После травления выявляется отчетливая картина изменения агрегатного состояния. Наблюдаются остаточные извилистые участки, сохранившие облик кристаллически-зернистого агрегата, который постепенно замещался иным структурным элементом явно колломорфного строения. Травление действует не одинаково на колломорфные и сохранившиеся в виде реликтов зернистые участки, что указывает на меняющийся при этой перегруппировке состав. Совершенно отчетливо видно почкообразное, скорлуповатое, концентрически-зональное строение колломорфного агрегата (табл. VIII, 1). Совершенно подобная же структура наблюдается у прайорита (табл. VIII, 2). Исследование структуры ампангабита дало также интересные результаты. По морфологии и генетическим соотношениям структура ампангабита с о. Мадагаскара совершенно аналогична структуре эвксенита (табл. IX, 1). Наблюдается только иное соотношение между первичной зернистой и переотложенной колломорфной составляющими. Реликты зернистой структуры в ампангабите сохранились в большем количестве и отчетливее видно возникновение структурной перегруппировки, происходящей вдоль трещинок, границ зерен, т. е. по механически ослабленным направлениям. Также отчетливо заметно, что и сплошная

зернистая масса приобретает почковидно-колломорфное строение (табл. I C, 2).

*Эшинит.* Интересный пример хорошо выраженной «гелевой» структуры дает минерал эшинит. При травлении однородной на вид, как и у всех метамиктных ниоботанталатов, массы кристалла (табл. X, 1 и 2) наблюдается отчетливая картина мелкозернистой полигональной структуры, морфологически совершенно подобной структуре усыхающих гелей. Следует отметить полное отсутствие во всех исследованных образцах почковидной или концентрически-скорлуповатой колломорфной структуры, вероятно, судя по исследованию самарскита, являющейся дальнейшей стадией более глубокой перегруппировки агрегатного состояния в метамиктном веществе. Совершенно аналогичная структура, по-видимому, являющаяся типичной для данного минерала, была обнаружена при исследовании других образцов эшинита (табл. XI, 1).

*Виикит.* Группа минералов, объединяемая под общим названием виикит и, как известно, представляющая весьма значительные колебания как по внешнему виду, так и по химическому составу (Lokka, 1928), дает, однако, при травлении структуры, аналогичные для всех разновидностей. Минерал легко поддается травлению с помощью  $\text{CaF}_2 + \text{HNO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$  и выявляет характерную мелкозернистую гелеподобную структуру, подобную структуре самарскита или эшинита. Замечательно, что в некоторых образцах наблюдается начальная стадия перегруппировки агрегата, выражающаяся зернистой полигональной гелевой структурой, в типичные колломорфные почкообразные структуры с намечающимся концентрически-зональным строением (табл. XI, 2). Таким образом, на примере виикита, как и в самарските, особенно отчетливо видны генетическая связь и возможная последовательность в образовании гелевых и типичных колломорфных структур почковидного, концентрически-скорлуповатого облика.

В целях выяснения вопроса, играет ли роль качественный состав минерала в образовании тех или иных структур при метамиктном распаде, что бесспорно стоит в связи с прочностью каркаса решетки, построенной теми или иными структурными группами ионов, мною параллельно были исследованы структуры метамиктных ортитов из разных месторождений СССР, метамиктного гадолинита из месторождений Швеции и чевкинита. Структурное травление достигается легко применением кипящих концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Во всех изученных мною случаях в силикатах и титаносиликатах, перешедших в метамиктное состояние, сохраняется отчетливая кристаллически-зернистая структура, соответствующая структуре у разновидностей неметамиктных. Единственным структурным отличием, появляющимся у метамиктных минералов, является наличие значительного количества трещинок и отдельных участков, заполненных вторичными продуктами изменения, подверженными очень интенсивному травлению. В неперотравленных образцах, как и в случае ниоботанталатов, поверхность полированных шлифов кажется совершенно однородной (Барсанов, 1945). При травлении ортиты из самых разных месторождений обнаруживают вполне аналогичные структуры: всегда проявляется отчетливое кристаллически-зернистое строение, а у отдельных зерен наблюдается замечательная полисинтетически-двойниковая структура по (100)? (табл. XII, 1 и 2; табл. XIII, 1). Ни в одном из исследованных образцов колломорфных структур не наблюдалось; следовательно, не происходит агрегатной перегруппировки в твердом веществе минерала при его метамиктном распаде. Чевкинит после травления (как кристаллические, так и метамиктные образцы) показал также аналогичные кристаллически-

зернистые структуры с двойниковым строением зерен, очень схожим внешне с копьевидными двойниками сфена. Травление гадолинита также дало отчетливо выраженные кристаллически-зернистые структуры с пластинчато-двойниковым и отчетливым зонарным строением кристаллических зерен (табл. XIII, 2).

Изложенные экспериментальные данные позволяют высказать достаточно определенное генетическое толкование не только чисто физической стороны процесса, происходящего в минералах группы ниоботанталатов при метамиктном распаде, но и реальных изменений, происходящих в агрегатном состоянии минерала. Приведенное изучение, собственно, впервые дает возможность реально убедиться в глубоком изменении не только структуры решетки, вплоть до возможного полного ее распада, к чему пришли О. Мюгге, В. Гольдшмидт, Е. Е. Костылева и др., но и в переходе явно кристаллического агрегата, или отдельного кристалла, в агрегат, отвечающий по структуре аморфному, «стекловатому» в общем виде, коллоидальному веществу. Эти исследования доказывают лишний раз, что самые обычные методы и использование простейших приборов,

Таблица 1

Структура ниоботанталатов

| Кристаллически-зернистые структуры   |   | Аморфные, коллоидные структуры метамиктного распада                        |   |  |
|--|---|--|---|--|
| Нормальные кристаллические, возникшие при кристаллизации минерала из раствора-расплава | Остаточные кристаллические структуры, сохранившиеся благодаря прочности решетки или другим причинам | Коррозионные структуры за-мещения по трещинкам, вдоль границ зерен и т. д. | Структуры распада, не сопровождающиеся пространственной перегруппировкой частиц | Структуры распада с пространственной перегруппировкой агрегатных частиц  |
| Аллотриаморфно-зернистая; двойниковая (полисинтетически-двойниковая); зонарная         | Аллотриаморфно-зернистая двойниковая (полисинтетически-двойниковая); зонарная                       | Структура пересечения; петельчатая   | Структура гелевая; полигональная  | Структуры коллоидная почкообразная; концентрически-зонарная; петельчатая |

Минералогические примеры

|  |  |                          |  |   |
|--|--|--------------------------|--|---|
| Минералы группы колумбит-танталита, торолит, ферсмит, микролит и другие кристаллические ниоботанталаты | Метамиктные силикаты (ортит, гадолинит, чевкинит и др.), пирохлор, микролит, гатчетолит, фергусонит, ризерит, хлопинит | Все метамиктные минералы | Самарскит, итританталит, эшинит, виикит, эльсворит | Пирохлор и минералы его группы: менделеевит, самарскит; группа эвксенит-прайорита, ампангабит, виикит и др. |
|--|--|--------------------------|--|---|

при надлежащей постановке эксперимента, могут дать совершенно новые факты, по-новому доказывающие и освещающие такие тонкие детали, как взаимосвязь между структурой решетки, составом и агрегатным состоянием вещества. Суммируя данные, полученные при изучении структур ниоботанталатов и некоторых метамиктных силикатов, можно объединить их в морфологические группы, приведенные в табл. 1.

Генетическая интерпретация первого типа кристаллически-зернистых структур не вызывает затруднений. Это обычный случай образования первичной кристаллической твердой фазы из расплавов - растворов или надкритических «флюидных» растворов, подчиняющийся общеизвестным и хорошо изученным процессам кристаллизации. Некоторую, характерную для ниоботанталатов, а также силикатов редких земель, особенность представляет широкое развитие зонарных и двойниковых структур. Наблюдаемая часто зонарность, вероятно, связана с особенностями состава, а именно — его сложностью и широким развитием явлений изоморфизма в решетках этих минералов. Это обстоятельство, наряду со слабостью катионных связей ниоботанталовых и титановой кислот (Гольдшмидт, 1933; Falssler, 1942, и др.) обуславливает чрезвычайную легкость в изменении состава, проявляющуюся, по-видимому, ритмично еще в момент кристаллизации минералов. Кроме того, колумбит — танталит и, вероятно, стабиотанталит — торолит, тапиолит — касситерит, а также, несомненно, пирохлор — микролит и, возможно, фермит — колумбит образуют изоморфные ряды с неполной сместимостью (Mügge, 1924; Гинзбург, 1946; Бонштедт и Булова, 1946, и др.), что, безусловно, в процессе кристаллизации, сопровождаемой изменением концентрации то одного, то другого компонента, должно вызывать закономерное и характерное появление зонарных структур.

Остаточные кристаллические структуры являются принципиально новым генетическим структурным элементом в морфологии минеральных агрегатов и присущи только некоторым видам из группы метамиктных минералов. Естественно, что по чисто морфологическим признакам они целиком совпадают с наблюдавшимися для этой группы минералов первичными кристаллическими структурами. Однако физическое, фазовое состояние вещества, перешедшего в метамиктное, т. е. стеклоподобное, доказываемое оптически и рентгенографически, не отвечает наблюдаемой морфологической картине. Известные в минералогии случаи псевдоморфоз аморфного или скрытокристаллического вещества по кристаллам, с сохранением морфологических особенностей структуры замещенного вещества, также только внешне, но не принципиально-генетически, отвечают изученному мною случаю, так как там замещающее вещество привнесено со стороны и часто совершенно отлично по составу или является совершенно новым продуктом реакции между веществом минерала-хозяина и окружающей средой. В случае метамиктных минералов состав вещества не меняется, или меняется очень мало, благодаря чисто физическим явлениям — сорбции, обмену катионами, гидратации, т. е. явлениям, связанным с агрегатным и, быть может, фазовым изменением вещества в состоянии, близко отвечающее таковому у типичных коллоидов. Здесь наблюдается принципиально новое явление — образование автопсевдоморфоз коллоидной фазы по кристаллической, совершающееся в твердом состоянии благодаря внутренним причинам, которые большинство авторов усматривают в энергии радиоактивного распада.

Интересен наблюдаемый факт, что остаточные кристаллические структуры всегда характерны для метамиктных силикатов и титаносиликатов, в то время как в ниоботанталатах они наблюдаются лишь в некоторых

минералах и эти же минералы при распаде могут и не сохранять следов ориентации каркаса кристаллической решетки, а давать типичные коллоидные структуры полного распада. Это явление, мне кажется, генетически связано с качеством самой решетки минерала. Действительно, основной структурной единицей всех силикатов является кремнекислородный тетраэдр, обладающий чрезвычайно прочной устойчивой структурной связью с подобными же тетраэдрами, взаимное расположение которых в пространстве обуславливает ту или иную структуру силикатов (Шибольд, 1937; Брегг, 1936; Гассель, 1936). Решетки силикатов, благодаря прочности структурной связи кремнекислородных тетраэдров, обладают весьма большой прочностью. Этим свойством и должно объясняться постоянное наличие остаточных кристаллических структур в метамиктных силикатах. В них, мне кажется, благодаря прочности основных структурных элементов, определяющих, как известно, и видимые кристаллические элементы (спайность, развитие граней и т. д.), происходит только фазовый переход кристаллического вещества в аморфное, без реальной перегруппировки структурных элементов, удерживаемых в прежнем положении прочным каркасом силикатной решетки.

Совершенно иного характера связи в решетках ниоботанталатов. Многие авторы, в том числе F. Machatschki (1932), В. Гольдшмидт (1933), Th. Barth (1926), Th. Barth и Н. Bergmann (1930), А. Falssler (1942), отмечали чрезвычайную непрочность решетки ниоботанталатов, усугубляемую чрезвычайным развитием изоморфных замещений ионов щелочных земель редкими землями и другими ионами с большой активностью поляризации. При метамиктном распаде такого типа непрочной кристаллической постройки, фазовое изменение, безусловно, могло вызвать и вызвало, как это доказано проявленными и изученными структурами ниоботанталатов, полную агрегатную перегруппировку вещества и появление типичных аморфных, коллоидных структур метамиктного распада.

Этот вид структур генетически также является принципиально новым в минералогии. Действительно, во всех природных процессах нормальная последовательность развития структур идет от коллоидных к кристаллическим. Ниоботанталаты дают единственный пример обратного хода процесса.

Генетические условия образования коллоидных структур в минералах (Чухров, 1936) сводятся к следующим общим случаям: 1) застывание расплавов — пирозоли, стекла, твердые дисперсоиды; 2) коагуляция золь из пересыщенных гидротермальных растворов электролитами с последующим «усыханием» и раскристаллизацией; 3) отложение гелей из поверхностных холодных растворов пресных и соленоводных; 4) образование золь и гелей в результате жизнедеятельности организмов. Очевидно все эти случаи генетически не отвечают образованию аморфных коллоидоподобных структур в ниоботанталатах.

Обычно возникновение коллоидных структур всегда связано с коагуляцией из жидкой фазы в нормальной последовательности: жидкая фаза → золь → гель → твердый коллоид → кристаллическая фаза. В метамиктных ниоботанталатах мы имеем принципиально новый, доказанный изученными структурами, случай образования коллоидоподобной фазы в твердой среде по схеме: твердая кристаллическая фаза → твердый коллоид. В известных минералогах случаях перегруппировок минералов в твердом состоянии, классифицированных А. Г. Бетехтиным (1937) и представляющих явления распада твердых растворов, полиморфного превращения минералов, перекристаллизации метаморфизующими агентами с изменением или без изменения химического состава, метамиктные

ниоботанталаты также не находят себе места. В ниоботанталатах мы имеем единственный в природе процесс распада одной кристаллической фазы на одну аморфную, с возможностью последующей агрегатной перегруппировки в твердом состоянии, частичного изменения состава и т. п., являющихся уже функцией и следствием приобретения веществом нового качества — коллоидоподобного состояния.

Морфология получаемых коллоидных структур метамиктного распада связана генетически с высказанными выше положениями. При переходе из кристаллического состояния в метамиктное, аморфное, разрушается почти во всех случаях нацело (структурно) слабый кристаллический каркас решетчатых ниоботанталатов и одновременно происходит неизбежное, вытекающее из законов физической химии, увеличение объема минерала, что внешне выражается в появлении микротрещинок, совершенно аналогичных по форме так называемым «трещинам усыхания» в настоящих нормально образованных коллоидных минералах, но имеющих иной прямо противоположный генезис. Таким образом, получается первый наблюдаемый случай гелевой структуры с полигональной или неправильной отдельностью. Само вещество становится внешне бесструктурным, коллоидо- или стеклоподобным. Гораздо сложнее представить себе перегруппировку полученного аморфного агрегата и дальнейшее развитие структур в настоящие колломорфные, характеризующиеся почкообразным или концентрически-зонарным строением, столь характерным для настоящих коллоидов. В условиях подвижных систем водных растворов поверхностное натяжение, возникающее в массе коллоидного осадка, стремится придать ему форму, обладающую наименьшей поверхностной энергией, т. е. форму шара. Это — частный случай общего стремления любой системы перейти в фазу, обладающую наименьшим запасом энергии, вытекающий из второго закона термодинамики (Эйтель, 1936). Однако следует думать, что внутримолекулярные силы, управляющие перегруппировкой вещества в структурные формы, обладающие наименьшим возможным для данной фазы запасом энергии, достаточно велики, чтобы можно было допустить возможность подобного же рода молекулярной перегруппировки и в твердом состоянии.

Действительно, если не возникает сомнения в возможности образования петельчатых и зернистых структур дистектики, образованных перераспределением вещества в твердом состоянии, то вполне допустима возможность и образования перегруппированных колломорфных структур в метамиктных ниоботанталатах за счет внутримолекулярных сил, стремящихся к структурным формам, обладающим наименьшим запасом энергии. Подобная перегруппировка, естественно, возникает прежде всего в наиболее ослабленных местах — вдоль трещинок, на периферии зерен, образуя тип сетчатых структур, где отдельные зерна с периферии уже изменили гелевую или зернистую (остаточную) структуру на типичную колломорфную. Развитие этой агрегатной перегруппировки вещества метамиктного ниоботанталата может идти и вдоль крупных трещинок, возможно возбуждаясь и усиливаясь проникающими по ним растворами, частично изменяющими состав образующегося колломорфного агрегата, так как здесь, безусловно, выступают и действуют основные свойства коллоидного вещества — адсорбция, гидратация, обмен заряженными ионами, «приливание», обусловленное поверхностной энергией коллоидных частиц, и т. д.

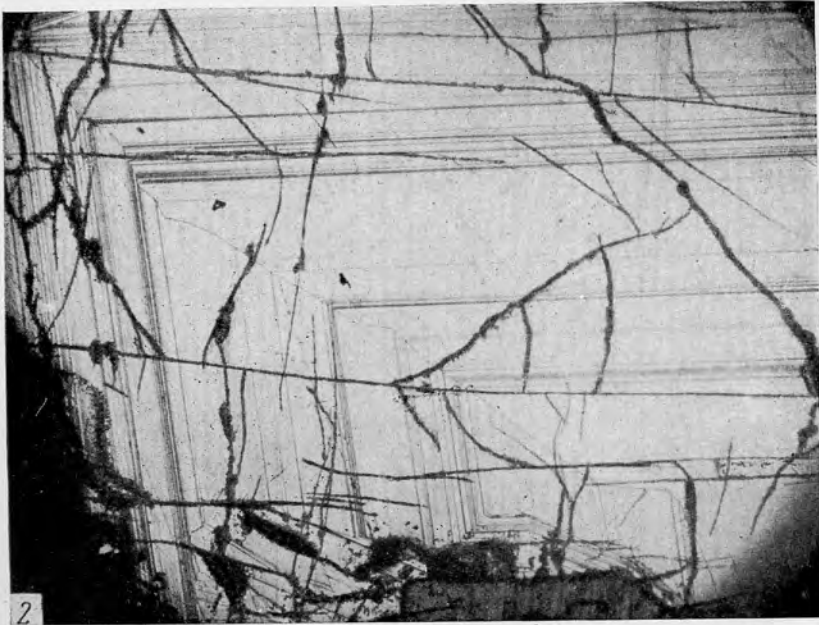
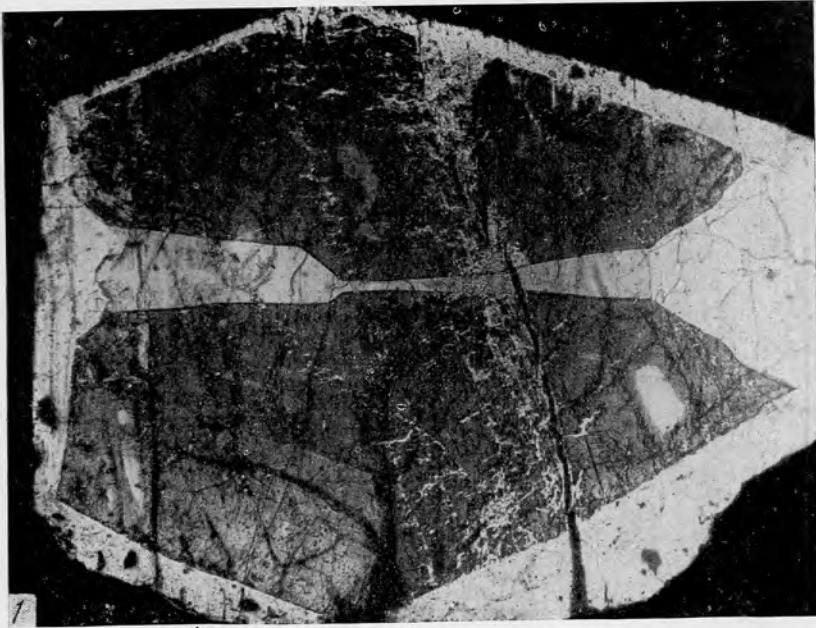
Можно также представить, что процесс перегруппировки агрегатных частиц, обусловленный изложенными выше причинами, запел так далеко, что могут быть получены наблюдаемые в самареките из США, прайорите, эвксените и др. настоящие колломорфные структуры.

Изложенный выше материал, полученный при экспериментальном изучении внутренних структур метамиктных минералов, и генетическая интерпретация наблюдаемых фактов приводят к ряду выводов, важных для правильного подхода к изучению минералов этой группы; доказанной является возможность диагностического изучения этой группы минералов в отраженном свете. Структурное травление, благодаря характерности определенных типов структур для отдельных минеральных видов, является прекрасным средством не только для изучения вопросов, связанных с физической сущностью метамиктного распада, но и, параллельно с изучением других свойств в отраженном свете, важным способом для правильной диагностики минерала. Настоящим исследованием впервые реально доказано и показано, что метамиктное превращение ниоботанталатов связано не только с изменением фазового состояния, но и то, что полученная фаза по структуре вещества отвечает телам, известным под названием коллоидов. Метамиктный распад в минералах, обладающих различной качественной решеткой, сопровождается и различной степенью агрегатной перегруппировки вещества. Перешедшее в аморфную фазу, оно может образовывать автопсевдоморфозы по кристаллу, сохранившему видимые структурные элементы кристаллической решетки, автопсевдоморфозы с нацело разрушенными структурными элементами решетки и, наконец, автопсевдоморфозы, в которых произошла частичная или полная перегруппировка аморфного агрегата, давшая коллоидные структуры. Такие структуры, обнаруживающие ритмически чередующиеся, различно реагирующие на травление и, несомненно, различного состава полосы, большее или меньшее количество не переотложенных, гелеподобных участков, реликтовых остаточных кристаллических структур, продуктов изменения по трещинам и т. п., несомненно, разных по составу структурных элементов, показывают, что любое зерно или кристалл ниоботанталата, считавшиеся совершенно однородными, представляют собой сложную систему с широкой возможностью колебаний в составе. Если принять во внимание, что подавляющее число работ, посвященных изучению и систематике ниоботанталатов, базируется исключительно на изучении химического состава за отсутствием достаточно разработанной методики минералогического анализа для минералов этой группы, то в свете проделанного исследования становятся понятными и те поразительные колебания, которые дают химические анализы, представляющие собой собственно валовые анализы сложных агрегатов, а не мономинеральной фазы. Понятна и та невероятная сложность в попытках построения формул метамиктных ниоботанталатов, отвечающих хотя бы приблизительно данным анализов. С этим же связана и удивительно путаная систематика этой группы минералов, базирующаяся также на чисто химической основе. Факты, изложенные в настоящем исследовании, убеждают, что при переходе в метамиктное состояние происходит такое коренное изменение структуры и, возможно, такое широкое изменение состава вещества, приобретающего все свойства коллоидных систем, что изучение одного лишь химического состава минерала, при самых точных методах анализа, может в большинстве случаев привести лишь к неверным выводам при минералогической характеристике. Правильное минералогическое изучение метамиктных ниоботанталатов возможно только при параллельном и обязательном применении метода изучения структур и агрегатного состава вещества, рентгеновского изучения чистых выделенных отдельных минеральных фаз и применении физических методов анализа (термография, фазовый анализ), давно уже признанных для таких сложных дисперсных и коллоидных минералов как глины, марганцевые и железные руды и др.

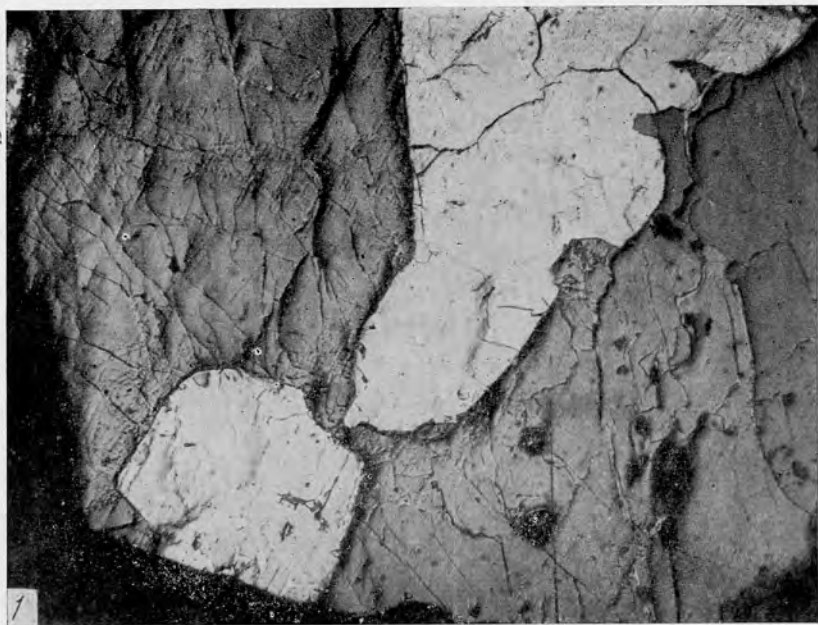
## ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов Ф. И. Микроскопическое изучение некоторых черных минералов в отраженном свете. Минер. сырье, № 10—11, 1937.
- Барсанов Г. П. О критериях и методике определения редкоземельных ниобатов, титано-ниобатов и силикатов. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 74, № 4, 1945<sub>1</sub>.
- Барсанов Г. П. О вторичном изменении пироклора. Докл. АН СССР, XLIX, № 2, 1945<sub>2</sub>.
- Барсанов Г. П., Гинзбург А. И. Торолит — танталат олова из месторождения Калбинского хребта. Докл. АН СССР, т. LIX, № 7, 1946.
- Бастин А., Грейтон и др. Критерии возрастных соотношений минералов по наблюдениям в полированных шлифах. Сб. «Критерии рудообразующих минералов». ОНТИ, 1934.
- Бетехтин А. Г. О текстурах и структурах руд. Probl. сов. геол., № 9, 1934.
- Бетехтин А. Г. Классификация структур и текстур руд. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1—2, 1937.
- Бонштедт Э. М., Бурова Т. А. Ферсмит — новый кальциевый ниобат. Докл. АН СССР, т. I, № 1, 1946.
- Брегг В. Л. Структура силикатов. ОНТИ, 1936.
- Гассель О. Кристаллохимия. ОНТИ, 1936.
- Гинзбург А. И. О химическом составе минералов группы колумбита—танталита. Сб. «Вопросы минер., геохим. и петрогр.». Изд. АН СССР, 1946.
- Гольдшмидт В. Рентгено-спектрографические исследования распределения редких земель в минералах. О переходе кристаллических минералов в метамиктное состояние (изотропизация). Основные идеи геохимии, вып. 1. Госхимтехиздат, Л., 1933.
- Костылева Е. Е. О метамиктном распаде минералов группы циркона. Сб. «Вопросы минер., геохим. и петрогр.». Изд. АН СССР, 1946.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, 1936.
- Шибольд Э. Структура силикатов. Основные идеи геохимии, вып. 3. Изд. «Химтеорет.», Л., 1937.
- Шварц Г. Структура распада твердых растворов. Сб. «Критерии рудообразующих минералов». ОНТИ, 1934.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. ОНТИ, 1936.
- Varth Th. The structure of synthetic, metamict and recrystallized fergusonite. Norsk Geol. Tidsskr., 9, H. 1, 1926.
- Varth Th. u. Bermann H. Neue optische Daten wenig bekannter Minerale. Chem. d. Erde, 5, 1930.
- Brögger W. Die Mineralien der Syenitpegmetitgänge der Südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. Zeit. f. Krystall., 16, 1890.
- Cornu F. Die isotropen Umwandlungsprodukte der Minerale der seltenen Erden und ihre Analogien mit den Eiweißkörpern. Zeit. Chem. u. Koll., 4, 1909.
- Fairbanks A. Laboratory investigation of Ores. Econ. Geol., 147—161, 1928.
- Falssler A. Untersuchungen zum Problem des metamikten Zustandes. Zeit. f. Krystall., 104, H. 2, 1942.
- Liebisch Th. Über die Rückbildung des kristallisierten Zustandes aus dem amorphen Zustande beim Erhitzen pyrognomischer Mineralien. Sitz.-Ber. Preuss. Acad. d. Wiss., 20, Berlin, 1910.
- Lokka L. Über Wiikit. Bull. de la Comiss. géol. de Finlande, No 82, 1928.
- Machatschki F. Die pyrochlor-Romeit Gruppe. Chem. d. Erde, 7, 1932.
- Mügge O. Über isotrop gewordene Kristalle. Cbl. f. Miner., 1922.
- Mügge O. Chemische Zusammensetzung und Dichte der Columbite und Tantalite. Cbl. f. Miner., 1924.
- Petterson W. Studier öfner gadolinit. Geol. För. Förhan., 1890.
- Schetalig J. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. Vied. Selsk. Skrift. M. I.-Nat. Kl., № 1, 1922.
- Schneiderhöhn H. u. Ramdohr P. Lehrbuch der Erzmikroskopie, Berlin, 1931.



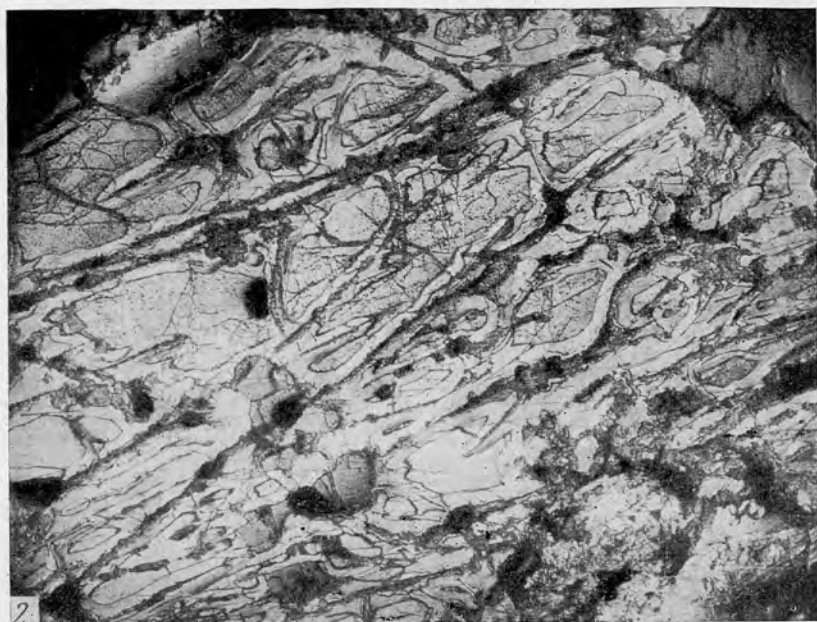
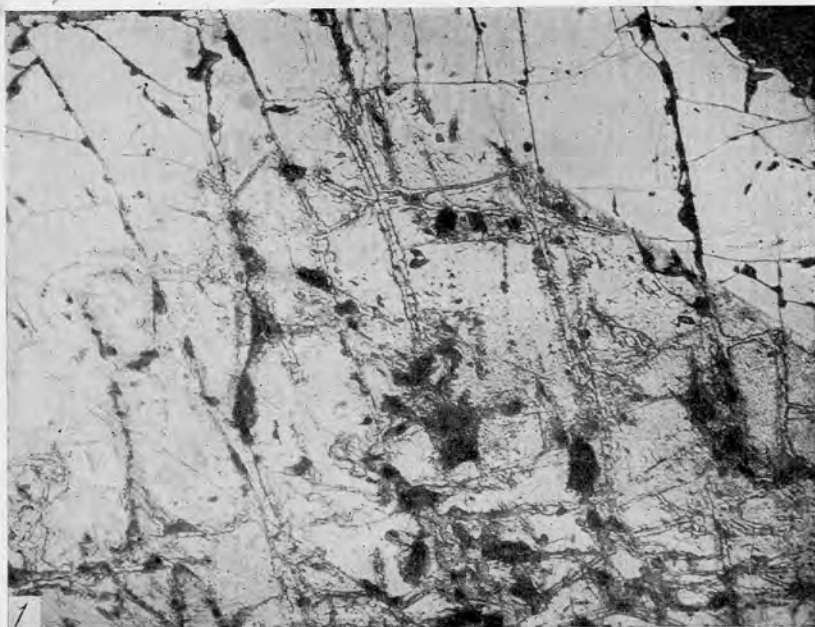


1. Колумбит. Кристаллически-зернистая, зонарная структура. Центральное зерно — колумбит, образующий двойник по (021). Внешняя зона — танталит. Протравлено HF;  $\times 46$  (фото А. И. Гинзбурга).  
 2. Фермит. Кристаллически-зернистая, зонарная структура. Протравлено HF;  $\times 46$ .



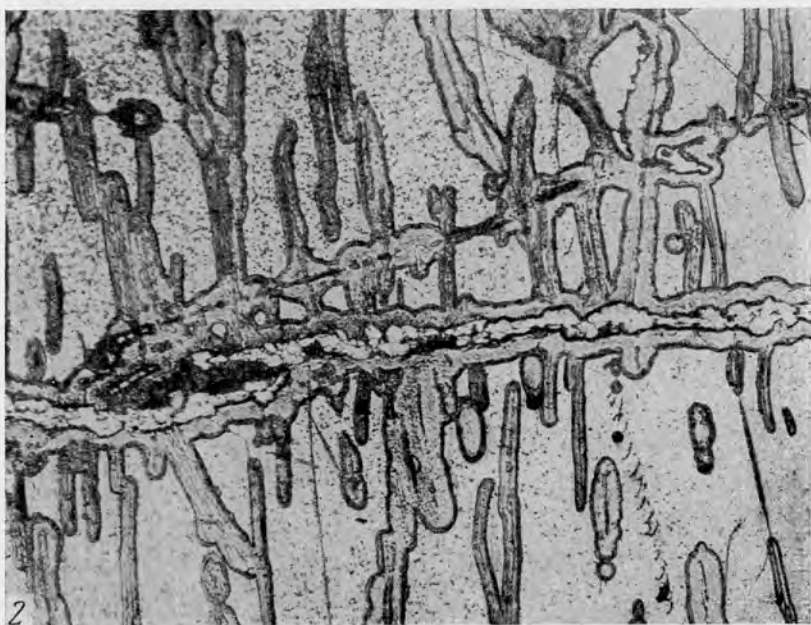
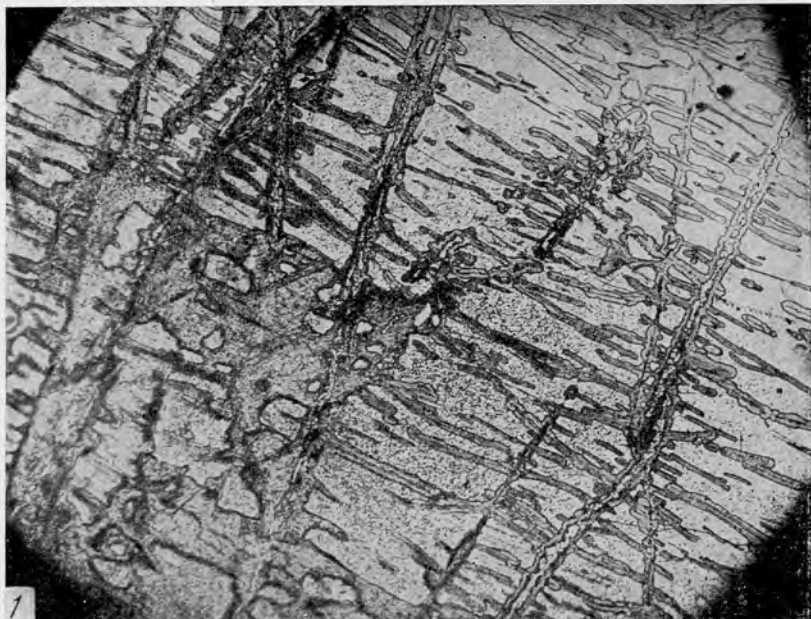
1. Пироклор. Кристаллически-зернистая структура. Срастание идиоморфных зерен пироклора (белые) с цирконом (серый, трещиноватый).  $\times 76$ .

2. Пироклор. Кристаллически-зернистая структура. Травлением выявлены трещинки, заполненные продуктами изменения, и спайность по (111). Видны крестообразные включения того же пироклорового вещества, быть может являющиеся зародышевыми центрами кристаллизации. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 46$ .



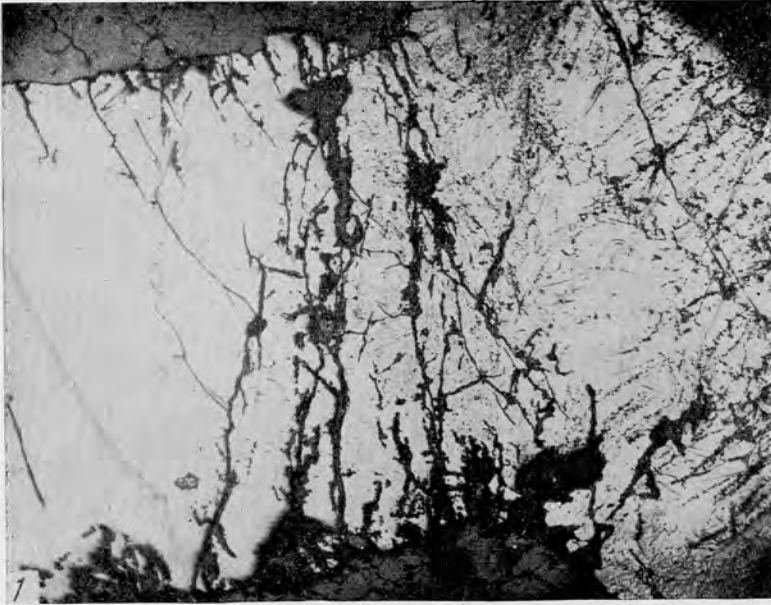
1. Микролит. Кристаллически-зернистая, зонарная структура. Видна более легко поддающаяся травлению центральная часть, пронизанная тонкими трещинками с колломорфными продуктами изменения, и более светлая, хуже реагирующая, внешняя зона кристалла. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .

2. Пирохлора Коллоидная структура метамиктного распада. Видны зерна пирохлора, образующие аллотриаморфно-зернистый агрегат, переходящие с периферии в колломорфные петельчатые структуры распада. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 90$ .



1. Менделеевит. Коллоидные структуры метамиктного распада. Основная масса сохранила остаточную кристаллически-зернистую структуру. Вдоль трещинок и ослабленных зон видно перетолжение минерала в колломорфный агрегат. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 46$ .

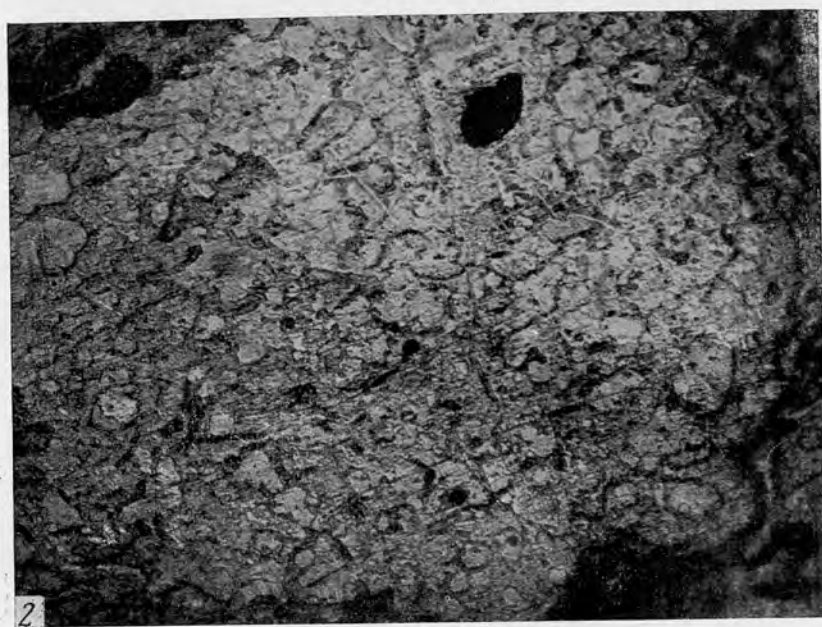
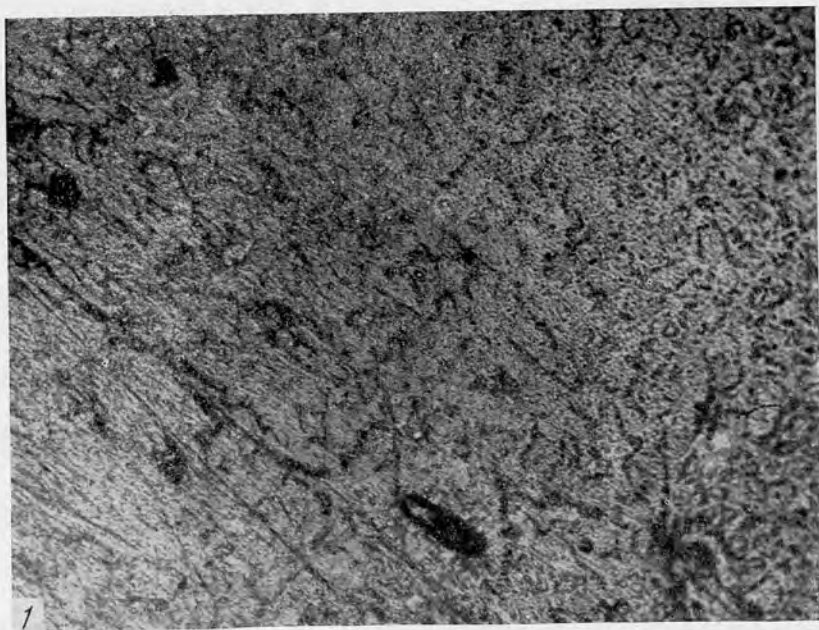
2. Менделеевит. Видна колломорфная концентрически-зонарная структура в перетолженных вдоль трещинок измененных участках менделеевита. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .



1. Хлопнит. Структура кристаллически-зернистая, аллограноморфная. Поддаются протравливанию трещинки, заполненные продуктами изменения. Поверхность зерен приобретает шагрелевый рельеф. Протравлен (правая часть)  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 46$ .

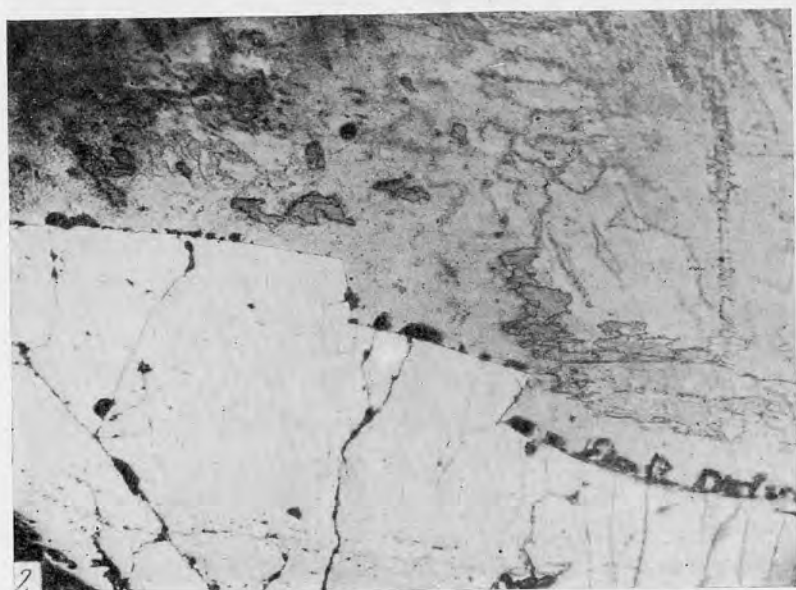
2. Самарскит. Гелевая структура метамиктного распада. Вещество минерала образует сложно-полигональный коллоидный агрегат, разбитый сетью трещинок расширения. Тонкие непротравленные включения — колумбит. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .

ТАБЛИЦА VI



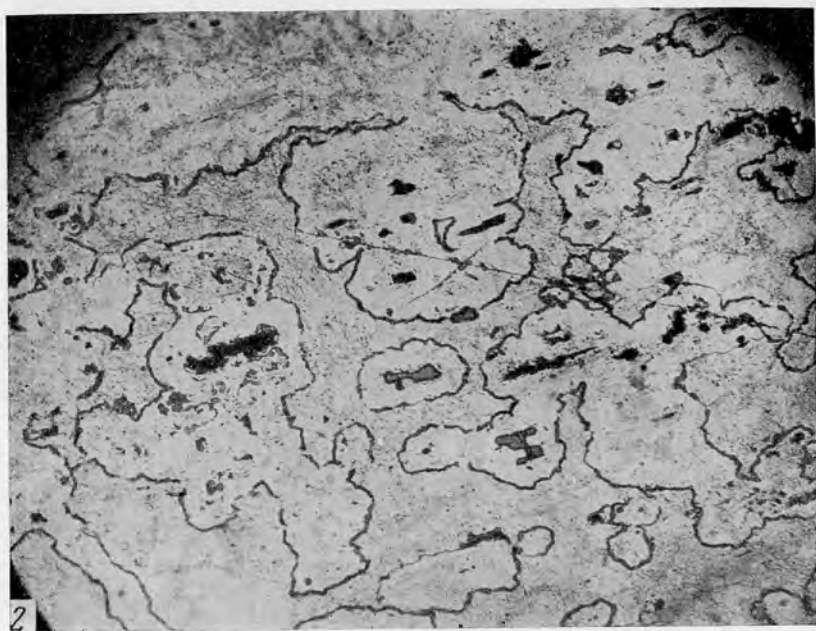
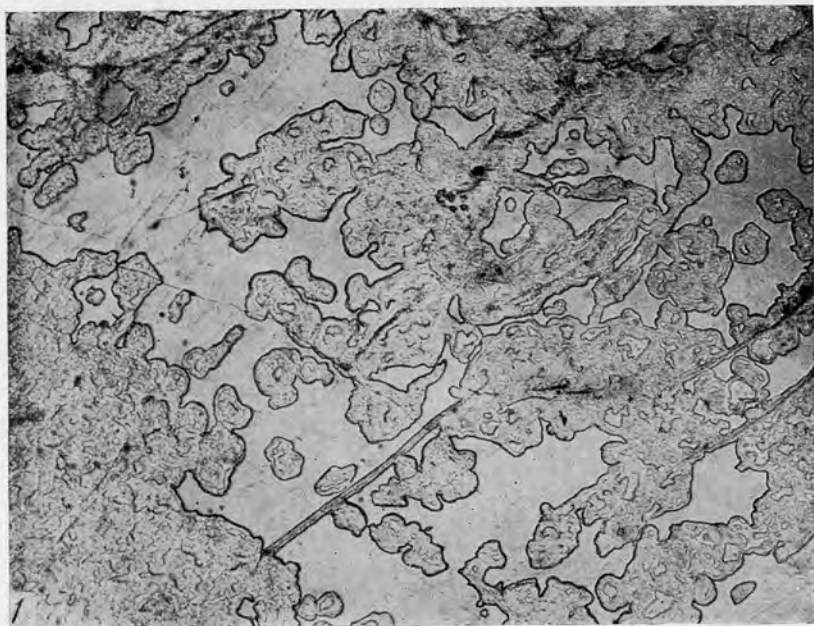
1. Самарскит. Гелевая структура метамиктного распада: Аналогична структуре, представленной на табл. V, 2. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .

2. Иттротанталит. Гелевая структура метамиктного распада. Видны реликты кристаллически-зернистой структуры, переходящие в коллоидный агрегат. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .



1. Самарскит. Колломорфная почкообразная структура метамиктного распада. Видны участки мелкозернистой «гелевой» структуры, переходящие в округлые концентрически-зернистые колломорфные образования. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 90$ .

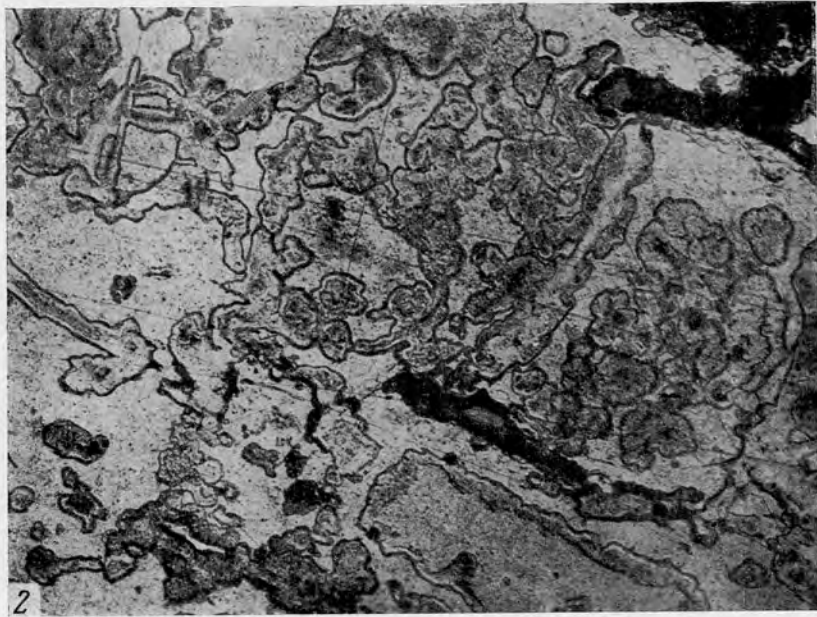
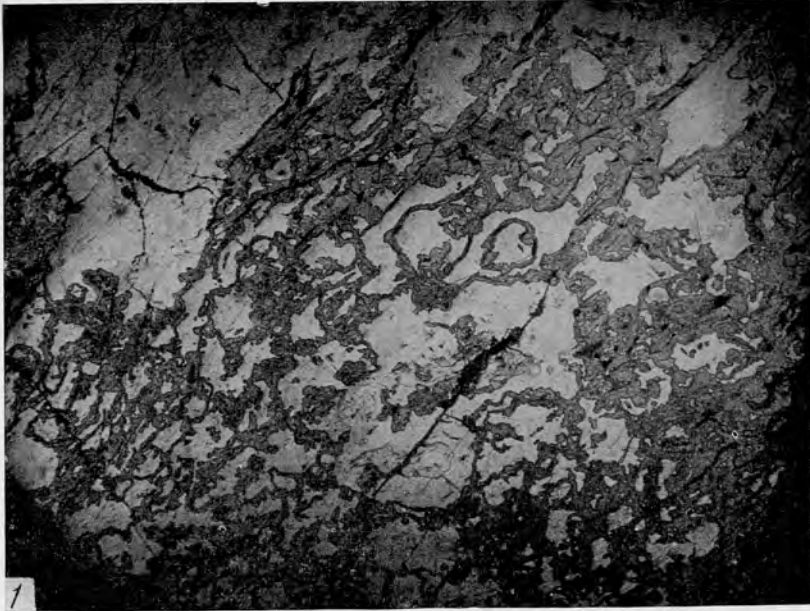
2. «Оннеродит». Видно срастание самарскита (темный) с идиоморфным сростком нетравящихся кристаллов колумбита. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 46$ .



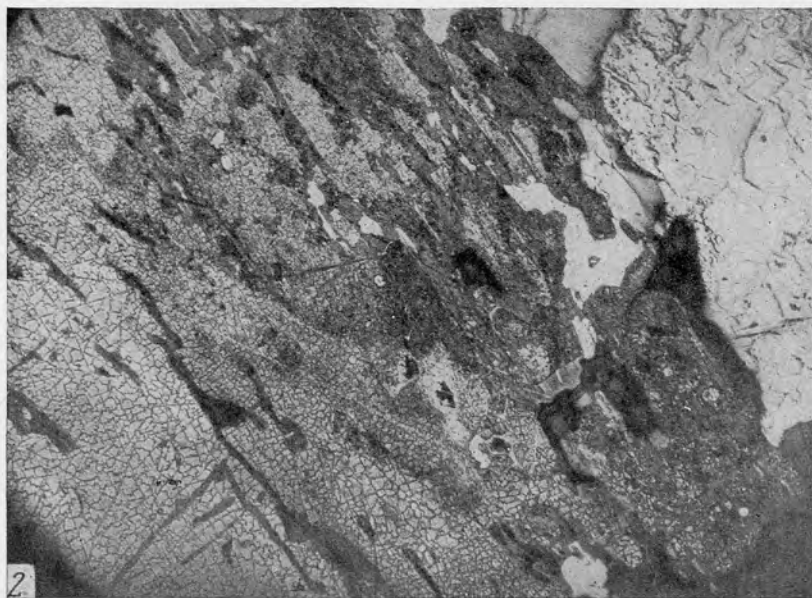
1. Эвксенит. Колломорфная структура метамиктного распада. Основная масса остаточной кристаллической структуры переходит в типичные колломорфные почкообразные и концентрически-зонарные участки (поддаются травлению сильнее). Протравлено кипящей концентрированной  $H_2SO_4$ .  $\times 76$ .

2. Прайорит. Колломорфная структура метамиктного распада. Отчетливо видна перегруппировка вещества в почковидные, иногда концентрически-зонарные агрегаты. Протравлено  $NH_4F + HCl$ .  $\times 90$ .



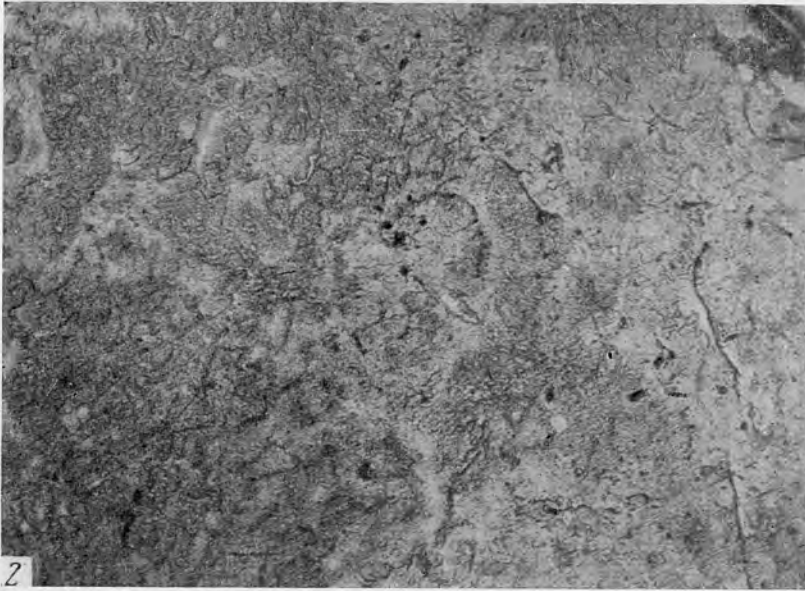


1. Ампагабит. Колломорфная структура метамиктного распада. Видна перегруппировка вещества в петельчатый колломорфный агрегат вдоль трещинок и ослабленных зон. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 46$ .
2. Ампагабит. Колломорфная структура метамиктного распада, аналогичная таковой же, представленной на рис. 1. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 145$ .

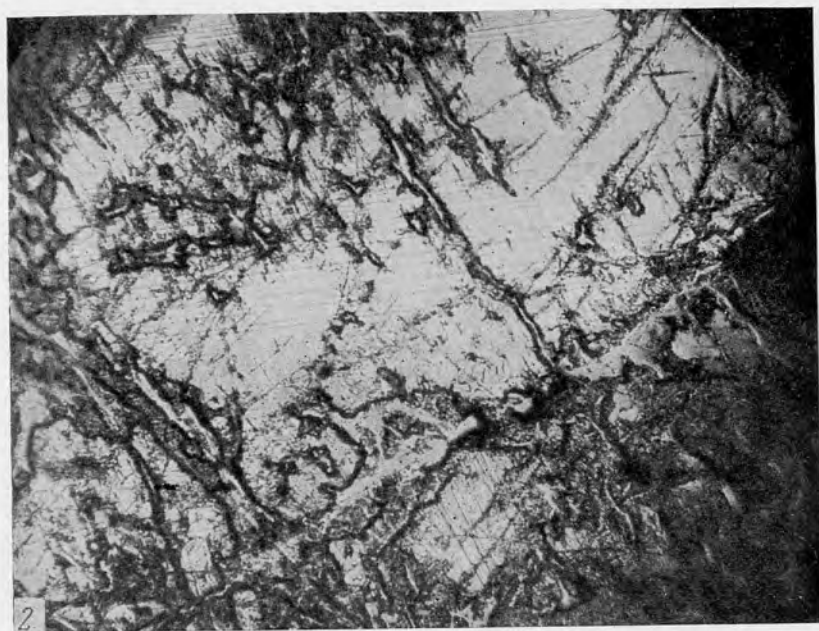


1. Эшинит. Пластинчатые кристаллы эшинита, срастающиеся с зернами ильменита + мартит. Не протравлено.  $\times 90$ .

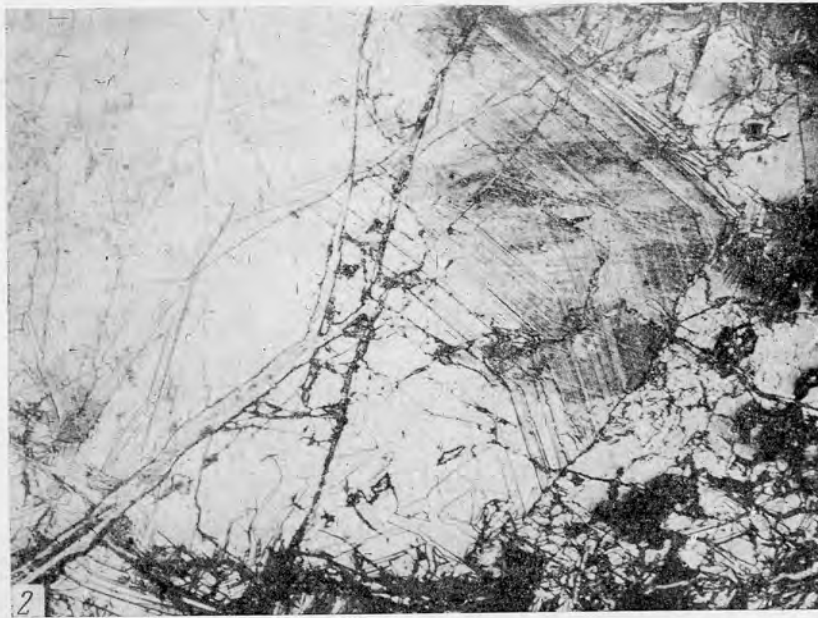
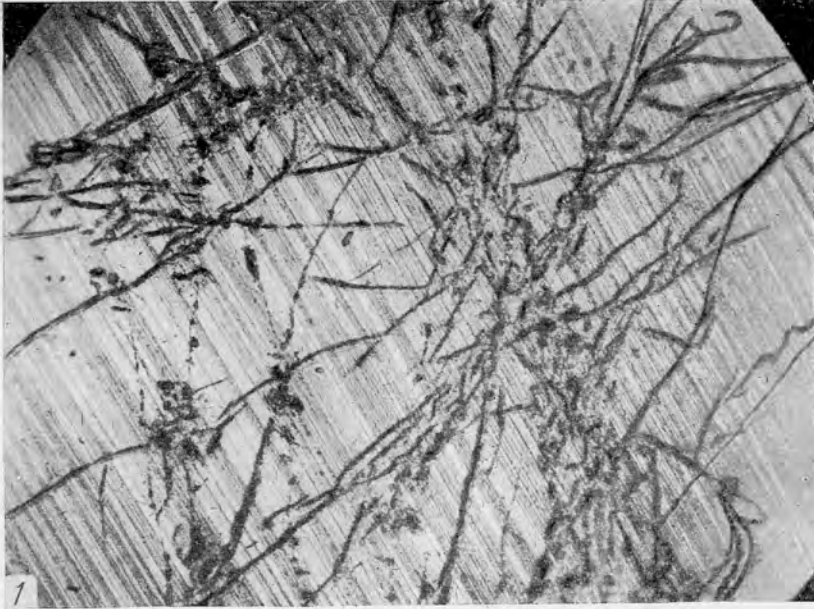
2. Эшинит. Гелевая структура метамиктного распада. Вещество кристаллов превращено в коллоидный сложно-полигональный агрегат. Более светлые включения — зерна ильменита и мартита. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 90$ .



1. Эцинит. Гелевая структура метамиктного распада. Отчетливо видны трещинки расширения. Протравлено  $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$ .  $\times 476$ .
2. Виикит. Гелевая структура метамиктного распада. В центре снимка видно, что мелкозернистая гелеподобная масса начинает перегруппировываться в почкообразную коллоидную структуру. Протравлено  $\text{CaF}_2 + \text{HNO}_3$ .  $\times 145$ .



1. Ортит (метамиктный). Остаточная кристаллически-зернистая структура. После травления обнаруживается сложная полисинтетически-двойниковая структура зерен. Протравлено кипящей  $\text{HCl}$ .  $\times 145$ .
2. Ортит (метамиктный). Остаточная кристаллически-зернистая структура. Протравливаются трещинки, заполненные продуктами изменения, и полисинтетически-двойниковая структура зерен. Протравлено кипящей  $\text{HCl}$ .  $\times 46$ .



1. Орит (метамиктный). Остаточная кристаллически-зернистая сложная полисинтетически-двойниковая структура. Очень интенсивно проявляется сетка прожилков, заполненных продуктами изменения орита. Протравлено кипящей  $\text{HCl}$ .  $\times 46$ .

2. Гадолинит (метамиктный). Остаточная кристаллически-зернистая структура. Травлением обнаруживается сложно-зонарное и полисинтетически-двойниковое строение зерен. Протравлено кипящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\times 76$ .

Г. П. БАРСАНОВ и В. А. ШЕВЕЛЕВА

МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МИНЕРАЛОВ

V. СВОБОДНЫЕ АТОМЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ<sup>1</sup>

В течение ряда лет мы работали над поставленной задачей — визуального изучения фотолюминесценции для всех по возможности минеральных видов, возбуждаемой как фильтрованным ультрафиолетовым излучением, так и катодным. При этом, зная о непостоянстве видимого люминесцентного излучения для природных минералов, мы подходили к накоплению материала статистически, просматривая (для главных минералов) десятки, а где можно и сотни образцов с разных месторождений, различного генезиса и т. д. В результате нами, благодаря возможности использования богатейших коллекций Минералогического музея АН СССР, накапливался огромный систематический материал по фотолюминесценции отдельных классов и групп минералов, который излагался в виде отдельных таблиц, а также некоторых общих выводов, вытекающих из анализа накопленного фактического материала.

В настоящем сообщении нами приводятся данные, полученные при изучении последних классов минералов, оставшихся неизученными нами, — класса самородных элементов и интерметаллических соединений. Таким образом, этим заканчивается определенный цикл исследований и в дальнейшем нами в плане, указанном выше, будет опубликовано только еще одно, дополнительное сообщение об исследовании пропущенных нами или полученных заново Музеем минеральных видов и разновидностей.

Методика исследования, способы наблюдения и фиксации видимого люминесцентного свечения совершенно аналогичны таковым же, описанным в наших предыдущих сообщениях, и, следовательно, данные по люминесценции изученных групп минералов вполне сравнимы с опубликованными ранее.

Как видно из прилагаемых таблиц, в классе самородных элементов и близких к ним по кристаллохимическому характеру интерметаллических соединений, было исследовано 24 минеральных вида и разновидности. Преследуя цель наиболее полной характеристики люминесцентных свойств природных объектов — минералов мы исследовали образцы указанных в таблице минеральных видов, по возможности из наибольшего количества месторождений, чтобы иметь возможность уловить, как мы указывали ранее, геохимические индикаторы люминесценции или затухания

<sup>1</sup> Предыдущие материалы (статьи I — IV) см. «Труды Минералогического музея», вып. 4, 5, 6 и 7, 1952—1955.

у отдельных минеральных видов. Всего, таким образом, было исследовано 426 образцов, из которых свыше одной трети пало на кристаллы алмазов разных месторождений, разной морфологии, цвета и т. д. Как и следовало ожидать, исходя из кристаллохимической природы, большинство самородных элементов (особенно металлического и близкого к ним характера) видимого люминесцентного высвечивания не дали. Из всех просмотренных образцов люминесцентные свойства показал только алмаз, хорошо изученный с этой точки зрения. Давно было известно (сводку литературы см. у В. Л. Левшина, 1951, или у De Ment, 1945), что кристаллы алмаза, при возбуждении люминесценции рентгеновыми, катодными лучами или ультрафиолетовым излучением дают максимумы интенсивности в различных частях спектра. Вследствие этого возникает голубая, желто-оранжевая, красная или зеленая видимая люминесценция. Действительно, как указывают Де Мент и другие исследователи, наиболее обычным является голубое или сине-голубое свечение, однако в исследованных нами 159 кристаллах 6 кристаллов обнаружили оранжевое и желтое свечение (в катодном излучении) и 21 — зеленое, так что последнее не является таким уже редким. Полученные нами данные показывают, что из 159 изученных кристаллов 159 обнаружили видимое люминесцентное свечение при воз-

Таблица 1

Минералы класса самородных элементов  
и интерметаллических соединений, просмотренные  
в ультрафиолетовом и катодном излучении

| Минерал                    | Количество люминесцирующих образцов | Число просмотренных образцов | №№ таблиц, указывающих результат люминесценции |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--|
| Аваруит . . . . .          | 0                                   | 2                            | I, II, III, IV                                 |
| Аллемонит . . . . .        | 0                                   | 5                            |  |
| Алмаз . . . . .            | 159                                 | 159                          |  |
| Амальгама . . . . .        | 0                                   | 3                            |  |
| Бисмутаурит . . . . .      | 0                                   | 1                            |  |
| Висмут . . . . .           | 0                                   | 16                           |  |
| Графит . . . . .           | 0                                   | 31                           |  |
| Джозефинит . . . . .       | 0                                   | 1                            |  |
| Домейкит . . . . .         | 0                                   | 1                            |  |
| Железо метеорное . . . . . | 0                                   | 2                            |  |
| Золото . . . . .           | 0                                   | 35                           |  |
| Кондуррит . . . . .        | 0                                   | 1                            |  |
| Медь . . . . .             | 0                                   | 57                           |  |
| Могавкит . . . . .         | 0                                   | 1                            |  |
| Мышьяк . . . . .           | 0                                   | 7                            |  |
| Платина . . . . .          | 0                                   | 1                            |  |
| Потарит . . . . .          | 0                                   | 1                            |  |
| Ртуть . . . . .            | 0                                   | 4                            |  |
| Свинец . . . . .           | 0                                   | 3                            |  |
| Сера . . . . .             | 0                                   | 36                           |  |
| Серебро . . . . .          | 0                                   | 44                           |  |
| Сурьма . . . . .           | 0                                   | 8                            |  |
| Теллур . . . . .           | 0                                   | 4                            |  |
| Электрум . . . . .         | 0                                   | 3                            |  |

Таблица I

Алмазы с красным, оранжевым и желтым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолюминесценция      | Люминесценция, λ       |                        |
|-------------------|---------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
|                   |               |                          | 3600 Å                 | 3200-2800 Å            |
| Алмаз             | 1 желтый      | Красноватая очень слабая | Рябиновая яркая        | Рябиновая средняя      |
| »                 | 1 желтый      | Рябиновая средняя        | Рябиновая средняя      | Рябиновая очень слабая |
| »                 | 1 бесцветный  | Оранжевая средняя        | Голубоватая средняя    | Голубоватая слабая     |
| »                 | 1 оранжевый   | Оранжевая очень слабая   | Оранжевая очень слабая | Не люминесцирует       |
| »                 | 1 желтый      | Желтая средняя           | Желтая очень яркая     | Желтая средняя         |
| »                 | 1 желтый      | Желтая средняя           | Желтая средняя         | Желтая слабая          |

Таблица II

Алмазы с зеленым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолюминесценция   | Люминесценция, λ       |                            |
|-------------------|---------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|
|                   |               |                       | 3600 Å                 | 3200-2800 Å                |
| Алмаз             | 7 бесцветный  | 8 зеленая очень яркая | 2 голубая яркая        | 1 голубая средняя          |
| »                 | 1 желтый      |                       | 2 голубая средняя      | 1 голубая яркая            |
|                   |               |                       | 1 розовая средняя      | 1 оранжевая слабая         |
|                   |               |                       | 1 зеленая средняя      | 1 зеленая слабая           |
|                   |               |                       | 1 голубая очень слабая | 1 голубая очень слабая     |
|                   |               |                       | 1 не люминесцирует     | 2 не люминесцирует         |
|                   |               |                       |                        | 1 голубая слабая           |
|                   |               |                       |                        | 1 белесоватая очень слабая |
|                   |               |                       |                        | 6 не люминесцирует         |



Таблица II (продолжение)

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолюминесценция  | Люминесценция, λ  |                        |
|-------------------|---------------|----------------------|-------------------|------------------------|
|                   |               |                      | 3600 Å            | 3200–2800 Å            |
|                   |               |                      |                   | 2500 Å                 |
| 3 бесцветный      |               | 5 зеленая яркая      | 1 голубая яркая   | 3 голубая слабая       |
| 1 винный          |               |                      | 2 белая средняя   | 1 белая слабая         |
| 1 желтый          |               |                      | 1 зеленая средняя | 1 белая очень слабая   |
| 2 бесцветный      |               | 3 зеленая средняя    | 1 голубая слабая  | 1 желтая средняя       |
| 1 желтый          |               |                      | 1 голубая яркая   | 1 зеленая слабая       |
|                   |               |                      | 1 желтая яркая    | 1 голубая очень слабая |
| 2 бесцветный      |               | 5 зеленоватая слабая | 1 голубая слабая  | 1 голубая средняя      |
| 3 желтоватый      |               |                      | 1 зеленая яркая   | 1 зеленая средняя      |
|                   |               |                      | 1 белая средняя   | 1 голубая слабая       |
|                   |               |                      | 1 зеленая слабая  | 1 белая слабая         |
|                   |               |                      |                   | 1 зеленая очень слабая |

Таблица III

Алмазы с голубым свечением в катодных лучах и их свечение в ультрафиолетовых лучах

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолюминесценция:  | Люминесценция, λ  |                        |
|-------------------|---------------|-----------------------|-------------------|------------------------|
|                   |               |                       | 3600 Å            | 3200–2800 Å            |
|                   |               |                       |                   | 2500 Å                 |
| Алмаз             | 4 бесцветный  | 6 голубая очень яркая | 3 голубая яркая   | 2 голубая слабая       |
|                   | 2 желтый      |                       | 1 голубая средняя | 1 голубая очень слабая |
|                   |               |                       | 2 голубая слабая  | 3 не люминесцирует     |
|                   |               |                       |                   | 1 голубая слабая       |
|                   |               |                       |                   | 5 не люминесцирует     |

Таблица III (продолжение)

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолюминесценция | Люминесценция, Å  |   |  |
|-------------------|---------------|---------------------|---|---|--|
|                   |               |                     | 3600 Å  | 3200—2800 Å   | 2500 Å   |
| Алмаз             | 47 бесцветный | 55 голубая яркая    | 3 голубая очень яркая<br>8 голубая яркая<br>4 белая яркая<br>16 голубая средняя<br>1 желтая средняя<br>1 красная средняя<br>5 голубая очень слабая<br>1 белая очень слабая<br>19 не люминесцирует                                   | 5 голубая средняя<br>1 белая средняя<br>11 голубая слабая<br>2 красноватая слабая<br>5 голубая очень слабая<br>31 не люминесцирует                  | 1 голубая средняя<br>3 голубая слабая<br>4 беловатая слабая<br>1 голубая очень слабая<br>2 беловатая очень слабая<br>44 не люминесцирует |
| »                 | 1 серый       |                     |   |   |  |
| »                 | 5 желтоватый  |                     |   |   |  |
| »                 | 2 зеленоватый |                     |   |   |  |
| »                 | 20 бесцветный | 30 голубая средняя  | 3 голубая яркая<br>1 желтая яркая<br>4 голубая средняя<br>1 белая средняя<br>1 оранжевая средняя<br>2 голубая слабая<br>2 белая слабая<br>1 желтая слабая<br>3 голубая очень слабая<br>1 желтая очень слабая<br>11 не люминесцирует | 6 голубая средняя<br>3 голубая слабая<br>1 белая слабая<br>1 желтая слабая<br>4 голубая очень слабая<br>1 белая очень слабая<br>14 не люминесцирует | 5 голубая слабая<br>1 голубая очень слабая<br>1 беловатая очень слабая<br>23 не люминесцирует  |
| »                 | 3 дымчатый    |                     |   |   |  |
| »                 | 4 желтоватый  |                     |   |   |  |
| »                 | 3 винный      |                     |   |   |  |
| »                 | 6 бесцветный  | 10 голубая слабая   | 2 голубая средняя<br>1 голубая слабая<br>1 желтая яркая<br>6 не люминесцирует   | 3 голубая слабая<br>7 не люминесцирует  | 3 голубая слабая<br>7 не люминесцирует   |
| »                 | 3 дымчатый    |                     |   |   |  |
| »                 | 1 винный      |                     |   |   |  |

Таблица III (продолжение)

| Название минерала | Цвет минерала     | Катодолуминесценция    | Люминесценция, λ   |                        |
|-------------------|-------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
|                   |                   |                        | 3600 Å             | 3200–2800 Å            |
| Алмаз             | 4 бесцветный      | 8 голубая очень слабая | 1 голубая средняя  | 1 голубая очень слабая |
| »                 | 1 желтый          |                        | 1 голубая слабая   | 7 не люминесцирует     |
| »                 | 3 не просвечивает |                        | 6 не люминесцирует |                        |

Таблица IV

Алмазы, не люминесцирующие в катодных лучах, и их свечение в ультрафиолетовых лучах

| Название минерала | Цвет минерала | Катодолуминесценция | Люминесценция, λ      |                       |
|-------------------|---------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
|                   |               |                     | 3600 Å                | 3200–2800 Å           |
| Алмаз             | 6 бесцветный  | 6 не люминесцирует  | 1 белая слабая        | 1 белая очень слабая  |
| »                 |               |                     | 1 желтая слабая       | 3 желтая очень слабая |
| »                 |               |                     | 2 желтая очень слабая | 1 голубая слабая      |
| »                 |               |                     | 1 голубая средняя     | 1 не люминесцирует    |
| »                 | 1 желтый      | 5 не люминесцирует  | 1 фиолетовая средняя  | 1 зеленая средняя     |
| »                 | 1 винный      |                     | 1 зеленая яркая       | 1 зеленая средняя     |
| »                 | 3 зеленоватый |                     | 1 зеленая яркая       | 2 голубая средняя     |
|                   |               |                     | 3 голубая средняя     | 1 голубая слабая      |
|                   | 1 дымчатый    | 1 не люминесцирует  | 1 голубая средняя     | 1 голубая слабая      |

6 не люминесцирует

1 зеленая слабая

1 зеленая слабая

3 не люминесцирует

1 не люминесцирует

действию того или иного вида излучений, так что мы никак не можем согласиться с утверждением Де Мента, что большинство алмазов не имеют визуально наблюдаемой флюоресценции. Изучение алмазов, проведенное М. Г. Богословским (1939) и другими авторами у нас и за границей, показало, что наиболее типичное, устойчивое и яркое видимое свечение люминесценции получается при воздействии на алмазы рентгеновыми или катодными лучами. То же показали и наши систематические исследования многих образцов; поэтому в приводимых таблицах алмазы поделены по типу свечения в катодной трубке и уже в качестве дополнительных признаков приводятся цвет и интенсивность излучения под влиянием других видов воздействия. Интересно, что наибольшее возбуждение фотолюминесцентного излучения алмазов вызывает или очень жесткое (катод и рентген) или, наоборот, длинноволновое ультрафиолетовое излучение порядка 3600 Å. В коротком ультрафиолете и интенсивность и количество случаев резко падают.

Причины и тип люминесценции алмазов до настоящего времени несмотря на многочисленные работы физиков (Левшин, 1951) остаются до конца неясными. Изучение спектров свечения алмазов показало их правильную колебательную структуру. С другой стороны, как в спектре поглощения, так и в спектре излучения фиксированы пять главных полос, дающих правильную зеркальную симметрию частот. Зеркальная тождественность и полная симметрия обоих спектров доказывают, что центры поглощения энергии и центры высвечивания тождественны, т. е. свечение вызывается особыми атомами углерода (избыточными), не входящими в решетку алмаза. Этот тип свечения носит мономолекулярный характер. Однако наличие фактов смещения интенсивностей по спектру и обнаруженные дополнительные полосы поглощения указывают, по-видимому, на возможное усложнение механизма высвечивания за счет бимолекулярного свечения, возникающего при частичном возможном захвате решеткой алмаза люминогенов, являющихся также дополнительными центрами свечения. Исследования, проведенные в 1941 г. Де Ментом (De Ment, 1945) и позднее некоторыми другими авторами, показали, что примесями-люминогенами в алмазах могут быть хром, серебро, титан, железо, а вообще в алмазе обнаружены, кроме этого, в качестве примесей — кремний, алюминий, кальций, магний, родий и др. Ф. Челси в 1942 г. нашел также дополнительно медь, барий, стронций, свинец, натрий и др. Люминогенный характер многих из перечисленных атомов установлен с несомненностью, и кажется вероятным, что в некоторых случаях они могут усложнять спектральную характеристику люминесцентного высвечивания у алмаза, за счет чего и возникают иные (кроме сине-голубых) окраски и дополнительные оттенки. Наблюдавшаяся нами интенсивность люминесцентного свечения алмазов была весьма разнообразна, что и нашло отражение в составленных нами по экспериментальным данным таблицах. Наряду с яркими и очень яркими видимыми люминесцентными эффектами, наблюдалось тусклое, а иногда даже и едва заметное свечение. Следует отметить, что это изменение относительной интенсивности свечения наблюдалось для разных образцов во всех применявшихся нами видах излучения (катодное излучение и фильтрованный ультрафиолет). Однако в общем интенсивность люминесценции, как нами уже упоминалось ранее, была наибольшей при возбуждении ее или в катодной трубке, или с помощью ультрафиолетового излучения с максимумом около 3600 Å. Очевидно, эти условия будут оптимальными для фиксации видимого излучения алмазов, и их следует рекомендовать и применять в лабораториях, ведущих работу по исследованию алмазодносных шлихов и т. п.

Что касается остальных минералов, относящихся к классу самородных элементов и интерметаллических соединений, то большинство из них представляют собою типично выраженные атомные металлические решетки. Для подобного рода кристаллохимических построек, как мы уже отмечали при описании класса сульфидов (Барсанов, Шевелева, 1955), люминесцентное свечение не возбуждается, вследствие высокой электропроводности, легкости осуществления электронных обменов другого порядка и т. д. Поэтому в свете наших современных представлений о механизме высвечивания кристаллофосфоров является закономерным наблюдаемое как нами, так и другими авторами, занимавшимися изучением люминесценции минералов, отсутствие фотоэффектов у минералов этого класса.

Полученные результаты представлены в табл. I—IV.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. Тр. Минер. музея, вып. 7, 1955.  
Богословский М. Г., Савицкая П. В., Соломкина С. Г. Люминесцирующие минералы. Сов. геология, 8, 1938.  
Левшин В. Л. Фоголуминесценция жидких и твердых веществ. Гос. изд. техн.-теор. лит., М.—Л., 1951.  
De M e n t. Fluorochemistry. N. Y., 1945.

А. А. БЕУС

## О БЕРИЛЛИЕВОМ ВЕЗУВИАНЕ

Впервые на наличие высоких концентраций бериллия в некоторых везувианах указали Ч. Пэлач и Г. Бауэр (Palache a. Bauer, 1930), исследовавшие везувианы месторождения Франклин (Нью-Джерси, США).

Необычно высокое содержание бериллия (9,2%) в проанализированном ими образце позволило некоторым исследователям (Washington, 1931) высказать мнение, что бериллий является обычной составной частью везувиана и ранее просто пропускался при химическом анализе, благодаря сходству с алуминием. Однако проведенные после этого в ряде стран точные анализы множества образцов везувиана из разнообразных месторождений показали, что бериллий содержится только в везувианах из совершенно определенного типа месторождений (скарновые образования на контакте бериллиеносных гранитов с известняками), при этом содержание бериллия в минерале обычно колеблется в пределах сотых и десятых долей процента, изредка достигая 1%.

Весьма характерной геохимической особенностью скарновых месторождений, содержащих бериллиевый везувиан, является повышенная концентрация фтора, часто проявляющаяся в тесном парагенезисе везувиана с флюоритом, а также в обычном присутствии фтора в самом везувиане. Изредка в парагенезисе с везувианом встречаются бериллиевые минералы из группы гельвина — даналита, или хризоберилл. Однако широкое распространение везувиана, содержащего примесь бериллия, по видимому, не благоприятствует образованию в скарнах повышенных концентраций собственно бериллиевых минералов. Например, в скарнах известного месторождения Железная гора в штате Нью-Мексико (США) увеличение количества везувиана (от 0 до 37%) сопровождается параллельным уменьшением содержания гельвина—даналита — с 11,2% до следов (Jahus, 1944). Во многих скарновых месторождениях, характеризующихся повышенной концентрацией бериллия, собственно-бериллиевые минералы отсутствуют и везувиан является главным коллектором бериллия, захватывающим основную массу этого элемента.

Природа изоморфного вхождения бериллия в везувиан до последнего времени оставалась не вполне ясной, тем более, что единственный до 1955 г. полный анализ бериллиевого везувиана, приведенный в работе Пэлача и Бауэра, не укладывается в формулу, сколько-нибудь сходную с формулой везувиана, что заставляет сомневаться в его правильности.

Следует отметить, что новейшие анализы бериллиевого везувиана из того же месторождения (Франклин, Нью-Джерси, США), приведенные в работе К. Харлбута (Harlbut, 1955), показывают совершенно отличные

от первого отношения катионов. Кроме того, оба анализа содержат фтор, который отсутствует в анализе Пэлача.

Повышенным содержанием фтора характеризуется также бериллиевый везувиан из Центрального Казахстана, помещенный в табл. 1.

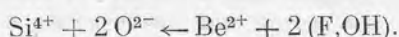
Обращаясь к имеющимся полным анализам бериллийсодержащих везувианов, нельзя не обратить внимания на тесную прямую связь между количеством бериллия, с одной стороны, и содержанием фтора и гидроксидов в минерале, с другой (табл. 1).

Таблица 1

## Бериллиевый везувиан

| Оксиды                                   | США, Франклин, Нью-Джерси (Palache a. Bauer, 1930) |                                  |                                   | США, Франклин, Нью-Джерси (С. Harlbut, 1955) |                                  |                                   |        |                                  |                                   | СССР (А. М. Заседателев, 1954) |                                  |                                   |
|--|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|--------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|  | %  | Атомн. ко-<br>лич. катио-<br>нов | Атомн. ко-<br>лич. кисло-<br>рода | %  | Атомн. ко-<br>лич. катио-<br>нов | Атомн. ко-<br>лич. кисло-<br>рода | %      | Атомн. ко-<br>лич. катио-<br>нов | Атомн. ко-<br>лич. кисло-<br>рода | %                              | Атомн. ко-<br>лич. катио-<br>нов | Атомн. ко-<br>лич. кисло-<br>рода |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 34,25  | 568                              | 1136                              | 34,83  | 574                              | 1148                              | 36,61  | 609                              | 1218                              | 39,10                          | 651                              | 1302                              |
| BeO . . . . .                            | 9,20   | 367                              | 367                               | 3,95   | 158                              | 158                               | 1,56   | 062                              | 062                               | 0,77                           | 031                              | 031                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 9,70   | 190                              | 285                               | 12,98  | 254                              | 381                               | 16,67  | 328                              | 492                               | 16,40                          | 322                              | 483                               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | Следы  | —                                | —                                 | 5,69   | 072                              | 108                               | 3,31   | 042                              | 063                               | 6,32                           | 080                              | 120                               |
| MgO . . . . .                            | 3,17   | 079                              | 079                               | 2,91   | 072                              | 072                               | 2,87   | 071                              | 071                               | 2,79                           | 069                              | 069                               |
| MnO . . . . .                            | 4,84   | 068                              | 068                               | 0,24   | 003                              | 003                               | 3,28   | 046                              | 046                               | 1,69                           | 024                              | 024                               |
| ZnO . . . . .                            | 4,86   | 060                              | 060                               | —  | —                                | —                                 | 0,14   | 002                              | 002                               | —                              | —                                | —                                 |
| CaO . . . . .                            | 33,15  | 591                              | 591                               | 33,84  | 603                              | 603                               | 33,64  | 600                              | 600                               | 32,29                          | 576                              | 576                               |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | —  | —                                | —                                 | 0,86   | 028                              | 014                               | 0,17   | 006                              | 003                               | —                              | —                                | —                                 |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | —  | —                                | —                                 | 0,08   | —                                | —                                 | 0,26   | 006                              | 003                               | —                              | —                                | —                                 |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .  | 1,31   | 146                              | 073                               | 0,86   | 096                              | 048                               | 0,68   | 076                              | 038                               | —                              | —                                | —                                 |
| F . . . . .                              | ?  | —                                | ?                                 | 3,07   | —                                | 162                               | 0,91   | —                                | 047                               | 1,24                           | —                                | 065                               |
| Сумма . . . . .                          | 100,48   | —                                | —                                 | 99,31  | —                                | —                                 | 100,10 | —                                | —                                 | 100,60                         | —                                | —                                 |
| -F <sub>2</sub> = 0 . . . . .            | —  | —                                | —                                 | 1,29   | —                                | —                                 | 0,38   | —                                | —                                 | 0,52                           | —                                | —                                 |
| Сумма . . . . .                          | —  | —                                | —                                 | 98,03  | —                                | —                                 | 99,72  | —                                | —                                 | 100,08                         | —                                | —                                 |

Учитывая структурную аналогию тетраэдрических комплексов [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и [BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, а также то, что фторид бериллия является самой вероятной формой переноса бериллия в условиях высокой концентраций фтора, вполне закономерно предположить возможность замещения в везувиане кремния на бериллий, с параллельным замещением части ионов кислорода в бериллиево-кислородных тетраэдрах на фтор. Принимая во внимание также обычное явление взаимного замещения фтора и гидроксидов, схему изоморфного вхождения бериллия в везувиан можно представить в следующем виде:



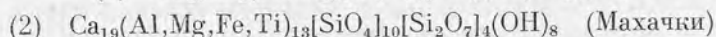
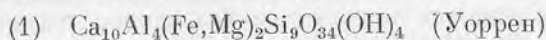
К сожалению, до настоящего времени формулу везувиана нельзя считать окончательно установленной, хотя исследованиями Уоррена

Таблица 2

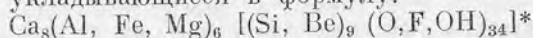
Пересчет анализов бериллиевого везувиана (на  $O + F + OH = 34$ )

| Компоненты                              | США, Франклин<br>(C. Harbut) | Нью-Джерси<br>(C. Harbut) | СССР (А. М. Заседа-<br>телей) |
|---|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
|   | Атомн. колич., %             | Атомн. колич., %          | Атомн. колич., %              |
| Na . . . . .                            | 0,36                         | —                         | —                             |
| Ca . . . . .                            | 7,8                          | 7,74                      | 7,44                          |
| Mn . . . . .                            | —                            | 0,60                      | 0,31                          |
| Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> . . | 0,94                         | 0,54                      | 1                             |
| Mg . . . . .                            | 0,94                         | 0,9                       | 0,9                           |
| Al . . . . .                            | 3,3                          | 4,25                      | 4,16                          |
| Si . . . . .                            | 7,4                          | 7,9                       | 8,5                           |
| Be . . . . .                            | 2,0                          | 0,8                       | 0,4                           |
| OH . . . . .                            | 1,25                         | 1                         | —                             |
| F . . . . .                             | 2,10                         | 0,6                       | 0,3                           |
| O . . . . .                             | 30,65                        | 32,4                      | 33,7                          |
|   | 8,16                         | 8,33                      | 7,75                          |
|   | 5,18                         | 5,69                      | 6,06                          |
|   | 9,4                          | 8,7                       | 8,9                           |
|   | 34                           | 34                        | 34                            |

(Бетехтин, 1950, стр. 713) и Махачки (Machatschki, 1953) доказано, что основной структурной особенностью везувиана является наличие как обособленных кремнекислородных тетраэдров  $[SiO_4]$ , так и сдвоенных тетраэдров  $[Si_2O_7]$ , при отношении  $[SiO_4]$  к  $[Si_2O_7]$ , равном 5 : 2. На основании данных рентгено-структурного изучения Уорреном и Махачки были предложены следующие формулы везувиана:



Пересчет имеющихся анализов бериллиевого везувиана на структурную формулу показал, что для компенсации вхождения бериллия в решетку везувиана на место кремния весь имеющийся фтор и гидроксил должны быть введены в радикал. При этом пересчет, произведенный исходя из суммы  $O + F + OH = 34$ , дал атомные отношения, довольно хорошо укладывающиеся в формулу:



Наблюдающиеся сравнительно незначительные колебания (табл. 2) могут быть объяснены некоторой неточностью анализов (например, анализ 2 имеет сумму 98,03%), а также тем, что железо определено только в окисной форме, в то время как в минерале, по всей вероятности, присутствует и закисное железо.

Полученная формула довольно существенно отличается от формул обычного везувиана, предложенных Уорреном и Махачки, меньшим количеством кальция ( $Ca_8$  или  $Ca_{16}$  против  $Ca_{10}$  и  $Ca_{19}$ ) и отсутствием эквивалентного количества гидроксила  $(OH)_5$  в боковой цепи.

Рассматривая многочисленные анализы везувиана, имеющиеся в литературе, не трудно заметить довольно существенные колебания в составе минерала, выражающиеся в переменном содержании компонентов группы Ca (Ca, Na), группы Al (Al, Fe, Mg), а также гидроксила и фтора. При

\* Почти те же цифры получаются при пересчете, исходя из суммы  $Si + Be = 9$ .



этом, в зависимости от колебания атомных отношений групп Са и Al, содержание воды и фтора в анализах колеблется от 0 до 3,9% (сумма), со всеми переходами между этими двумя крайними значениями. Не вдаваясь здесь в толкование возможных формул везувиана, поскольку этот

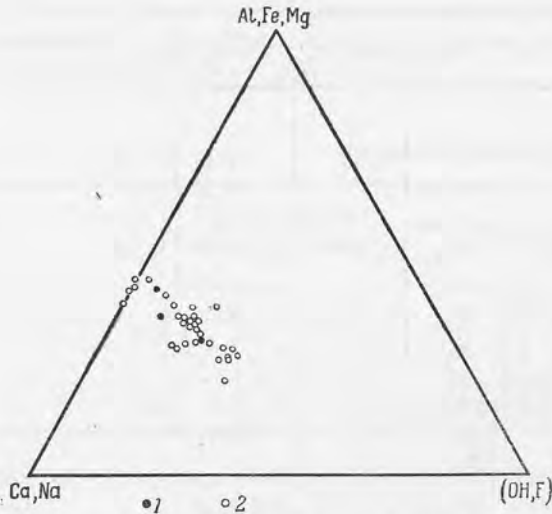


Рис. 1. Диаграмма вариаций состава везувианов.  
1 — бериллиевые везувианы; 2 — везувианы, не содержащие бериллий.

на треугольную диаграмму (рис. 1) позволяют предполагать существование ряда, в котором в зависимости от соотношения катионных групп кальция и алюминия наблюдается переход от безводного везувиана, имеющего формулу  $\text{Ca}_8(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_6[\text{Si}_9\text{O}_{34}]$ , к гидровезувиану, составу которого собственно и отвечают формулы, предложенные Уорреном и Махачки. Характерным для проанализированных образцов бериллиевой разновидности везувиана является отсутствие  $2\text{Ca}(\text{OH})_2$  в боковой цепи минерала.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолыздат, М., 1950.  
Doelter C. Handbuch d. Mineralchemie. 2, H. 2. Dresden u. Leipzig, 1914—1917.  
Harlbut C. Beryllian idocrase from Franklin. New Jersey Amer. Miner., 40, No 1—2, 1955.  
Jahus R. H. Ribbou-Rock, an unusual beryllium-bearing tatic. Econ. Geol., 39, 3, 1944.  
Machatschki F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, 1953.  
Palache Ch. a. Bauer L. H. On the Occurrence of Beryllium in the Zink Deposits of Franklin, New Jersey. Amer. Miner., 15, 1930.  
Washington H. S. Beryllium in Minerals and Igneous Rocks. Amer. Miner. 16, 1931.

вопрос не является задачей настоящей статьи, отметим только, что ни формула Уоррена, ни формула Махачки не удовлетворяют действительному составу минералов группы везувиана, отражая, по всей вероятности, лишь состав отдельных представителей этого ряда, подвергнутых исследованию.

Для сравнения химического состава бериллиевого везувиана с обычными везувианами было пересчитано 35 химических анализов везувиана из числа приведенных в литературе (Doelter, 1925). Данные пересчета, показывающие отношение групп Са, Al и OH + F после нанесения

А. И. ГИНЗБУРГ

### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ЛИТИЯ

Общеизвестно, что литий является типичным литофильным элементом, концентрирующимся совместно с натрием в месторождениях преимущественно остаточной кристаллизации. Несмотря на то, что ионный радиус лития близок к магнию и литий легко во всех минералах замещает Mg и Fe, мы не встречаем каких-либо значительных концентраций Li в магматических породах, богатых Mg и Fe.

Наоборот, данные В. М. Гольдшмидта, Г. Бермана, Г. Гауптмана и К. Петерса (Goldschmidt, Berman, Hauptmann u. Peters, 1933) убедительно показывают, что Li резко концентрируется в гранитных породах и особенно в связанных с ними постмагматических образованиях. Объясняется это, по-видимому, совершенно различными ионными потенциалами Mg, Fe и Li, различными величинами энергий этих ионов.

Наиболее близким ионом к литию по своей энергетической характеристике является натрий. Возможно поэтому эти два элемента постоянно ассоциируют друг с другом и геохимическая история их идет как бы параллельными путями. Почти во всех известных месторождениях минералов лития тесно связаны с натриевыми минералами. Эта связь лития с натрием в природных процессах необычайно характерна. На нее впервые обратил внимание акад. А. Е. Ферсман, весьма удачно назвав главнейший промышленный тип литиевых пегматитовых месторождений натро-литиевым.

Действительно, в гранитных пегматитах появление литиевых минералов только в альбитизированных типах особенно резко бросается в глаза. Несмотря на то, что литиевые минералы выделяются во многих случаях раньше развития процесса альбитизации и генетически с ним могут быть и не связаны, мы не знаем ни одного примера появления литиевых минералов в совершенно не замещенных пегматитах без присутствия альбита. Однако связь лития с натрием наблюдается не только в гранитных пегматитах. Если обратиться к пегматитам нефелиновых сиенитов, то и там изредка появляются литиевые минералы (полилитийонит, ирвингит, тайниолит) встречаются в телах, богатых натрием, — натролитовых пегматитах. Необходимо также указать, что литий появляется в виде минерала криолиитонита  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  в своеобразных пегматито-пневматолитовых криолитовых месторождениях, где он всегда тесно ассоциирует с криолитом  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Наконец, следует напомнить, что в осадочном цикле литий концентрируется в маточном рассоле-рапе ряда содовых, существенно натриевых озер, примером которых может служить озеро Сирлс в Калифорнии, откуда добывается значительная часть мировой продукции лития.

Вторая характерная черта геохимии лития состоит в том, что во всех пневматолитовых месторождениях или вернее на всех пневматолитовых этапах развития постмагматического процесса литий необычайно тесно ассоциирует с фтором. Это положение подтверждается следующими фактами.

1. В гранитных пегматитах на последних, явно пневматолито-гидротермальных стадиях развивается иногда мощный процесс лепидолитизации, приводящий к замещению мусковита или биотита лепидолитом. Этот процесс протекает, как это было нами показано<sup>1</sup>, только при наличии значительных количеств фтора, при этом отношение  $Li : F$  в лепидолитах обычно колеблется около 1 : 1. Помимо того, что сам лепидолит всегда содержит фтор, он сопровождается обычно другими фторсодержащими минералами, в частности — амблигонитом, топазом, мангананатитом, марганцевистым триплитом, микролитом и др.

2. Литиевые минералы, появляющиеся на последних стадиях развития процесса в нефелиновых сиенитах, — полилитнионит, ирвингит и тайнолит являются фторсодержащими и отличаются от всех других литиевых слюд максимальным содержанием фтора.

3. Все типично пневматолито-гидротермальные литиевые месторождения всегда отличаются исключительно большим содержанием фтора. Литиевые минералы в них представлены обычно либо богатым фтором циннвальдитом (месторождения типа Циннвальда), тесно ассоциирующим с топазом, либо же амблигонитом (месторождения типа Кацерес в Испании). В тех случаях, когда пневматолито-гидротермальный процесс развивается в карбонатной среде, образуется литиевый маргарит-эфесит, тесно ассоциирующий всегда с флюоритом.

4. Весьма любопытно появление среди своеобразных пегматито-пневматолитовых криолитовых месторождений фторида лития — криолитионита.

Таким образом, весь имеющийся фактический материал свидетельствует о том, что в тех случаях, когда литиевые минералы выделяются на пневматолитовой стадии развития постмагматического процесса (будь это конечные стадии развития пегматитового процесса или пневматолито-гидротермальные образования), в состав их входит в повышенном количестве фтор; кроме того, литиевые минералы сопровождаются другими фторсодержащими минералами. Указанные обстоятельства позволяют предположить, что литий выносился при пневматолитовых процессах в форме  $NLiF$ .

Помимо натрия и фтора, литий в целом ряде пегматитовых и пневматолитовых месторождений тесно ассоциирует с другими легкими элементами, в частности — с бериллием и бором. Бериллы, так же как и берилловые фосфаты, являются типичными спутниками литиевых минералов в гранитных пегматитах, не говоря уже о том, что бериллы литиевых пегматитов сами содержат в своем составе литий. В нефелиновых сиенитах постоянными спутниками литиевых слюд являются эвидимит и эпидидимит, в пневматолитовых месторождениях обычны берилл (совместно с топазом и циннвальдитом) или фенакит (совместно с флюоритом и литиевым маргаритом). Точно так же литий ассоциирует с бором, входя совместно с ним в ряд минералов (литиевый турмалин-эльбаит, родицит, манандонит). Боровые минералы (турмалин, гамбергит, данбурит и др.) также часто являются спутниками литиевых минералов. Весьма любопытен факт

<sup>1</sup> См. статью А. И. Гинзбурга «Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах» (в этом выпуске).

совместной концентрации лития и бора в глаукононитах (Пилипенко, 1934), а также нахождение лития в боровых озерах. Следует указать на постоянное нахождение в литиевых минералах повышенных количеств гелия (Хлопин, 1949) и на наличие зависимости между содержанием в минеральных водах лития и гелия. Все наиболее богатые литием источники содержат обычно и наибольшее количество гелия.

Таким образом, наиболее типичными элементами-спутниками лития во всех типах эндогенных месторождений являются: Na, Be, B, частично F, также H и He, т. е. элементы, окружающие литий в таблице Менделеева, что следует из «геохимической звезды» лития (рис.1).

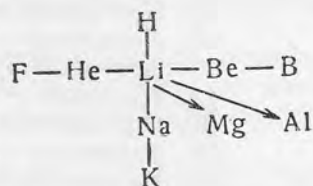


Рис. 1. «Геохимическая звезда» лития.

Обратимся теперь непосредственно к литиевым минералам. Ниже приводятся все известные в природе минералы, содержащие литий, расположенные по классам. Как видно, далеко не во всех классах существуют минералы, содержащие литий.

*Самородные элементы* \_\_\_\_\_

*Сульфиды* \_\_\_\_\_

*Галоиды* \_\_\_\_\_

1. Криолитионит —  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

*Оксиды*

2. Литиофорит —  $m(\text{Mn}, \text{Li}_2)\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

*Иодаты* \_\_\_\_\_

*Нитраты* \_\_\_\_\_

*Карбонаты* \_\_\_\_\_

*Сульфаты* \_\_\_\_\_

*Хроматы, молибдаты, вольфраматы*

*Фосфаты*

3. Трифилин-литофилит —  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn}) [\text{PO}_4]$
4. Гр. сиклерита —  $\text{Li}_{1-n}(\text{Fe}, \text{Mn})_{1-n} \text{Fe}_n^{\text{III}} [\text{PO}_4]$
5. Амблигонит-монтебразит —  $\text{LiAl} [\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$
6. Таворит —  $\text{LiFe} [\text{PO}_4](\text{OH})$
7. Фремонтит —  $(\text{Na}, \text{Li})\text{Al} [\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$

*Арсенаты, ванадаты* \_\_\_\_\_

*Бораты*

8. Родицит —  $\text{NaKLi}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$

*Силикаты*

- I. Силикаты с изолированными тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$
- II. Силикаты со сдвоенными тетраэдрами
- III. Силикаты кольцевые
9. Литиевый берилл
10. Литиевый турмалин-эльбаит
- IV. Силикаты с непрерывными цепочками тетраэдров
11. Сподумен —  $\text{LiAl} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
- V. Силикаты ленточные
12. Гольмквистит —  $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Al})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$

## VI. Силикаты слоистые

13. Литиевый биотит —  $K(Mg, Fe, Li)_3 [Si_3AlO_{10}] (OH)_2$   
 14. Протолитионит —  $KLi_{0,5} Al_{0,5} (Mg, Fe)_2 [Si_3AlO_{10}] (OH, F)_2$   
 15. Циннвальдит —  $KLiAl (Fe, Mg) [Si_3AlO_{10}] (F, OH)_2$   
 16. Криофилит —  $KLi_{1,5} Al (Fe, Mg)_{0,5} [Si_{3,5} Al_{0,5} O_{10}] (F, OH)_2$   
 17. Лепидолит —  $KLi_{1,5} Al_{1,5} [Si_{3,0} AlO_{10}] (F, OH)_2$   
 18. Литиевый мусковит — —  
 19. Ирвингит —  $KLi_{1,25} Al_{1,25} [Si_4O_{10}] (F, OH)_2$   
 20. Полилитионит —  $KLi_2 Al [Si_4O_{10}] F_2$   
 21. Тайниолит —  $KLiMg_2 [Si_4O_{10}] F_2$   
 22. Битнит (боулит) —  $CaLiAl_2 [Si_2BeAlO_{10}] (OH)_2 \cdot 0,5H_2O$   
 23. Кукеит —  $LiAl_4 [Si_3AlO_{10}]_8 (OH)_8$   
 24. Манандонит —  $Li_{1,5} Al_4 [Si_{1,5} BA_{0,5} O_{10}] (OH)_8$   
 25. Литийсодержащий монтмориллонит (гекторит)  
 26. Литийсодержащий керолит.

## VII. Силикаты каркасные

27. Эвкрипит —  $Li [AlSi_4O_4]$   
 28. Петалит —  $Li [AlSi_4O_{10}]$

Как видно из приведенного списка, в природе широко распространены в основном силикаты и фосфаты лития. Единственно известный фторид  $Li$ ,  $Na$  и  $Al$  — криолитионит встречается необычайно редко и только в специфических условиях. Единственно известный борат лития — родичит весьма плохо изучен и состав его вызывает большие сомнения, поскольку спектральные анализы всех образцов его, имеющих в Минералогическом музее АН СССР, не показывают в нем наличия даже следов лития. Единственный литийсодержащий окисел — литиофорит представляет собой разновидность псиломелана-вада, содержащую незначительное количество адсорбированной  $Li_2O$  (до 1,5%); встречается он также весьма редко.

Сравнение состава приведенных выше минералов лития позволяет установить некоторые характерные их особенности.

1. Литий не входит в состав силикатов с изолированными или со двояными тетраэдрами. В кольцевых силикатах (биритл, турмалин) он встречается только в виде примеси в поздних, низкотемпературных разностях. Собственно литиевыми являются более сложные кристаллические постройки (цепочечные, слоистые и каркасные силикаты), при этом наиболее широко распространены в природе слоистые силикаты лития.

2. В большинстве минералов литий тесно ассоциирует с алюминием и находится чаще всего в одной с ним координации — шестерной. Только в одном минерале — эвкриптите литий и алюминий занимают различное положение ( $Li$  находится в шестерной координации, а  $Al$  — в четверной). В связи с этим следует указать, что эвкрипит весьма неустойчив, необычайно легко переходит в слоду, а при нагревании превращается в полиморфную модификацию состава  $LiAl [SiO_4]$ , структурный аналог фенакита  $Be_2 [SiO_4]$ . Второй литиевый силикат каркасной структуры — петалит отличается согласно последним исследованиям А. Земан-Хедлик и И. Земан (Zemann-Hedlik, Zemann, 1955) тем, что часть  $Si$  в нем замещена  $Al$ , алюминиево-кислородные тетраэдры соединены между собой  $Li$ , находящимся в четверной координации. Петалит является единственным минералом, в котором  $Li$  имеет координационное число 4. Он так же, как и эвкрипит, весьма неустойчив и легко переходит в различные цеолиты, в частности — гейландит.

Неустойчивость указанных минералов лития вполне понятна, так как структура каркасных алюмосиликатов требует вхождения в катионную

часть ионов с большими ионными радиусами и соответственно большим координационным числом (Na, K, Ca, Ba, Sr, Cs). Эвкрипит и петалит являются единственными каркасными силикатами, содержащими катионы небольшого размера (0,68 Å), что находится в резком несоответствии с правилом Паулинга. Естественно, что эти минералы весьма неустойчивы и быстро изменяются.

Таким образом, наиболее типичными литиевыми силикатами являются печочные и слоистые. Характернейшей особенностью литиевых минералов является тесная ассоциация Li с Al, на что в свое время обращал внимание еще В. Куниц (Kunitz, 1924).

3. Помимо алюминия, литий тесно ассоциирует в минералах с Mg и Fe<sup>II</sup> (трифилин, сиклерит, биотит-протолитионит-циннвальдит, гольмквистит, турмалины и др.), изоморфно замещая их в шестерной координации. Компенсация валентности при таком замещении осуществляется за счет параллельного замещения Mg<sub>(VI)</sub> на Al<sub>(VI)</sub> (2 Mg<sub>(VI)</sub> замещаются группой Li<sub>(VI)</sub> Al<sub>(VI)</sub>) или Al<sup>IV</sup> на Si<sub>(IV)</sub> (группа Mg<sub>(VI)</sub> Al<sub>(IV)</sub> замещается на Li<sub>(VI)</sub> Si<sub>(IV)</sub>). Наконец, замещение Mg<sub>(VI)</sub> на Li<sub>(VI)</sub> может компенсироваться и в анионной части минералов путем замещения O на F, т. е. группа Mg<sub>(VI)</sub>O может замещаться на Li<sub>(VI)</sub>F. В связи с этим необходимо указать, что MgO и LiF кристаллизуются в одной и той же структуре NaCl и имеют весьма близкие параметры ( $a_0$  для MgO = 4,017 Å, а для Li —  $a_0$  = 4,203 Å).

Таким образом, главнейшая геохимическая особенность лития состоит в том, что он, будучи одновалентным катионом, близким к натрию, с которым он тесно в природе ассоциирует, в то же время находится, как правило, в шестерной координации и играет во всех минералах роль Mg, Fe или Al, а не Na и K.

Вследствие этой двойственной роли он легко входит в состав многих магнезиально-железистых минералов, и мы встречаем литиевые аналоги почти всех известных силикатов Mg и Fe. Так выделяются следующие литиевые силикаты:

Литиевые аналоги силикатов с изолированными тетраэдрами — высокотемпературный эвкрипит

Литиевые турмалины — эльбаит

Литиевые пироксены — сподумен

Литиевые амфиболы — гольмквистит

Литиевые слюды — циннвальдит, лепидолит и др.

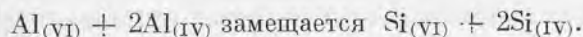
Литиевые хрупкие слюды — битит

Литиевые хлориты — кукеит

Литиевые монтмориллониты — гекторит

Литиевые керолиты

4. Благодаря своему незначительному ионному радиусу (0,68 Å по последним данным Н. В. Белова и Г. Б. Бокия; 0,78 Å по данным В. М. Гольдшмидта) литий может изоморфно замещать в некоторых минералах (например мусковитах) не только Mg, но и Al. Это замещение осуществляется, как это было нами ранее показано (Гинзбург и Берхин, 1953) по схеме:



Выше мы указывали, что литий входит в состав 28 различных минералов. В связи с этим представляет интерес выяснить, в каких условиях образуются эти минералы и с какими процессами минералообразования они генетически связаны. Весь имеющийся фактический материал позволяет вполне однозначно говорить о главнейших процессах образования литиевых минералов, разобранных ниже.

## 1. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ-РАСТВОРОВ С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ

При внедрении пегматитов различного состава, так же как и при образовании пневматолито-гидротермальных тел, всегда протекают определенные реакции взаимодействия между внедрившимися постмагматическими расплавами-растворами и боковыми породами. Околожильные процессы изменения боковых пород, развитые незначительно вокруг простых незамещенных пегматитов, приобретают большее развитие вокруг сильно замещенных литиевых пегматитов и весьма широко распространены вокруг пневматолито-гидротермальных образований. Детальное изучение этих процессов позволяет почти во всех случаях установить значительный вынос из расплавов-растворов во вмещающие породы щелочей, в первую очередь калия, лития и натрия. Эти щелочи либо входят в кристаллические решетки минералов, слагающих боковые породы, изоморфно замещая в них другие элементы, либо же дают начало специфическим минералам новообразования, контактовым минералам, появляющимся вокруг рудных тел.

Вокруг каждого литиевого месторождения, вследствие развития этих околожильных процессов, можно при детальном изучении обнаружить определенный литиевый ореол, в пределах которого боковые породы бывают обогащены литием. Мощность таких ореолов сильно колеблется на различных месторождениях от нескольких сантиметров до десятков метров. Выносимый из рудных тел литий входит в первую очередь в состав Mg—Fe — минералов боковых пород, таких, как биотит, роговая обманка, антофиллит и др. Вследствие этого, вокруг литиевых пегматитов и пневматолито-гидротермальных жил биотиты боковых пород всегда содержат некоторые количества лития и по составу часто отвечают протолициониту или даже циннвальдиту. Точно так же в тех случаях, когда вмещающие породы обогащены амфиболами, литий входит в состав последних, давая начало литиевому амфиболу — гольмквиститу. Появление в определенных районах среди основных пород гольмквистита является замечательным поисковым признаком, позволяющим безошибочно говорить о наличии поблизости литиевых пегматитов (А. Гинзбург и И. Гинзбург, 1951). Точно так же при обогащении боковых пород кальцием вокруг пневматолито-гидротермальных рудных тел развивается литиевый маргарит-эфесит или битиит.

Таким образом, вокруг постмагматических литиевых месторождений развивается своеобразный процесс литиевого метасоматоза, приводящий к образованию во вмещающих породах литиевых ореолов. В их пределах появляются в различных условиях такие минералы, как литиевый биотит, протолиционит, циннвальдит, гольмквистит, литиевый мусковит, литиевый маргарит, литиевый фенгит или доббассит и др. Указанные ореолы хорошо прослежены для литиевых грейзеновых месторождений Рудных Гор (Koch a. Teucher, 1951).

## 2. ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ РАСПЛАВОВ ГРАНИТНОЙ МАГМЫ

Как мы уже ранее указывали (А. Гинзбург, 1955), в ходе развития пегматитового процесса можно выделить особый литиевый этап, на протяжении которого происходит образование основной массы литиевых минералов, в частности сподумена, иногда пегалита, трифилина и монтебразита. Эти минералы (за исключением монтебразита) не содержат в своем

составе летучих и выделяются в основной своей массе после образования микроклина, но до развития процессов замещения, в частности альбитизации. В зональных пегматитовых телах они обычно локализируются в пределах одной литиевой (кварц-сподуменовый) зоны, располагающейся либо в центральной части пегматитовых тел, либо же по краям центрального кварцевого «ядра». Петалит обычно образуется не одновременно со сподуменом, поэтому он встречается либо в тех пегматитах, где сподумен вообще отсутствует, либо же образуется позже сподумена и интенсивно его замещает. Во всех указанных случаях он выделяется до развития процесса альбитизации.

### 3. ПРОЦЕССЫ ЗАМЕЩЕНИЯ РАННЕ ОБРАЗОВАВШИХСЯ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВЫХ ТЕЛ В ПНЕВМАТОЛИТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ ПЕГМАТИТОВОГО ПРОЦЕССА

Целый ряд литиевых минералов, в первую очередь ленидолит, амблигонит, литиевые бериллы и литиевые турмалины — развиваются на конечных стадиях пегматитового процесса метасоматически и интенсивно замещают ранее образовавшиеся минералы пегматитов, в частности — микроклин, мусковит, биотит, сподумен, кварц и др. В случаях широкого распространения процессов «ленидолитизации» можно говорить о развитии в пегматитах позднего литиевого этапа, отличающегося от раннего, указанного выше, тем, что выделение Li здесь сопровождается выделением K, Rb и особенно Cs, вследствие чего этот этап мог бы быть назван цезиево-литиевым. Мы уже выше указывали, что образующиеся здесь литиевые минералы обычно обогащены летучими, в первую очередь фтором. В щелочных пегматитах в метасоматическую стадию образуются своеобразные литиевые слюдки типа полилитиионита или ирвингита, развивающиеся по натролиту (Шилин, 1953). Образование криолитиионита в некоторых пегматитах (Ильменские горы, Урал; Пайкс Пик в Колорадо, США) также, по-видимому, связано с этой же стадией процесса.

### 4. ПРОЦЕССЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЛИТИЯ ИЗ РАННЕ ОБРАЗОВАВШИХСЯ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ В ПУСТОТАХ И ТРЕЩИНАХ МИНЕРАЛОВ НОВООБРАЗОВАНИЙ ЛИТИЯ

В последние годы нами были обнаружены весьма своеобразные игольчатые прозрачные кристаллы петалита, находящиеся в удлиненных пустотах растворения, образовавшихся на месте ранее бывших кристаллов сподумена (А. Гинзбург и Гущина, 1954). В некоторых случаях эти удлиненные кристаллы петалита располагались и в открытых трещинах, рассекающих сподуменовый пегматит. Точно так же в пустотах растворения турмалина часто встречаются сферолиты куккеита и прозрачные кристаллы кварца. Несомненно, что все эти литиевые минералы, встречающиеся в пустотах и трещинах, образовались вследствие выщелачивания лития из более ранних минералов. По-видимому, аналогичного же происхождения сподумены-гиддениты месторождения Александер Каунти в шт. Сев. Каролина, описанные Ч. Пэлач, С. Давидсон и Е. Горансоном (Palache, Davidson, Goranson, 1930). Указанное месторождение представлено трещинами в амфиболитовых и биотитовых гнейсах, на стенках которых нарастают прозрачные кристаллы зеленого, окрашенного хромом, сподумена-гидденита, адуляра, бронзита, граната, гольмквистита, рутила, кальцита, кварца и др.



По всей вероятности, эти гидденитовые «пегматиты» представляют собой подобие типично альпийских жил. Источником лития в данном случае могли служить сподуменовые пегматиты, встречающиеся в изобилии в районе развития гидденитовых месторождений.

### 5. ПНЕВМАТОЛИТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Литий концентрируется не только в гранитных и щелочных пегматитах, но и в типично пневматолито-гидротермальных образованиях, где он всегда тесно связан с фтором. Состав образующихся в этом случае литиевых минералов зависит в значительной степени от состава вмещающих пород и наличия в исходных растворах высокой концентрации фосфора, связывающего литий в форме нерастворимых фосфатов. В настоящее время известно несколько типов подобных месторождений, отличающихся по характеру литиевой минерализации.

1. Циннвальдито-топазовые или циннвальдито-флюоритовые месторождения оловянно-вольфрамовой формации; представлены они обычно кварцевыми жилами с циннвальдитовыми оторочками или же неправильными по форме телами циннвальдито-топазовых грейзенов. Подобные образования развиваются обычно в алюмосиликатной среде.

2. В случае развития пневматолитового процесса в карбонатной среде, образуются метасоматические флюоритовые тела. Литий в этом случае входит в повышенном количестве в состав маргарита, образующегося вместо типичных грейзеновых слюд.

3. При наличии высокой концентрации фосфора весь литий связывается в форме амблигонита и вместо циннвальдито-топазовых грейзенов образуются амблигонито-апатитовые жилы с касситеритом, сульфидами и пирофиллитом. Таково месторождение Кацерес в Испании, детально описанное Дёрпингхаузом (Dörpinghaus, 1914); весьма близко к нему, по-видимому, месторождение Кёстер в Якутии (Устиев, 1945).

4. Судя по имеющейся литературе, криолитовое месторождение Ивигтут в Гренландии, содержащее криолитионит, является скорее пневматолито-гидротермальным, нежели пегматитовым, каковым его считал А. Е. Ферсман.

### 6. ГИПЕРГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гипергенных литиевых минералов мы знаем очень мало, при этом все они обычно содержат весьма незначительное количество лития, не превосходящее максимально 2—3%. Они образуются либо при изменении первичных фосфатов лития в условиях гипергенеза (минералы группы сиклерита), либо же путем адсорбции лития псиломеланами (литофорит) или монтмориллонитами (гекторит). Возможно, что Li в некоторых монтмориллонитах и керолитах замещает Mg.

\* \* \*

Характернейшей особенностью большинства первичных литиевых минералов является необычайная легкость их изменения в гидротермальных и гипергенных условиях, причем все процессы изменения литиевых минералов приводят к выносу из них лития. Это обстоятельство во многих случаях губительно отражается на практической ценности ряда литиевых месторождений. Существуют многие пегматитовые тела, из которых литий

почти нацело вынесен, так что о том, что они были когда-то литиевыми, можно судить только по появлению в них различных псевдоморфоз по сподумену, петалиту, трифилину или характерных вторичных продуктов их изменения.

В пегматитах все литиевые минералы, образовавшиеся в стадию первичной кристаллизации (сподумен, петалит, трифилин, амблигонит), легко изменяются под воздействием последующего процесса натриевого метасоматоза — альбитизации и переходят в различные натриевые минералы, литий же при этом частично или полностью выносится. Эти процессы изменения протекают особенно интенсивно в спокойных тектонических условиях, когда происходит образование крупнопластинчатого альбитаклевеландита. Так, сподумен под воздействием этого процесса распадается на агрегат альбита и эвкрипитита, петалит нацело замещается альбитом, при этом выделяется избыточное количество  $\text{SiO}_2$  в виде характерных мirmekитоподобных вростков кварца в альбите (А. Гинзбург, 1949), литиофилит замещается натрофилитом, трифилин — гедденитом (А. Гинзбург, 1952), амблигонит — фремонтитом (А. Гинзбург, 1950<sub>1</sub>).

Вследствие широкого развития процесса натриевого метасоматоза, происходящего в спокойных, медленных условиях, первичные литиевые минералы могут быть нацело изменены и превращены в различные псевдоморфозы.

При развитии этого процесса в условиях быстрого падения давления происходит образование сахаровидного агрегата альбита; в этом случае процесс протекает быстро и не успевает привести к полному замещению литиевых минералов.

В гидротермальных условиях, на последних этапах развития пегматитового процесса, сподумен, так же как и эвкрипитит, легко замещается агрегатом тонкочешуйчатой или скрытокристаллической слюдки типа жильбертита или онкозина. Весьма характерно, что такие слюдястые агрегаты развиваются всегда только по сподумену, а не по петалиту. Последний же необычайно легко переходит в различные цеолиты, которые сопровождаются обычно сферолитами кукейта. Весьма вероятно, что широкое развитие цеолитов в пегматитах Эльбы связано в значительной степени с изменением петалита.

Несколько иначе протекают изменения первичных фосфатов. Так, под воздействием гидротермальных вод происходит выщелачивание лития из амблигонита-монтебразита и трифилина с образованием сложной группы водных вторичных фосфатов.

По амблигониту в некоторых случаях образуется глинисто-слюдястый агрегат, освобождающийся же при этом фосфор дает начало апатиту, постоянно присутствующему среди составляющих этого глинисто-слюдястого агрегата. В ряде случаев по амблигониту и фремонтиту образуются сложные алюмофосфаты Na и Ca типа моринита-ежекита или же вардита-псевдовавеллита.

В результате выщелачивания лития из трифилина-литофилита и гидратации его образуются многочисленные водные Fe—Mn-фосфаты, как, например, фэйрфильдит, реддингит-фосфоферрит, в отдельных случаях диккинсонит, филловит и др.

Все литиевые минералы (за исключением слюд) также очень легко изменяются под воздействием гипергенных процессов; в результате с поверхности пегматитовых тел образуется своеобразная зона окисления и выщелачивания, которая на отдельных месторождениях достигает глубины 20—25 м. В пределах этой зоны содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  значительно ниже, чем на глубине.

Характерной особенностью указанной зоны является развитие как минералов, типичных для коры выветривания на кислых породах, так и минералов, встречающихся в зоне окисления сульфидных месторождений а также специфических гипергенных минералов, появляющихся только в пегматитах (группа сиклерита, гетерозита, арроядита, гюролита, рокбриджита и многие другие вторичные фосфаты).

Гипергенная минералогия литиевых пегматитов весьма разнообразна, поскольку в этой зоне образуется более 80—90 различных минералов. Последние представлены в основном фосфатами, окислами и гидроокислами, силикатами, а также карбонатами, сульфатами, арсенатами и др.

В результате изменения сподумена образуются разнообразные глинистые минералы (галлуазит, каолинит, монтмориллонит), при изменении петалита — в основном минералы типа монтмориллонита и керолита.

При изменении амблигонита возникают вторичные фосфаты алюминия, карбонатапатиты и глинистые минералы типа галлуазита, а при изменении трифилина-литнофилиита — многочисленные вторичные водные фосфаты Fe и Mn.

Ввиду того, что сподумен в литиевых пегматитах составляет 20—25% всей массы пегматитовых тел, а также благодаря тому, что одновременно со сподуменом изменяются микроклин и другие минералы, пегматиты в районах развития коры выветривания нацело дезинтегрированы и превращены в кварцево-глинистый обломочный материал.

Таким образом, при изменении литиевых минералов из них выносятся в большом количестве литий. Естественно возникает вопрос, какова же дальнейшая судьба лития, каковы пути его миграции и где, в каких условиях он концентрируется. Если литий, выносимый при гидротермальных процессах, протекающих в пегматитах, дает начало целой серии поздних литиевых минералов, таких, как лепидолит, кукеит, а также входит в состав поздних слюдок типа жильбертита, то в условиях гипергенеза литий выносятся водами и большей частью рассеивается. Если подсчитать количество  $Li_2O$ , выносимое водами при гипергенных процессах из крупных сподуменовых месторождений, то оно исчисляется тысячами тонн. К сожалению, геохимическая история лития в условиях гипергенеза очень плохо изучена; мы знаем только, что литий адсорбируется некоторыми глинами (монтмориллонитами) и почвами, что все минеральные источники, находящиеся в районе развития литиевых месторождений, содержат всегда повышенное количество лития, что литий накапливается в глауконитах (Пилипенко, 1927), в рапе натриевых озер, а также задерживается боровыми солями. Особый интерес представляет факт накопления лития в почвах. Вследствие значительного выноса лития из сподуменовых месторождений, особенно в районах развития коры выветривания, литий, естественно, должен в какой-то степени задерживаться почвами, а также концентрироваться в некоторых растениях (Бадунков, 1939). Как показали работы Д. Н. Иванова (1956), литий концентрируется обычно в верхних гумусовых горизонтах почв, содержание же его в зоне растений обычно менее  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , в то время как в мелкоземах и примитивных почвах количество его достигает до  $2-5 \cdot 10^{-3}$ . Вследствие обогащения верхних горизонтов почв литием вокруг сподуменовых месторождений должны образоваться вторичные литиевые ореолы. Наличие таких ореолов, несомненно, можно было бы использовать для поисков сподуменовых месторождений в нацело задернованных районах с развитой корой выветривания.

## ВЫВОДЫ

1. Литий в природе тесно ассоциирует с натрием, особенно в месторождениях остаточной кристаллизации (пегматиты натро-литиевого типа, натролитовые пегматиты, рапа содовых озер и др.).

2. На всех пневматолитовых этапах развития постмагматического процесса литий тесно связан с фтором. Все пневматолитовые литийсодержащие минералы содержат повышенное количество фтора (лепидолит, амблигонит, полилитионит, тайниолит, циннвальдит, криолитионит), что заставляет предполагать, что литий выносятся при пневматолитовых процессах в форме  $\text{LiF}$ .

3. Помимо Na и F, литий в природе тесно ассоциирует с Be, B и He, наиболее легкими элементами, окружающими литий в таблице Д.И. Менделеева.

4. В природе широко распространены только силикаты и фосфаты лития. Из всех силикатов лития наиболее часто встречаются слоистые и цепочечные силикаты.

5. Наиболее характерной особенностью геохимии лития является то обстоятельство, что, будучи одновалентным элементом, близким к натрию, с которым он совместно встречается, литий вследствие величины своего ионного радиуса во всех минералах играет роль  $\text{Mg}^{II}$  или  $\text{Fe}^{II}$  и находится всегда в шестерной координации.

6. В природе встречаются почти все литиевые аналоги магнезиально-железистых минералов. Можно выделять литиевые аналоги силикатов с изолированными тетраэдрами: пироксенов, амфиболов, слюд, хрупких слюд, хлоритов, монтмориллонитов и др.

7. Литий в минералах легко изоморфно замещает Mg и Fe или  $\text{Al}_{(VI)}$ . В первом случае  $2\text{Mg}$  замещаются на  $\text{LiAl}$ , или  $\text{MgAl}$  замещаются на  $\text{LiSi}$ , или же  $\text{MgO}$  замещаются на  $\text{LiF}$ , во втором —  $\text{Al}_{(VI)}$   $2\text{Al}_{(IV)}$  замещаются на  $\text{Li}_{(VI)}$   $2\text{Si}_{(IV)}$ .

8. Вследствие литиевого метасоматоза вмещающих пород, вокруг пегматитовых и пневматолито-гидротермальных рудных тел образуется определенный «литиевый» ореол, в пределах которого боковые породы обогащены литием. Последний входит в состав либо слюд, либо же роговой обманки.

9. В ходе развития пегматитового процесса можно выделить два литиевых этапа, на протяжении которых происходит образование основной массы литиевых минералов. Ранний литиевый этап знаменует собой окончание кристаллизации остаточных расплавов. В ходе его развития образуются литиевые минералы, в составе которых не принимают участия минерализаторы (сподумен, петалит, трифилин, монтебразит). Поздний литиевый этап характеризуется метасоматическим развитием минералов, появлением высоких концентраций Rb и Cs, а также вхождением в состав литиевых минералов летучих — минерализаторов (лепидолит, амблигонит, эльбаит и др.).

10. Выделяются четыре типа литиевой минерализации в типично пневматолито-гидротермальных месторождениях: циннвальдито-топазовая или циннвальдито-флюоритовая (в алюмосиликатной среде), маргарито-флюоритовая (в карбонатной среде), амблигонито-апатитовая (при наличии высокой концентрации фосфора) и криолитионит-криолитовая.

11. Литиевые минералы (за исключением слюд) необычайно легко изменяются в условиях гипергенеза, при этом все указанные процессы изменения протекают с выносом из минералов лития.

Благодаря этому на литиевых месторождениях с поверхности развивается свособразная зона выщелачивания, в пределах которой содержание  $Li_2O$  ниже, чем на глубине.

12. При гипергенных процессах литий выносится водами и рассеивается. Некоторая концентрация его вследствие адсорбции имеет место в глинах (особенно магнезиальных — монтмориллонитах и керолитах), почвах (особенно верхних горизонтах) и марганцевых окислах типа псиломелана.

13. Вследствие обогащения верхних горизонтов почв литием вокруг сподуменовых месторождений, располагающихся в районах с развитой корой выветривания, должны существовать вторичные ореолы рассеяния. Необходимо ставить работы по изучению этих ореолов рассеяния с целью выработки методики геохимических поисков сподуменовых месторождений.

14. В осадочном цикле литий концентрируется, в глауконитах, а также в рапе натриевых (содовых) и борных озер.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бадунков Б. И. К вопросу о распространении лития в растениях. Тр. Биогеохим. лабор., V, 1939.
- Виноградов А. П. и Боровик-Романова Т. Ф. Щелочи в почвах СССР. Пробл. сов. почвовед., сб. 15, 1949.
- Гинзбург А. И. Процессы изменения сподумена. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 73, № 4, 1944.
- Гинзбург А. И. Петалит в пегматитах Асу-Булака и процессы его изменения. Тр. Минер. музея АН СССР, 1, 1949.
- Гинзбург А. И. Монтебразит в пегматитах Асу-Булака и процессы его изменения. Тр. Минер. музея АН СССР, 2, 1950<sub>1</sub>.
- Гинзбург А. И. О некоторых особенностях сподуменовых месторождений. Разведка недр, № 1, 1950<sub>2</sub>.
- Гинзбург А. И. О фосфатах в гранитных пегматитах. Тр. Минер. музея, 4, 1952.
- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. Тр. Минер. музея, 7, 1955.
- Гинзбург А. И. и Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. Тр. Минер. музея, 5, 1953.
- Гинзбург А. И. и Гинзбург И. В. О големквистите. Докл. АН СССР, LXXIV, № 6, 1951.
- Гинзбург А. И. и Гушина Н. С. Петалит в пегматитах Восточного Забайкалья. Тр. Минер. музея, 6, 1954.
- Иванов Д. Н. Распространение лития, рубидия и цезия в продуктах современного выветривания и почвах. Сб. «Кора выветривания», вып. 2. Изд. АН СССР, 1956.
- Пилипенко П. П. Литий в глауконитах. Минер. сырье, № 7—8, 1927.
- Пилипенко П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите. Уч. зап. Саратов. унив., XII, вып. 1, 1934.
- Пилипенко П. П. и Лизунов Н. В. Спектроскопическое исследование состава глауконитов. Тр. МГРИ, 20, 1940.
- Устиев Г. К. Гебронит — минерал из группы амблигонита. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 74, вып. 2, 1945.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. III. Изд. Химтеорет, Л., 1937.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Изд. АН СССР, 1940.
- Хлопин В. Г. К вопросу о содержании гелия в бериллиевых, борных и литиевых минералах. Докл. АН СССР, LXVI, № 6, 1949.
- Шилин Л. Л. О литиевых слюдах из пегматитов щелочных магм. Тр. Минер. музея, 5, 1953.
- Goldschmidt V. M., Bermann H., Hauptman H. a. Peters C. Zur Geochemie der alkalimetalle. Nachr. von der Gesell. der Wiss. zu Göttingen, 1933.
- Dörpninghaus W. T. Ambligonit-Zinn-Vorkommen von Caceres in Spanien. Arch. f. Lagerstättenforsch., 16, 1914.

- Koch W. a. Teucher E. O. The zonal distribution of Lithium in the greisens of the eastern Erzgebirge region. Neues Jahrb. f. Miner., 82, 1951.
- Kunitz W. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glimmergruppe. Neues Jahrb. f. Miner., 50, 1924.
- Palache Ch., Davidson S. a. Goranson E. The hiddenite deposit in Alexander County, North Carolina. Amer. Miner., 15, No 8, 1930.
- Zemann-Hedlik A., Zemann J. Die Krystallstruktur von Petalit,  $\text{Li Al Si}_4\text{O}_{10}$ . Acta crystall., 8, No 12, 1955.

А. И. ГИНЗБУРГ

## ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В ЛИТИЕВЫХ СЛЮДАХ

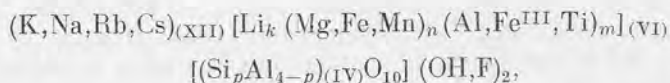
Общезвестно, что литий может входить в том или ином количестве в состав почти всех слюд; так, многие мусковиты и биотиты содержат 0,2—0,5%  $\text{Li}_2\text{O}$  и более. Однако наряду с литийсодержащими мусковитами и биотитами обычно выделяют особую группу литиевых слюд, называемых часто литионитами, в которых литий является основной составной частью. К таким слюдам, содержащим не менее 2—3%  $\text{Li}_2\text{O}$ , относят литиевые мусковиты, лепидолиты, цинвальдиты, протолитиониты, криофилиты, полилитиониты, ирвингиты, тайниолиты, и др. Большинство указанных слюд имеет сложный, переменный состав, при этом до последнего времени нет единого мнения по вопросу о том, какие именно слюды следует понимать под указанными названиями.

В 1953 г. вышла из печати наша статья (А. Гинзбург и С. Берхин, 1953), посвященная составу литиевых слюд, в которой на основании пересчета большого количества химических анализов литиевых слюд была сделана попытка выделить определенные изоморфные ряды слюд. В том же году была опубликована статья А. Левинсона (Levinson, 1953), в которой указывается на широкое распространение в литиевых слюдах явлений полиморфизма, впервые отмеченных для биотита в работах С. Гендрикса и М. Джефферсона (Hendricks a. Jefferson, 1939). А. Левинсон отмечает, что мусковиты сами по себе могут содержать до 2—3%  $\text{Li}_2\text{O}$  без изменения своей структуры, т. е. могут существовать богатые литием мусковиты, которые по своей структуре отличны от лепидолита. Он изучил структуры многих литиевых слюд, анализы которых были приведены в работе Р. Стивенса (Stevens, 1938), и подметил наличие определенной закономерности между содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  в мусковитах-лепидолитах и их структурой. В связи с этим возникает необходимость более глубоко разобрать изоморфные замещения, имеющие место в литиевых слюдах. Для решения этого вопроса следует прежде всего обратиться к самой структуре слюд.

Общезвестно, что слюды представляют собой слоистые пакеты, образованные двумя бесконечными слоями кремнекислородных тетраэдров, в которых часть Si замещена на Al, так что состав двояных слоев может быть выражен общей формулой  $[\text{Si}_p \text{Al}_{4-p} \text{O}_{10}]$ , где  $p$  меняется в пределах от 3 до 4. Между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров располагаются «бруситовые» или «гидраргиллитовые» слои, в состав которых входят катионы, находящиеся в шестерной координации. Между слоистыми пакетами состава  $R_n [\text{Si}_p \text{Al}_{4-p} \text{O}_{10}](\text{OH})_2$  располагаются одновалентные катионы большого ионного радиуса с координационным числом 12. Таким

катионом во всех слюдах является калий, который в лепидолитах всегда в той или иной степени замещен редкими щелочами и иногда натрием.

Таким образом, общая формула слюд может быть представлена в следующем общем виде:



где в скобках римскими цифрами показаны координационные числа для данной группы катионов. Коэффициенты  $k$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $p$ , обозначающие атомные количества лития, двухвалентных катионов, трехвалентных катионов и кремния, могут меняться только в определенных пределах. Так, структура слюд требует, чтобы эти атомные количества менялись в следующих пределах:  $k = 0 - 2$ ,  $n = 0 - 3$ ,  $m = 0 - 2$  и  $p = 3 - 4$ . Кроме того, должно удовлетворяться следующее условие:

$$1 + k + 2n + 3m + 4p + 3(4 - p) = 20 + 2, \text{ откуда } k + 2n + 3m + p = 9.$$

Как видно, из приведенной выше общей формулы, все слюды отличаются друг от друга в основном по составу элементов, входящих в шестерную координацию, а также по различному значению коэффициентов  $k$ ,  $n$ ,  $m$  и  $p$ . В связи с этим рациональную классификацию слюд следовало бы строить по составу катионов, входящих в шестерную координацию, а выделение отдельных разновидностей в пределах выделенных групп — по величине указанных коэффициентов.

Рассмотрим более подробно изоморфные замещения в различных координационных группах слюд.

#### 1. ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ГРУППЕ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ 12

Основным катионом, располагающимся между слоистыми пакетами во всех слюдах, как известно, является калий, который в определенных пределах в некоторых слюдах (парагонит) замещается натрием.

Кроме того, калий в слюдах легко замещается одновалентными катионами с близкими ионными радиусами — рубидием и таллием, в меньшей степени цезием. Роль кальция в слюдах не совсем ясна, поскольку Са не изоморфен с Mg и Fe, а также не замещает К, но, как известно, изоморфен с Na. Поскольку большее количество Na в слюдах, несомненно, занимает то же положение в структуре слюд, что и К, то следовало бы ожидать, что Са должен захватываться Na и входить совместно с ним в одну и ту же группу, тем более, что в хрупких слюдах (маргарит) Са играет, по существу, роль К. Однако пересчеты химических анализов показывают, что во всех случаях, когда в литиевых слюдах присутствует Са, атомное количество  $K + Rb + Cs + Na \geq 1$ , так, что Са может входить только в октаэдрическую координацию, изоморфно замещая при этом, по-видимому, марганец. Необходимо только указать, что в лепидолитах содержание Са обычно весьма мало.

Структура слюд требует, чтобы количество одновалентных катионов  $R^1$ , имеющих координационное число 12, равнялось единице. Произведенные пересчеты большого количества химических анализов литиевых слюд на структурные формулы показывают, что сумма атомных количеств  $K + Na + Rb + Cs$  во всех не измененных гипергенными процессами слюдах действительно всегда колеблется около 1. Однако в преобладающем большинстве лепидолитов, богатых натрием, это количество несколько



больше единицы, что может быть объяснено либо наличием в них мельчайших механических включений альбита, либо же, что более вероятно, двойственной ролью натрия, т. е. тем обстоятельством, что Na не только замещает K, но частично замещает Li и совместно с ним входит в октаэдрическую группу. Подобная же точка зрения на положение Na в слюдах была недавно высказана Д. П. Сердюченко (1954). Появление некоторого количества Na в шестерной координации объясняет и наличие в этой же координации Ca.

Слюды, измененные в условиях гипергенеза, имеют сумму атомных количеств одновалентных катионов, как правило, меньше единицы, что объясняется удалением щелочей и вхождением на их место в решетку слюды гидроксония  $H_3O$  (И. И. Гинзбург, 1946).

Большой практический и теоретический интерес представляет указанная выше концентрация в лепидолитах Rb, Tl и особенно Cs, впервые подмеченная еще работами В. И. Вернадского (1954). Изоморфное замещение калия рубидием и одновалентным таллием вполне понятно и должно иметь место во всех калиевых минералах, образующихся на поздних этапах пегматитового процесса, когда остаточные растворы сильно обогащаются элементами с большими ионными радиусами (А. Гинзбург, 1955). Поэтому Rb (а также Tl, имеющий одинаковый с ним ионный радиус, равный 1,49 Å) входит в состав как поздних микроклинов II генерации, так и лепидолитов, поздних, зеленых, а особенно розовых мусковитов, жильбертитов и онкозинов, при этом соотношение Rb : Tl в минералах одного месторождения, согласно данным Л. Аренса (Ahrens, 1946), приблизительно постоянно.

Несколько иное положение с цезием, у которого ионный радиус (1,65 Å) значительно отличается от ионного радиуса калия (1,33 Å). Замещение K большим количеством Cs может иметь место только в минералах с благоприятной структурой, позволяющей становиться вместо K иону с очень большими размерами, каковым является Cs. Этому условию не удовлетворяет каркасная структура микроклина и, наоборот, благоприятствует кольцевая структура берилла (поскольку ионы Cs помещаются в вертикальных каналах), а также структура слоистых минералов, где катионы большого размера помещаются между слоистыми пакетами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга. Именно этими кристаллохимическими факторами объясняется отсутствие высокой концентрации Cs в поздних полевых шпатах, постоянно обогащенных Rb, и наличие значительных количеств Cs в поздних бериллах и лепидолитах, являющихся своего рода поглотителями Cs. Однако замещение большого количества K более крупным ионом Cs, несомненно, должно привести к расширению кристаллической решетки слюды, что было нами ранее наглядно показано (А. Гинзбург и Берхин, 1953).

Не приводя здесь всех имеющихся в литературе (Stevens, 1938; Berggren, 1941; Winchell, 1942; Ahrens, 1946; Ahrens, Gorfinkel, 1951; Бурксер, 1935, и др.) многочисленных анализов лепидолитов и определений в них содержания  $Rb_2O$  и  $Cs_2O$ , укажем только на главные выводы, которые напрашиваются при их рассмотрении.

а) Сумма  $Rb_2O + Cs_2O$  в лепидолитах колеблется от 0,4 до 4,6%, причем содержание  $Cs_2O$  меняется от сотых долей до 2% (Варугреск, Швеция), а содержание  $Rb_2O$  более постоянно и не опускается ниже 0,3—0,4%.

б)  $Rb_2O$  почти всегда преобладает в них над  $Cs_2O$ . Соотношение  $Rb_2O : Cs_2O$  в лепидолитах различных месторождений меняется в пределах 40 : 1 до 0,5 : 1. Среднее соотношение  $Rb_2O : Cs_2O$  из 32 имеющихся у нас анализов лепидолита равно 6 : 1.

в) В пределах одного и того же месторождения различные генерации лепидолита часто содержат несколько различное количество  $\text{Cs}_2\text{O}$ , причем наблюдается явное увеличение содержания цезия в наиболее поздних разностях лепидолита.

г) Обращает на себя внимание тот факт, что в лепидолитах из месторождений, в которых в значительных количествах появляется поллуцит, содержание  $\text{Cs}_2\text{O}$  резко повышено и соотношение  $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$  колеблется от 0,5 : 1 до 2 : 1. Так, содержание  $\text{Cs}_2\text{O}$  в лепидолитах главнейших поллуцитовых месторождений, как это видно из приводимых ниже данных, следующее:

| Название месторождения           | Среднее содержание $\text{Cs}_2\text{O}$ | $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$ |
|----------------------------------|--|---|
| Варутреск, Швеция                | 0,9% (среднее из 5 анал.)                | 1,45  |
| Оконгава Ост, Юго-зап. Африка    | 1,2% (среднее из 2 анал.)                | 1,3   |
| Казахская ССР, Калбинский хребет | 0,8% (среднее из 4 анал.)                | 0,6   |

Таким образом, по содержанию  $\text{Cs}_2\text{O}$  в лепидолитах и соотношению в них  $\text{Rb}_2\text{O} : \text{Cs}_2\text{O}$  можно делать вывод о возможности появления в пегматитах поллуцита, т. е. лепидолит можно рассматривать как своеобразный геохимический индикатор на цезий, указывающий на возможность появления поллуцита (А. Гинзбург, 1954). Если учесть, что поллуцит распределен в пегматитах неравномерно и весьма трудно диагностируется, то оценка пегматитовых месторождений по выходам с точки зрения возможности нахождения в них поллуцита, в случае появления с поверхности жил лепидолита, становится вполне реальной.

## II. ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ГРУППЕ

В октаэдрическую группу слюд входит большое количество различных элементов, в частности  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Sn}$ , в некоторых случаях  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ , частично также  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$ . Изоморфизм между катионами  $\text{Mg} - \text{Fe}^{\text{II}} - \text{Mn}$  и  $\text{Al} - \text{Ga} - \text{Fe}^{\text{III}} - \text{Ti}^{\text{III}}$  наблюдается в большом количестве минералов, достаточно хорошо изучен и не вызывает ни у кого возражений. Однако в слюдах, особенно литиевых, проявляются и различные типы гетеровалентных замещений, которые ниже рассматриваются более подробно.

### 1. Замещение $3\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}} - 2\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{III}}$ и $\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}} \text{Si}_{(\text{IV})} - \text{Al}_{(\text{VI})} \text{Al}_{(\text{IV})}$ \*

Д. П. Сердюченко (1948) на основании пересчетов анализов слюд приходит к выводу, что «между мусковитом и флогопитом устанавливается почти непрерывный изоморфный ряд слюд с замещениями  $\text{R}_3^{\text{II}} - \text{R}_2^{\text{III}}$  в их октаэдрических слоях». Этот вывод, сделанный им на основе построенной диаграммы (рис. 1) с координатными осями  $\frac{\text{R}^{\text{III}}}{\text{Si}}$  и  $\frac{\text{R}^{\text{II}}}{\text{Si}}$ , где  $\text{R}^{\text{III}}$  и  $\text{R}^{\text{II}}$  — атомные количества, а  $\text{Si} = \text{Si} + \text{Al}_{(\text{IV})} = 4$ , вызывает ряд существенных возражений, на которых мы здесь кратко остановимся.

\* Римскими цифрами в скобках, поставленных внизу у индексов элементов, мы всюду показываем координационную группу, в которой находится данный элемент.

а) Детальные пересчеты многих десятков химических анализов слюд показывают, что по мере замещения Mg и Fe<sup>II</sup> на Al изменяется и соотношение между Si и Al в тетраэдрической группе, поэтому изменение состава слюд невозможно правильно отразить на двойной диаграмме R<sup>II</sup> — R<sup>III</sup>, а необходимо прибегать, по крайней мере, к тройной диаграмме R<sup>II</sup> — Al — Si, что и было ранее нами предложено (А. Гинзбург и Берхин, 1953).

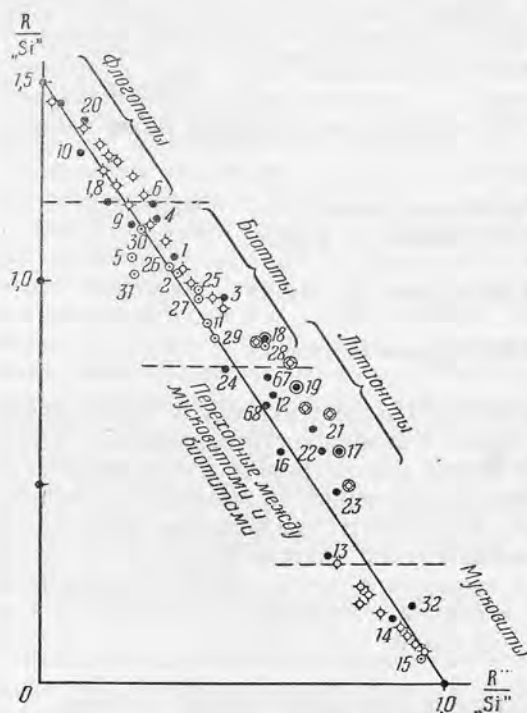


Рис. 1. Классификационная диаграмма слюд (по Д. П. Сердюченко).

б) Изоморфизм между флогопитом-биотитом и мусковитом Д. П. Сердюченко обосновывает наличием между ними переходных по составу слюд, к которым он относит все литиевые слюды, объединяемые им под общим названием литионитов.

Как будет ниже показано, такая точка зрения не обоснована. Литиевые слюды сами по себе различаются по структуре (Levinson, 1953) и не занимают промежуточного положения между биотитом и мусковитом. К таким «промежуточным» по составу слюдам относят иногда и некоторые богатые Fe<sup>III</sup> биотиты. Однако здесь необходимо указать на работу А. И. Цветкова и Е. П. Вальшихиной, (1956), которые установили, что при растирании слюд в процессе подготовки их к химическим

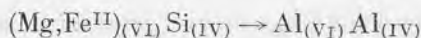
анализам Fe<sup>II</sup> необычайно легко окисляется и переходит в Fe<sup>III</sup>. Поэтому в большинстве анализов слюд содержание Fe<sup>II</sup> завышено благодаря окислению Fe<sup>II</sup>.

в) Широкое проявление гетеровалентного изоморфизма типа  $2R^{III} \rightarrow 3R^{II}$  непонятно с точки зрения кристаллохимии, так как ионные радиусы Mg (0,74Å) и Fe<sup>(II)</sup> (0,83Å) намного больше ионного радиуса Al (0,57Å). Трудно предположить, что два маленьких иона Al могли бы в широких пределах замещаться тремя значительно большими ионами Mg или Fe без существенного изменения самой структуры минерала.

Далее, структурные исследования Гендрикса и Джефферсона (Hendricks a. Jefferson, 1939) ясно показали, что мусковит является двухслойной слюдой ( $c_0 = 20\text{Å}$ ,  $z = 4$ ), в то время как флогопит и биотит чаще всего однослойные слюды ( $c_0 = 10,2\text{Å}$ ,  $z = 2$ ).

Все указанные обстоятельства не позволяют говорить об изоморфизме в широких пределах между мусковитом и биотитом-флогопитом, т. е. между Al и Mg — Fe<sup>II</sup> в октаэдрической группе. В некоторых, весьма узких пределах такие замещения, возможно, и имеют место, но они всегда связаны с изменениями в структуре минерала, с перестройкой ее.

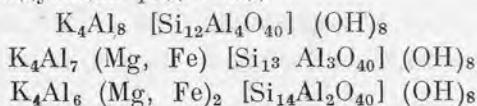
Гораздо более вероятно, что замещение R<sup>II</sup> на R<sup>III</sup> связано с изменением состава тетраэдрической группы, т. е. что в слюдах, так же как и в других силикатах, широким распространением пользуется гетеровалентный изоморфизм типа:



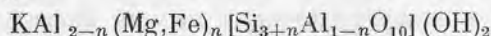
При указанном изоморфизме два катиона, находящиеся в шестерной (Mg, Fe) и четверной координации (Si) с ионными радиусами 0,74 Å и 0,39 Å, замещаются на два иона, находящиеся также в шестерной (Al<sub>(VI)</sub>) и четверной (Al<sub>(IV)</sub>) координации с весьма близкой суммой ионных радиусов (0,57 + 0,57 = 1,14 Å). Вследствие проявления данного изоморфизма состав минералов группы флогопита — биотита широко колеблется и общая формула их может быть представлена в виде:  $\text{K} (\text{Mg, Fe}^{\text{II}})_{3-n} \text{Al}_n [\text{Si}_{3-n} \text{Al}_{1+n} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ , где  $n$  изменяется в пределах от 0 до 0,75.

При  $n = 0$  получается формула флогопита —  $\text{KMg}_3 [\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2$  или его железистого аналога — аннита —  $\text{KFe}^{\text{II}}_3 [\text{Si}_3 \text{AlO}_{10}] (\text{OH})_2$ , при  $n = 0,5$  — истонита  $\text{KMg}_{2,5} \text{Al}_{0,5} [\text{Si}_{2,5} \text{Al}_{1,5} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$  или сидерофиллита —  $\text{KFe}^{\text{II}}_{2,5} \text{Al}_{0,5} [\text{Si}_{2,5} \text{Al}_{1,5} \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ .

Аналогичные явления могут наблюдаться и в группе мусковита. Поскольку мусковиты являются двухслойными слюдами с  $Z = 4$ , то формула элементарной ячейки их —  $\text{K}_4 \text{Al}_8 [\text{Si}_{12} \text{Al}_4 \text{O}_{40}] (\text{OH})_8$ . Замещая в этой формуле Al<sub>(VI)</sub> на (Mg, Fe)<sub>(VI)</sub> и производя соответствующую компенсацию валентности в тетраэдрической группе (путем замещения Al<sub>IV</sub> на Si<sub>IV</sub>), можно получить следующий ряд слюд:



или в общем виде:

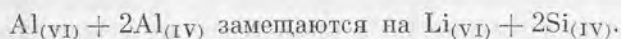


Таким образом, можно вывести формулы слюд, близких к мусковиту, но содержащих избыточное количество Si и некоторое количество Mg или Fe — так называемых фенгитов.

Весь имеющийся фактический материал подтверждает приведенные выше теоретически выведенные формулы для минералов группы флогопита-биотита и мусковита-фенгита. Если допустить проявление в узких пределах замещения 2Al на 3(Mg, Fe), то следует ожидать появления еще одной разновидности слюд группы мусковита состава  $\text{K}_4 (\text{Mg, Fe})_3 \text{Al}_6 [\text{Si}_{12} \text{Al}_4 \text{O}_{40}] (\text{OH})_8$ . Однако структура этой слюды должна отличаться от структуры мусковита.

## 2. Замещение Al<sub>(VI)</sub> на Li<sub>(VI)</sub>

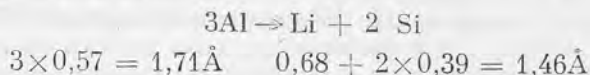
Как было нами ранее показано (А. Гинзбург и Берхин, 1953), значительное количество лепидолита в пегматитах развивается метасоматически, путем замещения мусковита. Сущность этого процесса состоит в замещении алюминия, находящегося в шестерной координации, литием с одновременным замещением алюминия в четверной координации кремнием и части гидроксильной группы фтором, т. е. замещение протекает по схеме:



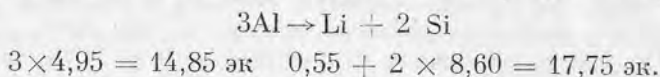
Подобное замещение удовлетворяет всем необходимым для проявления изоморфизма условиям:

а) Три катиона суммарной валентностью, равной 9, замещаются тремя другими катионами (Li + 2 Si) такой же суммарной валентности.

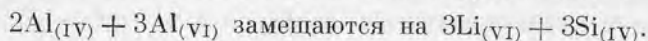
б) Сумма ионных радиусов указанных групп катионов близка, разница их не превышает 15%.



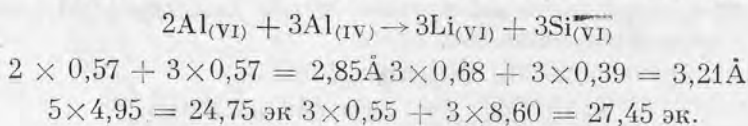
в) При подобном изоморфизме происходит выигрыш энергии.



Другой возможный вариант проявления изоморфизма между Al и Li состоит в том, что  $2\text{Al}_{(\text{VI})}$  замещаются на  $3\text{Li}_{(\text{VI})}$  с соответствующей компенсацией валентности в тетраэдрической координации, т. е.



В этом случае суммарная валентность их также равна, а сумма ионных радиусов не превышает 15—20%, как видно из приводимых ниже данных:



Структура мусковита при данном замещении в целом должна сохраняться, но появление 3 ионов Li в шестерной координации вместо двух ионов Al должна в какой-то степени на ней сказаться.

О замещении алюминия литием в мусковитах говорится также в указанной выше работе А. Левинсона (Levinson, 1953). В ней это замещение объясняется близостью атомных (?) радиусов Al = 1,43 Å и Li = 1,51 Å, при этом указывается, что компенсация валентности в этом случае осуществляется за счет замещения Fe<sup>II</sup> на Fe<sup>III</sup>. Подобная трактовка замещения Al на Li вызывает глубокое удивление, так как нельзя применять атомные радиусы при объяснении явлений, протекающих в ионных структурах. Далее, если и говорить об атомных радиусах, то о какой же компенсации валентности может идти речь? Наконец, как показывают анализы, замещение алюминия литием может протекать в слюдах, вообще не содержащих Fe.

Если в формуле элементарной ячейки мусковита  $\text{K}_4\text{Al}_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{40}](\text{OH})_2$  и фенгита различного состава замещать последовательно  $\text{Al}_{(\text{VI})}$  литием по схеме:

$\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Al}_{(\text{IV})}$  на  $\text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Si}_{(\text{IV})}$  и  $2\text{R}_{(\text{VI})}^{\text{II}}$  на  $\text{Li}_{(\text{VI})}\text{Al}_{(\text{VI})}$ , то можно теоретически вывести состав всех типов литиевых слюд, сохраняющих структуру мусковита (табл. 1). Если же замещать  $2\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 3\text{Al}_{(\text{IV})} \rightarrow 3\text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 3\text{Si}_{(\text{IV})}$ , то можно получить литиевые слюды, по структуре своей напоминающие мусковиты, но несколько отличающиеся от них.

Из табл. 1 отчетливо видно, что в мусковит может входить только сугубо ограниченное количество лития, причем структура не изменяется при схождении в состав минерала не более 0,5 атомных количеств лития, что соответствует примерно 1,8%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Всего же может входить в состав мусковита 0,87 атомных количеств лития, что соответствует примерно 3,2%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Однако в последнем случае структура мусковита должна быть слегка изменена.

Эти выводы, полученные чисто теоретически, на основе рассмотрения изоморфного замещения алюминия литием, находятся в полном соответ-

Таблица 1

Литиевые слюды, образующиеся путем замещений  $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$  на  $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$  и  $2(Mg, Fe)_{(VI)}$  на  $Li_{(VI)} \cdot Al_{(VI)}$  в мусковите и фенгите

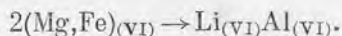
| Исходный состав мусковита-фенгита                           | $K_4R_3IIAl_7[Si_{13}Al_3O_{40}](OH)_8$  | $K_4R_3IIAl_6[Si_{14}Al_2O_{40}](OH)_8$   | $K_4R_3IIIAl_4[Si_{15}AlO_{40}](OH)_8$                                       | $K_4R_3IIAl_4[Si_{12}Al_4O_{40}](OH)_8$                                      |
|---|--|---|--|--|
| Замещение без существенных изменений структуры мусковита    | —  | Замещение $2R_{(VI)} \rightarrow Li_{(VI)} \cdot Al_{(VI)}$   |  |  |
|   |  | $K_4Li_{0,5}Al_{7,5}[Si_{13}Al_3O_{40}] \times \times (OH, F)_8$<br>$KLi_{0,12}Al_{1,88} \times$<br>$\times [Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}](OH, F)_2$      | $KLi_{0,25}Al_{1,75} \times$<br>$\times [Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](OH, F)_2$ | $KLi_{0,37}Al_{1,63} \times$<br>$\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$ |
| Замещение с незначительными изменениями структуры мусковита | $K_4LiAl_7[Si_{14}Al_2O_{40}] \times \times (OH, F)_8$<br>$KLi_{0,25}Al_{1,75} \times$<br>$\times [Si_{3,50}Al_{0,50}O_{10}](OH, F)_2$<br>$K_4Li_2Al_6[Si_{16}O_{40}](OH, F)_8$<br>$KLi_{0,50}Al_{1,50}[Si_4O_{10}] \times \times (OH, F)_2$ | Замещение $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$ на $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$  |  |  |
|   |  | $K_4Li_{1,50}Al_{6,50} \times$<br>$\times [Si_{15}AlO_{40}](OH, F)_8$<br>$KLi_{0,37}Al_{1,63} \times$<br>$\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$ | $KLi_{0,50}Al_{1,50}[Si_4O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$               | —  |
| Замещение с незначительными изменениями структуры мусковита | $K_4Li_3Al_6[Si_{15}AlO_{40}] \times \times (OH, F)_8$<br>$KLi_{0,75}Al_{1,25} \times$<br>$\times [Si_{3,75}Al_{0,25}O_{10}](OH, F)_2$   | Замещение $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$ на $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$  |  |  |
|   |  | $K_4Li_{3,50}Al_{5,50}[Si_{16}O_{40}] \times \times (OH, F)_8$<br>$KLi_{0,87}Al_{1,37}[Si_4O_{10}] \times \times (OH, F)_2$                           | —  | —  |

ствии с фактическим материалом и с рентгеновскими исследованиями, проведенными А. Левинсоном. Последним выделена особая разновидность мусковита, названная литиевым мусковитом, отличающаяся высоким содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  (до 3,3%) и несколько измененной структурой, в частности, ослаблением на дебаеграмме интенсивностей рефлексов, отвечающих граням (061) с нечетным  $l$ , и отсутствием рефлексов от (020).

Таким образом, эти данные подтверждают выведенный выше предел замещения алюминия литием в мусковите. Структура мусковита, как было теоретически показано, не изменяется при содержании менее 0,5 атомных количеств  $\text{Li}$ ; при более высоком содержании она слегка изменяется, при содержании выше 0,87 атомных количеств  $\text{Li}$  она уже существовать не может.

### 3. Замещение $\text{Mg} - \text{Li}$

Впервые В. Кунитцем (Kunitz, 1924) было показано, что в слюдах, так же как и в других силикатах, магний и железо легко изоморфно замещаются литием. Это замещение становится возможным благодаря близости их ионных радиусов и протекает по схеме;



Подобный гетеровалентный изоморфизм удовлетворяет всем необходимым условиям и не должен приводить к существенному изменению структуры минерала.

Если теперь в формуле элементарной ячейки флогопита-биотита последовательно замещать каждые два иона  $\text{Mg}$  или  $\text{Fe}^{\text{II}}$  группой  $\text{LiAl}$ , то можно теоретически вывести все получающиеся при этом члены ряда биотит-лепидолит, как это было ранее нами сделано (А. Гинзбург и Берхив, 1953). Необходимо только указать, что согласно Гендриксу и Джефферсону в минералах группы флогопита-биотита широко развиты явления полиморфизма и что сами биотиты могут иметь различную структуру. Основная масса слюд группы флогопита-биотита относится к однослойным слюдам (А-слюда) с  $c_0 = 10,2\text{\AA}$  и  $z = 2$ .

Значительно реже появляются трехслойные слюды (С-слюда) с  $c_0 = 30,0\text{\AA}$  и  $z = 3$ , а также шестислойные слюды (Д-слюда) с  $c_0 = 60,0\text{\AA}$  и  $z = 6$ . Если учесть, что в минералах группы биотита, как уже было указано выше, часто имеет место изоморфное замещение:



то формулы всех типов слюд группы биотита можно представить в следующем виде:

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Однослойные слюды, $z = 2$  | $\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_6[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$                        |
| Трехслойные слюды, $z = 3$  | $\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_5\text{Al}[\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{20}](\text{OH})_4$               |
|                             | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_9[\text{Si}_9\text{Al}_3\text{O}_{30}](\text{OH})_6$                        |
|                             | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_8\text{Al}[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{30}](\text{OH})_6$               |
|                             | $\text{K}_3(\text{Mg, Fe})_7\text{Al}_2[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{30}](\text{OH})_6$             |
| Шестислойные слюды, $z = 6$ | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{18}[\text{Si}_{18}\text{Al}_6\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$               |
|                             | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{17}\text{Al}[\text{Si}_{17}\text{Al}_7\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$      |
|                             | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{16}\text{Al}_2[\text{Si}_{16}\text{Al}_8\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$    |
|                             | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{15}\text{Al}_3[\text{Si}_{15}\text{Al}_9\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$    |
|                             | $\text{K}_6(\text{Mg, Fe})_{14}\text{Al}_4[\text{Si}_{14}\text{Al}_{10}\text{O}_{60}](\text{OH})_{12}$ |

Таблица 2

Литиевые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в однослойном биотите-флогопите ( $x = 2$ )

| Исходный состав биотита | $K_2(Fe, Mg)_x[Si_6Al_{2-x}O_{20}(OH)_4]$   | $K_2(Fe, Mg)_xAl[Si_3Al_3O_{20}(OH)_4]$   |
|-------------------------|---|---|
| Протолитионит           | $K_2LiAl(Fe, Mg)_4[Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$  | $K_2LiAl_2(Fe, Mg)_3[Si_5Al_3O_{20}(OH)_4]$<br>$KLi_{0,5}Al(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{2,5}Al_{1,5}O_{10}(OH)_2]$                                  |
| Цинвальдит              | $K_2Li_2Al_2(Fe, Mg)_2[Si_6Al_2O_{20}(OH)_4]$<br>$KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$  | $K_2Li_2Al(Fe, Mg)_3[Si_7AlO_{20}(OH)_4]$<br>$KLiAl_{0,5}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(OH)_2]$                                    |
| Криофилиит              | —   | $K_2Li_3Al_2(Fe, Mg)[Si_7AlO_{20}(F, OH)_4]$<br>$KLi_{1,5}Al(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(F, OH)_2]$                              |
| Лепидолит               | $K_2Li_3Al_3[Si_6Al_2O_{20}(F, OH)_4]$<br>$KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}(F, OH)_2]$<br>Паукилитонит, по Винчеллу.<br>Лепидолит типа «Е», по Стивенсу<br>«Литий-мусковит», по Бергрэн | $K_2Li_{3,5}Al_{2,5}[Si_7AlO_{20}(F, OH)_4]$<br>$KLi_{1,75}Al_{1,25}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}(F, OH)_2]$<br>Лепидолит типа «С», по Стивенсу |
| Полилитионит            | $KLi_4Al_2[Si_8O_{20}(F, OH)]$<br>$KLi_2Al[Si_4O_{10}(F, OH)_2]$  | —   |



Таблица 3

Литиевые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в трехслойном биотите-флогопите ( $z = 3$ )

| Исходный состав биотита | I. $K_3(Fe, Mg)_3[Si_9Al_3O_{30}](OH)_6$   | II. $K_3(Fe, Mg)_2Al[Si_4Al_1O_{30}](OH)_6$   | III. $K_3(Mg, Fe)_7Al_2[Si_8Al_2O_{30}](OH)_6$  |
|-------------------------|--|---|---|
| Протолитгонит           | $K_3LiAl(Fe, Mg)_7[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_3$<br>$K_3Li_2Al_2(Fe, Mg)_5[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,67}(Fe, Mg)_1[Si_3AlO_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$ | $K_3LiAl_2(Fe, Mg)_6[Si_8Al_4O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,67}(Fe, Mg)_2[Si_2,67Al_{1,33}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$<br>$K_3Li_2Al(Fe, Mg)_6[Si_{10}Al_2O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,33}(Fe, Mg)_2[Si_3,33Al_{0,67}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$ | $K_3LiAl_3(Mg, Fe)_5[Si_7Al_5O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,33}Al(Mg, Fe)_1[Si_{2,33}Al_{1,67}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$<br>$K_3Li_2Al_2(Mg, Fe)_5[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,67}(Mg, Fe)_1[Si_3AlO_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$ |
| Цинивальдит             | $K_3Li_3Al_3(Fe, Mg)_3[Si_9Al_3O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$   | $K_3Li_3Al_2(Fe, Mg)_4[Si_{10}Al_2O_{30}](OH, F)_6$<br>$KLiAl_{0,67}(Fe, Mg)_1,33[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$   | То же, что и I  |
| Криофилит               | $K_3Li_4Al_4(Fe, Mg)[Si_9Al_3O_{30}](F, OH)_6$<br>$KLi_{1,33}Al_{1,33}(Fe, Mg)_0[Si_3AlO_{10}] \times$<br>$\times (F, OH)_2$   | $K_3Li_4Al_3(Fe, Mg)_2[Si_{10}Al_2O_{30}](F, OH)_6$<br>$KLi_{1,33}Al(Fe, Mg)_0,67[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$<br>$\times (F, OH)_2$   | То же, что и I  |
| Лепидолит               | $K_3Li_{4,5}Al_{4,5}[Si_9Al_3O_{30}](F, OH)_6$<br>$KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$   | $K_3Li_5Al_4(Si_{10}Al_2O_{30})(F, OH)_6$<br>$KLi_{1,67}Al_{1,33}[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}] \times$<br>$\times (F, OH)_2$   | То же, что и I  |

## Литиевые слюды, образующиеся при замещении

| Исходный состав биотита | I. $K_6(Fe, Mg)_{18}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH)_{12}$   | II. $K_6(Fe, Mg)_{17}Al[Si_{17}Al_7O_{60}](OH)_{12}$  |
|-------------------------|---|---|
| Литиевый биотит         | $K_6LiAl(Fe, Mg)_{16}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,17}(Fe, Mg)_{2,67}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$  | $K_6LiAl_2(Fe, Mg)_{15}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times (OH, F)_2$  |
| Протолитионит           | $K_6Li_2Al_2(Fe, Mg)_{14}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_3AlO_{10}] \times (OH, F)_2$<br>$K_6Li_3Al_3(Fe, Mg)_{12}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$<br>$K_6Li_4Al_4(Fe, Mg)_{10}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,67}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al(Fe, Mg)_{15}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,16}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$<br>$K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$<br>$K_6Li_4Al_3(Fe, Mg)_{11}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{1,85}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$ |
| Циннвальдит             | $K_6Li_5Al_5(Fe, Mg)_8[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,83}Al_{0,83}(Fe, Mg)_{1,33}[Si_3AlO_{10}] \times (OH, F)_2$<br>$K_6Li_6Al_6(Fe, Mg)_6[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLiAl(Fe, Mg)[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$   | $K_6Li_5Al_4(Fe, Mg)_9[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,83}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (OH, F)_2$<br>$K_6Li_6Al_5(Fe, Mg)_7[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLiAl_{0,83}(Fe, Mg)_{1,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$  |
| Криофилит               | $K_6Li_7Al_7(Fe, Mg)_4[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,17}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,67}[Si_3AlO_{10}] \times (F, OH)_2$<br>$K_6Li_8Al_8(Fe, Mg)_2[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,33}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,23}[Si_3AlO_{10}] \times (F, OH)_2$  | $K_6Li_7Al_6(Fe, Mg)_5[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,17}Al(Fe, Mg)_{0,33}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$<br>$K_6Li_8Al_7(Fe, Mg)_3[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,33}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$  |
| Ленидолит               | $K_6Li_9Al_9[Si_{18}Al_6O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F, OH)_2$<br>$K_6Li_{10}Al_{10}[Si_{20}Al_4O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,67}Al_{1,33}[Si_{3,33}Al_{0,67}O_{10}](F, OH)_2$<br>$K_6Li_{11}Al_7[Si_{22}Al_2O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,83}Al_{1,17}[Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10}](F, OH)_2$   | $K_6Li_9Al_8(Fe, Mg)[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,5}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times (F, OH)_2$<br>$K_6Li_{10}Al_7(Fe, Mg)[Si_{21}Al_3O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,67}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}] \times (F, OH)_2$<br>$K_6Li_{11}Al_6(Fe, Mg)[Si_{23}AlO_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,83}Al(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,83}Al_{0,17}O_{10}] \times (F, OH)_2$                   |

Литневые слюды, образующиеся при замещении 2(Mg, Fe) на LiAl в шестислойном биотите-флогопите

|  | II. $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al[Si_{17-x}Al_7O_{60}](OH)_{12}$   | III. $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al_2[Si_{16-x}Al_8O_{60}](OH)_{12}$  | $K_x(Fe, Mg)_{1-x}Al$   |
|--|---|---|---|
| I, F) <sub>12</sub><br>OH, F) <sub>2</sub> | $K_6LiAl_2(Fe, Mg)_{15}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$   | $K_6LiAl_3(Fe, Mg)_{14}[Si_{16}Al_8O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$ | $K_6LiAl_4(Fe, Mg)_{13}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{2,17}$<br>$\times(OH, F)_2$   |
| I, F) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×  | $K_6Li_2Al(Fe, Mg)_{15}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,16}(Fe, Mg)_{2,50}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$   | $K_6Li_2Al_2(Fe, Mg)_{14}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,33}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$                              | $K_6Li_2Al_3(Fe, Mg)_{13}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,17}$<br>$\times(OH, F)_2$ |
| H, F) <sub>12</sub><br>H, F) <sub>2</sub>  | $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$  | То же, что и I  | $K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}$<br>$\times(OH, F)_2$  |
| I, F) <sub>12</sub><br>OH; F) <sub>2</sub> | $K_6Li_4Al_3(Fe, Mg)_{11}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,67}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{1,85}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$ | —   | То же,  |
| I, F) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×  | $K_6Li_5Al_4(Fe, Mg)_9[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,83}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{1,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(OH, F)_2$     | —   |   |
| OH) <sub>12</sub><br>H) <sub>2</sub>       | $K_6Li_6Al_5(Fe, Mg)_7[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLiAl_{0,83}(Fe, Mg)_{1,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$           | —   |   |
| OH) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×    | $K_6Li_7Al_6(Fe, Mg)_5[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,17}Al(Fe, Mg)_{0,83}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$           | —   |   |
| OH) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×    | $K_6Li_8Al_7(Fe, Mg)_3[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,33}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,5}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$     | То же, что и I  | То же,  |
| OH) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×    | $K_6Li_9Al_8(Fe, Mg)[Si_{19}Al_5O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,5}Al_{1,33}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$       | —   |   |
| OH) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×    | $K_6Li_{10}Al_7(Fe, Mg)[Si_{21}Al_3O_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,67}Al_{1,17}(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$     | —   |   |
| OH) <sub>12</sub><br>OH) <sub>1</sub> ×    | $K_6Li_{11}Al_6(Fe, Mg)[Si_{23}AlO_{60}](F, OH)_{12}$<br>$KLi_{1,83}Al(Fe, Mg)_{0,17}[Si_{3,83}Al_{0,17}O_{10}] \times$<br>$\times(F, OH)_2$            | —   |   |

в шестислойном биотите-флогопите ( $z = 6$ )

| $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{14}Al_{10}O_{60}](OH)_2$      | $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{15}Al_9O_{60}](OH)_{12}$   | $K_6(Fe, Mg)_{12}Al_4[Si_{14}Al_{10}O_{60}](OH)_2$   |
|---|--|--|
| $[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}](OH, F)_{12}$                | $K_6LiAl_4(Fe, Mg)_{13}[Si_{15}Al_9O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,67}(Fe, Mg)_{2,16}[Si_{2,50}Al_{1,50}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$   | $K_6LiAl_5(Fe, Mg)_{12}[Si_{14}Al_{10}O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,17}Al_{0,83}(Fe, Mg)_2[Si_{2,33}Al_{1,67}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$   |
| $[Si_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ | $K_6Li_2Al_3(Fe, Mg)_{13}[Si_{17}Al_7O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,50}(Fe, Mg)_{2,16}[Si_{2,83}Al_{1,17}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$<br><br>$K_6Li_3Al_2(Fe, Mg)_{13}[Si_{19}Al_5O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,33}(Fe, Mg)_{2,17}[Si_{3,17}Al_{0,83}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$<br><br>То же, что и II | $K_6Li_2Al_4(Fe, Mg)_{12}[Si_{16}Al_8O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,33}Al_{0,66}(Fe, Mg)_2[Si_{2,67}Al_{1,33}O_{10}] \times$<br>$\times (OH, F)_2$<br><br>$K_6Li_3Al_3(Fe, Mg)_{12}[Si_{18}Al_6O_{60}](OH, F)_{12}$<br>$KLi_{0,5}Al_{0,5}(Fe, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$<br><br>То же, что и I |
|   | —  | —  |
|   | —  | —  |
| I   | То же, что и II  | То же, что и I   |
|   | —  | —  |
|   | —  | —  |
|   | —  | —  |

Замещая в указанных формулах  $2(\text{Mg}, \text{Fe})$  на  $\text{LiAl}$  и учитывая, что в лепидолитах количество атомов  $\text{Si}$  в тетраэдрической координации не бывает меньше 3 и, следовательно, часть  $\text{Al}$  в них замещается  $\text{Li}$  (по схеме  $\text{Al}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Al}_{(\text{IV})} \rightarrow \text{Li}_{(\text{VI})} \cdot 2\text{Si}_{(\text{IV})}$ ), мы получим целую серию литиевых слюд, которые должны сохранять исходную структуру однослойного, трехслойного или шестислойного флогопита-биотита. Слюды этой серии отличаются в основном по содержанию  $\text{Li}$  и  $(\text{Mg}, \text{Fe})$ , а также  $\text{F}$ , они известны в литературе под названиями протолитионита, циннвальдита и криофилита. Под циннвальдитом следует понимать литиевую слюду, содержащую примерно одинаковые количества  $\text{Li}$ ,  $(\text{Fe}, \text{Mg})$  и  $\text{Al}$ , под протолитионитом — слюду, промежуточную по составу между биотитом и циннвальдитом, а под криофилитом — слюду состава  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ , промежуточную между циннвальдитом и лепидолитом. В связи с этим в основу рациональной классификации указанных слюд следует положить количество атомов  $\text{Li}$  и  $\text{Fe} + \text{Mg}$  в эмпирических формулах, полученных при пересчете химических анализов.

В табл. 2 приведены литиевые слюды, получающиеся при замещении  $2(\text{Mg}, \text{Fe})$  на  $\text{LiAl}$  в однослойных биотитах, в табл. 3 — в трехслойных, а в табл. 4 — в шестислойных. Как видно из табл. 2, из однослойного биотита можно указанным выше способом вывести лепидолиты состава:  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$  или  $\text{KLi}_{1,75}\text{Al}_{1,25} [\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ , их трехслойного — состава  $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$  и  $\text{KLi}_{1,67}\text{Al}_{1,33} \cdot [\text{Si}_{3,33}\text{Al}_{0,67}\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ .

Атомное количество  $\text{Li}$  в подобных трехслойных лепидолитах меняется только в небольших пределах, от 1,50 до 1,67. Отличительной особенностью таких лепидолитов является наличие гексагональной структуры и, как следствие этого, одноосность или появление только небольшого угла  $2V$ . Подобные лепидолиты с очень небольшим  $2V$  были впервые обнаружены Баумхауэром (Baumhauer, 1912) в пегматитах Мурзинки и названы микролепидолитами, в отличие от других лепидолитов с большим  $2V$  — макролепидолитов.

Из шестислойных лепидолитов (табл. 4) можно вывести ряд лепидолитов с атомным количеством, меняющимся от 1,33 до 1,83.

Сравнивая пределы изменения атомных количеств  $\text{Li}$  для лепидолитов различной структуры, выведенных нами теоретически, мы приходим к следующим выводам.

а) Мусковиты могут содержать определенное количество лития без существенного изменения их структуры (до 0,5 атомного количества).

б) При несколько большем содержании лития (от 0,5 атомных количеств до 0,75) образуются литиевые мусковиты, в целом сохраняющие двухслойную структуру мусковита, но отличающиеся, согласно А. Левинсону, несколько иными интенсивностями линий на дебаеграммах. Такие литиевые мусковиты правильно было бы называть двухслойными лепидолитами.

в) В шестислойных лепидолитах атомное количество лития меняется от 1,50 до 1,83.

г) В однослойных лепидолитах атомное количество лития колеблется от 1,5 до 1,75, а учитывая, что и полилитоинит имеет такую же структуру, то и до 2.

д) В трехслойных лепидолитах атомное количество лития меняется от 1,50 до 1,67.

Таким образом, по мере увеличения содержания в лепидолитах лития закономерно меняется и их структура. Обращает на себя внимание, что между двухслойными литиевыми слюдами, сохраняющими структуру мусковита, и одно-, шести- или трехслойными лепидолитами, имеющими



симось, хорошо видимая на диаграмме (рис. 3), где по оси абсцисс отложены атомные количества лития в лепидолитах, а по оси ординат — атомные количества фтора. Наблюдающийся на диаграмме большой разброс точек обусловлен в основном двумя причинами:

а) трудностью точного определения в слюдах фтора, в связи с чем к данным собранных химических анализов следует подходить с осторожностью;

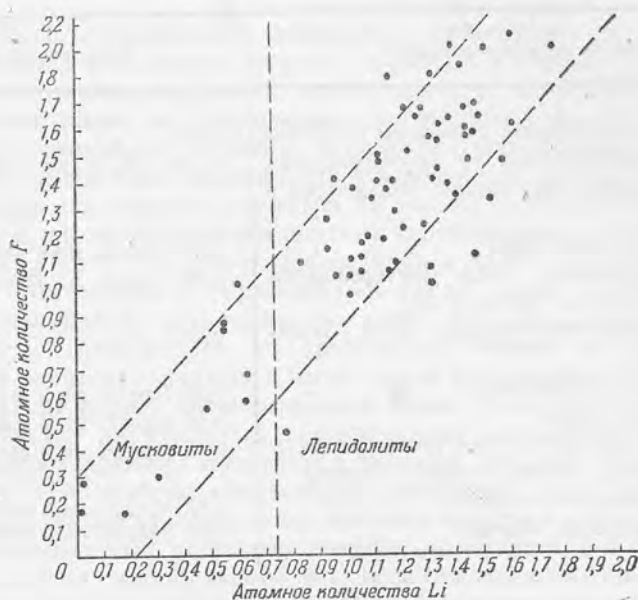


Рис. 3. Зависимость содержания фтора в литиевых слюдах ряда мусковит — лепидолит — полилитийонит от содержания в них лития.

б) наличием определенной зависимости между содержанием фтора в литиевых слюдах и геохимическими особенностями отдельных провинций, т. е. первоначальной концентрацией фтора в растворе-флюиде, давшем начало лепидолиту.

Несмотря на указанные обстоятельства, все же при большом количестве химических анализов можно говорить о наличии достаточно четко выраженной закономерности повышения содержания в лепидолитах F по мере увеличения содержания Li, поэтому если состав мусковита  $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ , то состав полилитийонита  $KLi_2Al[Si_4O_{10}]F_2$ . Любопытно, что отношение Li : F в целом приближается к 1; так, среднее арифметическое из перечисленных данных 67 анализов  $Li : F = 0,95$ . Таким образом, Li входит в состав лепидолита в таком же количестве, как и F, что, возможно, свидетельствует о выносе Li в виде LiF. Следует подчеркнуть, что коэффициент Li : F для лепидолитов одного и того же пегматитового поля меняется в незначительных пределах и показывает степень обогащенности его фтором. В пегматитах, богатых фтором, характеризующихся появлением в больших количествах топазов, триплитов, амблигонитов, и лепидолиты содержат повышенное количество F, т. е. коэффициент Li : F для них меньше 1.

При пониженном содержании F в пегматитах, когда топаз и триплит полностью отсутствуют, а вместо амблигонита появляется монтебразит,

и лепидолиты обеднены фтором, при этом коэффициент  $Li : F$  для них приближается к 1 или больше 1.

Для подтверждения вышеизложенного в табл. 5 приведем значения коэффициента  $Li : F$  для лепидолитов различных районов.

Таблица 5

Коэффициент  $Li : F$  для различных пегматитов

| Название пегматитового поля   | Коэффициент $Li : F$      |
|---|---------------------------|
| Пегматитовое поле Японии, пегматиты Танокама  | 0,75                      |
| Пегматитовое поле Рудных Гор (месторождения Пенниг, Аурсдорф, Эпрехштейн, Вальдштейн и др.) | 0,78 (средн. из 7 анал.)  |
| Пегматиты Мурзинки, Урал  | 0,79 (средн. из 4 анал.)  |
| Пегматиты Калифорнии, США (месторождения Палла, Меза-Гранде, Рамона и др.)                  | 0,88 (средн. из 13 анал.) |
| Пегматиты Борщовочного Кряжа, Вост. Забайкалье  | 0,88                      |
| Пегматиты Канады (Ваффильд)   | 0,91 (средн. из 2 анал.)  |
| Пегматиты Мадагаскара   | 0,94 (средн. из 4 анал.)  |
| Пегматиты из штата Мэн, США (месторождения Парис, Румфорд, Геброн, Аубури, Норвей)          | 0,98 (средн. из 8 анал.)  |
| Пегматиты Калбинского хребта  | 0,98 (средн. из 2 анал.)  |
| Пегматиты Варутреска, Швеция  | 1,06 (средн. из 5 анал.)  |

Тот факт, что по мере увеличения содержания лития в слюдах в них закономерно увеличивается и содержание фтора, позволяет высказать предположение, что фтор может входить в слюды при компенсации валентности вследствие замещения магния литием, т. е. что  $Mg_{(VI)}O$  могут замещаться  $Li_{(VI)}F$ . В связи с этим следует указать, что  $MgO$  и  $LiF$  являются изоструктурными соединениями и кристаллизуются в решетке типа  $NaCl$ . Если компенсация валентности при замещении магния литием осуществляется путем замещения  $O$  на  $F$ , то, естественно, возникает вопрос, может ли она происходить путем замещения  $(OH)_2$  на  $F$ , т. е. может ли  $Mg_{(VI)}(OH)_2$  замещаться на  $Li_{(VI)}F$ ? Точные химические анализы литиевых слюд и их пересчеты позволят дать ответ на этот вопрос.

Выше было установлено, что собственно лепидолиты могут образоваться только при условии вхождения в состав мусковита более 0,87 атомных количеств  $Li$ , что требует вхождения в состав слюд определенного количества фтора. Отсюда можно сделать важный вывод: если в остаточных растворах или флюидах фтор присутствовал в количестве, недостаточном для образования лепидолита, то даже при наличии большого количества лития образуются литийсодержащие мусковиты, а не лепидолиты.

Естественно возникает вопрос: какие причины влияют на обогащение или обеднение остаточных растворов и флюидов фтором? Таких главных причин можно наметить несколько.

а) Повышенное или пониженное содержание фтора в исходном пегматитовом расплаве.



б) Наличие в большом количестве элементов-осадителей фтора, весьма легко образующих с ним устойчивые нерастворимые минералы. Таким элементом в первую очередь является Са, фиксирующий фтор в виде флюорита и уводящий его из сферы действий реакций. Следовательно, при залегании пегматитов в известняках мы не можем предполагать появления в лепидолитах большого количества фтора и должны ожидать нахождения в основном литийсодержащих мусковитов или маргаритов (эфеситов).

в) Интерминерализационные подвижки, приводящие к выносу из пегматитов летучих и в первую очередь фтористых и боровых соединений.

При прочих равных условиях наибольшую роль играет последний фактор. Действительно, в сподуменовых пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях, характеризующихся многократными интерминерализационными подвижками в процессе их становления, лепидолит полностью отсутствует, несмотря на весьма значительную концентрацию лития и широкое развитие поздних «грейзеновых» слюд, содержащих зачастую до 0,5%, а в некоторых случаях и до 1%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Характерно отсутствие в этом случае и турмалина, а также таких типичных фторсодержащих минералов, как топаз, флюорит, триплит, амблигонит (последний, если и присутствует, то представлен обычно монтебразитом). Единственный распространенный в этом случае фторсодержащий минерал — апатит в целом играет незначительную роль. Естественно, возникает вопрос: почему же на подобных сподуменовых месторождениях таким широким распространением пользуется поздний зеленый литийсодержащий мусковит и полностью отсутствует лепидолит? Нам кажется, что в значительной степени причина этого явления кроется в выносе в процессе интерминерализационных подвижек летучих соединений F и B, обуславливающих развитие своеобразного процесса лепидолитизации со всеми характерными для него особенностями. Это обстоятельство хорошо объясняет также следующие общеизвестные факты.

1. Приуроченность процессов лепидолитизации к наиболее апикальным участкам пегматитовых тел. Впервые она отмечена в 1909 г. А. Е. Ферсманом (1952) на месторождении Сан-Пиетро-ин-Кампо (о-в Эльба), позже описана А. А. Беусом (1948), изучавшим пегматиты Туркестанского хребта, и неоднократно наблюдалась нами на многих литиевых месторождениях СССР.

2. Постоянное наличие лепидолита в литиевых пегматитах, сформировавшихся в спокойных тектонических условиях, характеризующихся четкой зональностью и обилием миароловых пустот, к которым приурочен лепидолит или циннвальдит при отсутствии их в других участках пегматитов. Эта постоянная приуроченность лепидолита или циннвальдита к миароловым пустотам, несомненно, свидетельствует о большой роли в их образовании летучих. По-видимому, в условиях, когда летучие (в первую очередь фтор) имеют возможность удаляться (при интерминерализационных тектонических подвижках), лепидолит не образуется, хотя литийсодержащий мусковит в таких случаях в пегматитах присутствует.

3. Лепидолит в пегматитах всегда необычайно тесно ассоциирует с целым рядом фтор- и борсодержащих минералов, в первую очередь с турмалином, который всегда в этом случае содержит литий (эльбаит) и окрашен обычно в розовый или красный цвет (окраска рубеллита обусловлена наличием примесей  $\text{Mn}^{II}$ , так же как и фиолетовая или розовая окраска самого лепидолита). Ассоциация лепидолита с рубеллитом весьма характерна и послужила основанием к выделению акад. А. Е. Ферсманом особого литиево-рубеллитового подтипа натро-литиевого типа гранитных

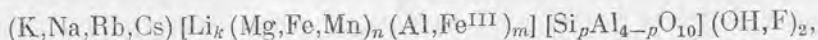
пегматитов. Следует подчеркнуть, что в литиевых пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях и не содержащих лепидолита, обычно отсутствует и турмалин.

Необходимо также указать, что лепидолиты тесно ассоциируют на многих месторождениях с амблигонитом, мангананатитом, манганотриплитом (А. Гинзбург и Круглова, 1952), топазом, микролитом, иногда гамбергитом (Мадагаскар) и данбуритом (Липовка, Урал).

Если для лепидолита весьма характерна тесная ассоциация его с рубеллитом, то для циннвальдита-протолизионита не менее типична ассоциация его с топазом. Последняя, как известно, чрезвычайно широко распространена в так называемых пневматолитовых месторождениях, но появляется также и в богатых фтором пегматитах, характеризующихся изобилием миароловых пустот; достаточно указать на месторождения Борщовочного Кряжа, Монголии (Горихо), Волыни (Цыганов, 1954) и др.

### ВЫВОДЫ

1. Состав всех литиевых слюд может быть выражен единой общей формулой:



где коэффициенты  $k, n, m$  и  $p$  могут меняться в следующих пределах:  $k = 0 - 2$ ,  $n = 0 - 3$ ,  $m = 0 - 2$  и  $p = 3 - 4$ . Все разнообразие литиевых слюд обусловлено проявлением различных типов изоморфных замещений в шестерной координации и связанным с этим изменением состава тетраэдрических групп.

2. В лепидолитах концентрируется обычно Rb, Tl и Cs, при этом соотношение  $Rb_2O : Cs_2O$  в них может меняться от 40:1 до 1:1, очень редко 0,5:1; в среднем это соотношение в лепидолитах порядка 6:1—10:1. В месторождениях, богатых цезием и содержащих поллуцит, соотношение  $Rb_2O : Cs_2O$  приближается к 1:1.

3. Наиболее характерными изоморфными замещениями в литиевых слюдах являются: замещение  $R_{(VI)}^{II} Si_{(IV)}$  на  $Al_{(VI)} Al_{(IV)}$ , замещение  $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)}$  на  $Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(IV)}$  или  $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$  на  $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$ , а также замещение  $2(Mg, Fe)_{(VI)}$  на  $Li_{(VI)} Al_{(VI)}$  или  $Mg_{(VI)} Al_{(IV)}$  на  $Li_{(VI)} Si_{(IV)}$ .

4. При замещении в мусковите алюминия в шестерной координации до определенного предела литием структура слюды не меняется. Благодаря проявлению изоморфизма  $Al_{(VI)} \cdot 2Al_{(IV)} \rightarrow Li_{(VI)} \cdot 2Si_{(VI)}$  мусковит может содержать до 0,5 атомных количеств лития (что соответствует примерно 1,8%  $Li_2O$ ).

5. Вследствие замещения  $2Al_{(VI)} \cdot 3Al_{(IV)}$  в структуре мусковита на  $3Li_{(VI)} \cdot 3Si_{(IV)}$  образуются литиевые мусковиты (двухслойные лепидолиты), содержащие 0,5—0,87 атомных количеств лития (1,8—3,2%  $Li_2O$ ), сохраняющие структуру мусковита, но несколько отличающиеся от него по своим межплоскостным расстояниям.

6. Лепидолиты, содержащие от 0,87 до 1,50 атомных количеств Li (в случае отсутствия Mg, Fe и Mn), не являются мономинеральными образованиями, а представляют собой механическую смесь однослойного, шестислойного или трехслойного лепидолита с двухслойным мусковитом.

7. При содержании в лепидолите свыше 1,5 атомных количеств лития (что соответствует примерно 5,6%  $Li_2O$ ) структура этих слюд близка к битуту и может быть шестислойной, однослойной или трехслойной. Однако

в отличие от биотита или флогопита, где химический состав полиморфных модификаций одинаковый, лепидолиты отличаются друг от друга, если не по содержанию Li, то по составу тетраэдрических групп. Поэтому говорить о широком развитии явлений полиморфизма у лепидолитов, как это делают Гендрикс и Джефферсон, а также Левинсон, вряд ли правильно, поскольку все лепидолиты различной структуры (за исключением состава  $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$ ) имеют несколько различный химический состав.

8. Существует зависимость между химическим составом лепидолитов и их внутренней структурой. По содержанию  $Li_2O$  в серии мусковит — лепидолит можно до некоторой степени говорить о структуре слюды и ее происхождении, т. е. развивается ли лепидолит по мусковиту или же по биотиту.

9. По мере увеличения в слюдах серии мусковит — лепидолит содержания лития, в них закономерно повышается количество фтора. Наличие повышенных содержаний фтора является обязательным условием для образования слюд с высоким содержанием лития, т. е. однослойных или шестислойных лепидолитов.

10. Соотношение Li : F в лепидолитах является весьма характерной величиной, отражающей концентрацию фтора на последних этапах развития пегматитового процесса.

11. Одно-, шести- или трехслойные лепидолиты образуются в пегматитах только при условии наличия повышенных количеств летучих минерализаторов (фтора, бора и др.). Этим объясняется постоянная ассоциация лепидолита с турмалином (рубеллитом), амблигонитом, топазом, манганопатитом, микролитом и другими фтор- и борсодержащими минералами.

12. Пегматиты, формирующиеся в сложных тектонических условиях, при которых неоднократно происходили интерминерализационные подвижки, приводящие к выносу летучих, в первую очередь фтора и бора, характеризуются полным отсутствием лепидолита и сопутствующих ему минералов (рубеллита, амблигонита и др.). Вместо лепидолита в таких пегматитах пользуются широким распространением литийсодержащие мусковиты.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б е у с А. А. Вертикальная зональность пегматитов на примере пегматитового поля Аксу-Пуштуру. Докл. АН СССР, LX, № 7, 1948.
- Б у р к с е р Е. С. О получении солей лития, рубидия и цезия. Тр. VI Всес. Мендел. съезда, т. II, 1935.
- В е р н а д с к и й В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. Избр. соч., т. I. Изд. АН СССР, М., 1954.
- Г и н з б у р г А. И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах. Докл. АН СССР, ХСVIII, № 2, 1954.
- Г и н з б у р г А. И. Минералого-геохимическая характеристика натро-литиевых пегматитов. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Г и н з б у р г А. И. и Б е р х и н С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Г и н з б у р г А. И. и К р у г л о в а Н. А. Марганцевистый триплит из пегматитов Туркестанского хребта. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Г и н з б у р г И. И. Стадийное выветривание минералов. Сб. «Вопросы минер., геохим. и петрогр.». Изд. АН СССР, 1946.
- С е р д ю ч е н к о Д. П. О химической конституции и классификации слюд. Докл. АН СССР, LIX, № 3, 1948.
- С е р д ю ч е н к о Д. П. О кристаллохимической роли натрия в магнезиально-железистых слюдах. Докл. АН СССР, ХСVII, № 2, 1954.
- Ф е р с м а н А. Е. Материалы к минералогии о-ва Эльба. Избр. тр., т. I. Изд. АН СССР, 1952.

- Цветков А. И. и Вальяшихина Е. П. Термоаналитическая характеристика группы слюд. Тр. ИГН, вып. 157, 1956.
- Цыганов Е. М. О литиевых слюдах из пегматитов Воьлини. Зап. Всес. минер. общ., ч. 83, вып. 4, 1954.
- Ahrens L. H. The Geochemical Relationship between Thallium and Rubidium in Minerals of igneous origin. Trans. of Geol. Soc. South Africa, 48, 1946.
- Ahrens L. H., Gorfinkel L. G. Quantitative spectrochemical analysis of rubidium in lepidolite. Amer. Journ. Sci., 249, No 6, 1951.
- Baumhauer H. Über den Kristallbau der Lithionglimmer und die Verwachsung von Lepidolith und Muscovit. Zeit. f. Krystall., 51, 1912.
- Berggren T. Some new analyses of lithiumbearing mica minerals. Geol. Fören. Förhandl., 63, H. 4, 1941.
- Jakob J. Über rubidium- und cäsiumhaltige Glimmer. Schweiz. Miner.-Petr. Mitteil., 7, 139, 1927.
- Heinrich E. W. a. Levinson A. Studies in the mica group. Mineralogy of the rose Muscovites. Amer. Miner., 38, No 1—2, 1953.
- Hendricks S. a. Jefferson M. Polymorphism of the micax with optical measurements. Amer. Miner., 24, No 12, 1939.
- Kunitz W. Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glimmergruppe. Neues Jahrb. f. Miner., 50, 435, 1924.
- Levinson A. Studies in the mica group. Relationship between polymorphism and composition in the Muscovite-Lepidolites series. Amer. Miner., 38, No 1—2, 1953.
- Stevens R. New analyses of lepidolites and their interpretation. Amer. Miner., 23, 10, 1938.
- Winchell A. Further studies of the lepidolite system. Amer. Miner., 27, No 2, 1942.

И. В. ГИНЗБУРГ

## О ВАРИАЦИЯХ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ В ЗОНЕ КОНТАКТА СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ И ОСНОВНЫХ ПОРОД КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Известно, что сподуменные пегматиты залегают в самых разнообразных горных породах. Интенсивность взаимодействия между ними в большей мере определяется различиями в химизме. Так, между породами кислого состава, например гранитами и сподуменowymi пегматитами, не обнаруживается признаков взаимодействия (Кузнецов, 1954), так как их составы близки. В контакте пород среднего ряда, например монцо-диоритов и сподуменных пегматитов, уже заметны некоторые изменения, особенно со стороны вмещающих пород (Derry, 1950). В породах же основного состава, как то: габбро, амфиболитах, анортозитах, кальциевых лептитах, сподуменные пегматиты вызывают глубокие преобразования (Sundius, 1947; А. Гинзбург и И. Гинзбург, 1950). В их экзоконтакте развиты широкие зоны своеобразных околужильных пород со специфическим амфиболом — гольмквиститом. В эндоконтакте пегматита тоже происходят изменения — узкие зальбанды десилицированы. Значительные приконтактовые изменения здесь обусловлены большими различиями в вещественном составе пегматитов и заключающих их пород. Эти различия прежде всего выражаются в особенностях минералогического состава тех и других.

Так, в случае контакта сподуменных пегматитов с амфиболитами и анортозитами из Колмозерско-Вороньинского района Кольского полуострова в околужильных и зальбандовых зонах отмечается сближение минералогического состава (табл. 1), однако они не становятся тождественными, а остаются различными. Непосредственный контакт между ними всегда резкий; постепенные переходы наблюдаются между околужильными и вмещающими породами, а также между зальбандами жил и собственно пегматитами. В своем наиболее полном развитии контакт пегматитов с вмещающими породами состоит из следующих 6 зон:

- 1) амфиболит или анортозит с биотитом, гольмквиститом и турмалином;
- 2) приконтактовые плагиоамфиболовые гнейсы с биотитом, гольмквиститом, турмалином;
- 3) экзоконтактовые биотит-гольмквистит-турмалиновые гнейсы и сланцы;
- 4) эндоконтактовые плагиоклазиты и плагиоаплиты с апатитом и биотитом, турмалином, гольмквиститом;
- 5) приконтактовые аплиты с апатитом, гранатом, мусковитом, турмалином, микроклином;

Таблица 1

Список минералов, встречающихся в основных породах, редкометаллических гранитных пегматитах и их приконтактных образованиях

| Минералы        | Вмещающие породы  | Экзоконтакт  | Эндоконтакт                                       | Крайевые зоны пегматита                            |
|-----------------|---|--|---|--|
| Главные         | Битовнит-анортит-лабрадор-андезин, обыкновенная роговая обманка, актинолит                            | Лабрадор-андезин-олигоклаз, обыкновенная роговая обманка, биотит, гольмквистит | Андезин-олигоклаз, биотит, гольмквистит, турмалин | Олигоклаз-альбит, кварц, мусковит                  |
| Второстепенные  | Клиноцоизит, биотит   | Клиноцоизит, эпидот, турмалин, кварц, хлорит                                   | Апатит, гранат, мусковит, кварц                   | Микроклин, сподумен, турмалин                      |
| Редкие          | Сфен, апатит, гранат, кварц, кальцит, пирротин, циркон, халькопирит, пирит, магнетит, эпидот, диоксид | Сфен, апатит, рутил, пирротин, халькопирит, магнетит, гранат                   | Микроклин, пирротин, халькопирит, мусковит, кварц | Гранат, апатит, колумбит, касситерит, берилл и др. |
| Итого минералов | 17  | 16   | 13  | 11*  |

\* Всего в пегматитах насчитывается более 50 минералов, не считая генераций.

б) мелкозернистые пегматиты с апатитом, мусковитом, микроклином, сподуменом, турмалином.

Большинство минералов обнаруживают некоторое непостоянство оптических констант (табл. 2, 3) и спектроскопически определяемого химического состава (табл. 4), т. е. имеют варьирующий состав. Изменения свойств минералов происходят довольно закономерно, усиливаясь по мере приближения к непосредственному контакту со стороны пегматита и со стороны вмещающих пород.

Таким образом, контактовые взаимодействия сподуменовых пегматитов, амфиболитов и анортозитов выражаются не только в изменении минерального состава тех и других, но и в изменении свойств слагающих их минералов. Описание вариаций свойств каждого минерала ведется по разрезу от вмещающих пород через зону контакта к пегматитам.

### ПЛАГИОКЛАЗ

Изменения свойств и состава этого минерала, встречающегося во всех горных породах, наиболее показательны (табл. 2). Плагиоклазу рогово-обманковых анортозитов (испытывавших региональный метаморфизм, пред-



Рис. 1. Пятнистый плагиоклаз вмещающих пород в агрегате роговой обманки. Николи +. Увел. 76.

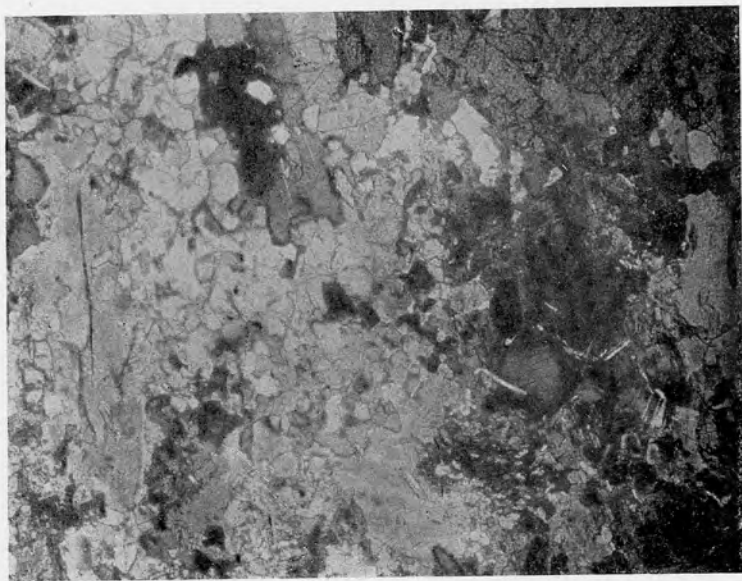


Рис. 2. Резко зональный плагиоклаз непосредственного экзоконтакта и микросенолитов эндоконтакта. Николи +. Увел. 20.

шествующий внедрению пегматитов) присущи: наиболее основной состав, таблитчатая форма, сложное двойникование и неравномерное пятнистое сложение (рис. 1). Этот плагиоклаз местами гранулируется с понижением основности, а затем преобразуется в более крупные округлые кристаллы близкого состава. Плагиоклаз амфиболитов по свойствам и составу близок мелкозернистому плагиоклазу роговообманковых анортозитов.

Плагиоклаз околожильных пород характеризуется очень неправильными формами выделения, резкой полизональностью (рис. 2) не только прямой, но и обратной. В последнем случае за более кислой зоной вновь следует более основная зона, иногда более основного состава, чем центральная. У плагиоклаза экзоконтактовых образований самое низкое для вмещающих пород содержание анортита.

Плагиоклазу эндоконтактового плагиоклазита свойственны: торцовая форма, почти полное отсутствие зональности и двойникования; состав его приближен к составу плагиоклаза околожильных пород. Плагиоклаз приконтактового плагиоаприта имеет округлую форму, обычно сдвойникован, а по составу занимает промежуточное положение между плагиоклазом непосредственного эндоконтакта и плагиоклазом срединных частей пегматита.

Как видим, свойства плагиоклаза отражают явления взаимодействия пегматитового расплава с вмещающими основными породами. Они выразились в метасоматическом (по своей природе) повышении кислотности плагиоклаза экзоконтакта на 40—10%  $Ap$  и в повышении основности плагиоклаза эндоконтакта на 35—25%  $Ap$ , указывающим на ассимиляционный генезис. Кроме того, явления взаимодействия обнаруживаются спектральными анализами (табл. 4). Так, для плагиоклаза вмещающих пород характерны V, Sr, Ba, отсутствующие в плагиоклазах эндоконтактных и других зон пегматита. Сравнительно с ними в нем больше Fe, Ti, но меньше Na. Плагиоклаз эндоконтакта обогащен Mg, Ca, Cu, Fe — элементами, свойственными вмещающим породам, и одновременно Be, Ga, Na — типоморфными элементами пегматитов. Форма зерен и резкая (часто обратная) полизональность плагиоклаза экзоконтактов свидетельствуют соответственно о его растворении и о неравновесности метасоматических процессов.

Форма зерен и строение плагиоклаза эндоконтакта говорят о явлениях закалки в непосредственном контакте пегматита. Взаимные прорастания плагиоклаза в плагиоаприте указывают на неравновесность условий формирования эндоконтактов в стадию автометасоматоза.

### РОГОВАЯ ОБМАНКА

Роговая обманка встречается только во вмещающих и в околожильных породах. В первых ее состав непостоянен и изменяется от разновидности, близкой к актинолиту (распространенной преимущественно в габбро-анортозитах), до разновидности, представленной обыкновенной роговой обманкой (развитой главным образом в амфиболитах). Возрастание железистости минерала и соответственно показателей преломления в данном случае сопровождается понижением угла оптических осей (см. табл. 3). Формы выделения роговой обманки вмещающих пород самые разнообразные: от крупных (3—5 мм) кристаллов до мелкозернистых волокнистых агрегатов. В анортозитах большая ее часть ксеноморфна к плагиоклазу, в амфиболитах, наоборот, идиоморфна по отношению к плагиоклазу, который находится в мезостазилах. В обоих случаях отмечается развитие роговой обманки по плагиоклазу.



Сводная таблица морфологии и оптических свойств плагиоклаза амфиболитов,

| Горные породы   | Свойства пла        |   |   |                                |
|---|---------------------|---|---|--------------------------------|
|   | размер зерен,<br>мм | форма зерен   | двойникование   | зональность                    |
| Лейко-, мезо- и меланократовый роговообманковый анортозит | 15—3                | Таблитчатая   | Сложное: по альбитовому, периклиновому, карлсбадскому, манебахскому и эстельскому законам | Отсутствует или слабо выражена |
|   | 10—1—0,1—<br>—0,01  | Округлая  | Несдвойникованы, редко альбитовые и периклиновые двойники                                 | Слабая                         |
| Плагиоклазовый амфиболит                                  | 1,5—0,5—<br>0,1     | Округлая  | Несдвойникованы, реже альбитовые (карлсбадские) двойники                                  | Отчетливая и слабая            |
| Околожилые гнейсы   | 3—0,5—0,1           | Неправильная (заливообразная, зубчатая, удлинённая) | Несдвойникованы и с альбитовыми двойниками  | Резкая, прямая, реже обратная  |
| Приконтактный плагиоклазит                                | 1—0,5—0,1           | Торцовая  | Несдвойникованы, редко альбитовые двойники  | Нет (или слабая)               |
| Плагиоклазовый аплит                                      | 2—0,1               | Округлая и таблитчатая                              | Альбитовые и карлсбадские двойники  | То же                          |
| Мелко- и среднезернистый пегматит                         | 5—0,5               | Округлая и лейстовидная                             | Альбитовые двойники   | Нет                            |

\* Массовые определения состава плагиоклаза по максимальным углам погасания в зоне симметричного угасания многократно контролировались иммерсионными измерениями светопреломления, измерениями в разрезах  $\perp Ng$ ,  $\perp Nr$  и на столике Федорова.

Таблица 2

## анортозитов, пегматитов и их приконтактовых образований

| г и о к л а з а |                            |                        |                      | Различия в составе плагиоклаза  |
|-----------------|----------------------------|------------------------|----------------------|---|
| пятнистость     | состав плагиоклаза (% An)* |                        |                      |   |
|                 | предельные значения        | преобладающие значения | количество измерений |   |
| Характерна      | Большая часть зерна        |                        |                      | Отклонения в составе отдельных зерен на 25—10% An, пятен и всего зерна на 20—10% An |
|                 | 80—40                      | 65—45                  | 135                  |   |
|                 | Пятна                      |                        |                      |   |
|                 | 60—30                      | 45—35                  | 63                   |   |
| Нет             | 50—30                      | 45—35                  | 34                   | Различие в составе центральных зон от краевых на 15—10% An                          |
| Нет             | 55—25                      | 40—35                  | 18                   | Различие в составе центральных зон от краевых на 15—10—5% An                        |
| Нет             | 70—20                      | 40—27                  | 48                   | Различие в составе центральных зон от краевых на 30—20—10% An                       |
| Нет             | 40—20                      | 33—27                  | 29                   | Различие в составе центральных зон от краевых на 10—5% An                           |
| Нет             | 30—10                      | —                      | 21                   | Отклонение в составе отдельных зерен на 15—5% An                                    |
| Нет             | 15—4                       | 10—5                   | 42                   | Отклонение в составе отдельных зерен на 10—5% An                                    |

Таблица 3  
Сводная таблица оптических свойств минералов вмещающих пород, пегматитов и их приконтактовых образований\*

| Минералы        | Породы                  | размер зерен, мм | окраска зерен              | Свойства минералов      |                     |                    |                          |                |                |                                 | cNg            | 2V          |            |
|-----------------|-------------------------|------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|----------------|----------------|---------------------------------|----------------|-------------|------------|
|                 |                         |                  |                            | плеохроизм              |                     |                    | светорепломление         |                |                |                                 |                |             |            |
|                 |                         |                  |                            | Ng                      | Nm                  | Np                 | Ng                       | Nm             | Np             | $\frac{d_z}{Z} - \frac{d_y}{Z}$ |                |             |            |
| Роговая обманка | Габбро-анортозиты       | 5—0,01           | Светло-зеленая             | Светло-лубовато-зеленый | Светло-зеленый      | Светло-зеленоватый | 1,648<br>1,652           | 1,636<br>1,640 | 1,626<br>1,630 | 0,022                           | 12—16°         | (—) 73—81°  |            |
|                 | Амфиболиты              | 8—0,01           | Зеленая                    | Зеленый                 | То же               | Желтый             | 1,670<br>1,674           | 1,650<br>1,656 | 1,640<br>1,646 | 0,026                           | 16—20°         | (—) 70—76°  |            |
|                 | Околожилыше             | 3—0,01           | Густо-зеленая              | Густосине-зеленый       | Светло-зеленоватый  | бурий              | Светло-желто-зеленоватый | 1,674<br>1,676 | 1,660<br>—     | 1,650<br>1,655                  | 0,024<br>0,021 | 10—15—20°   | (—) 72—84° |
| Клинцо-Поцит    | Вмещающие и околожилыше | 0,5—0,05         | Светло-серая               | Отсутствует             |                     |                    |                          | 1,712<br>1,735 | 1,710<br>1,730 | 1,702<br>1,725                  | 0,010          | cNm<br>0—6° | (—) 85—89° |
|                 | То же                   | 0,1—0,01         | Зеленоватый-серый          | Отсутствует             |                     |                    |                          | 1,721<br>1,743 | 1,719          | 1,714<br>1,746                  | 0,07           | cNm<br>0—4° | —          |
| Гольмквистит    | Вмещающие Околожилыше   | 0,5—0,01         | Серо-фиолетовая            | Голубоватый             | Розовато-фиолетовый | Светло-розовый     | 1,644                    | —              | 1,624          | 0,020                           | 0—4°           | (—) 48—49°  |            |
|                 |                         | 20—0,02          | Густофиолетовая, до черной |                         |                     |                    | 1,648<br>1,655           | 1,640<br>1,646 | 1,622<br>1,629 | 0,026                           |                |             | 0—1°       |
|                 | Эндоконтакт             | 50—0,01          | Густофиолетовая, до черной | Густофиолетовый         | Розовато-фиолетовый | Розовый            | 1,654<br>1,657           | —              | 1,626<br>1,629 | 0,028                           | 0—1°           | (—) 49—50°  |            |

Таблица 3 (продолжение)

| Минералы | Породы                                | размер зерен, мм | окраска зерен | плекрохризм           |                |                        |                         | светореломление         |                         |                                 | cNg                     | 2V |           |
|----------|---------------------------------------|------------------|---------------|-----------------------|----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|----|-----------|
|          |                                       |                  |               | Ng                    | Nm             | Np                     | Ng                      | Nm                      | Np                      | $\frac{N_z}{N} - \frac{N_p}{N}$ |                         |    |           |
|          |                                       |                  |               |                       |                |                        |                         |                         |                         |                                 |                         |    | Ng        |
| Биотит   | Вмещающие                             | 1—0,1            | Бурая         | Бурый и светлорозовый | Светло-бурый   | Соломенно-желтый       | 1,618                   | 1,620                   | 1,618                   | 1,620                           | 1,618                   | 0° | (—) 3—8°  |
|          | Околожильные и эндоконтакты           | 5—0,5—0,01       | Черная        | Красно-бурый          | Бурый          | Красновато-желтый      | 1,613<br>1,625<br>1,628 | 1,612<br>1,621<br>1,623 | 1,613<br>1,621<br>1,628 | 1,612<br>1,621<br>1,623         | 1,613<br>1,621<br>1,628 | 0° | (—) 5—10° |
| Гурматин | Вмещающие                             | 10—0,5           | Черная        | Розовый               | —              | Бурый                  | 1,696                   | —                       | 1,696                   | —                               | 1,696                   | 0° | (—) 0°    |
|          | Экзо- и эндоконтакты                  | 45—0,5           | »             | »                     | —              | Зелено-бурый и голубой | 1,700<br>1,688          | —                       | 1,700<br>1,688          | —                               | 1,667<br>1,671          | 0° | (—) 0°    |
|          | Краевые зоны пегматита                | 50—0,5           | »             | Светло-розовый        | —              | Зеленый                | 1,670                   | —                       | 1,670                   | —                               | 1,645<br>1,647          | 0° | (—) 0°    |
|          | Центральные зоны пегматита            | 50—0,5           | Зеленая       | Бесцветный            | —              | Зеленовато-голубоватый | 1,672<br>1,632          | —                       | 1,672<br>1,632          | —                               | —                       | 0° | (—) 0°    |
| Гранат   | Вмещающие                             | 5—1              | Красно-бурая  | —                     | —              | —                      | —                       | —                       | —                       | —                               | —                       | —  | —         |
|          | Эндоконтакты и краевые зоны пегматита | 2—0,1            | Яркокрасная   | —                     | Светло-розовый | —                      | —                       | —                       | —                       | —                               | —                       | —  | —         |
|          | Центральная зона пегматита            | 5—0,5            | Красная       | —                     | »              | »                      | —                       | >1,783                  | —                       | —                               | —                       | —  | —         |

Таблица 3 (окончание)

| Мне-<br>ралы | Породы                             | размер<br>зерен, мм | окраска зерен         | Свойства минералов                   |            |    |                  |                |                | cNg            | 2V |            |
|--------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------|----|------------------|----------------|----------------|----------------|----|------------|
|              |                                    |                     |                       | плекхоризм                           |            |    | светопреломление |                |                |                |    |            |
|              |                                    |                     |                       | Ng                                   | Nm         | Np | Ng               | Nm             | Np             |                |    |            |
| Апатит       | Вмещающие<br>и околжиль-<br>ные    | 0,1—0,01            | Белая                 | Отсутствует                          |            |    | 1,635            | —              | 1,633          | 0,002          | 0° | (—) 0—3°   |
|              | Эндоконтакт                        | 0,5—0,05            | »                     | »                                    | »          | »  | 1,635            | —              | 1,633          | 0,002          | 0° | (—) 0—2°   |
|              | Краевая зона<br>пегматита          | 2—0,05              | Голубая               | »                                    | »          | »  | 1,636            | —              | 1,634          | 0,002          | 0° | (—) 0°     |
|              | Центральные<br>зоны пегма-<br>тита | 3—0,03              | Голубая и<br>зеленая  | »                                    | »          | »  | 1,625<br>1,646   | —              | 1,622<br>1,642 | 0,003<br>0,004 | 0° | (—) 0°     |
| Мусковит     | Эндоконтакт                        | 2—0,1               | Светло-<br>зеленая    | Чуть зеле-<br>новатый                | Бесцветный | —  | 4,601<br>4,603   | 4,595<br>4,597 | —              | —              | —  | 0—3°       |
|              | Краевая зона<br>пегматита          | 5—0,5               | Зеленая               | Чуть зеле-<br>новато-жел-<br>товатый | »          | —  | 4,610<br>4,612   | —              | 4,571<br>4,573 | 0,039          | —  | 0—2°       |
|              | Центральная<br>зона пегма-<br>тита | 25—5                | Чуть зеле-<br>новатая | Отсутствует                          | —          | —  | 4,605<br>4,607   | 1,581<br>1,583 | 1,565<br>1,567 | 0,040          | —  | (—) 44—45° |

\* В таблице обобщены результаты многочисленных микроскопических исследований, в том числе 58 определений светопреломления, 95 определений углов погасания, 67 определений углов оптических осей на столике Федорова и 15 определений в сходящемся свете. Двупреломление определялось вычислением по светопреломлению.

Таблица 4

Результаты спектральных анализов минералов вмещающих пород, пегматитов и их экзо- и эндоконтактов

| Минералы        | Породы  | Элементы и их порядковые номера |      |     |       |       |       |       |      |      |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |                |
|-----------------|---|---------------------------------|------|-----|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
|                 |   | Li 3                            | Be 4 | B 5 | Na 11 | Mg 12 | Al 13 | Si 14 | P 15 | K 19 | Ca 20 | Sc 21 | Ti 22 | V 23 | Cr 24 | Mn 25 | Fe 26 | Co 27 | Ni 28 | Cu 29 | Zn 30 | Ga 31 | Sr 38 | Y 39 | Zr 40 | Nb 41 | Ag 47 | Sn 50 | Ba 56 | Pb 81 | Pb 82 | Bi 83 | Число анализов |
| Плагиоклаз      | Вмещающие<br>Эндоконтакт<br>Пегматит                    |                                 | 4    |     | 4     | 4     | 5     |       | 5    |      | 5     | 2     | 1     |      | 2     | 4     | 2     | 4     |       | 1     |       | 1     | 3     |      |       |       |       | 1     |       |       |       |       | 2              |
|                 |   |                                 | 4    | 1   | 5     | 4     | 5     |       | 5    |      | 5     | 1     | 1     | 1    |       | 2     | 2     | 2     | 1     |       | 1     |       | 1     |      |       |       |       |       |       |       |       |       | 1              |
| Роговая обманка | Вмещающие<br>Околожильные                               |                                 | 1    |     | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 5     | 1     | 3     | 2    | 2     | 4     | 4     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 1    |       |       |       | 2     |       |       |       | 2     |                |
|                 |   |                                 | 1    | 1   | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 5     | 1     | 2     | 3    | 4     | 3     | 5     | 2     | 2     |       | 1     |       | 1     | 1    |       |       |       | 2     |       |       |       | 1     |                |
| Гольмквистит    | Вмещающие<br>Околожильные                               |                                 | 1    |     | 1     | 5     | 5     |       | 5    |      | 4     | 4     | 3     | 2    | 4     | 1     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 2    |       |       |       | 2     |       |       |       | 1     |                |
|                 |   |                                 | 5    |     | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 4     | 4     | 3     | 2    | 4     | 3     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 2    |       |       |       | 2     |       |       |       | 3     |                |
| Биотит          | Вмещающие<br>Околожильные                               |                                 | 3    |     | 1     | 4     | 5     |       | 5    |      | 3     | 2     | 2     | 1    | 1     | 2     | 4     | 1     | 1     |       | 1     |       | 2     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 1     |                |
|                 |   |                                 | 1    |     | 1     | 4     | 5     |       | 5    |      | 4     | 3     | 3     | 2    | 2     | 3     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 2     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 1     |                |
| Турмалины       | Вмещающие<br>Околожильные и<br>эндоконтакты<br>Пегматит |                                 | 1    |     | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 5     | 3     | 2     | 2    | 2     | 3     | 5     | 1     | 2     |       | 1     |       | 1     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 1     |                |
|                 |   |                                 | 2    |     | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 4     | 1     | 4     | 1    | 1     | 4     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 2     |                |
| Гранат          | Вмещающие<br>Эндоконтакт<br>Пегматит                    |                                 | 1    |     | 4     | 4     | 5     |       | 5    |      | 4     | 1     | 1     | 1    | 1     | 4     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 1    |       |       |       | 1     |       |       |       | 2     |                |
|                 |   |                                 | 2    |     | 3     | 5     | 5     |       | 5    |      | 3     | 1     | 2     | 1    | 1     | 1     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 1     | 1    |       |       |       | 1     |       |       |       | 2     |                |
| Апатит          | Эндоконтакт<br>Пегматит                                 |                                 | 2    |     | 3     | 4     | 5     |       | 5    |      | 5     | 2     | 2     | 2    | 2     | 4     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 2     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 1     |                |
|                 |   |                                 | 1    |     | 3     | 4     | 5     |       | 5    |      | 5     | 2     | 2     | 2    | 2     | 5     | 5     | 1     | 1     |       | 1     |       | 2     | 2    |       |       |       | 1     |       |       |       | 1     |                |
| Мусковит        | Эндоконтакт<br>Пегматит                                 |                                 | 1    |     | 2     | 2     | 5     |       | 5    |      | 5     | 2     | 2     | 2    | 3     | 3     | 3     | 3     |       | 1     |       | 1     | 2     | 2    |       |       |       | 2     |       |       |       | 1     |                |
|                 |   |                                 | 2    |     | 2     | 2     | 5     |       | 5    |      | 5     | 2     | 2     | 2    | 3     | 3     | 3     | 3     |       | 1     |       | 1     | 2     | 2    |       |       |       | 2     |       |       |       | 2     |                |

Примечание. Обозначения интенсивности линий: 1 — ничтожные следы и следы; 2 — оч. слабые и слабые; 3 — средние; 4 — выше средних; 5 — сильные и оч. сильные; аналитики Н. Н. Колесников и Н. В. Лизунов.

В околожильных породах присутствует обыкновенная роговая обманка. Она отличается от развитой во вмещающих породах более густой окраской повышенным светопреломлением, а следовательно, и наибольшим содержанием железистого компонента (табл. 3). Спектральными анализами (табл. 4) подтверждено повышенное содержание Fe в роговой обманке околожильных пород, а также установлена концентрация в ней Cr, V, Co, Ni (характерных для вмещающих пород), Sn и Be (характерных для пегматита). В ней понижено содержание Mn и Ti (накапливающихся в гольмквистите) и отсутствуют Sc, Cu, Sr, Zr (присутствующие в роговой обманке вмещающих пород). Неравновесность условий, при которых кристаллизовалась роговая обманка околожильных пород, усматривается в больших колебаниях угла ее погасания и угла оптических осей.

### КЛИНОЦОЗИТ И ЭПИДОТ

Клиноцоизит и редко встречающийся более железистый эпидот широко распространены во вмещающих и околожильных породах и иногда обнаруживаются в самом эндоконтакте. Из них клиноцоизит преобладает в габбро-анортозитах и анортозитах, а эпидот — в амфиболитах. В зависимости от состава вмещающих пород, в околожильных породах преимущественно пользуется тот или иной из этих минералов. Оптические константы клиноцоизита и эпидота, вмещающих и околожильных пород достаточно близки (табл. 3), но они хорошо различаются по форме выделения. Например, клиноцоизит вмещающих пород имеет кристаллографически правильные ограничения, хотя и развивается по плагноклазу. В околожильных породах, особенно в непосредственном экзоконтакте, он дает неправильные, как бы разъеденные с краев кристаллы, принимающие иногда колеччатые контуры. Такие формы кристаллов клиноцоизита, вероятно, вызваны его растворением при обратном ходе метасоматоза в зоне контакта. При этом за счет клиноцоизита образуется более основной плагноклаз. Наиболее причудливые формы имеет клиноцоизит в микросекциях эндоконтакта. Здесь иногда отмечается переотложение клиноцоизита с нарастанием на апатит и магнетит.

Точно так же эпидоту вмещающих пород, который развивается не только по плагноклазу, но и по роговой обманке, свойственны более или менее правильные очертания. Округлая его форма сохраняется в околожильных породах, удаленных от контакта. Вблизи контакта эпидот тоже имеет неправильную форму. Нередко экзо- и эндоконтактные породы бывают ограничены цепочкой переотложенных зерен эпидота правильной формы.

### ГОЛЬМКВИСТИТ

Ромбический амфибол — гольмквистит, отличающийся от антофиллита и жедрита присутствием лития<sup>1</sup>, является главным типоморфным и наиболее распространенным минералом околожильных образований сподуменовых пегматитов, залегающих в основных породах. Гольмквистит встречается также в незатронутых околожильными процессами, удаленных от контакта вмещающих породах и в непосредственном эндоконтакте пегматита.

<sup>1</sup> Принадлежность гольмквистита к ромбическим амфиболам группы антофиллита установлена оптическими методами И. В. Гинзбург в 1949 и путем расчета изоморфного замещения им обыкновенной роговой обманки (А. И. Гинзбург в 1954).

Таблица 5

## Содержание окислов щелочных элементов в гольмквистите

| № п/п | Месторождение         | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Аналитик и год                  |
|-------|-----------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|
| 1     | Уте, Швеция . . . . . | 2,13              | 1,12              | 0,54             | А. Озани, 1913 (Sundius, 1947)  |
| 2     | Александр Каути, США  | 3,53              | 0,50              | 0,27             | А. Бигден, 1947 (Sundius, 1947) |
| 3     | СССР . . . . .        | 2,07              | 0,91              | 0,16             | А. В. Мокрецова, 1953           |

Содержание Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в изученном гольмквистите сравнительно с иностранными показано в табл. 5.

Из оптических констант минерала подвержены колебаниям показатели преломления, а углы погасания и оптических осей остаются одинаковыми. Повышение интенсивности окраски, тонов плеохроизма и светопреломления происходит по мере приближения к непосредственному контакту. Оно связано с возрастанием в составе гольмквистита не только Fe (как в других амфиболах), но Li и Mn, что подтверждается спектроскопией (табл. 4).

В гольмквистите из околожильных пород и особенно из непосредственного контакта сравнительно с гольмквиститом, развитым за пределами собственно околожильных пород, накапливаются, с одной стороны, элементы, характерные для вмещающих пород, — Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Ba, а с другой — элементы, характерные для пегматита, — Li, Na, Mn, Ga. При гипергенных процессах гольмквистит теряет прежде всего часть Fe и Li, утрачивает плеохроизм и становится светлосерым.

В удаленных от контакта вмещающих породах, сохранивших все присущие им черты, гольмквистит образует тонкие копьевидные (ромбовидные в поперечных сечениях) кристаллы, секущие все окружающие их минералы: плагиоклаз, роговую обманку, клиноцоизит (рис. 3). В околожильных породах наблюдается пересечение им плагиоклаза, роговой обманки, биотита, а также срастание с двумя последними минералами. В зоне непосредственного экзоконтакта отмечаются совершенно явная гольмквиститизация роговой обманки, реже развитие гольмквистита по биотиту, а также нарастание биотита в виде венчиков на гольмквистит. Часто гольмквистит образует крупные самостоятельные кристаллы или фибробластические агрегаты. Здесь же отмечается нарастание гольмквистита на сфен; гольмквистит, ассоциирующий с кварцем, включает пирротин и ильменит (рис. 4.). Наблюдающиеся плеохроичные ореолы указывают на мелкие включения циркона.

В непосредственном эндоконтакте гольмквистит встречается в виде лучистых агрегатов или же крупных саблеобразных кристаллов в трещинах плагиоклаза или между его зернами.

Установлены три последовательные стадии прогрессивного развития гольмквистита: 1) в трещинах вмещающих пород, 2) замещение роговой обманки (реже биотита), 3) позднее перпендикулярное контакту расположение его кристаллов, возникших, когда уже отсутствовали дифференциальные движения. На их фоне отмечаются признаки регрессивного развития, при котором по гольмквиститу образуется биотит и даже изредка роговая обманка. Сочетание прогрессивного и регрессивного развития гольмквистита свидетельствует о пульсировании околожильных процессов.



### БИОТИТ

Биотит является типоморфным минералом околожильных пород. Он присутствует также во вмещающих породах, удаленных от контакта, и в узкой зоне непосредственного эндоконтакта. Оптические свойства биотита экзо- и эндоконтактовых пород близки между собой, но отличны от таковых для биотита вмещающих пород (табл. 3). Биотит приконтактовых пород, судя по светопреломлению и микроскопии (табл. 4), обогащен Fe и Li. Кроме того, в нем повышенные содержания Ca, Ti, V, Cr, Ni, Co, Sr, характерных для вмещающих пород, больше Al, K, Mn, свойственных пегматиту, а также присутствуют Li, Be, Sn и Tl, типичные для пегматитов.

Относительно форм выделения биотита следует указать, что во вмещающих породах он преимущественно приурочивается к плоскостям гнейсовидности, где дает скопления. При этом наблюдается развитие его по роговой обманке. В околожильных породах тоже обнаруживается замещение биотитом роговой обманки. В ассоциации с гольмквиститом наблюдаются то более поздние, то более ранние или же одновременные образования биотита. Биотит околожильных пород, особенно сплошных агрегатов из экзоконтакта, обычно содержит множество плеохроичных двориков, что отличает его от биотита вмещающих пород и эндоконтакта пегматита. В эндоконтакте биотит образует разрозненные листочки, одновременные или более поздние, чем кварц и плагиоклаз.

### ТУРМАЛИН

В некоторых из жил редкометальных пегматитов турмалин является одним из распространенных минералов и встречается во всех зонах, в других он редок. Турмалин относится к типоморфным минералам экзо- и эндоконтактовых образований сподуменовых пегматитов и иногда находится во вмещающих породах вдали от пегматитовых жил. Оптические свойства минерала закономерно изменяются по мере перехода от вмещающих пород к центральным зонам пегматита (табл. 3). Обращает на себя внимание высокое светопреломление турмалинов вмещающих и околожильных пород, что связано с наличием в них хрома.

Реакционная природа турмалина вмещающих и приконтактовых пород легко обнаруживается при сравнении их спектроскопического состава между собою и со всем разнообразием турмалинов пегматитов (табл. 4). В турмалине вмещающих пород сосредотачиваются свойственные им элементы. В турмалине экзоконтактов и эндоконтактов появляются уже элементы пегматитов Li, Be, Sn, Zn и возрастает содержание Mn и Ga, накапливающихся в турмалинах пегматитов. Вместе с тем падает содержание характерных для основных пород Ca, V, Ni и исчезают Co, Cu, Sr, тогда как Ti и Sc накапливаются. Процесс обогащения турмалинов пегматита Li, Be, Na, Zn, Ga, Sn, при обеднении их Mg, Ti и Fe нарастает в ходе формирования пегматита.

Турмалин во вмещающих породах характерен образованием турмалиновых солид на плоскостях гнейсовидности. В околожильных породах он большей частью развивается по роговой обманке и иногда обладает неравномерным пятнистым сложением. В сплошных скоплениях непосредственных экзоконтактов (так называемых турмалиновых примазках) он обнаруживает тонкую полизональность, с многократным чередованием двух или трех разноокрашенных зон. Непосредственно в эндоконтакте турмалин приобретает нормальную зональность с более темным ядром и светлой периферической оторочкой. Здесь он иногда заключает в себе

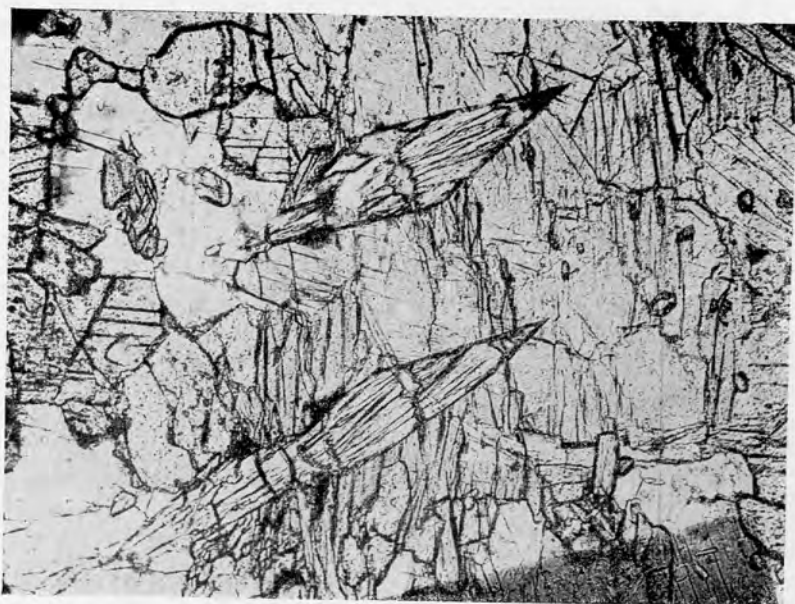


Рис. 3. Кошьевидные и ромбовидные кристаллы гольмквистита в роговой обманке и плагиоклазе вмещающих пород. Без анализатора. Увел. 46.

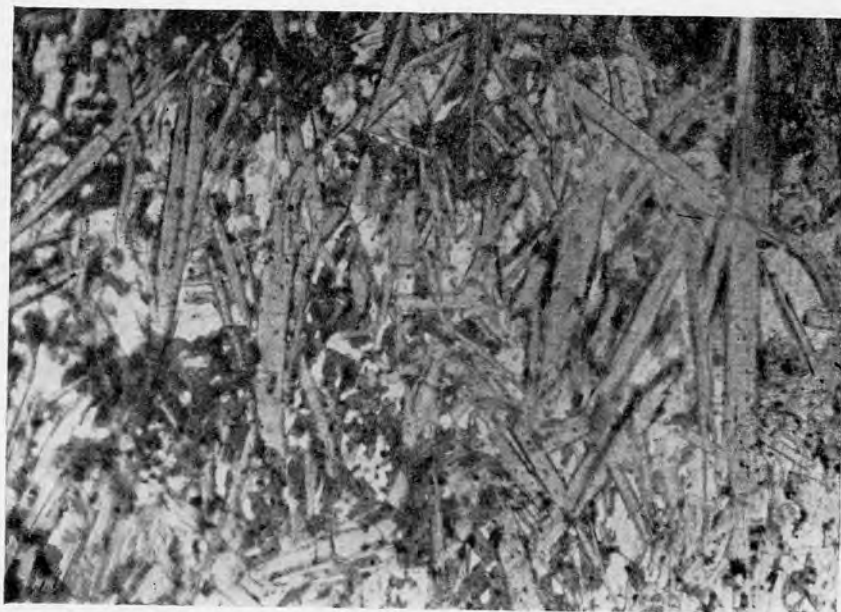


Рис. 4. Гольмквиститовый сланец непосредственного экзоконтакта. Без анализатора. Увел. 20.

пиротин и халькопирит. В зоне мелкозернистого пегматита турмалин нередко замещает сподумен. В преобладающем большинстве случаев турмалин во всех перечисленных породах имеет правильные ограничения, хотя образуется одним из последних.

Отмеченное выше пятнистое или полизональное строение минерала свидетельствует о неравновесных условиях концентрации вещества в период его образования. Это, как уже не раз подчеркивалось, указывает на неравновесные условия формирования экзо- и эндоконтактовых зон.

### ГРАНАТ-СПЕССАРТИН

Гранат редко встречается во вмещающих и околожильных породах; он является специфическим минералом пегматитов и широко распространен в приконтактовых их зонах. Внешние свойства и светопреломление граната во всех этих породах близки; под микроскопом гранат вмещающих пород слабо окрашен. Наибольший показатель преломления определен у граната вмещающих пород, наименьший — у граната пегматита. Гранат эндо- и экзоконтактовых пород имеет промежуточный показатель преломления (табл. 3). Согласно данным спектральных анализов (табл. 4), гранат приконтактовых пород тоже является промежуточным. В нем сравнительно с гранатом вмещающих пород возрастает содержание Mg, Ca, Al, Mn, появляются Be, Zn, Sr, Y, Ag, Sn. Сравнительно с гранатом пегматита, в нем меньше Be, Ti, Ga, Ag, Sn, больше Mg, Ca, есть Y, Zr, но нет Sc и V.

Любопытно, что бесцветный в тонких срезах гранат пегматита содержит больше Mn, чем розовый в тонких сечениях гранат вмещающих пород (поэтому окраску минерала нельзя непосредственно связывать с количеством в нем Mn).

Во всех породах гранат идиоморфен и обычно имеет хорошую огранку, хотя в большинстве случаев образовался позже окружающих его минералов. Только в зоне эндоконтакта среди агрегатов кварца иногда отмечаются неправильные кристаллы граната, как бы растворенные и замещенные кварцем. Такого рода явления свидетельствуют о процессах перекристаллизации в зоне эндоконтакта.

### АПАТИТ

Апатит редок во вмещающих и околожильных породах. Он сосредоточивается преимущественно в эндоконтакте. Во внутренних зонах пегматита апатит тоже редок. Апатит перечисленных пород обладает различными оптическими свойствами (табл. 3). Особенно интересен апатит краевой аплитовидной зоны. Здесь он голубой, как и в других зонах пегматита, но показатели преломления его еще близки белому апатиту вмещающих и околожильных пород, а также мест, непосредственно расположенных в экзо- и эндоконтактах. По направлению от вмещающих пород к центральным зонам пегматита исчезают аномальные для апатита явления двусности. В голубом апатите приконтактовых зон, сравнительно с апатитом центральных зон пегматита, отсутствуют Be, Co, Ba, Ni, Cu, Pb, Bi, меньше содержится Mn и Fe (табл. 4).

Во вмещающих и околожильных породах округлые зерна апатита находятся среди агрегатов темноцветных минералов. В эндоконтакте и в самом пегматите округлый апатит ассоциирует с полевыми шпатами и кварцем. Для эндоконтакта весьма характерна цементация апатитом агрегата мелких различно ориентированных его зерен. Здесь же наблюдаются

графические структуры срастания апатита и кварца, а также ассоциация апатита с более поздним кварцем. Эти соотношения говорят о повторном импульсе образования апатита и последующем его растворении. Подобные явления происходили в стадию автометасоматоза и свидетельствуют о сложном процессе формирования эндоконтактных зон.

### МУСКОВИТ

Мусковит представляет собою специфический минерал пегматита и его приконтактных зон. Во вмещающих и околожильных породах он не встречается. В пегматитах различаются более ранний мусковит эндоконтакта и центральных зон, а также более поздний мусковит, развитый в приконтактных (и центральных) зонах. Оптические свойства минерала непостоянны (табл. 3). В раннем мусковите от эндоконтакта к центру жил возрастают светопреломление и угол оптических осей. В позднем мусковите светопреломление наибольшее, а углы оптических осей промежуточные. В раннем мусковите эндоконтакта, сравнительно с ранним мусковитом центральных зон пегматита меньше Li и Be, есть Zn, Pb, но нет Ba и Tl. В обоих мусковитах наблюдаются Na, Ca, V, Mn, Cu, Ga, Sr, Sn (табл. 4). В позднем мусковите увеличивается содержание Fe, Li, Sn, Tl, Be и появляется Rb.

В некоторых микроксенолитах зоны эндоконтакта отмечается развитие мусковита по биотиту и роговой обманке. В плагиоаплите эндоконтакта мусковит развивается по биотиту или образует изолированные листочки. В аплите и мелкозернистом пегматите он занимает промежутки между кварцем, плагиоклазом, сподуменом. Иногда вокруг позднего мусковита, по границе его с другими минералами, образуется реакционная каемка кварца. Наличие двух генераций мусковита в пределах приконтактных зон пегматита свидетельствует о наложении процессов минералообразования в стадию автометасоматоза.

### ВЫВОДЫ

Приведенное описание минералов, входящих в состав вмещающих пород, пегматитов и экзо- и эндоконтактных образований на границе жил, позволяет сделать следующие выводы.

#### I

1. Среди минералов изученных пород выделяются:
  - а) встречающиеся во всех породах (проходящие): плагиоклаз, гранат, апатит;
  - б) встречающиеся в трех из них: в околожильных породах, эндоконтакте и в самом пегматите — турмалин, или же во вмещающих, и околожильных и эндоконтактных породах — биотит, клиноцоизит и эпидот;
  - в) встречающиеся в двух группах горных пород: в околожильных и эндоконтакте — гольмквистит, во вмещающих и околожильных — роговая обманка, в эндоконтакте и в пегматите — мусковит.
2. Одноименные минералы, находящиеся в различных породах и разных парагенезисах, отличаются строением и соотношением с другими минералами.
3. Одноименные минералы, встречающиеся в различных зонах на разном удалении от контакта, отличаются оптическими константами, а следовательно, и составом. Некоторые минералы, находящиеся в зоне кон-

такта, по свойствам и составу являются промежуточными между их аналогами из вмещающих пород и пегматитов.

4. В минералах приконтактных зон происходит накопление элементов, свойственных как вмещающим породам, так и пегматитам.

5. Минералы экзо- и эндоконтактов характеризуются резкой неравномерностью состава (зональность, пятнистость) и прерывистой кристаллизацией (взаимные нарастания и прорастания минералов).

6. Гольмквистит хотя и является тиоморфным минералом зоны контакта литиевых пегматитов и основных пород, но главные особенности их взаимодействия выражаются прежде всего в изменении состава всех других минералов.

Таким образом, реакционные взаимоотношения пегматитового расплава с основными породами отнюдь не ограничиваются образованием новых минералов: турмалина, гольмквистита, биотита и кварца в экзоконтакте, а биотита, турмалина, гольмквистита, апатита, халькопирита и пирротина в эндоконтакте. Эти реакционные взаимоотношения выражены преимущественно и в гораздо большем масштабе в изменении свойств и состава ряда обычных породообразующих минералов.

## II

По мере приближения к контакту под действием контактово-метасоматических процессов в основных породах изменяется состав минералов: плагиоклаза, клиноцоизит-эпидота, биотита, роговой обманки, а также новообразований — турмалина и гольмквистита. В пегматите, по мере приближения к контакту, в результате ассимиляции пегматитовым расплавом вещества боковых пород изменяется состав плагиоклаза и возрастает содержание турмалина, биотита, граната, халькопирита, пирротина, апатита. Минералы пегматита, образующиеся в последующую стадию автометасоматоза, — апатит, мусковит, гольмквистит, часть кварца и турмалина, — тоже закономерно изменяют свой состав по мере приближения к контакту.

Благодаря неравновесности условий, при которых формировались эндо- и экзоконтактные породы, наложению и ритмичности в минералообразовании, чередованию периодов дифференциальных подвижек с периодами постоянного давления — представляется весьма трудным дать общую схему порядка кристаллизации минералов. Для отдельных групп минералов последовательность образования разбиралась выше, при их описании.

## III

Вокруг жил сподуменовых пегматитов наблюдается ореол рассеяния некоторых элементов. Дальше всего от контакта фиксируются Na, K, Li, B, Sn, по приближению к нему их количество возрастает. Ближе к контакту и в непосредственном контакте, кроме них, спектральными анализами минералов и дополнительными анализами горных пород выявлены: P, F, Pb, Be, Tl, Ag, Y, Mo, Bi. Ореолы рассеяния редких элементов наряду с гольмквиститом играют роль поисковых признаков, особенно при выявлении слепых жил.

## IV

Такие минералы, как турмалин, гранат, магнетит, апатит, сфен, биотит, мусковит, являются приконтактовыми не только для сподуменовых пегматитов и основных пород. Они свойственны зонам контактов гранит-

ных пегматитов других типов, аплитов и гранитов с вмещающими их породами основного ряда. Для эндоконтактов гранитов с вмещающими основными породами характерно повышение основности плагиоклаза и возрастание его содержания, уменьшение количества кварца и повышение железистости биотита и т. д. Для экзоконтактов вмещающих пород характерны биотитизация и окварцевание, понижение основности плагиоклаза и возрастание железистости цветных минералов и т. д. Указанные явления приводятся обычно как одно из доказательств интрузивного генезиса гранитов. Они во многом напоминают описанные изменения свойств минералов и их содержания в зоне контакта сподуменовых пегматитов и основных пород. Это лишний раз подтверждает принадлежность сподуменовых пегматитов к производным гранитной магмы и позволяет использовать данные по особенностям их взаимодействия с основными породами в качестве одного из аргументов в пользу их первично-магматической природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. и Гинзбург И. В. О гольмквистите. Докл. АН СССР LXXIV, № 6, 1951.  
Кузнецов В. И. К вопросу о генезисе гранитных пегматитов. ДАН СССР, XCVI, № 1, 1954.  
Derry D. R. Lithium-Bearing Pegmatites in Northern Quebec. Econ. Geol., 45, No 2, 1950.  
Sundius N. Die chemische Zusammensetzung des Holmquistits. Geol. Fören. Förhandl., 69, H. 1, 1947.

Н. В. ПАВЛОВ

О МАГГЕМИТЕ В МАГНЕТИТОВЫХ РУДАХ  
КЕЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Впервые на присутствие в природе двух модификаций окиси железа и на магнитные свойства некоторых гематитов указал В. И. Вернадский (1910).

Позднее Сосман и Позняк (Sosmann, а. Posnjak, 1925) получили вначале искусственным путем ферромагнитную кубическую окись железа, а вскоре в месторождении Айрон-Маунтен (Калифорния) ими была обнаружена природная кубическая  $Fe_2O_3$ .

Кубическая окись железа, получившая название маггемит (Wagner, 1927), и до настоящего времени известна в незначительном числе месторождений.

Из числа зарубежных месторождений можно отметить следующие: Айрон-Маунтен, округ Шапта — Калифорния, округ Аламеда — Калифорния, рудник Виндпасс — Британская Колумбия, бушвельдский норитовый комплекс — Южная Африка, гора Эльгон — Восточная Африка, Катценбуккел — Западная Германия, Дюранте — Оклахома, о. Эльба, о. Мадейра и некоторые другие.

В СССР маггемит указывался исследователями в месторождениях: г. Магнитная — Южный Урал (Заварицкий, 1929), Шапты — Средний Урал (Кротов, 1936), Кривой Рог (Бойко, Сафонова, 1938), Пышминско-Ключевское и Меднорудянское месторождения — Средний Урал (Вахрамеев, 1942), Караджал и Большой Ктай — Центральный Казахстан (Вейц, 1944) и Первый северный рудник — Северный Урал, Ивдельский район (Овчинников, 1953).

Внимательное знакомство с литературой по маггемиту убедило нас в том, что этот минерал еще недостаточно изучен, а приводимые о нем сведения часто неточны и разноречивы.

В перечисленных месторождениях СССР маггемит, как правило, определялся лишь минералогическим путем, иногда предположительно, без приведения необходимых диагностических данных, и только А. Н. Овчинниковым (1953) был подвергнут всестороннему и весьма тщательному изучению маггемит из месторождения Первый северный рудник (Ивдельский район, Северный Урал).

Наряду со сведениями по искусственному получению маггемита этим исследователем приводятся достаточно полные данные по диагностике природного маггемита, включая рентгеноструктурный анализ, кривые дисперсии отражения, магнитной восприимчивости и т. д.

А. Н. Овчинников справедливо отмечает, что «вполне вероятно более широкое распространение маггемита в природе, чем это установлено до настоящего времени, и только трудность диагностики препятствует его обнаружению» (Овчинников, 1953, стр. 11). Автор убедительно показывает, что маггемит образуется в зоне окисления при мартитизации магнетита, отражая стадию в процессе перехода магнетита в гематит. Здесь же высказывается мысль о возможности возникновения маггемита в гидротермальных условиях при обратной реакции — мушкетовитизации гематита, хотя приводимая им зарисовка взаимоотношения гематита, маггемита и магнетита надостаточно убедительна.

Маггемит был обнаружен нами в Кежемском железорудном месторождении Ангаро-Илимского района, относящемся к гидротермальному типу, где не наблюдается сколько-нибудь заметной зоны окисления, равно как и развития процесса мушкетовитизации; его скопления представлены в форме натечных образований и приурочены к крустификационно-полосчатым и оолитовым магнетитовым рудам.

Натечные образования имеют мощность до 3—4 мм в поперечнике, дают темнокоричневую черту и обладают магнитными свойствами.

Позже в ассоциации с оолитовыми магнетитовыми рудами были обнаружены и бобовины неправильно-округлой формы размером до 5 мм в поперечнике.

Магнетитовые руды на этом месторождении представлены, как известно, круто- и пологопадающими жилами мощностью от 0,5 до 3,5 м.

Вмещающие породы — мергели, аргиллиты, песчаники и туфы в различной степени минерализованы и содержат в своем составе гранат, пироксен, хлорит, серпентин, кальцит, магнетит, гематит и другие минералы.

Жилы сложены преимущественно полосчатыми и крустификационно-полосчатыми сплошными рудами, состоящими из магнетита, хлорита, серпентина и гематита.

К центральному частям жил приурочены оолитовые обособления, которые образуют удлинённые линзообразные тела мощностью от 0,1 до 0,5—0,7 м при длине линз от 0,5 до 3—4 м. Бобовинки маггемита слагают доски в полосчатых рудах близ обособлений оолитовых линзовидных тел. Натечные образования в виде корочек встречаются как в полосчатых и крустификационно-полосчатых рудах, так и в ассоциации с обособлениями оолитов.

Такие образования нашего минерала имеют поперечно-волокнистое сложение. Отделение кусков по натечным плоскостям обнаруживает ячеистое строение поверхности, а из каждой ячейки можно извлечь небольшое (1,5—2×4—5 мм) тело, напоминающее боб (рис. 1). Цвет таких бобовин и корочек темнокоричневый до почти черного.

Минерал найден в количествах, достаточных для всестороннего изучения, и нам удалось провести оптическое, химическое, рентгеноструктурное и термическое исследование.

Изучение прозрачных шлифов показало, что минерал в срезах толщиной более 0,01 мм непрозрачен и только в самых тонких краях клиновидных сколов просвечивает густым желто-бурым цветом. Такую же окраску дает минерал, измельченный в тонкий порошок, при рассмотрении препаратов в иммерсионной жидкости. Исследование полированных шлифов в отраженном свете дало следующие результаты.

Цвет светлосерый с голубоватым оттенком. При сравнении маггемита и магнетита в одном поле зрения последний имеет ясно выраженный коричневый оттенок.



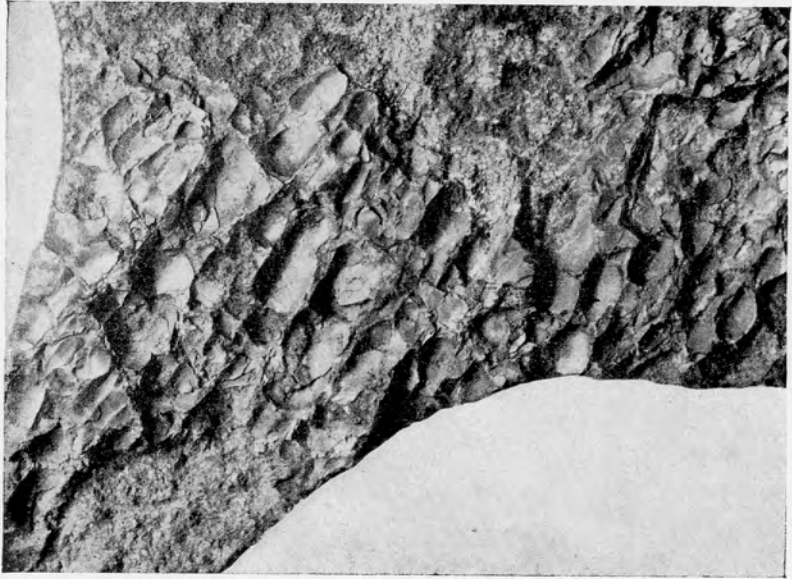


Рис. 1. Бобовидные скопления маггемита в натечной корочке, на-  
росшей на тонкозернистые магнетитовые руды. Кежемское место-  
рождение Ангаро-Илимского района. Штуф. увеличен в 2 раза.

Таблица 1

## Химический состав маггемита

| Окислы                               | Вес. % | Молекул.<br>колич. | Магнети-<br>альный<br>хлорит | Остаток за<br>вычетом<br>хлорита | Шпинель | Магнетит | Маггемит |
|--------------------------------------|--------|--------------------|------------------------------|----------------------------------|---------|----------|----------|
| SiO <sub>2</sub> . . .               | 1,03   | 17                 | 17                           | —                                | —       | —        | —        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . | 3,30   | 32                 | —                            | 32                               | 32      | —        | —        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . | 86,37  | 539                | —                            | 539                              | —       | 58       | 481      |
| FeO . . . .                          | 4,21   | 58                 | —                            | 58                               | —       | 58       | —        |
| MgO . . . .                          | 2,15   | 54                 | 22                           | 32                               | 32      | —        | —        |
| Сумма . . .                          | 97,06  | 700                | 39                           | 661                              | 64      | 116      | 481      |
| Молекул. %                           | —      | —                  | —                            | 100                              | 10      | 17       | 73       |

Аналитик О. В. Крутецкая

Таблица 2

## Результаты рентгеноструктурного анализа маггемита

| № линии | I  | $d_{\alpha}$ | $d_{\beta}$ | hkl           | $\sqrt{eh^2}$ | a          |
|---------|----|--------------|-------------|---------------|---------------|------------|
| 1       | 3  | 3,72         | 3,37        | 210; 211      | 2,236         | 833; 824   |
| 2       | 1  | 3,38         | —           | 211           | 2,449         | 8,30       |
| 3       | 1  | (3,23)       | 2,93        | 220           | 2,828         | 9,30       |
| 4       | 8  | 2,94         | —           | 220           | 2,828         | 8,34       |
| 5       | 7  | 2,77         | 2,50        | 221; 300; 311 | 3,000         | 831; 830   |
| 6       | 10 | 2,49         | —           | 311           | 3,317         | 8,29       |
| 7       | 3  | (2,28)       | 2,07        | 400           | 4000          | 8,30       |
| 8       | 8  | 2,07         | —           | 400           | 4000          | 8,30       |
| 9       | 4  | 1,766        | 1,601       | 332; 333; 511 | 4,690; 5,196  | 8,29; 8,33 |
| 10      | 7  | 1,699        | —           | 422           | 4,899         | 8,34       |
| 11      | 9  | 1,598        | —           | 333; 511      | 5,196         | 8,30       |
| 12      | 3  | 1,517        | —           | 521           | 5,477         | 8,33       |
| 13      | 10 | 1,468        | —           | 440           | 5,657         | 8,32       |
| 14      | 3  | 1,316        | —           | 620           | 6,325         | 8,30       |
| 15      | 5  | 1,269        | —           | 533           | 6,557         | 8,32       |
| 16      | 4  | 1,200        | —           | 444; 731      | 6,928         | 8,31       |
| 17      | 5  | 1,113        | —           | 642           | 7,483         | 8,33       |
| 18      | 8  | 1,083        | —           | 731           | 7,681         | 8,32       |
| 19      | 5  | 1,041        | —           | 800           | 8,000         | 8,34       |

a ср. = 8,31

Примечание. Анализы, приведенные в табл. 2 и 3, выполнены в рентгено-структурной лаборатории ИГЕМ АН СССР научным сотрудником Н. Н. Слудской.

Условия съемки: излучение — FeK<sub>α</sub>; диаметр камеры 57,9 мм; диаметр образца (столбика)  $d = 0,6$  мм.

Минерал изотропен. Стальная игла, твердостью около 5, чертит минерал; при этом на полированной поверхности остаются вмятины в виде бороздок; иногда по такой бороздке наблюдается небольшое выкрашивание порошка. Магнетит и гематит той же иглой не чертятся. Отражательная способность маггемита выше, чем у магнетита, но заметно уступает гематиту. В то время как магнетит и магномагнетит с содержанием магнезиоферритовой молекулы до 30% сравнительно легко поддаются травлению  $\text{HCl}$ , исследуемый минерал противостоит  $\text{HCl}$  и прочим реактивам в течение 5 минут.

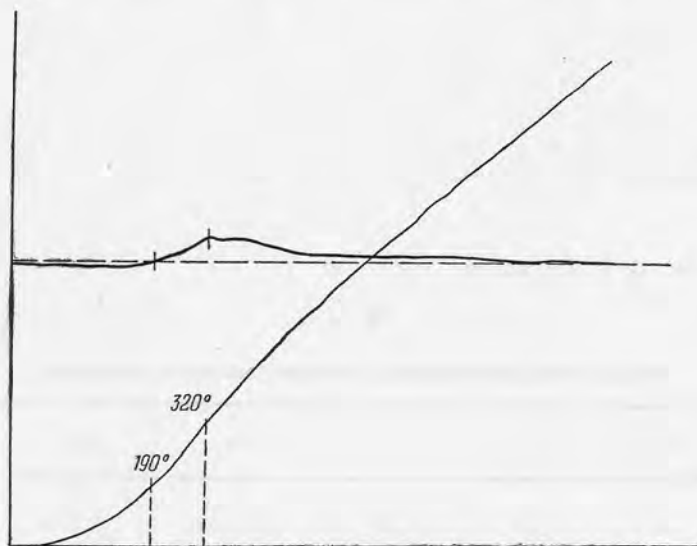


Рис. 2. Кривая нагрева маггемита.

Химический анализ минерала, произведенный в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР, приведен в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что маггемит составляет 73 молекул. %, шпинель — 10 и магнетит — 17. Вследствие весьма тонкозернистого сложения вещества, минераграфическим методом не удается установить, находятся ли шпинелевая и магнетитовая частицы в виде индивидуализированных минералов или входят в маггемит изоморфно. Весьма интересно отметить, что бобовины и обломки корочек, сложенные маггемитом, после обработки в течение нескольких часов концентрированной соляной кислотой и последующей промывки водой становятся зеленовато-белыми, сохраняя свою форму, размер и структуру. На воздухе это вещество несколько усыхает, становясь весьма пористым.

Такие же «скелетные» формы дают обломки из оолитовых и крустификационно-полосчатых руд, сложенных магнетитом. Иммерсионным методом зеленовато-белое вещество было определено как хлорит ( $N = 1,587$ ).

Судя по данным химических анализов таких магнетитов, содержание в них  $\text{SiO}_2$  не превышает 2,5—3,5%. В бобовинах нашего минерала  $\text{SiO}_2$  составляет 1,03%.

Возможно, приведенные данные указывают на сингенетичное образование маггемита и магнетита из гипогенных коллоидальных растворов.

Маггемит был подвергнут рентгеноструктурному анализу. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наш минерал имеет решетку магнетита с размером ребра элементарной ячейки, равным  $a = 8,31 \text{ \AA}$ .

Такой размер ребра ячейки совпадает с данными, указываемыми Ньюхаузом (Newhaus a. Glass, 1936), но несколько ниже размера ребра магнетита ( $8,37 \text{ \AA}$ ), приводимого в справочниках.

Для магнетита из того же месторождения  $a = 8,36 \text{ \AA}$ .

В результате термического анализа маггемита Кежемского месторождения получена кривая (рис. 2), указывающая на экзотермическую реакцию в интервале температур  $190-320^\circ$ , которая отражает, по-видимому, переход маггемита в гематит.

Таблица 3

## Результаты рентгеноструктурного анализа маггемита

| Маггемит, прогретый до темпер. $340^\circ$ |    |            | Естественный маггемит (Н. В. Павлов) |            | Гематит (Ром) |            |
|--|----|------------|--------------------------------------|------------|---------------|------------|
| № линии                                    | I  | $d_\alpha$ | I                                    | $d_\alpha$ | I             | $d_\alpha$ |
| 1  | 5  | 3,66       | 3                                    | 3,72       | 4             | 3,68       |
| 2  | 1  | 3,39       | 1                                    | 3,38       | —             | —          |
| 3  | 2  | 3,22       | 1                                    | 3,23       | —             | —          |
| 4  | 7  | 2,95       | 8                                    | 2,84       | 3             | 2,98       |
| 5  | 6  | 2,77       | 7                                    | 2,77       | 2             | 2,768      |
| 6  | 7  | 2,70       | —                                    | —          | 10            | 2,696      |
| 7  | 10 | 2,52       | 10                                   | 2,49       | 10            | 2,518      |
| 8  | 1  | 2,43       | —                                    | —          | 2             | 2,43       |
| 9  | 3  | 2,29       | 3                                    | 2,28       | —             | —          |
| 10   | 4  | 2,21       | —                                    | —          | 6             | 2,199      |
| 11   | 6  | 2,09       | 8                                    | 2,07       | —             | —          |
| 12   | 1  | 2,03       | —                                    | —          | 2             | 2,021      |
| 13   | 2  | 1,875      | —                                    | —          | 2             | 1,860      |
| 14   | 5  | 1,848      | —                                    | —          | 10            | 1,834      |
| 15   | 3  | 1,778      | 4                                    | 1,766      | —             | —          |
| 16   | 8  | 1,669      | 7                                    | 1,699      | 10            | 1,688      |
| 17   | 3  | 1,629      | —                                    | —          | 3             | 1,633      |
| 18   | 8  | 1,610      | 9                                    | 1,598      | 5             | 1,595      |
| 19   | 9  | 1,478      | 10                                   | 1,468      | 9             | 1,483      |
| 20   | 5  | 1,454      | —                                    | —          | 9             | 1,448      |
| 20-a                                       | 1  | 1,351      | —                                    | —          | 2             | 1,344      |
| 21   | 4  | 1,318      | 3                                    | 1,316      | 5             | 1,307      |
| 22   | 4  | 1,276      | 5                                    | 1,269      | —             | —          |
| 23   | 1  | 1,261      | —                                    | —          | 3             | 1,257      |
| 24   | 1  | 1,165      | —                                    | —          | 2             | 1,187      |
| 25   | 1  | 1,143      | —                                    | —          | 4             | 1,137      |
| 26   | 2  | 1,116      | 5                                    | 1,113      | —             | —          |
| 27   | 1  | 1,104      | —                                    | —          | 6             | 1,101      |
| 28   | 7  | 1,088      | 8                                    | 1,083      | —             | —          |
| 29   | 3  | 1,058      | —                                    | —          | 4             | 1,053      |
| 30   | 3  | 1,043      | 5                                    | 1,041      | —             | —          |

По мере прокаливания заметно изменяются некоторые его свойства. Как видно из табл. 3, маггемит после прогревания в течение 8 часов при температуре 340° частично переходит в гематит. Неполный переход объясняется, по-видимому, с одной стороны, тем, что прогревался довольно грубый порошок минерала, с другой — недостаточной продолжительностью прогревания.

Таблица 4

## Химический состав и свойства маггемитов из различных месторождений

| Состав и свойства   | М-ние Кежда,<br>Ангаро-Алимский<br>р-н    | Первый се-<br>верный руд-<br>ник, Урал | Округ Ала-<br>меда, Кали-<br>форния | Айрон-Маун-<br>тен округ<br>Шафта, Кали-<br>форния |
|---|---|--|-------------------------------------|--|
| Нерастворимый остаток . . . . .                               | —   | 2,17                                   | —                                   | 1,80   |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .                                    | 1,03                                      | —                                      | 1,15                                | —  |
| TiO <sub>2</sub> . . . . .                                    | —   | —                                      | 1,37                                | —  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                      | 3,30                                      | —                                      | 0,04                                | —  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                      | 86,37                                     | 87,80                                  | 89,15                               | 85,30  |
| FeO . . . . .   | 4,21                                      | 7,60                                   | 8,67                                | 2,40   |
| MgO . . . . .   | 2,15                                      | —                                      | Следы                               | —  |
| CaO . . . . .   | —   | —                                      | »                                   | —  |
| Потеря при прок. . . . .                                      | —   | 0,75                                   | —                                   | 2,50   |
| +H <sub>2</sub> O . . . . .                                   | —   | —                                      | —                                   | 3,10   |
| Сумма . . . . .   | 97,06                                     | 98,32                                  | 100,38                              | 95,10  |
| Размер ребра элементарной<br>ячейки — $a(\text{Å})$ . . . . . | 8,31                                      | 8,42                                   | 8,31±                               | 8,31±  |
| Удельный вес . . . . .  | 4,51                                      | 4,95                                   | Вычислен<br>4,74                    | Вычислен<br>4,74                                   |
| Твердость по Моосу . . . . .                                  | 5   | 6                                      | 5                                   | 5  |
| Цвет . . . . .  | Темнокорич-<br>невый                      | Темносталь-<br>носерый                 | Коричневый                          | Коричневый   |
| Черта . . . . .   | Темнокорич-<br>невая                      | Коричневая                             | Коричневая                          | Коричневая   |
| Окраска в проходящем свете                                    | Желто-корич-<br>невая                     | —                                      | Коричневая                          | Коричневая   |
| Цвет в отраженном свете . . . . .                             | Голубовато-<br>серый до свет-<br>лосерого | Серовато-<br>белый                     | Белый до<br>серовато-<br>синего     | до желтой<br>Белый до<br>серовато-<br>синего       |
| Отношение к поляризованно-<br>му свету . . . . .              | Изотропен                                 | Слабо анизотро-<br>пен                 | Изотропен                           | Изотропен  |
| Магнитность . . . . .   | Сильно магни-<br>тен                      | Магнитен                               | Сильно маг-<br>нитен                | Сильно маг-<br>нитен                               |
| Автор . . . . .   | Н. В. Павлов<br>(1952)                    | Л. Н. Ов-<br>чинников<br>(1953)        | Newhouse<br>a. Glass<br>(1936)      | Sosman a.<br>Posnjak<br>(1925)                     |

В табл. 4 нами сведены данные химических анализов и некоторых свойств маггемитов из четырех различных месторождений.

Выше отмечалось, что тонкие частицы минерала в иммерсионном препарате имеют желто-бурую окраску. После нагревания до  $325^{\circ}$  зерна порошка в том же препарате просвечивают красным цветом. С нагреванием до  $500^{\circ}$  окраска остается густокрасной.

В естественном состоянии маггемит сильно магнитен. Прокаливание на простой горелке в течение 10—12 минут до малиново-красного цвета значительно снижает его магнитные свойства, в то время как магнетит остается по-прежнему магнитным.

Прогретый до  $340^{\circ}$  в течение 8 часов наш образец маггемита был подвергнут рентгеноструктурному анализу. В табл. 3 приведены полученные данные, а также для сравнения — цифры рентгеноструктурного анализа маггемита в естественном состоянии и гематита.

Данные по химическому составу указывают на наличие в пробах примесей таких минералов, как кварц, хлорит, серпентин, магнетит, шпинель и различных минералов — водных окислов железа, хотя материал для анализов тщательно отбирался под биноклем.

Остается не выясненным, являются ли магнетит и шпинель механической смесью с маггемитом или изоморфно входят в пространственную решетку этого минерала. Во всяком случае, примеси других минералов в пробах маггемита сказались на тех расхождениях в физических свойствах, которые приводятся различными авторами.

Так, удельные веса, твердость, черта, цвет в отраженном свете, отношение к поляризованному свету и магнитность, как это видно из приведенных данных, имеют свои специфические особенности для каждого из проанализированных образцов.

В заключение необходимо подчеркнуть, что колломорфные текстуры магнетитовых руд Кежемского месторождения, в которых находятся натечные и бобовидные образования маггемита, как это доказано рядом исследователей, относятся к образованиям гидротермального генезиса. Поскольку в рудных жилах на месторождении отсутствуют минералы зоны окисления, кроме очень незначительных прожилков и налетов железных охр, образование маггемита надо считать также гидротермальным.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1949.
- Бойко К. А. и Сафонова М. Ф. Характеристика железистых кварцитов юга Кривбасса по химическому составу. Геол. журн. АН УССР, 5, вып. 3, 1938.
- Вахрамеев С. А. О новых минералах в рудах колчеданных месторождений Урала. Зап. Всеросс. минер. общ., ч. 71, вып. 3—4, 1942.
- Вахрамеев С. А. Минералогический состав и структура руд колчеданных месторождений. Зап. Уральск. геол. общ., вып. 1, 1948.
- Вейц Б. И. Минералогический состав Атасуйских железных руд. Изв. Каз. фил. АН СССР, сер. геол., вып. 2—3, 1944.
- Вернадский В. И. Минералогия. М., т-во «Печатня С. П. Яковлева», изд. 3, 1, 1910.
- Заварицкий А. Н. О мартите вообще и о мартитовых рудах горы Магнитной. Геол. вестн., 7, № 1—3, 1929.
- Кротов Б. П. Классификация и номенклатура минералов группы окиси и гидратов окислов железа. Железорудные месторождения Алапаевского типа, т. II. Тр. СОПС, сер. Уральск. вып. 4, 1936.
- Овчинников Л. Н. О маггемите. Тр. Горно-геол. инст. Уральск. фил. АН СССР. Минер. сб., вып. 20, № 2, 1953.

Покровская И. В. О некоторых структурах распада твердых растворов сульфидов. Изв. АН Казах. ССР, сер. геол., вып. 15, № 119, 1952.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, М., 1951.

Шубникова О.М. и Юферов Д.С. Справочник по новым минералам 1922—1932 гг. Горгеофтеиздат, М., 1934.

Newhouse W. H. a. Glass I. P. Some physicale properties of certain iron oxides. Econ. Geol., 31, No 7, 1936.

Sosman R. a. Posnjak E. Ferromagnetic ferric oxide, artificial and natural. Journ. Wash. Acad. Sci., 15, 1925.

Wagner P. A. Changes in the oxidation of iron in magnetite. Econ. Geol., 22, No 8, 1927.

А. С. ПОВАРЕННЫХ

### К ВОПРОСУ О СЖИМАЕМОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ МИНЕРАЛОВ

До недавнего времени такие свойства минералов, как сжимаемость под большим давлением и термическое расширение, почти совершенно не привлекали внимания минералогов и по существу никогда ими не изучались.

За последние десятилетия, в связи с разработкой теории магматического и метаморфического процессов минералообразования и исследованием их парагенезисов, вопросы сжимаемости и термического расширения минералов приобрели известный интерес, как об этом свидетельствуют работы Д. С. Коржинского (1940), В. С. Соболева (1949) и других советских ученых.

В настоящий момент величины термического расширения и сжимаемости экспериментально определены уже для значительного числа важнейших минеральных видов. Однако какой-либо систематизации минералов на основании этих свойств, также как попытки их объяснения, до сих пор сделано не было.

Мы полагаем, что в связи с успешным развитием кристаллохимии, оплодотворяющим современную минералогию, уже теперь (если использовать также некоторые химические вещества) может быть дана более или менее удовлетворительная расшифровка вышеупомянутых свойств минералов.

Данная статья посвящена этому вопросу, причем мы стремились избежать выражения сжимаемости и расширения через другие свойства минералов, как это нередко еще делается в отношении ряда прочих их свойств, поскольку такой способ не обеспечивает решения основной задачи, а приводит лишь к выявлению взаимосвязей между отдельными свойствами минералов, что фактически равносильно выражению одного неизвестного через другое. Основная же задача состоит в установлении зависимости между свойствами минерала и его природой, которая заключается в особенностях строения и состава минерала.

Только на этой почве, по нашему мнению, можно прийти к познанию сущности того или иного свойства, что позволит делать соответствующие предсказания в отношении тех минералов, для которых отсутствуют непосредственные измерения.



## 1. СЖИМАЕМОСТЬ

Сжимаемостью называется свойство минерала уменьшаться в объеме под влиянием гидростатического давления без разрушения его кристаллического строения.

Сжимаемость представляет собой величину, обратную объемной упругости минерала, и выражается посредством коэффициента сжимаемости  $\beta$ , определяемого по формуле:

$$\beta = -10^6 \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T \text{ см}^2/\text{кг},$$

где  $V$  — объем минерала;  $P$  — давление, в  $\text{кг}/\text{см}^2$ ;  $t$  — температура (25—30°). Иначе говоря, коэффициент сжимаемости есть отношение уменьшения объема минерала при увеличении давления на 1  $\text{кг}/\text{см}^2$  к первоначальному его объему.

С увеличением давления сжимаемость уменьшается, но в общем незначительно. С повышением температуры сжимаемость возрастает. В условиях низких температур (от 0 до 100°С) (это увеличение для минералов не превышает 4—5% (Берч и др., 1949). При более высоких температурах (что представляет интерес для минералогии) сжимаемость не изучалась, но, вероятно, она много выше. В дальнейшем все приводимые нами данные относятся к нормальной температуре (25—30°).

Рассматриваемое свойство не имеет какого-либо диагностического значения в минералогии. Оно фактически было обнаружено лишь в самое последнее время благодаря успехам в развитии техники получения высоких давлений. Но сжимаемость минералов представляет известный теоретический интерес, так как раскрывает поведение последних в условиях тех колоссальных давлений, которые господствуют в земной коре на больших глубинах, и проливает свет, как показал Д. С. Коржинский (1940), на устойчивость некоторых минеральных парагенезисов абиссальных магматических пород.

Не касаясь, однако, здесь этих важных и малоизученных проблем, мы кратко остановимся на анализе тех, пока еще сравнительно немногочисленных фактических данных о сжимаемости минералов, которые известны к настоящему времени.

Сжимаемость простых веществ с металлической связью резко уменьшается с повышением валентности и уменьшением радиусов составляющих атомов, т. е. по периодам менделеевской таблицы слева направо. Так как в этом же направлении уменьшается разность атомным и ионным объемами элементов, которую Г. Коппе (Корре, 1941) называет «электронным объемом», то можно сказать, что сжимаемость металлов падает пропорционально уменьшению этой разности ( $r_a^3 - r_i^3$ ), что видно из табл. 1. Конечно, зависимость эта только приблизительная и для атомов с различным строением наружных слоев электронной оболочки она неодина-

Таблица 1  
Сжимаемость некоторых металлов и их атомные и ионные радиусы

| Металлы  | K    | Ca   | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Fe   | Co   | Ni   | Cu   | Zn   |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Сжимаемость $\times 10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$ | 36,3 | 5,81 | ?    | 0,81 | 0,62 | 0,53 | 0,80 | 0,59 | 0,55 | 0,53 | 0,73 | 1,69 |
| $r_a^3 - r_i^3$                                  | 9,36 | 6,87 | 4,14 | 3,06 | 2,37 | 2,08 | 2,24 | 1,60 | 1,53 | 1,43 | 1,75 | 2,32 |

кова. Наибольшей сжимаемостью отличаются щелочные металлы ( $\beta = 8,8-71$ ), наименьшей — переходные металлы семейства железа и платины ( $\beta = 0,27-0,6$ ). Самой малой сжимаемостью среди простых веществ характеризуется алмаз ( $\beta = 0,18$ ).

Сжимаемость минералов с ионными и ионно-ковалентными структурами тем меньше, чем выше заряды (валентности) и координационные числа ионов и чем меньше расстояния между ними и «рыхлость» структуры минерала. Термином «рыхлость» или «ажурность» структуры минерала мы обозначаем близость ее к типу каркасных структур, характеризующихся сочленением координационных узлов через общие вершины, обуславливающим неплотное выполнение пространства атомами и часто наличие крупных полостей. Сюда же мы относим и структуры с остаточной или гидроксильной связями между комплексами, обычно значительно удаленными друг от друга. Таким образом, минералы с наиболее плотно упакованными структурами, с высокой энергией «кристаллической решетки» являются наименее сжимаемыми. К последним относятся, например, корунд, рутил, гранаты, магнетит и другие. Наоборот, наиболее сильно сжимаемыми являются минералы, состоящие из крупных малозарядных ионов, например, — селитра, галит, сильвин, квасцы и др. (табл. 2).

Таблица 2

Сжимаемость некоторых минералов  
(по Берчу и др., 1949) \*

| Минералы   | Сжимаемость<br>$\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг | Минералы  | Сжимаемость<br>$\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг | Минералы  | Сжимаемость<br>$\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг |
|------------|--|-----------|--|-----------|--|
| Алмаз      | 0,18   | Циркон    | 0,86   | Куприт    | 1,94   |
| Корунд     | 0,34   | Оливин    | 0,79—0,91  | Ортоклаз  | 2,12   |
| Рутил      | 0,51   | Сидерит   | 1,00   | Флогопит  | 2,34   |
| Берилл     | 0,54   | Энстатит  | 1,01   | Тенардит  | 2,37   |
| Пироп      | 0,55   | Авгит     | 1,02   | Гипс      | 2,50   |
| Магнетит   | 0,55   | Апатит    | 1,09   | Кварц     | 2,71   |
| Ильменит   | 0,56   | Флюорит   | 1,25   | Аргентит  | 3,27   |
| Альмандин  | 0,57   | Сфалерит  | 1,30   | Селитра   | 3,92   |
| Периклаз   | 0,59   | Актинолит | 1,30   | Галит     | 4,26   |
| Гематит    | 0,60   | Кальцит   | 1,37   | Графит    | 5,00   |
| Гроссуляра | 0,60   | Антимонит | 1,50   | Сильвин   | 5,62   |
| Андрадит   | 0,67   | Арагонит  | 1,55   | Квасцы    | 6,42   |
| Пирит      | 0,68   | Барит     | 1,76   | Сера      | 8,20   |
| Жадент     | 0,75   | Галенит   | 1,87   | Арсенолит | 9,47   |
| Цинкит     | 0,78   | Микроклин | 1,92   | Лед       | 12,0   |

\* Эти данные в связи с трудностью измерения нельзя еще считать исключительно точными, поэтому в других источниках встречаются несколько отличающиеся цифры.

Зависимость сжимаемости от валентности ионов показана на примере некоторых бинарных соединений. В табл. 3 помещены данные, из которых видно, что с увеличением валентности сжимаемость соответственно уменьшается. Существуют попытки выразить эту зависимость в математической форме, как, например, у Г. Винклера (Winkler, 1950), однако даже для бинарных соединений типа AX предлагаемая формула не является строгой. По-видимому, к этому эффекту одновременно присоединяется действующее

в том же направлении повышение степени ковалентности связи (ср., например, коэффициенты сжимаемости TiC и SiSi), но подобрать примеры для окончательного подтверждения этого в настоящей момент трудно, в связи со скудностью данных по измерению сжимаемости соединений и минералов.

Связь сжимаемости соединений с валентностью

Таблица 3

| Соединения  | NaCl | (CaS) | KCl  | (BaS) | (LiF) | MgO  | (TiC) | CuCl | ZnS  | (SiSi) |
|---|------|-------|------|-------|-------|------|-------|------|------|--------|
| Межатомные расстояния . . . . .                     | 2,81 | 2,81  | 3,14 | 3,19  | 2,01  | 2,10 | 2,16  | 2,34 | 2,35 | 2,34   |
| Валентность . . . . .                               | 1    | 2     | 1    | 2     | 1     | 2    | 4     | 1    | 2    | 4      |
| Сжимаемость $\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг . . . | 4,26 | 2,32  | 5,62 | 2,95  | 1,53  | 0,60 | 0,48  | 2,51 | 1,30 | 0,31   |

Примечание. В табл. 3, 4 и 5 данные взяты из справочника Берча; в скобках — искусственные соединения.

Табл. 4 иллюстрирует связь сжимаемости с координационным числом ионов в соединениях. Хотя обратная зависимость их выявлена здесь вполне отчетливо, она, вероятно, все же несколько сглажена у двух первых пар минералов за счет влияния повышенной ковалентности связи в CuCl и ZnO.

Связь сжимаемости соединений с координационным числом

Таблица 4

| Соединения  | NaF  | CuCl | MgO  | ZnO  | (TiCl) | (KBr) | (TiBr) | (RbBr) |
|---|------|------|------|------|--------|-------|--------|--------|
| Межатомные расстояния . . . . .                     | 2,31 | 2,34 | 2,10 | 1,96 | 3,32   | 3,29  | 3,44   | 3,43   |
| Координационное число . . . . .                     | 6    | 4    | 6    | 4    | 8      | 6     | 8      | 6      |
| Сжимаемость $\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг . . . | 2,11 | 2,51 | 0,60 | 0,78 | 4,90   | 6,70  | 5,30   | 7,93   |

Зависимость сжимаемости соединений от межатомных расстояний ясна из табл. 5 и не требует дополнительных комментариев.

Связь сжимаемости соединений с межатомными расстояниями

Таблица 5

| Соединения  | (LiF) | NaF  | NaCl | (NaBr) | (KBr) | (RbBr) | (RbI) |
|---|-------|------|------|--------|-------|--------|-------|
| Межатомные расстояния . . . . .                     | 2,01  | 2,31 | 2,81 | 2,98   | 3,29  | 3,43   | 3,66  |
| Сжимаемость $\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг . . . | 1,53  | 2,11 | 4,26 | 5,07   | 6,70  | 7,93   | 9,56  |

Влияние типа структуры на сжимаемость минералов сказывается весьма отчетливо. Минералы обладающие координационными или островными структурами, ведут себя примерно аналогичным образом, как более или менее плотноупакованные. Напротив, минералы с цепными и особенно «рыхлыми» слоистыми и каркасными структурами дают очень высокие

коэффициенты сжимаемости. Чрезвычайно показательны в этом отношении полевые шпаты, сжимаемость которых много выше, чем у близкого к ним по химическому составу, но более компактного жадеита. Замечательно также, что каркасный минерал кварц, полости в структуре которого не заняты ионами щелочных элементов, как у полевых шпатов, способен сжиматься значительно сильнее последних. По-видимому, благодаря, главным образом, каркасной структуре, куприт имеет сжимаемость, равную сжимаемости полевых шпатов, в то время как, например, флюорит и сфалерит, обладающие близкими к последнему «молекулярными» объемами (Ормонт, 1950), имеют сжимаемость в 1,5 раза меньшую, чем у него.

Особенное действие на увеличение коэффициента сжимаемости оказывает наличие слабых остаточных (вандерваальсовских) связей, что характерно преимущественно для минералов со слоистыми (гальк, графит и др.) и некоторыми цепными или кольцевыми структурами (теллур, селен, сера).

Анизотропия строения в минералах вызывает соответствующую анизотропию сжимаемости, которая оказывается заметно различной в разных направлениях. При этом сжимаемость минералов с цепными структурами значительно выше в поперечном направлении, чем вдоль цепного мотива. Параллельно последнему, у некоторых минералов, как, например, у теллура, возникает даже удлинение (при общем значительном сжатии), что вызывается распрямлением винтовых «ломаных» цепочек, составленных из его атомов, под воздействием равномерного давления в перпендикулярном направлении (табл. 6).

Таблица 6

## Анизотропия сжимаемости некоторых минералов средних сингоний

| Минералы   | Сжимаемость, $\times 10^6$ см <sup>2</sup> /кг |       |          | Примечания  |
|------------|--|-------|----------|---|
|            | линейная                                       |       | объемная |   |
|            | с  | ⊥ с   |          |   |
| Корунд *   | 0,12   | 0,11  | 0,34     |   |
| Берилл     | 0,21   | 0,17  | 0,54     |   |
| Турмалин   | 0,49   | 0,17  | 0,82     |   |
| Кальцит    | 0,82   | 0,27  | 1,36     |   |
| Висмут     | 1,62   | 0,67  | 2,97     |   |
| Мышьяк     | 2,70   | 0,23  | 3,16     |   |
| Графит     | ~5,00  | -0,25 | ~4,50**  | Слоистые структуры со слабыми связями между слоями                      |
| Касситерит | 0,10   | 0,19  | 0,48     |   |
| Рутил      | 0,11   | 0,20  | 0,51     |   |
| Кварц      | 0,72   | 0,99  | 2,71     | Каркасная структура<br>Цепная структура со слабыми связями между цепями |
| Теллур     | -0,42  | 2,80  | 5,18     |   |

\* Синтетический сапфир,

\*\* Данные из работы Винклера; остальные — из справочника Берча.

Сжимаемость минералов со слоистыми и субслоистыми структурами также значительно больше поперек слоев, чем параллельно им. В одноосных минералах, для большинства которых слои перпендикулярны оси симметрии, сжимаемость вдоль этой оси имеет максимальное значение (табл. 7).

Таблица 7

## Анизотропия сжимаемости некоторых минералов низших сингоний

| Минералы       | Сжимаемость, $\times 10^4$ см <sup>2</sup> /кг |      |      |          | Примечания                         |
|----------------|--|------|------|----------|------------------------------------|
|                | линейная                                       |      |      | объемная |                                    |
|                | a  | b    | c    |          |                                    |
| а) Ромбические |  |      |      |          |                                    |
| Топаз          | 0,22   | 0,15 | 0,24 | 0,61     | Остаточная связь<br>между кольцами |
| Барит          | 0,50   | 0,68 | 0,58 | 1,76     |                                    |
| Целестин       | 0,64   | 0,46 | 0,46 | 1,56     |                                    |
| Сера           | 3,4  | 3,1  | 1,7  | 8,2      |                                    |
| б) Моноклинные |  |      |      |          |                                    |
| Сподумен       | 0,18   | 0,25 | 0,20 | 0,70     | Каркасная структура                |
| Ортоклаз       | 1,01   | 0,56 | 0,47 | 2,12     |                                    |

Как показывают данные табл. 6 и 7, эффекты анизотропии сжимаемости отчетливо заметны не только на одноосных, но и на менее симметричных минералах, сжимаемость которых различна по всем трем направлениям.

Выше, в определении, мы указали на отсутствие разрушения кристаллического строения минерала при его сжатии. Однако это не означает, что структура минерала остается неизменной. Наоборот, под большим давлением, как показывают наблюдения над галоидами К и Rb и селенидами и теллуридами Rb, Zn и Hg и другими соединениями (Берч и др., 1949), происходят структурные (полиморфные) превращения, которые сопровождаются повышением координационного числа (например, для KBg, RbBg и RbS от 6 к 8, а для ZnSe, HgSe, AgJ от 4 к 6). Понятно, что вновь образующиеся структуры являются более компактными и удельный вес таких соединений возрастает. В связи с этим представляет интерес новая модификация кремнезема, полученная недавно Л. Коус (Coes, 1953) под давлением выше 35 000 ат, которая имеет удельный вес 3,01 (вместо 2,65 для кварца).

Так как с увеличением давления координационные числа повышаются, то, следовательно, устойчивость некоторых минералов с низкими координационными числами атомов падает. Наиболее важными среди последних являются алюмосиликаты (главным образом, полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды), содержащие Al в четверной координации, которые с глубиной сменяются силикатами алюминия, где Al находится в шестерной координации. Устойчивость и развитие с глубиной (абиссофильность) таких силикатов алюминия, как дистен, гранаты, цизит и др., уже неоднократно отмечались (Коржинский, 1940; Соболев, 1949).

В заключение мы считаем необходимым дать систематику минералов по их объемной сжимаемости. Поскольку сжимаемость резко (и не линейно) возрастает с уменьшением валентности и увеличением размеров атомов, выбор соответственной шкалы и ее интервалов несколько затруднителен. В первом приближении шкалу можно принять пятиступенчатой, в которой ступени составляют ряд геометрической прогрессии следующего вида:  $n = 0,2 \cdot 2^n$ , где  $n$  — порядковый номер ступени шкалы, а 0,2 — коэффициент сжимаемости алмаза.

Таблица 8

## Шкала сжимаемости минералов

| Ступени                | Границы ступеней $\beta \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$ | Примеры минералов (в порядке увеличения $\beta$ )   |
|------------------------|--|---|
| Очень слабо сжимаемые  | 0,2—0,4  | Алмаз, осмий, иридий, корунд, платина   |
| Слабо сжимаемые        | 0,4—0,8  | Касситерит, рутил, берилл, пироп, магнетит, ильменит, альмандин, золото, железо, периклаз, гематит, гроссуляр, топаз, андрадит, пирит, сподумен, медь, жадеит, кобальтин, цинкит                                      |
| Умеренно сжимаемые     | 0,8—1,6  | Турмалин, марказит, циркон, оливин, арсенопирит, серебро, сидерит, гиперстен, авгит, апатит, доломит, флюорит, халькопирит, актинолит, родохрозит, сфалерит, кальцит, антимонит, арагонит целестин, кальциоплагноклаз |
| Сильно сжимаемые       | 1,6—3,2  | Стронцианит, барит, натроплагноклаз, ангидрит, галенит, церуссит, микроклин, куприт, англезит, витерит, ортоклаз, флогопит, тенардит, кераргирит, гипс, кварц, бромирит, сурьма, висмут, мышьяк                       |
| Очень сильно сжимаемые | 3,2—6,4  | Аргентит, висмутин, селитра, иодирит, галит, графит, теллур, нашатырь, сильвин, квасцы  |

Предлагаемая систематика приведена в табл. 8. Она охватывает не все минеральные виды; за ее пределами остаются такие чрезвычайно сильно сжимаемые минералы, как сера, арсенолит, селен и лед.

## 2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Расширение минералов, как и вообще всех твердых веществ, с повышением температуры может быть охарактеризовано коэффициентом объемного расширения  $\alpha$ , определяемого по формуле:

$$\alpha = 10^6 \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P \text{ град}^{-1},$$

где  $V$  — объем минерала;  $T$  — температура,  $P$  — давление (1 ат). Практически коэффициент объемного расширения определяется как отношение приращения объема минерала при увеличении его температуры на  $1^\circ \text{C}$  к первоначальному его объему.

С повышением температуры коэффициент расширения не остается постоянным, а в большинстве случаев весьма заметно увеличивается, так что средние коэффициенты расширения, вычисленные для разных интервалов температуры, обычно сильно отличаются друг от друга. Так, например, средний коэффициент расширения корунда в интервале от  $20$  до  $600^\circ$  ( $\alpha_{20-600^\circ} = 141$ ) в десять раз больше среднего коэффициента расширения его в интервале от  $20$  до  $100^\circ$  ( $\alpha_{20-100^\circ} = 14,0$ ). Еще большая разница для тех же температурных интервалов наблюдается для коэффициента расширения

кальцита ( $\alpha_{20-100^\circ} = 8$ ;  $\alpha_{20-600^\circ} = 114$ ) (Берч и др., 1949, стр. 45). В связи с этим в разных справочниках по физическим величинам мы часто находим весьма различные значения коэффициентов термического расширения для одного и того же минерального вида, в зависимости от того, для какого температурного интервала они были вычислены.

Коэффициент объемного расширения минерала равен сумме трех его коэффициентов линейного расширения, т. е.  $\alpha = 3\lambda$ . Для минералов кубической сингонии все три коэффициента линейного расширения равны друг другу, для минералов менее симметричных они различны. Как показал еще Е. С. Федоров (1901), положение и относительная величина коэффициентов линейного расширения минерала даются эллипсоидом его термического расширения, ориентировка осей которого в отношении элементов симметрии минерального индивида подчиняется тем же правилам, что и ориентировка эллипсоидов других векториальных его свойств (сжимаемости, теплопроводности, светопреломления и др.).

Поскольку термическое расширение минералов и их сжимаемость не только взаимно противоположны по своему эффекту, но и тесно связаны друг с другом, так же, как связаны противоположные в своем действии на материальные тела температура и давление, — есть все основания предполагать, что главные факторы, определяющие свойства расширения и сжимаемости минерала, будут одинаковыми.

В самом деле, изменение коэффициента расширения минералов с металлическими связями (табл. 9) в общих чертах почти в точности повторяет порядок изменения их коэффициентов сжимаемости, а для анизотропных (Zn, Cd, Bi, As, Te и др.) сохраняются даже близкие величины отношений по разным осям. Следовательно, в первом приближении будет справедливым вывод, что коэффициент термического расширения простых веществ с металлической связью зависит от валентности и радиуса составляющих атомов, уменьшаясь с увеличением первой и уменьшением

Таблица 9

Объемное термическое расширение некоторых металлов

| Металлы            | Коэффициент<br>объемного расширения $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{град}^{-1}$ | Атомный радиус | Валентность |
|--------------------|--|----------------|-------------|
| Натрий . . . . .   | 213  | 1,86           | 1           |
| Магний . . . . .   | 77   | 1,60           | 2           |
| Алюминий . . . . . | 69   | 1,43           | 3           |
| Медь . . . . .     | 51   | 1,28           | 1           |
| Цинк . . . . .     | 83   | 1,38           | 2           |
| Галлий . . . . .   | 54   | 1,28           | 3           |
| Германий . . . . . | 24   | 1,22           | 4           |
| Железо . . . . .   | 36   | 1,27           | 3           |
| Кобальт . . . . .  | 36   | 1,25           | 3 (?)       |
| Никель . . . . .   | 42   | 1,24           | 2           |
| Мышьяк . . . . .   | 35   | 1,21           | 3           |
| Висмут . . . . .   | 41   | 1,55           | 3           |
| Теллур . . . . .   | 52   | 1,36           | 2           |

Примечание. Данные из работы В. Вустера (Wooster, 1949) для  $40^\circ$ .

второго. Причем, как и в случае сжимаемости минералов, здесь следует иметь в виду, что более или менее сравнимые цифры получаются только для тех из них, составляющие атомы которых имеют одинаковое строение внешних слоев электронной оболочки. Несомненно, что на термическое расширение минералов с металлическими связями оказывают влияние и такие трудноучитываемые факторы, как степень ковалентности связи, разность между атомным и ионным объемами элемента, а также наличие остаточной связи, значение которой возрастает с появлением дискретных атомных групп в структуре (как, например, у As, Sb, Te и др.).

Переходя к минералам с ионной и ионно-ковалентной связью, мы не находим, однако, уже такого сходства в действии определяющих факторов расширения и сжатия, как для металлов. Это отчетливо вырисовывается даже при первом сопоставлении величин объемного расширения минералов, приведенных в табл. 10, с соответствующими цифрами их сжимаемости (см. табл. 2). Действительно, если такие минералы, как, например, корунд, гранаты, магнетит и другие, принадлежат к типу очень слабо или слабо сжимаемых, то по свойству объемного расширения они оказываются уже в числе минералов промежуточных. Наоборот, сильно сжимаемые полевые шпаты с «рыхлыми» каркасными структурами относятся к группе слабо расширяющихся от нагревания. Такого же рода изменения устанавливаются для кварца, кальцита и ряда других минералов.

Таблица 10

## Объемное термическое расширение некоторых минералов

| Минералы                    | Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ | Минералы    | Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ | Минералы    | Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ |
|-----------------------------|--|-------------|--|-------------|--|
| Алмаз                       | 6  | Ортоклаз    | 16   | Альмандин   | 25,2**   |
| Берилл                      | 6,1  | Рогообманка | 16   | Пираргирит  | 34   |
| Циркон                      | 7  | Сфалерит    | 18   | Арагонит    | 36   |
| Муллит                      | 7  | Гематит     | 19   | Кварц       | 36   |
| Касситерит                  | 9  | Эпидот      | 19   | Халькопирит | 42   |
| Фенакит                     | 9,8**  | Оливин      | 19   | Галенит     | 45   |
| Топаз                       | 10   | Цинкит      | 19,7*  | Киноварь    | 45   |
| Борацит                     | 11,7**   | Турмалин    | 20   | Флюорит     | 48   |
| Шпинель                     | 12   | Гроссуляр   | 20,7**   | Пирротин    | 53   |
| Кальцит                     | 13   | Периклаз    | 21   | Гипс        | 58   |
| Кальциопла-<br>гиоклаз № 95 | 13   | Магнетит    | 21   | Брусит      | 67*  |
| Натроплагно-<br>клаз № 1    | 14   | Пирит       | 21   | Сильвин     | 81   |
| Корунд                      | 14   | Ставролит   | 21,2**   | Галит       | 96   |
| Авгит                       | 15   | Графит      | 23,6***  | Селитра     | 107  |
| Диопсид                     | 15   | Везувин     | 24,2**   | Барит       | 162,6**  |
| Хромит                      | 15   | Пироп       | 24,9**   | Сера        | 195*   |

\* Данные из работы Вустера.

\*\* Данные из Технической энциклопедии,  $t = 40^\circ$ .\*\*\* Данные из справочника Берча,  $t = 18^\circ$ ; остальные — из справочника Берча,  $t = 20-100^\circ$ .



Причина этого заключается в том, что влияние валентности и межатомных расстояний на расширение остается таким же, как и при сжатии, а влияние координационного числа оказывается при термическом расширении противоположным.

Зависимость расширения от координационного числа отмечалась В. Вустером (Wooster, 1949), который пытался учесть его в виде так называемого «электростатического пая». Однако в заимствованной им у Г. Мегоу формуле (Wooster, 1949, стр. 33), выражающей связь коэффициента расширения вещества с координационным числом составляющих его атомов, не было учтено действие остальных факторов, что обуславливает совершенно ограниченное ее значение. Более обстоятельно зависимость коэффициента расширения кристаллических тел от межатомных расстояний, валентности и координационного числа рассмотрена Г. Винклером (Winkler, 1950).

Влияние валентности ионов на термическое расширение простейших минералов и химических соединений показано в табл. 11, из которой видно обратное отношение между ними.

Таблица 11

Связь объемного расширения соединений с валентностью

| Соединения   | NaCl | (CaS) | (LiF) | MgO  | CuCl | ZnS  | (SiSi) |
|--|------|-------|-------|------|------|------|--------|
| Межатомные расстояния . . . . .  | 2,81 | 2,84  | 2,01  | 2,10 | 2,34 | 2,35 | 2,34   |
| Валентность . . . . .  | 1    | 2     | 1     | 2    | 1    | 2    | 4      |
| Коэффициент объемного расширения<br>$\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> . . . . . | 1,20 | 51    | 102   | 40   | 66   | 21   | 10,5   |

Примечание. В табл. 11 и 12 данные взяты из работ Винклера и Вустера.

Влияние координационного числа (к. ч.) на термическое расширение минералов и бинарных искусственных соединений иллюстрируется табл. 12 отчетливо подчеркивающей симпатную зависимость между ними. При этом ясно видна большая разница при переходе от к. ч. 4 к к. ч. 6, чем при переходе от к. ч. 6 к к. ч. 8, как это и следует из общеизвестных пространственных соотношений.

Противоположное действие координационного числа на сжимаемость и расширение минералов легко понять, если принять во внимание, что в первом случае его повышение приводит к более плотным укладкам атомов препятствующим дальнейшему сжатию вещества. Очевидно, что при нагревании такие тесно упакованные атомные постройки будут давать, при одной и той же амплитуде теплового колебания атомов, значительно больший эффект расширения, чем постройки с низким координационным числом (ажурные), затрудняющим многосторонний контакт атомов друг с другом. Это в одинаковой степени распространяется и на минералы с металлическими связями (Pt, Au, Cu и др.), что мы выше специально не отмечали, так как большинство из них обладает одинаковой плотнейшей упаковкой атомов.

Именно этим и объясняется, что гранаты, обладающие высокой координацией катионов, отличаются малой сжимаемостью и большим коэффициентом объемного расширения. Для барита и целестина, координационные числа Ba и Sr в которых равны 12, это различие выступает еще рельефнее.

Таблица 12

Связь объемного расширения соединений с координационным числом

| Соединения  | NaF  | CuCl | MgO  | ZnO  | CaO  | ZnS  | (TlCl) | (KBr) | (TlBr) | (RbBr) |
|---|------|------|------|------|------|------|--------|-------|--------|--------|
| Межатомные расстояния . . . . .   | 2,31 | 2,34 | 2,10 | 1,96 | 2,40 | 2,35 | 3,32   | 3,29  | 3,44   | 3,43   |
| Координационное число . . . . .   | 6    | 4    | 6    | 4    | 6    | 4    | 8      | 6     | 8      | 6      |
| Коэффициент объемного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup> | 108  | 66   | 40   | 20   | 63   | 21   | 168    | 120   | 171    | 114    |

Отмеченное В. С. Соболевым (1949) аномальное поведение циркона, нам думается, следует искать в метамиктном состоянии последнего. Как известно, нарушение правильности кристаллической решетки минерала (например, при переводе кварца в состояние стекла) резко уменьшает его коэффициент расширения и увеличивает сжимаемость, что и наблюдается у циркона. Этот вывод было бы интересно проверить на других минералах, подвергшихся метамиктному разрушению.

Между термическим расширением и межатомными расстояниями существует такая же прямая зависимость, как и в случае сжимаемости, и в иллюстрации ее, нам думается, нет надобности.

*Итак, объемное термическое расширение ионных и ионно-ковалентных минералов тем значительнее, чем меньше заряды (валентности) ионов и чем больше их координационные числа, расстояния между ними и «рыхлость» структуры минералов.*

Влияние «рыхлости» структуры на увеличение коэффициента расширения минералов, несомненно, заметно нейтрализуется обратным изменением координационного числа. В самом деле, возникновение цепных, слоистых и, особенно, каркасных структурных мотивов связано с наличием низкой координации атомов, т. е. «рыхлость» структуры достигается ценой снижения координационного числа, что приводит нередко к противоположному, в отношении термического расширения минералов, действию.

Именно в этом заключается причина более низкого коэффициента расширения полевых шпатов, кварца, борацита и некоторых других минералов чем это соответствует их структурному мотиву, что легко подтверждается сравнением сжимаемости и расширения этих минералов по отношению к алмазу<sup>1</sup>. Так, сжимаемость кварца в 15 раз, а ортоклаза почти в 12 раз выше, чем сжимаемость алмаза, тогда как объемное расширение их, соответственно, только в 6 и 2,7 раза выше.

Очевидно, что пониженное координационное число сказывается и на расширении минералов со слабыми остаточными связями, как это видно на примере графита, мышьяка, теллура и серы. У тех же минеральных видов (например, у гипса, брусита и др.), где координационное число ионов достаточно высокое, величина коэффициента расширения заметно больше.

Анизотропия термического расширения минералов иллюстрируется табл. 13 и 14. Сравнение с соответствующими таблицами предыдущего раз-

<sup>1</sup> Коэффициент объемного расширения куприта, каркасная структура которого сочетается с исключительно низким координационным числом меди, в два с лишним раза меньше, чем у алмаза (Техническая энциклопедия, 1930).

Таблица 13

## Анизотропия термического расширения некоторых минералов средних сингоний

| Минералы   | Коэффициент расширения                          |           |  | Примечания  |
|------------|---|-----------|--|---|
|            | Линейный $\lambda \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ |           | Объемный $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ |   |
|            | $\parallel c$                                   | $\perp c$ |  |   |
| Корунд     | 6   | 4         | 14   | Слоистые структуры со слабыми (гл. обр. остаточными) связями между слоями |
| Турмалин   | 8   | 6         | 20   |   |
| Кальцит    | 21  | -4        | 13   |   |
| Графит     | 26  | -1,2      | 23,3*  |   |
| Мышьяк     | 29  | 3         | 35   |   |
| Висмут     | 17  | 12        | 41   |   |
| Портландит | 33  | 10        | 53   |   |
| Брусит     | 45  | 11        | 67   |   |
| Касситерит | 3,9   | 3,2       | 10,3**   |   |
| Рутил      | 9,2   | 7,1       | 23,4**   |   |
| Берилл     | 0,7   | 2,7       | 6,1  |   |
| Кварц      | 8   | 14        | 36   |   |
| Теллур     | -2  | 27        | 52   | Цепные структуры со слабыми связями между цепочками                       |
| Селен      | 18  | 74        | 110***   |   |

\* Данные из работы Винклера,  $t = 18^\circ$ .\*\* Данные из Технической энциклопедии,  $t = 40^\circ$ .\*\*\* Данные из книги Славинского,  $t = 18^\circ$ ; остальные — из справочника Берча и работы Вустера,  $t = 20-100^\circ$ .

Таблица 14

## Анизотропия термического расширения некоторых минералов низших сингоний

| Минералы | Коэффициент расширения                          |               |               | Примечания |
|----------|---|---------------|---------------|------------|
|          | Линейный $\lambda \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ |               |               |            |
|          | $\parallel a$                                   | $\parallel b$ | $\parallel c$ |            |

## а) Ромбические

|                       |     |     |     |       |                                 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-------|---------------------------------|
| Топаз . . . . .       | 4,8 | 4,1 | 5,9 | 14,8* | Остаточная связь между кольцами |
| Хризоберилл . . . . . | 6,0 | 6,0 | 5,2 | 17,2* |                                 |
| Сера . . . . .        | 67  | 78  | 20  | 165** |                                 |

## б) Моноклинные

|                                       |     |    |    |      |                     |
|---------------------------------------|-----|----|----|------|---------------------|
| Авгит . . . . .                       | (3) | 8  | 4  | 15** | Каркасные структуры |
| Оливин . . . . .                      | 4   | 8  | 7  | 19** |                     |
| Кальциоплагио-<br>клас № 95 . . . . . | 5   | 2  | 6  | 13** |                     |
| Ортоклас . . . . .                    | 19  | -1 | -2 | 16** |                     |

\* Данные из работы Вустера,  $t = 40^\circ$ .\*\* Данные из справочника Берча,  $t = 20-100^\circ$ .

дела показывает, что для многих минералов сохраняется в общем довольно близкое совпадение относительных размеров осей эллипсоидов термического расширения и сжимаемости. Однако в силу указанных выше причин очень большого сходства, конечно, быть не может и оно уменьшается с уменьшением анизотропии строения минералов. Но даже для таких, обладающих сравнительно сильной анизотропией структуры минералов, как кальцит и ортоклаз, мы обнаруживаем заметное расхождение и вместо небольшого расширения по некоторым из осей находим сжатие.

Наилучшее совпадение ориентировки эллипсоидов термического расширения и сжимаемости наблюдается, главным образом, для тех минералов, дискретные комплексы в которых удерживаются слабыми остаточными связями, как это имеет место, например, у слоистых — графита, мышьяка, висмута и др., или у цепных — селена, теллура и т. п. У такого рода минералов направление слабейших связей (перпендикулярное цепному или слоистому мотиву) отвечает направлению как наибольшей сжимаемости, так и наибольшего термического расширения индивида.

Таблица 15

## Шкала объемного термического расширения минералов

| Ступени                    | Границы ступеней $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$ | Примеры минералов (в порядке увеличения $\alpha$ )  |
|----------------------------|--|---|
| Очень слабо расширяющиеся  | 6—12   | Алмаз, берилл, циркон, касситерит, фенацит, топаз, борацит, шпинель   |
| Слабо расширяющиеся        | 12—24  | Кальцит, плагиоклаз, корунд, хромит, авгит, диопсид, роговая обманка, ортоклаз, сфалерит, гематит, эпидот, оливин, кобальтин, турмалин, гроссуляр, левьянскит, периклаз, магнетит, пирит, ставролит, рутил, графит, платнерит |
| Умеренно расширяющиеся     | 24—48  | Везувиян, пироп, альмандин, тетраэдрит, платина, сидерит, магнетит, пираргирит, мышьяк, железо, арагонит, кварц, золото, медь, висмут, халькопирит, галенит, серебро, киноварь, флюорит                                       |
| Сильно расширяющиеся       | 48—96  | Теллур, пирротин, гипс, сенармонтит, брусит, сильвин, кераргирит, галит   |
| Очень сильно расширяющиеся | 96—192   | Селитра, селен, арсенолит, целестин, барит, нашатырь, сера  |

Примечание. Данные, за небольшим исключением, относятся к температурному интервалу 20—100° (Берч и др., 1949).

Напротив, если связи между дискретными комплексами мало отличаются по характеру и прочности от связей в самом комплексе, как, например, у цепных — рутила, касситерита и др., или у кольцевых — берилла, турмалина и т. п., то часто ориентировка осей эллипсоидов этих свойств оказывается обратной, и для одноосных минералов (например, рутила,

касситерита) сплюснутому эллипсоиду сжимаемости соответствует слабо вытянутый эллипсоид термического расширения, или наоборот (например, у берилла). В этих случаях ведущую роль играют уже прочнейшие связи, реакция которых на сжатие и термическое расширение различна.

Как и для сжимаемости, мы считаем необходимым в целях приблизительной оценки расширения минералов от нагревания дать систематику последних по величине их коэффициента расширения. Поскольку зависимость между термическим расширением минералов и определяющими его факторами носит нелинейный характер, мы выбираем (как и для свойства сжимаемости) пятиступенчатую шкалу, ступени которой выражаются рядом геометрической прогрессии, первым членом которой является коэффициент объемного термического расширения алмаза. Эта прогрессия имеет следующую формулу:  $n = 6 \cdot 2^n$ , где  $n$  — порядковый номер ступени шкалы, а 6 — коэффициент расширения ( $\alpha \cdot 10^6$ ) алмаза.

Предлагаемая систематика минералов по их термическому расширению приведена в табл. 15.

В заключение необходимо отметить, что анализ сжимаемости и термического расширения минералов под углом зрения их природы позволяет установить главнейшие факторы, определяющие эти свойства. При этом выясняется своеобразная роль координационного числа катионов, которое оказывает на эти свойства противоположное влияние и, по существу, является ведущим в различии между ними, несколько сглаживающемся с увеличением межатомных расстояний и «рыхлости» структуры минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Берч Ф., Шерер Д., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Изд. иностр. лит., 1949.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 12, 1940.
- Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, 1950.
- Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Metallurgizdat, 1952.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. Гос. унив., 1949.
- Техническая энциклопедия, 5, 1930.
- Федоров Е. С. Курс кристаллографии. СПб., 1901.
- Соес L. A new dense crystalline silica. Science, 118, № 3057, 1953.
- Корре Н. Kompressibilität und Elektronvolumen. Zeit. f. anorg. u. allg. Chemie, 246, H. 1—2, 1941.
- Winkler H. G. F. Struktur und Eigenschaften der Krystalle. Berlin, 1950.
- Wooster W. A. A text.-book on crystal physics. Cambridge, 1949.

О. П. ПОЛЯКОВА

ГЕОКРОНИТ ИЗ СМИРНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
(ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Геокронит, представляющий собой комплексную мышьяково-сурьмяную сульфосоль свинца —  $Pb_5(Sb, As)_2S_8$ , был открыт Шванбергом в одном из месторождений Швеции в 1841 г. Значительно позднее он был найден в месторождениях других стран: Испании, США, Италии, Германии.

Геокронит характерен только для низко- и среднетемпературных месторождений небольших глубин и в то же время для тех из них, которые богаты сурьмой и мышьяком. О таких условиях нахождения геокронита говорят, в частности, текстуры и состав руд месторождений, в которых он известен.

Обычными спутниками геокронита являются: буланжерит, джемсонит, галенит, пирит, кварц и разнообразные карбонаты. В некоторых месторождениях с ним ассоциируют, кроме того, барит и флюорит.

Почти во всех случаях геокронит наблюдался в виде сплошных зернистых масс и реже в хорошо образованных пластинчатых или игольчатых кристаллах. Кроме того, имеются очень интересные указания Рамдора (Ramdohr, 1953) на присутствие в рудах Вислоха (Германия), наряду с кристаллическими образованиями, землистых разновидностей геокронита. Последние образуют рентгено-аморфные массы, по внешнему виду напоминающие псиломелан. Рамдор отмечает, что после нагревания в течение двух минут при температуре  $100^\circ$  эти рентгеноаморфные массы дали дебаеграмму геокронита.

При изучении состава геокронита из различных месторождений было установлено, что в большинстве случаев сурьма и мышьяк содержатся в минерале примерно в равных количествах. Наряду с этим были установлены разновидности, в которых содержание сурьмы намного превосходит содержание мышьяка. К последним, в частности, относится и геокронит Смирновского месторождения.

В рудных телах Смирновского месторождения, представленных сложными по минеральному составу метасоматическими гидротермальными залежами в известняках, установлено наличие геокронита двух генераций.

Геокронит первой генерации тесно ассоциирует с галенитом, пиритом, сфалеритом и кварцем, среди которых он нередко наблюдается в виде почти мономинеральных обособлений. Геокронит здесь представлен в основном среднезернистыми агрегатами с размером зерен от 1 до 3—5 мм, в которых обычно отчетливо проявлена спайность. Ранний геокронит существенного развития в рудах месторождения почти не имеет. Значительно

шире здесь распространен геокронит второй генерации, представленный двумя разновидностями — мелкозернистой и тонкозернистой.

Геокронит второй генерации ассоциирует с буланжеритом, джемсонитом, франкеитом, цилиндритом, тиллитом, галенитом, пиритом, касситеритом, а также с кварцем и карбонатами.

Довольно сложный комплекс указанных минералов слагает поздние руды месторождения, отчетливо пементирующие руды более ранних стадий минерализации. Геокронит и все остальные минералы поздних руд представлены мелкозернистыми и тонкозернистыми агрегатами с размером зерен в основном в сотые и тысячные доли миллиметра.

Геокронит второй генерации в мономинеральных скоплениях не наблюдается; напротив, он образует очень тесные сростания с остальными минералами руд. Интересно отметить, что кроме ясно зернистых агрегатов в поздних рудах Смирновского месторождения, в незначительных количествах, наблюдаются необычайно тонкозернистые почти крипнокристаллические плотные массы геокронита. У последних отсутствует присущий геокрониту блеск и при раскалывании они дают раковистые изломы. При микроскопическом изучении устанавливается, что исключительно тонкозернистые агрегаты геокронита содержат многочисленные и в общем равномерно распределяющиеся включения сфалерита, касситерита и пирита (рис. 1). Возможно, что выделения такого типа образованы при раскристаллизации сложных по составу гелей. Предположение это вполне допустимо, поскольку в поздних рудах Смирновского месторождения довольно широко распространены тонкозернистые концентрически-зональные метаколлоидные агрегаты, представляющие собой продукты раскристаллизации гелей, по составу близких к содержащимся в рудах сульфостаннатам — франкеиту, цилиндриту и тиллиту (рис. 2 и рис. 3 и 4).

Физические и оптические свойства геокронита Смирновского месторождения таковы: цвет свинцово-серый, твердость около 2,5; в яснокристал-

Таблица 1

Химический состав образцов геокронита

| Элементы         | 1      | 2       | 3     | 4      | 5       |
|------------------|--------|---------|-------|--------|---------|
| Pb . . . . .     | 69,62  | 70,02   | 68,49 | 67,52  | 68,95   |
| Cu . . . . .     | —      | —       | —     | —      | 0,03    |
| Zn . . . . .     | —      | —       | —     | —      | 0,41    |
| Fe . . . . .     | —      | —       | —     | —      | 0,15    |
| Sb . . . . .     | 8,07   | 7,78    | 9,13  | 11,48  | 11,08   |
| As . . . . .     | 5,05   | 4,47    | 4,59  | 3,63   | 1,93    |
| S . . . . .      | 17,26  | 17,59   | 17,20 | 17,45  | 17,34   |
| Сумма . . . . .  | 100,00 | 99,84   | 99,41 | 100,10 | 99,89   |
| Уд. вес. . . . . |        | Не опр. | 6,45  | 6,46   | Не опр. |

1 — теоретический состав  $Pb_3(Sb,As)_2S_8$ .

2 — Тоскана, Италия; аналитик д'Ашиарди (Дж. Д. Дэна, 1951).

3 — Кильбриккен, Ирландия (Дж. Д. Дэна, 1951).

4 — Сильвер Кинч, Парк-Сити, Юта (США); аналитик Клемен.

5 — Смирновское месторождение, СССР; аналитик Ю. С. Нестерова; геокронит содержит небольшую примесь пирита и сфалерита.

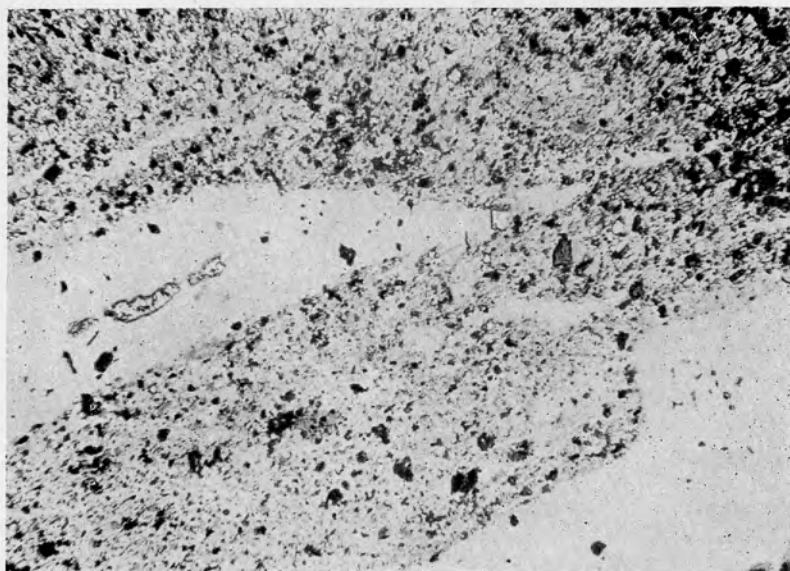


Рис. 1. Среднезернистый геокронит (белое) с прожилками необычайно тонкозернистого геокронита, в котором равномерно распределены включения зерен касситерита, пирита и сфалерита. Увел. 80.

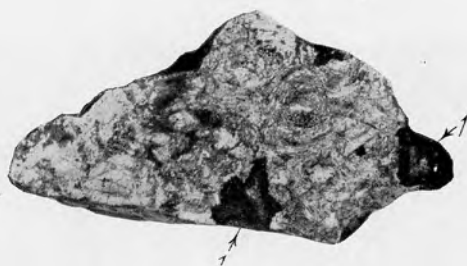


Рис. 2. Образец поздних руд Смирновского месторождения с четко проявленными тонкозернистыми метакolloидными концентрически-зональными текстурами.

I— пустоты, образование которых связано с перекристаллизацией. Штуфной образец  
Снято с уменьшением в 0,7 раза.



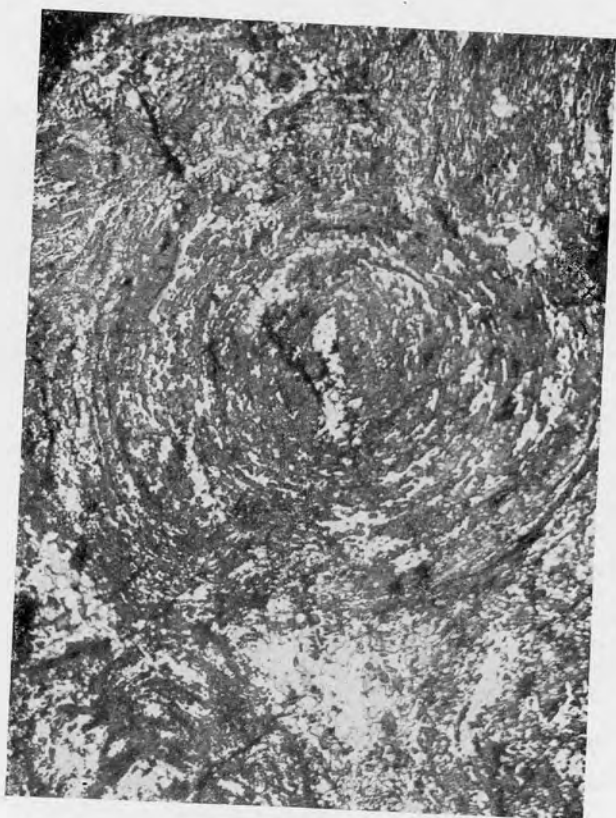


Рис. 3. Деталь образца, представленного на рис. 2.  
Агрегат концентрически-зональной структуры.  
Темно-серые рельефные зерна — касситерит.  
Увел. 4.

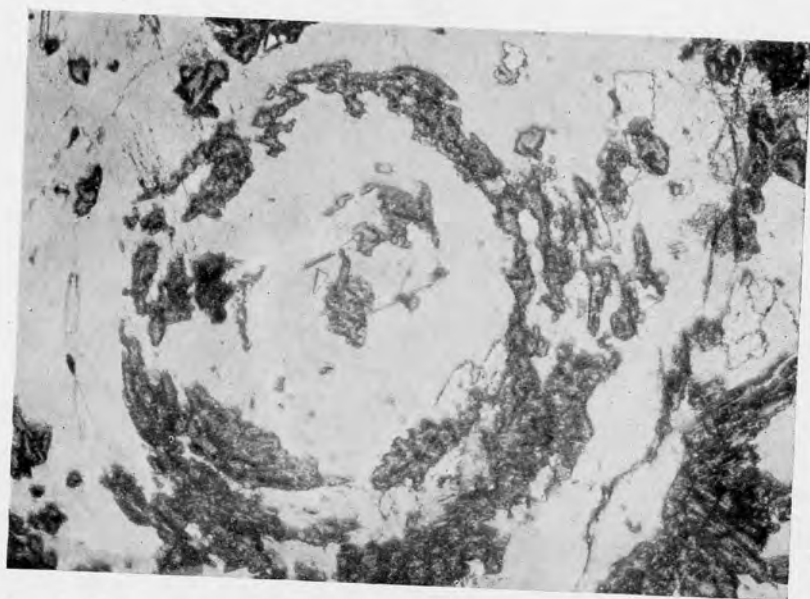


Рис. 4. Шаровидный концентрически-зональный галенито-касситерито-буланжеритовый агрегат. Серые зерна — касситерит. Белые рельефные зерна — пирит. Светло-серое и белое — булацгерит и галенит. Увел. 80.

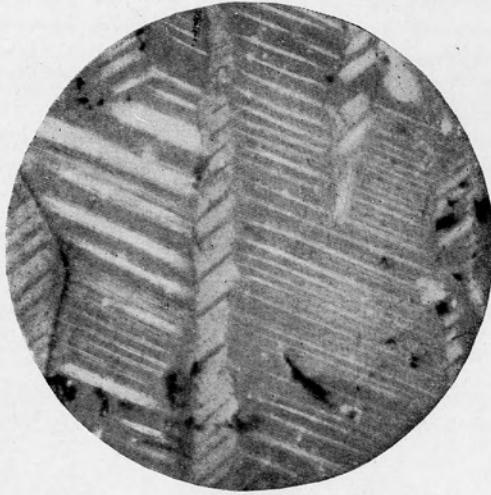


Рис. 5. Полисинтетические двойники в геокроните. Полиров. шлиф. Снято в скрещенных николях. Увел. 165.

лических агрегатах хорошо различается металлический блеск и отчетливо проявлена спайность по (011).

В отраженном свете цвет белый, со слабым зеленоватым оттенком, который особенно хорошо заметен в случае, когда геокронит находится в непосредственном контакте с галенитом. По отношению к галениту геокронит имеет несколько пониженный рельеф.

Таблица 2

Рентгеновские данные для геокронита

| № линий | Геокронит Смирновского месторождения, обр. 64 |       | № линий | Эталон геокронита из определителя Харкурта |       |
|---------|---|-------|---------|--|-------|
|         | $I_1$   | $d_i$ |         | $I_2$                                      | $d_i$ |
| 1       | 5   | 3,70  | 1       | 0,5  | 3,69  |
| 2       | 7   | 3,51  | 2       | 1,0  | 3,50  |
| 3       | 5   | 3,36  | 3       | 1,0  | 3,37  |
| 4       | 10  | 3,15  | 4       | <b>3,0</b>                                 | 3,19  |
| 5       | 7   | 3,05  | 5       | 1,0  | 3,04  |
| 6       | 7   | 2,96  | 6       | 0,5  | 2,97  |
| 7       | 9   | 2,87  | 7       | 1,0  | 2,88  |
| 8       | 3   | 2,77  | 8       | 0,5  | 2,79  |
| 9       | 3   | 2,70  | 9       | 0,5  | 2,71  |
| 10      | 1   | 2,46  | —       | —  | —     |
| 11      | 1   | 2,39  | —       | —  | —     |
| 12      | 10  | 2,24  | 10      | 5,0  | 2,23  |
| 13      | 6   | 2,11  | 11      | 2,0  | 2,11  |
| 14      | 1   | 2,09  | 12      | 0,5  | 2,09  |
| 15      | 6   | 2,02  | 13      | 0,5  | 2,04  |
| 16      | 8 дв.   | 1,94  | 14      | 1,0  | 1,94  |
| 17      | 2   | 1,88  | —       | —  | —     |
| 18      | 10  | 1,83  | 15      | 3,0  | 1,83  |
| 19      | 9   | 1,76  | 16      | 2,0  | 1,76  |
| 20      | 4   | 1,72  | 17      | 0,3  | 1,73  |
| 21      | 3   | 1,70  | —       | —  | —     |
| 22      | 3   | 1,59  | —       | —  | —     |
| 23      | 1 шир.  | 1,47  | 18      | 0,2  | 1,48  |
| 24      | 3   | 1,45  | 19      | 0,2  | 1,45  |
| 25      | 1   | 1,43  | —       | —  | —     |
| 26      | 2   | 1,41  | 20      | 0,2  | 1,41  |
| 27      | 1   | 1,36  | —       | —  | —     |
| 28      | 3   | 1,32  | 21      | 0,2  | 1,32  |
| 29      | 7   | 1,29  | 22      | 0,3  | 1,29  |
| 30      | 3   | 1,27  | 23      | 0,2  | 1,25  |
| 31      | 3   | 1,24  | 24      | 0,2  | 1,18  |
| 32      | 5   | 1,16  | 25      | 0,3  | 1,16  |

Примечание. Съемка производилась в камере диаметром 57,9 мм; экспозиция 49 mAh, Fe-излучение. Диаметр образца 0,6 мм.  $I_1$  — интенсивность линий, определенная визуально по десятибалльной шкале;  $I_2$  — интенсивность линий, определенная визуально по пятибалльной шкале;  $d_i$  — межплоскостные расстояния, в Å

Двуотражение геокронита незначительное и в воздухе наблюдается только в агрегате зерен. Окраска в воздухе при вращении столика микроскопа меняется от желтовато-зеленоватой, почти белой, до зеленоватой. В масле указанный цветной эффект заметно усиливается.

Для геокронита характерно наличие полисинтетических двойников, которые отчетливо видны при изучении минерала в скрещенных николях (рис. 5) и хорошо выявляются травлением соляной и концентрированной азотной кислотами.

По химическому составу, как уже было отмечено, геокронит Смирновского месторождения относится к разностям, богатым сурьмой. Содержание сурьмы в нем в пять раз выше содержания мышьяка.

В табл. 1 приведены результаты полного химического анализа геокронита Смирновского месторождения. Для сравнения в ней также дана сводка анализов геокронита из некоторых зарубежных месторождений и приведен теоретический состав, соответствующий формуле  $Pb_5(Sb, As)_2S_8$ .

По данным спектральных анализов, выполненных в лаборатории спектрального анализа ИГЕМ АН СССР, помимо указанных выше элементов, геокронит Смирновского месторождения содержит серебро (слабые линии).

Все разности геокронитов, и среднезернистые и тонкозернистые, образующие сложные сростания с другими минералами, дают дебаграммы, полностью совпадающие с эталонной дебаграммой геокронита по Харкурту.

В табл. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа одного из образцов геокронита Смирновского месторождения. Анализ выполнен в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР Н. Н. Слудской.

В полуокисленных рудах месторождения геокронит с разной степенью интенсивности замещен вторичными минералами, среди которых обычно присутствует самородная сурьма. Вторичные минералы развиты здесь в виде кайм вокруг отдельных зерен геокронита и нередко образуют причудливые петельчатые структуры замещения. На участках интенсивного окисления руд геокронит полностью замещен окислами сурьмы, окислами мышьяка и церусситом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, I, полутом 1. Изд. иностр. лит., М., 1951.  
Ramdohr P. Über den Mineralbestand der Zink- und Bleilagerstätte von Wiesloch in Baden. Fortschr. Miner., 31, 1953.

О. П. ПОЛЯКОВА

О ФРАНКЕИТЕ ИЗ ОЛОВЯННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД  
СМИРНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Для большинства рудных провинций мира сложный сульфостаннат свинца франкеит ( $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$ ) является очень редким минералом. Только в Боливии, в месторождениях ее серебро-оловянного пояса, франкеит распространен довольно широко. По данным Альфельда (Ahlfeld, 1933; 1938), франкеит известен в четырнадцати месторождениях Боливийской рудной провинции, а в двух из них, в Поопо и в Хуануни, принадлежит к числу главных минералов.

На территории СССР этот редкий минерал был найден только в последние годы. Вначале он был встречен в рудах Смирновского месторождения в Восточном Забайкалье, где был установлен автором статьи в 1951 г., а затем был открыт в рудах одного из месторождений Средней Азии геологом Г. Ф. Шендереем (Мацокина-Воронич, 1954).

В настоящей статье приводится описание франкеита Смирновского месторождения, а также дается краткая характеристика агрегатов разложения этого редкого минерала, которые ни в отечественной, ни в зарубежной литературе, насколько известно автору, никогда ранее не упоминались.

В сложных по минеральному составу оловянно-полиметаллических рудах Смирновского месторождения франкеит принадлежит к числу относительно поздних минеральных образований и находится в теснейшей ассоциации с комплексом различных сульфосолей свинца, а также галенитом, сфалеритом, пиритом, пирротином и жильными минералами — кварцем и карбонатами.

Как правило, франкеит находится здесь в самых теснейших сростаниях со всеми указанными минералами и только изредка наблюдается в виде почти мономинеральных прожилковидных обособлений среди очень сложных по составу минеральных комплексов.

Особенно часто франкеит встречается в тесной ассоциации с другими сульфосолями свинца, которые представлены в Смирновском месторождении буланжеритом, джемсонитом, геокронитом, тиллитом и цилиндритом.

В Смирновском месторождении сравнительно широко развиты крупнотаблитчатые выделения франкеита и агрегаты, сложенные скоплениями тонкозернистых образований, в которых отдельные индивиды незаконномерно прорастают друг друга.

Наиболее крупные таблички франкеита имеют здесь размер до 0,5—1,0 см<sup>2</sup>.

Не безынтересно заметить, что для относительно крупнокристаллических индивидов нередко характерна изогнутость и что эта изогнутость

не является результатом какой-либо поздней наложенной деформации. Изогнутые и скрученные таблички франкеита распространены обычно в минеральных скоплениях, совершенно не несущих признаков динамометаморфизма.

По физическим и оптическим свойствам франкеит из Смирновских руд в общем очень близок к франкеитам других месторождений. Он имеет прекрасно проявленную спайность по (001), серовато-черный цвет, металлический блеск, низкую твердость порядка 1—2 п, несмотря на эту низкую твердость, довольно хрупок: от легкого нажима таблички франкеита быстро растрескиваются.

Полируется минерал различно, в зависимости от сечения. Наилучший эффект полировки достигается в плоскостях перпендикулярных к грани (001).

В отраженном свете цвет франкеита серовато-белый. При вращении столика микроскопа наблюдается слабо проявляющийся эффект двуотражения. Окраска минерала при этом меняется от серовато-белой до желтовато-белой.

В скрещенных николях франкеит резко анизотропен. Окраска в этом случае меняется от желтоватой до зеленовато-голубой. При скрещенных николях наблюдается сложное внутреннее строение, которое, по-видимому, является следствием изгибания пластинок. В округло изогнутых пластинках обычно проявлены клиновидные веерообразно расходящиеся двойники (рис. 1). В пачках пластинчатых кристаллов, слабо изогнутых или смещенных по (001), обычно проявляется значительно более сложное строение, обусловленное развитием двух систем двойников: одной параллельной (001), а другой почти перпендикулярной или косо ориентированной по отношению к этому направлению (рис. 2). Еще более сложное строение наблюдается в том случае, когда системы двойников косо ориентированы по отношению к (001) и при этом имеют в смежных пластинчатых кристаллах различную ориентацию по отношению друг к другу. В этом случае в скрещенных николях агрегат имеет паркетобразное строение.

Следует заметить, что внутренняя структура отдельных кристаллов и их агрегатов нередко выявляется простой полировкой. Последнее обусловлено резко различным отношением к полировке по-разному ориентированных систем двойников в кристаллах и отдельных кристаллических зерен в сложных агрегатах. Тогда строение агрегатов хорошо видно просто в отраженном свете. Но в некоторых случаях приходится прибегать к травлению шлифа. Из реактивов, обычно применявшихся для диагностического и структурного травления, на франкеит оказывает действие  $\text{HNO}_3$  в концентрации 1 : 1; от воздействия этого реактива франкеит быстро бурет.

При минералогических исследованиях было установлено, что для франкеита характерны теснейшие срастания с другими сульфостаннатами и с пирротином. Особенно тесно в рудах Смирновского месторождения франкеит ассоциирует с пирротином. В одних случаях пирротин густо насыщает агрегаты франкеита в виде тончайших пластинчатых выделений, приуроченных к спайности его относительно крупных кристаллов; в других случаях непосредственно кристаллы франкеита насыщены тончайшими изометрическими по форме выделениями пирротина.

С сульфостаннатами франкеит нередко образует срастания с графическими и тонкопластинчатыми структурами.

Включения в франкеите других минералов особенно четко наблюдаются, даже если они и необычайно тонкозернисты, в том случае, когда плоскость шлифа проходит перпендикулярно направлению спайности его кристаллов.

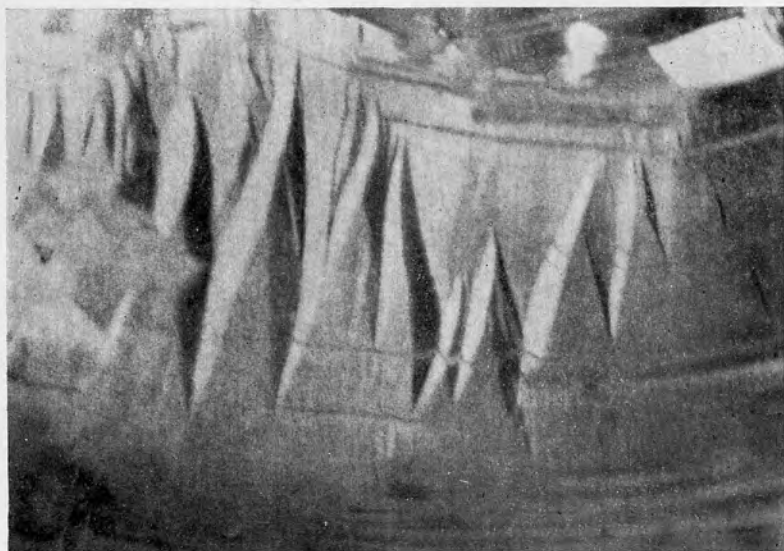


Рис. 1. Клиновидные двойники в изогнутых табличках франкеита. Полир. шлиф. Николи+. Увел. 165.



Рис. 2. Сложное двойникование в интенсивно деформированных кристаллах франкеита. Полир. шлиф. Николи+. Увел. 165.

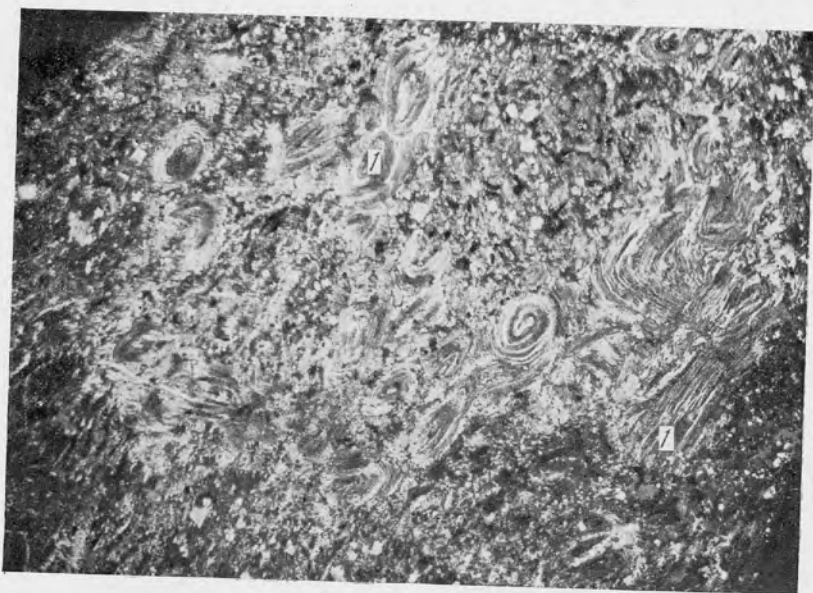


Рис. 3. Сложная по минеральному составу сульфидно-касситеритовая руда Смирновского месторождения, содержащая многочисленные агрегаты разложившегося франкеита (1). Полир. шлиф. Увел. 4.

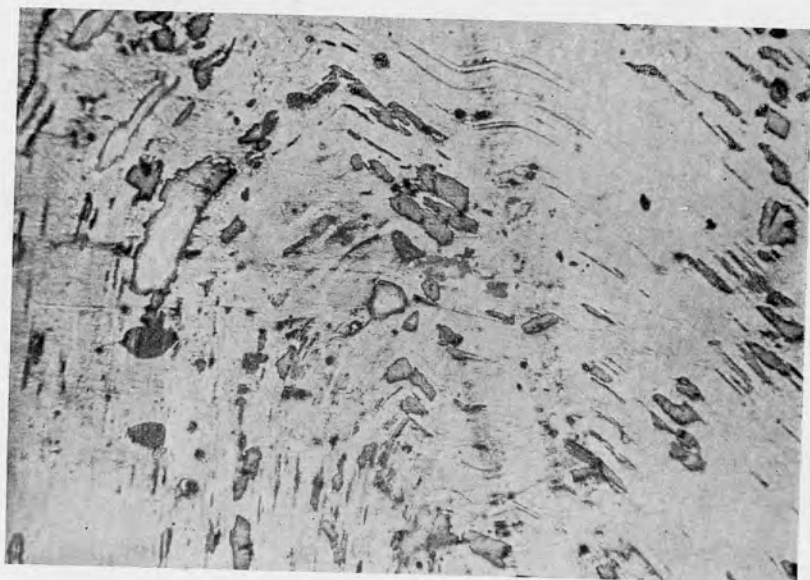


Рис. 4. Мягкие пластинчатые кристаллы франкеита с включениями пирротина (серые рельефные зерна). Полир. шлиф. Увел. 86.



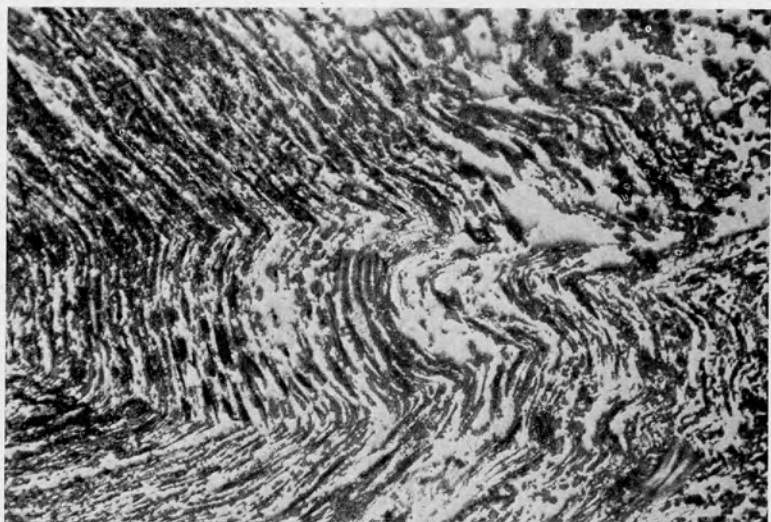


Рис. 5. Агрегат разложения франкеита. Полир. шлиф. Увел. 165.

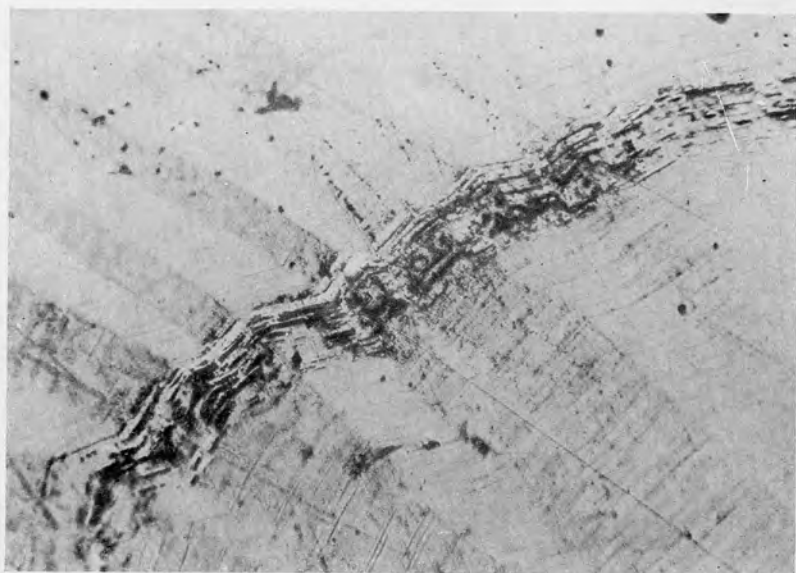


Рис. 6. Деформированные кристаллы франкеита, частично разложенные по направлению спайности. Полир. шлиф. Увел. 165.

Наличие на месторождении значительных скоплений франкеита дало возможность провести отбор мономинеральных проб на химический, рентгеноструктурный и спектральный анализы.

В табл. 1 приведены результаты химического анализа франкеита Смирновского месторождения. Для сравнения в этой же таблице помещены анализы франкеитов оловорудных месторождений Боливии и указан теоретический состав франкеита, соответствующий формуле  $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$ .

Таблица 1

## Химический состав франкеитов

| Элементы      | 1      | 2       | 3       | 4      | 5     |
|---------------|--------|---------|---------|--------|-------|
| Pb . . . . .  | 49,78  | 49,25   | 46,20   | 46,23  | 46,11 |
| Cu . . . . .  | —      | —       | 0,90    | —      | —     |
| Fe . . . . .  | —      | 3,42    | —       | 2,69   | 2,55  |
| Zn . . . . .  | —      | —       | —       | 0,57   | 0,79  |
| Ag . . . . .  | —      | —       | —       | 0,97   | 0,88  |
| Sn . . . . .  | 17,10  | 15,88   | 23,75   | 17,05  | 16,08 |
| Sb . . . . .  | 11,63  | 10,62   | 9,45    | 11,56  | 10,98 |
| S . . . . .   | 21,47  | 20,90   | 19,16   | 21,12  | 21,14 |
| Сумма . . .   | 100,00 | 100,21  | 99,26   | 100,19 | 99,25 |
| Уд. вес . . . | —      | Не опр. | Не опр. | 5,88   | —     |

1 — теоретический состав ( $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$ ).

2 — Смирновское месторождение, СССР; аналитик Ю. С. Нестерова. Примесь пирротина. Содержит 0,14% Jn.

3 — Средняя Азия, СССР; аналитик Е. Ф. Касьянова (Мацкина-Воронич, 1954).

4 — Тринакрия около Поопо, Боливия; аналитик Прайор. С примесью пирита и сфалерита. Содержит приблизительно 0,1% Ge (Stelzner, 1893).

5 — рудник Порвенир, Уануни, Боливия; аналитик Брендлер. С примесью пирита и сфалерита. Жильная порода — 0,72% (Stelzner, 1893).

Сравнивая приведенные анализы, можно заметить, что франкеит Смирновского месторождения по количественному содержанию большей части основных компонентов — Sn, Sb и S — очень близок к образцу с рудника Порвенир в Боливии, но содержит значительную примесь железа.

В табл. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа франкеита, выполненного в рентгеновской лаборатории Института геологических наук АН СССР И. Н. Слудской. Для сравнения в этой же таблице приведены данные рентгеноструктурного анализа франкеита одного из месторождений Боливии.

Спектроскопическими исследованиями в составе франкеита, кроме обычных элементов — свинца, олова и сурьмы (все три элемента дают очень сильные линии), установлено присутствие железа (сильные линии), индия (слабые линии), меди и серебра (оба элемента — очень слабые линии). Кроме того, по данным спектрального анализа в незначительных количествах присутствуют кальций, магний и кремний. Последние три элемента обусловлены наличием мелких включений кварца и карбонатов. В окисленных и полуокисленных выделениях франкеита кристаллы его полностью

Таблица 2

## Результаты рентгеновского исследования образцов франкеита

| № линий | Франкеит Смирновского месторождения, обр. 365 |                | № линий | Эталон франкеита из определителя Хагкурта |       |
|---------|---|----------------|---------|---|-------|
|         | $I_1$   | $d_i$          |         | $I_2$                                     | $d_i$ |
| 1       | 2   | 4,27           | —       | —   | —     |
| 2       | 2   | 3,81           | —       | —   | —     |
| 3       | 6   | 3,47           | 1       | 3   | 3,43  |
| 4       | 2   | 3,16           | 2       | 0,3                                       | 3,15  |
| 5       | 10 дв.  | { 2,97<br>2,89 | 3       | 5   | 2,88  |
| 6       | 1   | 2,27           | 4       | 0,5                                       | 2,22  |
| 7       | 4   | 2,09           | 5       | 2,0                                       | 2,06  |
| 8       | 2   | 1,92           | —       | —   | —     |
| 9       | 2   | 1,83           | 6       | 1,0                                       | 1,82  |
| 10      | 4   | 1,44           | 7       | 0,3                                       | 1,44  |

Примечание. Съемка производилась в камере диаметром 57,9 мм; экспозиция 49 mAh; Fe-излучение. Диаметр образца 0,6 мм.  $I_1$  — интенсивность линий, определенная визуально по десятибалльной шкале;  $I_2$  — интенсивность линий, определенная визуально по пятибалльной шкале;  $d_i$  — межплоскостные расстояния, в Å.

или частично замещены агрегатами тончайших зерен касситерита и сплошными тонкозернистыми массами церуссита и окислов сурьмы, причем во вторичных образованиях касситерит обычно равномерно рассеян в массе остальных минералов.

В рудных телах Смирновского месторождения франкеит в значительной степени разложен с образованием своеобразных тонкозернистых агрегатов, состоящих из взаимно прорастающих друг друга неправильных по форме зерен галенита, буланжерита и касситерита. Во всех случаях эти агрегаты идеально сохраняют формы бывших таблитчатых и изогнутых таблитчатых кристаллов франкеита (рис. 3, 4 и 5) и, как правило, характеризуются выдержанным соотношением составляющих их минералов — касситерита, галенита и буланжерита.

Размер зерен касситерита в агрегатах разложения не превышает сотых долей миллиметра, а размер зерен галенита и буланжерита — тысячных долей миллиметра.

В кристаллических выделениях франкеита, слабо затронутых разложением, сложные тонкозернистые образования указанных трех минералов развиваются лишь по плоскостям спайности кристаллов (рис. 6).

В агрегатах разложения, подверженных окислению, галенит и буланжерит с различной интенсивностью на разных участках замещены англезитом, церусситом и окислами сурьмы.

Судя по тому, что агрегаты, представляющие продукты разложения франкеита, широко развиты в рудах, а остальные минералы, их составляющие, не несут признаков окисления (даже такие чувствительные минералы к действию супергенных агентов, как галенит и сфалерит), можно полагать, что разложение сульфостанната в данном случае произошло еще в процессе рудообразования. Следовательно, франкеит можно относить к числу ми-

нералов неустойчивых в условиях изменения парциального давления кислорода в рудообразующих растворах в сторону его повышения. Он, как и другие сульфостаннаты (Бетехтин, 1951; Радкевич, 1948), разлагается с образованием  $\text{SnO}_2$  и сульфидов Pb и Sb и дает в дальнейшем соединения, устойчивые в новых физико-химических условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Явления разложения рудных минералов под влиянием изменения режима серы или кислорода в растворах. В кн. «Кристаллография». Тр. Федоровской научн. сесс. 1949 г. Изд. по черн. и цветн. мет., 1951.
- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. I, полутом 1. Изд. иностр. лит., 1951.
- Мацокина-Воронич Т. М. О находке франкеита. Зап. Узбек. отд. Всес. минер. общ., вып. 6, 1954.
- Радкевич Е. А. Метаморфизм руд Синанчи. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1948.
- Ahlfeld F. u. Moritz N. Beitrag zur Kenntnis der Sulfostannate Boliviens. Neues Jahrb. f. Miner., B.-B. 66, Abt. A. 1933.
- Ahlfeld F. u. Mnoz J. Reyes. Mineralogie von Bolivien, Berlin, 1938.
- Stelzner A. Über Frankeit, ein neues Erz aus Bolivien. Neues Jahrb. f. Miner., Bd. 2, 1893.

В. М. СЕНДЕРОВА

## СОКРАЩЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМИТОВ

По методам определения вольфрама имеется довольно большая литература. Известны весовые, объемные и колориметрические методы, но общепринятого метода анализа нет. В настоящей работе на основании проделанного большого количества анализов вольфрамитов учтены, по возможности, все детали анализа и сделаны соответствующие выводы по уточнению и более быстрому определению основных элементов.

В ряду вольфрамитов мы имеем следующие соединения:

Ферберит —  $\text{FeWO}_4$  (содержащие некоторое количество гюбнерита).

Гюбнерит —  $\text{MnWO}_4$  (содержащие некоторое количество ферберита).

Вольфрамит —  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ .

Содержание трехоксида вольфрама в этих минералах колеблется от 73 до 77%. Основным затруднением в анализах является неполнота выделения вольфрамовой кислоты, а также трудность количественного отделения ее от сопутствующих элементов — железа, марганца, кальция и свинца.

Среди многочисленных органических реактивов, осадителей шестивалентного вольфрама в кислой или щелочной среде, лишь немногие нашли практическое применение. Первое место здесь принадлежит цинхонину.

Н. А. Тананаев и М. Н. Лоцманова (1946) рекомендуют в качестве осадителя желатину, основываясь на работе Вейсса и Зигера (Weiss и Sieger, 1940). Желатина образует в растворе положительно заряженный коллоид, а вольфрамовая кислота, растворяясь в соляной кислоте, образует коллоид с отрицательным зарядом. Взаимодействие двух противоположно заряженных коллоидов желатины и вольфрамовой кислоты вызывает осаждение последней.

Однако опыты по осаждению, поставленные нами с применением желатины, дали не во всех случаях удовлетворительные результаты.

Б. А. Платунов и М. И. Гусева (1952), на основании большого экспериментального материала, также пришли к выводу о нецелесообразности применения желатины в качестве реагента при весовом определении вольфрама.

Вышеуказанными авторами было экспериментально доказано, что желатина является веществом переменного состава, поэтому и имеет место переменный эффект полноты осаждения вольфрама.

Некоторые авторы рекомендуют выделять вольфрамовую кислоту из соляно-кислой среды кислым гидролизом (Дымов, 1934; Терехина, 1943). Этот метод полностью на практике не оправдал себя вследствие значительной растворимости вольфрамовой кислоты в соляной кислоте.

Самый распространенный метод весового определения вольфрама основан на выделении вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_4$ ) из ее солей при обработке их минеральными кислотами. Соли вольфрамовой кислоты при взаимодействии с минеральными кислотами разлагаются с образованием нерастворимого водного окисла вольфрама (кислый гидролиз).

В результате кислотного разложения вольфрам отделяется от марганца, железа, кальция, свинца. Уменьшению растворимости трехоксида вольфрама, при кислотном разложении, как указывают Ю. А. Черников и В. Г. Горюшина (1946), способствует введение окислителя. В качестве окислителя при анализе руд применяется азотная кислота.

Резкое уменьшение растворимости вольфрамовой кислоты может быть достигнуто полным удалением соляной кислоты посредством неоднократного выпаривания с азотной кислотой (Попов, 1947).

В литературе недостаточно уделено внимания способам разложения вольфрамитов. Рекомендованное Гиллебрандом и Ленделем (1935, стр. 589), а также и другими авторами разложение вольфрамитов смесью концентрированных соляной и азотной кислот в ряде случаев не дает полноты. Остающийся нерастворимый остаток всегда содержит вольфрам, и его приходится дополнительно определять, применяя сплавление с содой, что нежелательно, так как щелочные металлы, во-первых, препятствуют полному осаждению вольфрамовой кислоты и, во-вторых, осложняют и значительно удлиняют анализ. При таком способе разложения вольфрамовая кислота пристаёт к стенкам стакана (въедается в стекло), что влечет за собой потери вольфрама.

Как показала наша практика, разложение минерала следует вести сначала в слабой соляной кислоте (1 : 1) на водяной бане, а затем вводить азотную кислоту и выпаривать до удаления соляной кислоты. При таком способе вольфрамовая кислота не пристаёт к стенкам стакана, а разложение пробы значительно полнее. Необходимо также отметить, что степень измельчения пробы имеет при этом существенное значение.

В фильтрате после выделения вольфрамовой кислоты определяют железо, марганец, кальций.

## СОКРАЩЕННЫЙ АНАЛИЗ ГЮБНЕРИТА, ФЕРБЕРИТА И ВОЛЬФРАМИТА

### Определение вольфрама

Навеску в 0,5 г очень тонко измельченного минерала помещают в стакан объемом 200—250 мл совместно с 50—60 мл соляной кислоты (1 : 1). Стакан накрывают часовым стеклом и ставят для разложения пробы на кипящую водяную баню. Когда объем жидкости в стакане дойдет до 15—20 мл, приливают 10—15 мл азотной кислоты (уд. вес 1,4), тщательно размешивают стеклянной палочкой, накрывают часовым стеклом и на электроплитке кипятят 5 минут. Окончательное выпаривание производят в открытом стакане на водяной бане. Сухой остаток, для удаления хлор-иона, обрабатывают еще 2—3 раза азотной кислотой на водяной бане с последующим выпариванием его досуха. Осадок желто-канареечного цвета, содержащий вольфрамовую кислоту и кремнезем, остающийся на дне стакана, смачивают 10 мл азотной кислоты. К полученному приливают горячую воду до объема 60—70 мл, прибавляют немного мацерированной бумаги, нагревают до кипения и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Промывают осадок на фильтре 7—10 раз горячей водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. Фильтрат сохраняют для опреде-

ления железа и марганца (см. ниже). Промытый осадок вместе с фильтром помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают 20—25 мл 10 % раствора аммиака, прибавив 2—3 капли перекиси водорода для отделения марганца; затем нагревают почти до кипения (фильтр при этом следует измельчить) и фильтруют через менее плотный фильтр (белая лента), собирая фильтрат во взвешенную платиновую чашку.

Для большей уверенности фильтр с оставшимся небольшим количеством вольфрамовой кислоты вторично обрабатывают в том же самом стакане 5—10 мл 10 % раствора аммиака при нагревании. Остаток отфильтровывают вновь через фильтр (белая лента) и фильтрат присоединяют к ранее полученному раствору вольфрамата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ , находящемуся в платиновой чашке. Раствор выпаривают на водяной бане досуха, затем прокалывают на горелке Текло и, наконец, в муфеле, при температуре темнокрасного каления 700—750°. Прокаливание при более высокой температуре не рекомендуется, так как трехокись вольфрама становится летучей. Платиновую чашку с осадком трехокиси вольфрама охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Для получения уверенности в постоянстве веса прокалывание осадка трехокиси вольфрама повторяют. Вычисление содержания  $\text{WO}_3$  производят по формуле:

$$\text{вес. \% } \text{WO}_3 = \frac{(a-b)}{n} \cdot 100,$$

где  $a$  — вес чашки с трехокисью вольфрама;  $b$  — вес чашки;  $n$  — навеска, в г.

В случае большого нерастворимого остатка, после обработки  $\text{NH}_4\text{OH}$ , что часто наблюдается при недостаточно тонком измельчении пробы, фильтр с нерастворимым остатком озоляют, прокалывают и сплавляют с содой. Сплав растворяют в соляной кислоте и трехокись вольфрама определяют, как указано выше.

В особо точных анализах исследуют и небольшой нерастворимый остаток, величина которого меньше одного процента. Вольфрам в этом случае определяют колориметрическим методом. Для этого нерастворимый остаток высушивают на воронке в термостате, сжигают в фарфоровом или платиновом тигле, переводят в железный или никелевый тигель и сплавляют с 2,5 г едкой щелочи ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ). Щелочной сплав растворяют в воде и переводят в мерную колбу на 100 мл. Полученный раствор является исходным при колориметрическом определении вольфрама.

Колориметрический метод определения основан на образовании окрашенного комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданидами. Отбирают аликвотную часть раствора из колбы и помещают в другую колбу емкостью 100 мл, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции, затем прибавляют избыток — 35 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), 2,5 мл 25 % раствора роданистого аммония, 25 % раствор свежеприготовленного хлористого олова до метки и тщательно перемешивают. При наличии вольфрама, раствор в колбе окрашивается в желто-зеленый цвет. Одновременно готовят типовой раствор. Колориметрируют спустя 50—55 минут. Содержание вольфрама вычисляют по формуле:

$$\text{вес. \% } W = \frac{H \cdot T \cdot C}{h \cdot n} \cdot 100,$$

где  $H$  — высота столба стандартного раствора;  $C$  — число миллилитров стандартного раствора;  $T$  — титр стандартного раствора;  $h$  — высота исследуемого раствора;  $n$  — навеска, в г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Азотнокислый фильтрат после отделения вольфрамовой кислоты выпаривают с 20 мл серной кислоты (1 : 1) на электроплитке до густых паров серного ангидрида. Для разрушения образующейся нитрозилсерной кислоты, выпаривание до паров серного ангидрида повторяют еще 1—2 раза, смывая каждый раз часовое стекло и стенки стакана небольшими порциями холодной воды. По охлаждении, содержимое стакана разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Охлажденный до комнатной температуры раствор переводят в мерную колбу и доводят до метки водой. В одной аликвотной части раствора определяют железо, в другой марганец.

О п р е д е л е н и е ж е л е з а. Сернокислый раствор пропускают через висмутный редуктор. Редуктор представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку длиной 25—30 см с внутренним диаметром 18—20 мм. Верхний конец трубки шарообразно расширен и вмещает 75 мл раствора. Нижний конец трубки имеет стеклянный кран и оканчивается стеклянной трубкой длиной около 20 см с внутренним диаметром 5 мм. В нижней части трубки редуктора помещается плотно прилегающая к ней стеклянная палочка длиной 1 см, поверх которой укладывается плотный слой стеклянной ваты. На него помещают металлический висмут в виде зерен диаметром 1—1,5 мм, слоем 20—25 см. Заполнение редуктора висмутом производится так: сначала редуктор наполняют дистиллированной водой, затем в него вносят постепенно металлический висмут, следя за тем, чтобы внутри колонки не образовалось пузырьков воздуха, после чего его промывают, пропуская через редуктор 300 мл дистиллированной воды. Затем регулируют скорость вытекания жидкости так, чтобы оно происходило со скоростью 10 мл в минуту. Подготовив редуктор к употреблению, его присоединяют при помощи резиновой пробки с двумя отверстиями к приемнику (колбе Бунзена) емкостью 400—500 мл. Бездействующий редуктор должен быть всегда наполненным дистиллированной водой.

Соединив редуктор с приемником, в колбу пускают ток  $\text{CO}_2$  для вытеснения из нее воздуха и затем приступают к пропусканию через редуктор исследуемого раствора по каплям со скоростью 10 мл в минуту, следя за тем, чтобы уровень раствора в редукторе все время находился несколько выше висмутовой колонки. Проникновение воздуха в колонку редуктора не желательно, так как может привести к занижению результатов. Окончив пропускание исследуемого раствора через редуктор споласкивают стакан, в котором находился раствор, 2—3 порциями по 10—15 мл 5% серной кислоты, причем каждую из них пропускают через редуктор в отдельности. Наконец, редуктор промывают два раза дистиллированной водой. Прибор разъединяют, и железо, восстановленное до двухвалентного, титруют в приемнике 0,1N раствором перманганата калия до слаборозового окрашивания.

Содержание железа в вольфрамитах представляется в виде  $\text{FeO}$ :

$$\text{вес. \% FeO} = \frac{M \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где  $M$  — число миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование;  $T$  — титр раствора перманганата калия по  $\text{FeO}$ ;  $n$  — навеска, в г.

О п р е д е л е н и е  $\text{MnO}$ . В коническую колбу емкостью 1—2 л наливают 400—600 мл (в зависимости от количества марганца) 5% раствора серной кислоты; на каждые 100 мл раствора добавляют по 5 мл ортофос-

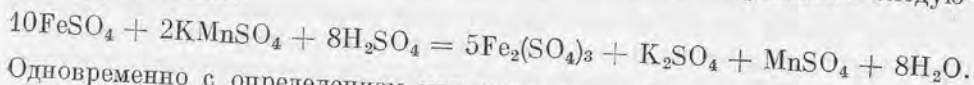


форной кислоты и 5 мл 2% раствора азотнокислого серебра, после чего прибавляют 2—3 г надсернистого аммония, тщательно перемешивают и нагревают до 40—50°. Затем вливают в колбу исследуемый раствор, сильно взбалтывают и оставляют стоять (лучше всего на ночь) при комнатной температуре.

Окисление марганца до марганцевой кислоты на холоду имеет то преимущество, что в процессе окисления не выпадает перекись марганца. Избыток надсернистого аммония разрушают кипячением раствора на электроплитке до исчезновения пузырьков.

К охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляют из бюретки при осторожном взбалтывании соль Мора (приблизительно 0,1N раствор) до исчезновения окраски от перманганата и сверх того еще небольшой избыток ее (5 мл). Избыток соли Мора оттитровывают 0,1N раствором перманганата калия до слаборозового окрашивания.

Реакция восстановления марганцевой кислоты сульфатом закиси железа и окисления избытка его перманганатом калия выражается следующим уравнением:



Одновременно с определением марганца проводят холостой опыт.

Содержание марганца (MnO) вычисляется по формуле:

$$\text{вес. \% MnO} = \frac{(V - V_1) \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где  $V$  — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование холостого опыта (соль Мора);  $V_1$  — количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшее на титрование избытка соли Мора;  $T$  — титр перманганата калия, выраженный в MnO;  $n$  — навеска, в г.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В чистых гюбнеритах содержание железа небольшое — десятые доли процента, в связи с этим выделение его производят пиридином, а определение ведут колориметрическим методом.

Рекомендуемый в литературе метод определения железа в присутствии сульфосалициловой кислоты при большом содержании марганца мало пригоден. Марганец, если его много, дает в этих условиях окраску. Ниже приводится метод колориметрического определения железа в присутствии большого количества марганца.

Раствор после отделения вольфрамовой кислоты нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, прибавляют 2—3 капли соляной кислоты, нагревают до 70—80° и затем прибавляют по каплям при помешивании 20% раствор пиридина до нейтральной реакции и 10—15 мл избытка его. Ставят на горячую водяную баню для коагуляции осадка, фильтруют через рыхлый фильтр (красная лента). Осадок промывают горячим 2% раствором азотнокислого аммония, содержащим несколько капель пиридина. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озольют, слегка прокалывают и сплавляют с небольшим количеством пирокислого калия. Сплав растворяют в теплой воде, подкисляют несколькими каплями соляной или серной кислоты, в зависимости от содержания железа, переводят в мерную колбу на 100—250 мл. Приливают 15 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, затем по каплям аммиак до неусиливающейся желтой ок-

раски (избыток аммиака не вреден) доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и колориметрируют.

Стандартный раствор железа готовится так: в мерную колбу отмеривают пипеткой стандартный раствор железа; концентрация стандартного раствора 0,01 мг в 1/мл. Приливают то же количество сульфосалициловой кислоты, аммиак до стабильной окраски и доводят дистиллированной водой до метки.

Этот метод основан на реакции образования комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой, которое в щелочной среде обладает интенсивной желтой окраской.

При пользовании колориметром вычисления производят по формуле (при условии равных объемов колб исследуемого и стандартного растворов):

$$\text{вес. \% FeO} = \frac{a \cdot H \cdot C}{h \cdot n} \cdot 100,$$

где  $a$  — содержание FeO в 1 мл стандартного раствора;  $H$  — высота столба стандартного раствора;  $C$  — количество миллилитров стандартного раствора;  $h$  — высота столба исследуемого раствора;  $n$  — навеска, в г.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА И КАЛЬЦИЯ

Определение железа и марганца. Раствор после выделения вольфрамовой кислоты нейтрализуют аммиаком. В нейтральный раствор прибавляют 2 капли соляной кислоты, 3—5 г хлористого аммония и 2—3 г надсернистого аммония, затем прибавляют аммиака до сильного запаха и кипятят 15—20 минут. Во время кипячения нужно следить за тем, чтобы раствор все время оставался щелочным (запах аммиака). В осадке железо и марганец, в фильтрате кальций. Осадок отфильтровывают через фильтр (красная лента), промывают 2% раствором азотнокислого аммония, содержащим несколько капель аммиака. Для пересаживания осадка его растворяют в соляной кислоте с перекисью водорода и повторяют осаждение железа и марганца по предыдущему. Осадок гидроксидом марганца и железа озоляют в фарфоровом или платиновом тигле, сплавляют с пироксернистым калием, сплав растворяют в 5% серной кислоте и переводят в мерную колбу. Определение железа и марганца производят, как указано выше, из аликвотных частей раствора.

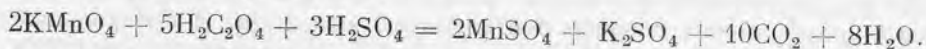
Определение кальция. Фильтрат, полученный после отделения железа и марганца осаждением аммиаком с надсернистым аммонием, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции (проба на лакмус), выпаривают до объема 150—200 мл, прибавляют 30—50 мл (в зависимости от содержания кальция) 4% раствора щавелевокислого аммония, нагревают почти до кипения и осаждают щавелевокислый кальций прибавлением по каплям аммиака до слабого запаха. Раствор оставляют стоять 3—4 часа (при малом содержании кальция — дольше), следя за тем, чтобы сохранялся запах аммиака, так как присутствующий в растворе надсернистый аммоний разлагается с образованием свободной серной кислоты; вследствие этого возможен переход щавелевокислого кальция в раствор, в случае если образовавшаяся серная кислота не будет нейтрализована аммиаком. Кроме того, в кислой среде ион щавелевой кислоты окисляется персульфатом аммония.

После указанного времени стояния раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промывают 2—3 раза холодной дистиллированной водой и пересаживают. Для этого фильтр с осадком помещают в стакан,

в котором производилось осаждение, и расстилают его на внутренней стенке стакана; осадок смывают с фильтра сначала струей горячей воды, затем фильтр обкапывают (из капельницы) соляной кислотой и тщательно промывают его горячей водой. Полученный солянокислый раствор выпаривают до объема 100—150 мл, прибавляют 3—5 мл раствора щавелевокислого аммония и вновь осаждают кальций, как указано выше.

Осадок отфильтровывают и промывают холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион. При малом содержании кальция осадок с фильтром озоляют во взвешенном платиновом тигле, прокалывают на сильном пламени до постоянного веса и взвешивают в виде окиси кальция. При больших количествах кальция определение заканчивают объемным методом.

**Объемный метод определения CaO.** Фильтр с осадком расстилают на внутренней стенке станка, в котором производилось осаждение, осадок с фильтра смывают сначала струей горячей воды, затем 30 мл серной кислоты (1 : 2), раствор нагревают до 70—80° и титруют 0,05—0,1N раствором перманганата калия, при осторожном взбалтывании, до появления исчезающей слабозеленой окраски; затем опускают фильтр в раствор и если он обесцветится, его дотитровывают. Окраска должна сохраняться в течение полминуты. При титровании раствором перманганата калия щавелевая кислота в присутствии серной кислоты распадается на CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O по уравнению:



Содержание окиси кальция вычисляется по формуле:

$$\text{вес. \% CaO} = \frac{M \cdot T}{n} \cdot 100,$$

где  $M$  — количество миллилитров перманганата калия, пошедших на титрование;  $T$  — титр раствора перманганата калия, выраженный в окиси кальция;  $n$  — навеска, в г.

### Определение SiO<sub>2</sub>

Содержание кремнезема в вольфраматах колеблется от 0,2 до 0,4%, поэтому определение кремнекислоты часто заменяют определением нерастворимого остатка; в том случае, когда содержание кремнекислоты значительно, поступают так: нерастворимый остаток, полученный после отделения вольфрамовой кислоты обработкой аммиаком, сжигают и прокалывают в платиновом тигле при температуре 700—750°, чтобы избежать потери триоксида вольфрама (вольфрам, как правило, всегда загрязняет осадок кремнекислоты). Доведенный прокаливанием до постоянного веса, остаток обрабатывают плавиковой и азотной кислотами, смачивают несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с азотной кислотой повторяют еще 1—2 раза, затем остаток прокалывают при температуре 700—750° и взвешивают. Содержание кремнекислоты вычисляют по разности взвешиваний:

$$\text{вес. \% SiO}_2 = \frac{(a-b)}{n} \cdot 100,$$

где  $a$  — вес тигля с прокаленной кремнекислотой, до обработки плавиковой и азотной кислотами;  $b$  — вес тигля с прокаленным остатком после обработки плавиковой и азотной кислотами;  $n$  — навеска, в г.

При значительном содержании кремнекислоты последняя частично может загрязнить осадок трехокси вольфрама; в этом случае осадок, находящийся в платиновой чашке, смачивают дистиллированной водой, прибавляют 1—2 мл плавиковой кислоты, 2—3 капли серной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре не выше 700—750° и взвешивают. Полученную разность в весе прибавляют к весовому количеству кремнекислоты.

#### ВЫВОДЫ

Для быстрого и точного анализа вольфрамитов необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) минерал должен быть очень тонко измельчен, до 250 меш.
- 2) разложение минерала нужно вести на водяной бане соляной кислотой (1 : 1) в стакане, закрытом часовым стеклом;
- 3) конечное выделение вольфрамовой кислоты можно вести в отсутствие органических реактивов, из азотнокислого раствора при полном удалении соляной кислоты;
- 4) анализ шешитов ( $\text{CaWO}_4$ ) производится по указанной выше методике.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гиллебранд В. и Лендель Г. Практическое руководство по неорганическому анализу. ОНТИ, М., 1935.
- Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, 1949.
- Платунов Б. А. и Гусева М. Н. О применении желатины для весового определения вольфрама. Уч. зап. Лен. гос. унив., № 155, сер. хим. наук, вып. 11, 1952.
- Попов М. А. К вопросу количественного выделения вольфрама в азотнокислой среде без добавления алкалоида. Журн. зав. лабор., т. 13, № 3, 1947.
- Тананаев Н. А. и Лоцманова М. Н. Определение вольфрама в стали при помощи желатины. Журн. аналит. химии, т. 1, вып. 3, 1946.
- Терехина В. А. Бюлл. ВИС, 5, 25, 1943.
- Чернихов Ю. А. и Горюшина В. Г. Современное состояние аналитической химии вольфрама. Журн. зав. лабор., т. 12, № 6, 1946.
- Weiss L. u. Sieger H. Die Fällung der Kieselsäure durch Gelatine. Zeit. analyt. Chem., 119, Н. 7—8, 1940.

Н. Г. СУМИН

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АПАТИТА  
СКАРНОВЫХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Апатит является одним из широко распространенных минералов в породах разнообразного происхождения, где он присутствует обычно в виде акцессорного минерала. Среди вмещающих пород железорудных месторождений Среднего Урала, Горной Шории и Дальнего Востока апатит был встречен в сиенитах, гранитах, альбитофирах, кератофирах, кварцевых и бескварцевых порфирах, а также в габбро, диоритах и диабазовых порфиритах в виде акцессорного минерала в форме отдельных круглых зерен или удлиненных призм, реже в виде небольших агрегационных скоплений с высоким рельефом, низким двупреломлением и характерным для него отрицательным удлинением.

Наиболее интересные разновидности апатита были встречены в измененных альбитофирах Шалымского месторождения. Альбитофиры сильно метаморфизированы и содержат главным образом продукты распада — серицит, кварц и землистоподобный кальцит, среди которых великолепно сохранились хорошо развитые призмочки апатита серо-синего цвета с иногда заметным плеохроизмом в этих же тонах (серого и темносинего), причем схема абсорбции почти такая же, как и у биотита. Наличие апатита с ярко выраженным плеохроизмом в породах указывает на влияние относительно высокой температуры (Лодочников, 1947).

Апатит также распространен в железорудных месторождениях скарного типа. В качестве акцессорного минерала он встречается повсеместно почти во всех как в первичных, так и метасоматически измененных вмещающих породах. Однако заметно повышенное содержание апатита отмечалось преимущественно в магнетитовых и скарных образованиях, особенно в местах, сильно обогащенных кальцитом.

В некоторых месторождениях, таких, например, как Лебяжинский рудник на Урале, апатит присутствует настолько обильно, что наряду с магнетитом является иногда одним из главных слагающих рудную толщу минералов. В немного меньших количествах апатит отмечался в отдельных рудных телах Дальнего Востока, а также известен он и в других железорудных месторождениях.

В скарных зерна апатита мелкие, часто неправильной формы, как правило — слабо зеленоватого цвета, реже бесцветные. Среди рудных магнетитовых тел апатит встречается обычно в виде крупных и прекрасно образованных кристаллов или в друзах. Цвет его только на Лебяжинском руднике зеленый, хотя и здесь наблюдаются буроватые кристаллы,

в остальных же месторождениях апатит светло-бурый или светло-коричневый.

Кристаллы апатита обычно столбчатой формы (рис. 1), неизменно ограничиваются призмой (*M*) и бипирамидой (*x*), реже наблюдаются грани (*e*), (*y*), (*s*) и пинакоид (*c*).

Апатит железорудных месторождений в других, более сложных формах не наблюдался. Размеры кристаллов в большинстве случаев от 0,5 до 2,0 см в длину и максимально до 1 см в поперечнике во всех месторождениях, за исключением Лебяжинского рудника, где отдельные кристаллы достигают 4—5 см длины и 1,5—2,0 см в поперечнике.

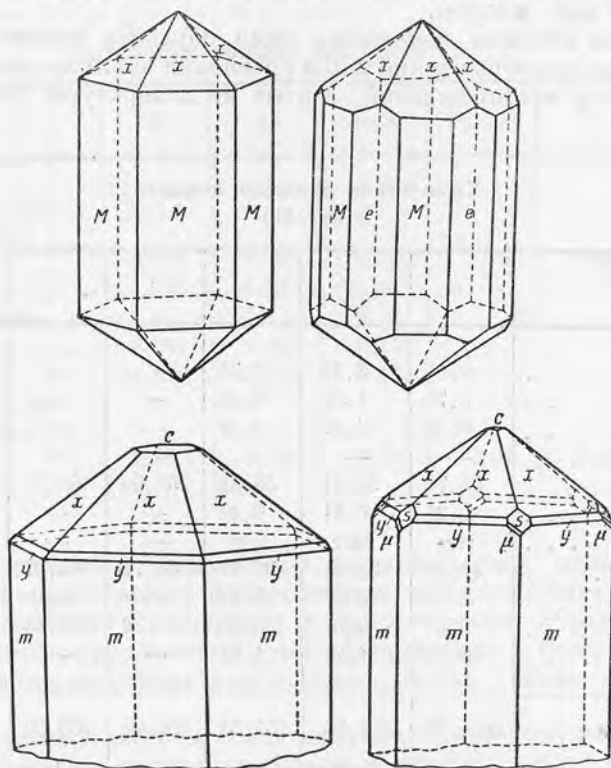


Рис. 1. Формы кристаллов апатита.

Часто хорошо образованные кристаллы апатита имеют как бы оплавленный вид, с закругленными ребрами призм и пирамиды, причем у крупных кристаллов это явление наблюдается реже, чем у мелких. Резорбция кристаллов апатита, видимо, связана с частичным растворением их в ходе метасоматического процесса.

Апатит, встречающийся среди рудных тел, находится в ассоциации с магнетитом, гранатом, хлоритом, эпидотом, актинолитом и кальцитом, а из сульфидов обычно в больших количествах наблюдается вместе с ним пирит. Характерно, что магнетит и гранат, сопровождающие апатит, как правило относятся к поздним генерациям. Это свидетельствует о сравнительно низкотемпературном характере образования апатита. Магнетит и гранат более ранних генераций сопровождаются апатитом в виде акцессорной примеси — мелких зерен или небольших агрегационных скоплений. Он часто в этом случае бесцветный или слабо зеленоватый. В больших

концентрациях апатит этой генерации встречен не был. Не отмечались также и его крупные кристаллы.

Нахождение крупных кристаллов апатита среди магнетита и граната поздней генерации, видимо, обусловлено более низкой температурой образования его. Магнетит и гранат, совместно с ним присутствующие, обладают значительной пористостью. Как показали исследования Л. Н. Овчинникова и А. С. Шур (1955), увеличение пористости происходит вместе с понижением температуры образования магнетита и граната.

Апатиты скарных железорудных месторождений по химическому составу относятся к фтор- и хлорсодержащим апатитам, обычно с преобладанием фтора над хлором.

Химические анализы изученных нами образцов апатита из рудных толщ скарных месторождений и для сравнения анализы апатита из близких по генезису месторождений, взятые из литературы (Doelter, 1926),

Таблица 1

Химические анализы апатита  
(вес. %)

| Оксиды                                   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 0,09   | 3,19   | 1,33   | —      | —      | —      | —      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0,76   | 1,37   | 0,20   | —      | —      | —      | —      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0,30   | 4,37   | 4,58   | —      | —      | —      | —      |
| FeO . . . . .                            | —      | —      | —      | —      | —      | 0,24   | 0,25   |
| CaO . . . . .                            | 55,70  | 52,11  | 53,42  | 55,89  | 55,30  | 55,20  | 54,75  |
| MgO . . . . .                            | 0,21   | 0,31   | 0,44   | —      | —      | —      | —      |
| H <sub>2</sub> O± . . . . .              | Нет    | Нет    | Нет    | —      | —      | 0,28   | —      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .  | 40,85  | 35,39  | 36,18  | 43,72  | 44,27  | 41,81  | 42,90  |
| F . . . . .                              | 2,82   | 3,30   | 3,57   | —      | —      | 3,67   | —      |
| Cl . . . . .                             | 0,31   | 0,07   | 0,20   | 0,39   | 0,43   | 0,19   | 2,10   |
| TR . . . . .                             | 0,84   | 1,23   | 1,31   | —      | —      | —      | —      |
| Сумма . . .                              | 101,88 | 101,33 | 101,23 | 100,00 | 100,00 | 101,39 | 100,00 |
| Поправка на кислород { по фтору          | 1,19   | 1,38   | 1,45   | —      | —      | —      | —      |
| { по хлору                               | 0,07   | —      | 0,05   | —      | —      | —      | —      |
| Сумма . .                                | 100,62 | 99,95  | 99,72  | —      | —      | —      | —      |
| Уд. вес. . .                             | —      | —      | —      | 3,222  | 3,235  | —      | 3,174  |

1. Гора Благодать; прозрачный светло-зеленый из оспенных руд; аналитик Н. В. Воронкова, 1955.
2. Гаринское месторождение; светло-коричневый из рудного тела; аналитик Н. В. Воронкова, 1955.
3. Шерегеш, Горная Шория; светло-коричневый из магнетита; аналитик Т. Л. Покровская, 1945.
4. Зеленые кристаллы апатита из Арендаля, Швеция (С. Doelter, 1926).
5. Желтые кристаллы апатита из Кабо де Гато, Арендаль, Швеция.
6. Из Мальмбергета (Галиваара), Швеция; аналитик Перссон.  
Желто-зеленый апатит Снарум, Норвегия, с Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

приведены в табл. 1. Небольшие расхождения в их составе, видимо, обусловлены примесями.

Приведенные нами анализы по сумме главных окислов соответствуют фтор- и хлорапатитам.

Обращает внимание содержание в изученных апатитах редких земель, причем бурые и буро-красные апатиты содержат их значительно больше, чем прозрачные и зеленые разновидности.

Данные оптического исследования апатита из скарновых образований, приведенные в табл. 2, показали весьма интересные результаты.

Таблица 2

Оптические данные для апатитов

| Образец   | No    | Ne    | No-Ne | Уд. вес | $\alpha$ | $c, \text{Å}$ |
|---|-------|-------|-------|---------|----------|---------------|
| Фторапатит, А. Н. Винчелл и Г. Винчелл (1953) . . . . . | 1,634 | 1,629 | 0,05  | 3,18    | 9,36     | 6,88          |
| Гора Благодать . . . . .                                | 1,639 | 1,633 | 0,06  | —       | —        | —             |
| Гаринское месторождение . . . . .                       | 1,641 | 1,638 | 0,03  | —       | —        | —             |
| Шерегеш . . . . .                                       | 1,649 | 1,645 | 0,04  | —       | —        | —             |
| Хлорапатит, А. Н. Винчелл и Г. Винчелл (1953) . . . . . | 1,667 | 1,664 | 0,07  | 3,07    | 9,425    | 6,935         |

Оптические константы показывают промежуточное положение исследованных минералов между фторапатитами и хлорапатитами. Однако у всех заметно, особенно в гаринском и шерегешском образцах, более высокие показатели преломления, чем у фторапатита. Быть может, частично это связано с наличием в их составе редких земель и марганца (табл. 3).

Косвенным доказательством связи апатита скарновых железорудных месторождений с магматическим генезисом являются данные, полученные нами при спектроскопическом исследовании различных образцов. Были отобраны и проанализированы апатиты из рудных участков и контактирующих с ними интрузивных пород — гранитов, сиенитов, габбро, с которыми обычно генетически связывали железорудные месторождения. Результаты спектральных анализов приведены в табл. 3. Кроме обычных элементов (Са и Р), составляющих апатит, давших чрезвычайно сильные линии, спектральным анализом был обнаружен ряд других элементов, присутствующих в них в виде примесей. Особенно заслуживает внимания повышенное содержание лантана, церия и иттрия, причем характерное, максимальное содержание лантана и церия наблюдается в апатитах из рудного скарна; в меньшей почти не ощутимой мере они отмечаются в апатите из габбро и в еще меньшей, — в сиенитах и гранитах.

Наоборот, для апатита из сиенита и гранита характерно повышенное содержание иттрия с заметным уменьшением его в габбро и рудном апатите.

Отсюда естественно напрашивается вывод: апатиты, содержащие итрий, генетически связываются с гранитами и сиенитами, а лантан и церий, видимо, — с габбро или специально рудными образованиями. Подобная



четко выраженная приуроченность редкоземельных элементов, содержание которых в апатите достигает значительных количеств, одних к рудным образованиям и габбро (La и Ce), других (Y) к сиенитам и гранитам, указывает на их генетическую связь с определенными интрузивными массивами.

В противоположность этому, низкотемпературные апатиты седиментационного типа, например — из центра конкреций подольских фосфоритов, или апатиты, образованные в результате метаморфизации осадочных толщ

Таблица 3

| Элементы | Гора Благодать |        |         | Гарь         |        |               | Шерегеш-Шальм |                 |         |         |
|----------|----------------|--------|---------|--------------|--------|---------------|---------------|-----------------|---------|---------|
|          | Рудная толща   | Габбро | Сиениты | Рудная толща | Габбро | Грано-сиениты | Рудная толща  | Габбро (Патвын) | Сиениты | Граниты |
| P        | ☼              | ☼      | ☼       | ☼            | ☼      | ☼             | ☼             | ☼               | ☼       | ☼       |
| Ca       | ☼              | ☼      | ☼       | ☼            | ☼      | ☼             | ☼             | ☼               | ☼       | ☼       |
| Sr       | ○              | ○      | ●       | ○            | ○      | ●             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| Ba       | ○              | ○      | ○       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| Mg       | ○              | ○      | ○       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| Mn       | ●              | ○      | ●       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ●       | ○       |
| Fe       | ○              | ○      | ○       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| Al       | ○              | ○      | ○       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| V        | ○              | ○      | —       | ○            | ○      | —             | ○             | ○               | ○       | —       |
| Cu       | —              | ○      | —       | ○            | ○      | —             | ○             | ○               | —       | ○       |
| Ti       | —              | ○      | ○       | ○            | ○      | —             | ○             | ○               | ○       | ○       |
| Si       | ○              | ●      | ●       | ○            | ●      | ●             | ○             | ●               | ●       | ○       |
| La       | ●              | ○      | ○       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | —       |
| Ce       | ●              | ○      | ○       | ○            | ○      | —             | ○             | ○               | —       | —       |
| Y        | ○              | —      | ●       | ○            | ○      | ○             | ○             | ○               | ○       | ○       |

Интенсивность линий

☼ очень сильная    ● сильная    ○ средняя  
○ слабая    ○ следы

(Каратау), характеризуются отсутствием в них редких земель и присутствием в качестве примеси ванадия.

Кроме указанных редкоземельных элементов, в апатите обращает внимание повышенное содержание стронция (в образце из сиенита) и сравнительно одинаковое и пониженное его количество в апатите из рудного скарна и габбро. Наоборот, для бария повышена интенсивность линий в апатите из рудных тел и габбро и понижена (следы) для образца из сиенита, а в апатите из гранита барий отсутствует. Марганец отмечается в повышенных количествах в апатите из сиенита и в рудном апатите с горы Благодать; в меньшей степени он присутствует в других образцах апатита.

Титан и ванадий дают заметно повышенную интенсивность линий для апатита из рудной толщи и габбро.

Исследование минералов скарновых железорудных месторождений показало, что из того большого количества минералов, которое обычно встречается на месторождениях, главными и типоморфными минералами могут быть названы только немногие. К числу таких были отнесены мною (Сумин, 1951) шпинель, затем (Сумин, 1952) ксонотлит и геленит, позже (Сумин, 1954) скаполит, гранат. К этому числу, видимо, следует отнести

и апатит. Все эти минералы обладают весьма характерными и ярко выраженными чертами и особенностями, на которых мы достаточно останавливались при их характеристиках, и могут указывать на генезис месторождения. Однако не следует забывать, что и другие минералы при детальном исследовании их и той геологической обстановки, в которой они находятся, могут оказаться важными и полезными при определении как процессов рудообразования, так и минералообразования того или иного месторождения в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

- Винчелл А. Н. и Винчелл Г. Оптическая минералогия. Изд. иностр. лит., М., 1953.
- Лодочников В. Н. Главнейшие породообразующие минералы. Госгеолиздат, 1947.
- Овчинников Л. Н. и Шур А. С. О пористости магнетита и граната различных генераций ДАН СССР, 101, № 1, 1955.
- Сумин Н. Г. О типоморфных шпинелях железорудных месторождений скарнового типа. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 3, 1951.
- Сумин Н. Г. О ксенотлите. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 4, 1952.
- Сумин Н. Г. О некоторых особенностях скарновых минералов Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 6, 1954.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Abt. III, 2, 1926.

Л. К. ЯХОНТОВА, И. В. ОСТРОВСКАЯ, А. Н. БУКИНА

### К ВОПРОСУ О РАСТВОРИМОСТИ ШМАЛЬТИНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Первые лабораторные исследования растворимости в кислотах арсенидов ряда шмальтин — скуттерудит были опубликованы в 1915 г. А. Бейтеллем и Ф. Лоренцем (Beutell u. Lorenz, 1915) с целью выяснения особенностей конституции указанных минералов.

Авторы выдерживали двенадцать образцов шмальтина состава  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{2,85}$ , содержащего 10,23% Co и 10,41% Ni, в соляной кислоте разной концентрации (2,4 и 8%). Полученные фильтраты и нерастворимые остатки десяти образцов анализировались через 20 суток. Остальные два образца подвергались более длительной обработке — один 39 дней, а другой — 210 дней. Опыты были повторены с азотной кислотой тех же концентраций и проводились при той же продолжительности.

В результате этих исследований был получен промежуточный остаток шмальтина состава  $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{As}_5$  (после 20-суточной обработки), конечный остаток  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$  и раствор, в котором отношение  $(\text{Co} + \text{Ni})$  к As оказалось близким 1 : 3.

Авторы сделали из этого исследования следующие выводы.

1. Главными компонентами шмальтина являются  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$  и  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ . Существование самостоятельного компонента  $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{As}_5$  было подвергнуто сомнению.

2. Наиболее устойчивой составляющей шмальтина, оказавшейся в остатке после длительной кислотной обработки шмальтина как соляной, так и азотной кислотами, является  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$ .

Опыты А. Бейтеля и Ф. Лоренца представляют большой интерес, но к ним следует сделать следующие замечания.

1. Продукты экспериментов — раствор и твердые остатки — исследовались только химически. Твердые остатки, продержанные длительный срок в кислоте, могли содержать не только мышьяк, связанный с Co и Ni, но также и мышьяк в виде трехоксида и пятиоксида (особенно в случае опытов с азотной кислотой). Поэтому их формулы могли быть иными.

2. Как в растворе, так и в остатке проводилось определение лишь мышьяка и суммарного количества кобальта и никеля. Только в двух случаях контролировалось отношение кобальта к никелю в растворе, оказавшееся близким 1 : 1 и свидетельствующее об одинаковом поведении обоих компонентов при растворении шмальтина в кислоте.

В 1921 г. была опубликована работа Т. Уолкера (Walker, 1921), посвященная исследованию устойчивости шмальтина в азотной кислоте. Шмальтин состава  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{2,5}$ , содержащий 1,31% Ni, обрабатывался в тече-

ние трех минут горячей 50% азотной кислотой. Раствор и остаток анализировались. В растворенной части отношение  $(\text{Co} + \text{Ni}) : \text{As}$  оказалось равным 1 : 2,2, а в остатке 1 : 2,8.

Автор сделал вывод, что в шмальтине легче растворяется структурный компонент  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$  и что наиболее устойчивой является чисто скуттерудитовая составляющая  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ .

Подобную работу повторили в 1935 г. Орсель и Журавский (Orsel, Jouzavsky, 1935), получившие аналогичные результаты. Их исследованиями к тому же было установлено, что из арсенидов ряда шмальтин — скуттерудит никель выщелачивается в первую очередь, и если начальный продукт содержал и кобальт и никель, то конечный оказался исключительно кобальтовым арсенидом.

Таким образом, результаты работ Бейтелля и Лоренца, с одной стороны, и Уолкера и Орсея — с другой, оказались противоположными, хотя их противоречивый характер, возможно, объясняется условиями опытов.

Нас заинтересовал данный вопрос в связи с изучением зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений. Имеющиеся экспериментальные работы не воспроизводили даже в некотором приближении природные процессы. Они не определили скорость выноса  $\text{As}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$  из арсенида при медленном выветривании минерала в слабо кислой среде, не установили количественных взаимоотношений между всеми тремя элементами в ходе растворения и минералогический характер остатка в конце эксперимента.

Для решения некоторых из этих вопросов был проведен довольно длительный опыт со шмальтином.

Предварительно минерал был исследован с помощью спектрального, химического и рентгеновского анализов. Спектральным анализом (лаборатория кафедры минералогии МГУ, аналитик И. В. Розенберг) в нем установлены следующие элементы:  $\text{Mg}$  (около 0,01%),  $\text{Al}$  (следы),  $\text{Ca}$  (около 0,005%),  $\text{Mn}$  (около 0,01%),  $\text{Fe}$  (примерно 1%),  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{As}$  (значительно больше 1%),  $\text{Cu}$  (около 0,05%),  $\text{Sb}$  и  $\text{Bi}$  (около 0,1%) и  $\text{Ag}$  (следы).

Результаты химического анализа образца приведены в табл. 1. На основании этого анализа формула минерала может быть написана в виде  $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_3$ , т. е. исходный материал был сильно никелевым шмальтином с отношением  $\text{Co}$  к  $\text{Ni}$  близким 1 : 1,4.

Таблица 1

## Химический состав шмальтина

| Элементы        | Вес. % | Атомное количество | Атомное отношение |
|-----------------|--------|--------------------|-------------------|
| As . . . . .    | 79,00  | 1,053              | 3                 |
| Ni . . . . .    | 10,38  | 0,176              |                   |
| Co . . . . .    | 7,63   | 0,129              |                   |
| Fe . . . . .    | 2,26   | 0,041              |                   |
| Сумма . . . . . | 99,29  |                    | 1                 |

Аналитик А. Н. Букина

Размер элементарной ячейки по данным рентгеновского анализа (лаборатория ВИМС, аналитик Г. А. Сидоренко) оказался равным 8,25Å,

что соответствует величине «а» для богатого никелем шмальтина (Holmes, 1947).

Опыт проводился следующим образом.

Навеска образца в 1,0445 г была помещена в бюкс с фильтрующим дном. Сверху в бюкс редкими равномерными каплями поступала 0,5н.  $H_2SO_4$ , омывавшая порошок шмальтина и фильтровавшаяся в стакан под бюксом. За 7 суток в стакане набиралось около 100 см<sup>3</sup> фильтрата, в котором определялись As, Co и Ni.

Опыт длился 140 суток, в течение которых регулярно велось сначала еженедельное, а затем через две недели химическое исследование фильтрата и микроскопическое изучение твердого остатка. Твердый остаток после такой обработки, т. е. постоянной циркуляции через него слабо кислого раствора, был изучен оптически, рентгеновски и химически.

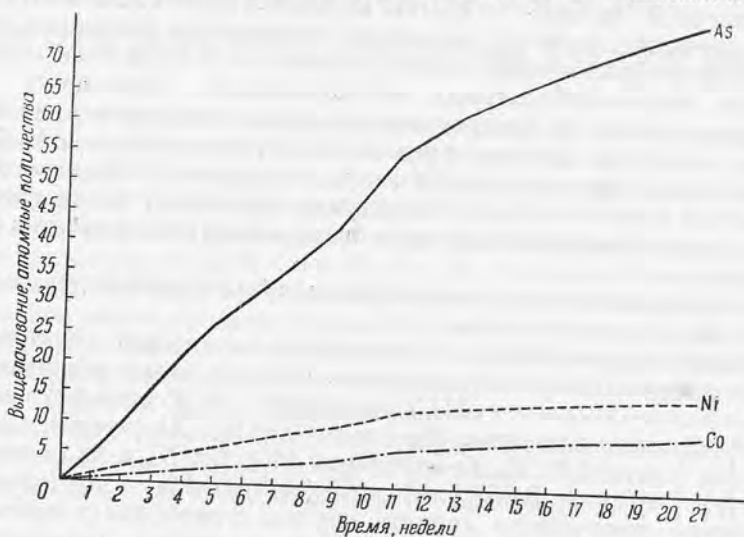


Рис. 1. Кривые выщелачивания мышьяка, никеля и кобальта из шмальтина.

Уже через первые десять недель опыта в шмальтине обнаружился ряд изменений. Массивные и монокристаллические до этого зерна его превратились в тонколистоватые агрегаты, состоящие из почти параллельно ориентированных листочков с крупными полостями между ними. Выщелачивание минерала происходило зонально, слоями.

Пустотки выщелачивания содержали редкие друзочки белого игольчатого минерала, который по оптическим и микрохимическим данным близок к арсенатам типа гайдингерита. Кроме того, обнаружен розовый эритрин, двупреломление и угол угасания которого близки к естественному, но показатель преломления значительно ниже ( $N_g' - 1,560$ ).

Стенки пустот выщелачивания были покрыты плотным налетом черного сажистого материала, отделить который от шмальтина и детально исследовать не удалось.

Через следующие десять недель количество полостей в шмальтине резко увеличилось. Собственно весь материал теперь был представлен тончайшими листочками и скорлупками, поверхность которых по-прежнему была покрыта черным сажистым налетом. К этому времени из шмальтина было выщелочено около 80% всего мышьяка, 75% кобальта и 80% всего никеля. Железо почти не выщелачивалось в течение опыта.

Через 140 суток эксперимент был остановлен, так как вынос большей части компонентов заметно замедлился.

В табл. 2 приведены результаты экспериментальной работы, представленные атомными количествами кобальта, никеля и мышьяка, выщелачиваемыми из шмальтина за равные промежутки времени, а также их отношениями в фильтрате.

Характер выноса кобальта, никеля и мышьяка показан также графически в виде диаграммы (рис. 1).

Таблица 2

## Результаты выщелачивания кобальта, никеля и мышьяка из шмальтина

| Неделя | Атомн. колич. Co | Атомн. колич. Ni | Co : Ni | Co + Ni | Атомн. колич. As | (Co + Ni) : As |
|--------|------------------|------------------|---------|---------|------------------|----------------|
| 1      | 0,42             | 1,27             | 1 : 3   | 1,69    | 4,5              | 1 : 2,8        |
| 2      | 0,67             | 1,38             | 1 : 2   | 2,05    | 5,5              | 1 : 2,7        |
| 3      | 0,55             | 1,23             | 1 : 2,3 | 1,78    | 5,8              | 1 : 3,2        |
| 4      | 0,47             | 1,21             | 1 : 2,5 | 1,68    | 5,7              | 1 : 3,3        |
| 5      | 0,42             | 1,27             | 1 : 3   | 1,68    | 5,1              | 1 : 3          |
| 6      | 0,34             | 0,72             | 1 : 2,1 | 1,06    | 3,5              | 1 : 3          |
| 7      | 0,51             | 0,91             | 1 : 1,9 | 1,42    | 4,0              | 1 : 2,8        |
| 8      | 0,44             | 1,00             | 1 : 2,2 | 1,44    | 4,5              | 1 : 3          |
| 9      | 0,34             | 0,80             | 1 : 2,3 | 1,14    | 3,8              | 1 : 3,3        |
| 10     | 1,86             | 2,65             | 1 : 1,4 | 4,50    | 12,5             | 1 : 2,8        |
| 11     |                  |                  |         |         |                  |                |
| 12     | 0,78             | 0,92             | 1 : 1,2 | 2,70    | 6,8              | 1 : 2,5        |
| 13     |                  |                  |         |         |                  |                |
| 14     | 0,84             | 0,81             | 1 : 1   | 1,65    | 4,7              | 1 : 2,8        |
| 15     |                  |                  |         |         |                  |                |
| 16     | 0,67             | 0,77             | 1 : 1   | 1,44    | 4,3              | 1 : 3          |
| 17     |                  |                  |         |         |                  |                |
| 18     | 0,31             | 0,27             | 1 : 1   | 0,58    | 3,3              | 1 : 5,5        |
| 19     |                  |                  |         |         |                  |                |
| 20     | 0,21             | 0,19             | 1 : 1   | 0,40    | 3,5              | 1 : 9          |
| 21     |                  |                  |         |         |                  |                |

Аналитик А. Н. Букина

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в течение семнадцати недель опыта в фильтрате в общем сохранялось отношение суммы кобальта и никеля к мышьяку близкое 1 : 3, т. е. отвечающее отношению между указанными элементами в исходном материале.

В ходе опыта поведение кобальта и мышьяка оказалось сравнительно близким. Количество обоих элементов в фильтрате, получаемом за неделю, постепенно уменьшалось, сохраняясь в большей части времени на одном уровне (для кобальта — за неделю 0,4 атомного количества, для мышьяка — 4,5). За последние четыре недели эксперимента недельное содержание обоих элементов в фильтрате сократилось приблизительно в три раза для кобальта и вдвое для мышьяка.

Никель значительно интенсивнее выносился из арсенида в первой половине опыта, а затем выщелачивание его заметно замедлилось и сравнялось со скоростью выноса кобальта. Атомные отношения между Co и Ni в фильтрате достигли 1 : 1.

В то время как катионы (Co и Ni) стали выщелачиваться в значительно меньшем количестве, вынос мышьяка происходил еще довольно интенсивно и отношение (Co + Ni) : As стало близким 1 : 9.

Следует отметить, что резкое увеличение содержания всех трех элементов в фильтрате, полученном за десятую и одиннадцатую недели опыта (см. табл. 2), объясняется небольшим перерывом выщелачивания после девятой недели в связи с высушиванием остатка арсенида, необходимым для его осмотра.

В общем, наблюдения за характером медленного растворения шмальтина слабой серной кислотой показали:

- 1) повышенную скорость выноса никеля в начале кислотной обработки шмальтина;
- 2) последующее выравнивание ее со скоростью выноса кобальта;
- 3) общее замедление выноса кобальта, никеля и мышьяка в конце опыта с одновременным относительным увеличением роли мышьяка в фильтрате;
- 4) сравнительную близость отношения (Co + Ni) : As в исходном материале и в фильтрах, полученных за равные промежутки времени.

Образование зональных полостей в зернах шмальтина, по-видимому, связано с первоочередным выщелачиванием компонента, обогащенного никелем, в котором отношение между Co и Ni близко к 1 : 2,5, а отношение (Co + Ni) : As равно 1 : 3.

Таким образом, результаты проведенного опыта находятся в соответствии с выводами Бейтелля и Лоренца о выщелачивании из шмальтина компонента (Ni, Co) As<sub>2</sub> и подтверждают данные Орсея и Журавского о первоочередном выносе никеля.

Вопрос о твердом остатке шмальтина в конце опыта оказался довольно сложным. Этот остаток весом около 0,15 г был исследован химическим и рентгеновским методом. Результаты химического анализа (лаборатория кафедры минералогии МГУ, аналитик А. Н. Букина) оказались следующими (вес. %):

|                 |       |
|-----------------|-------|
| As . . . . .    | 63,55 |
| Co . . . . .    | 9,60  |
| Ni . . . . .    | 6,02  |
| Fe . . . . .    | 3,70  |
| Сумма . . . . . | 82,87 |

Отношение между суммой никеля, кобальта и железа к мышьяку в остатке равно 2 : 5.

Формально состав твердого остатка аналогичен составу промежуточного продукта А. Бейтелля и Ф. Лоренца. Однако к результатам анализа следует относиться осторожно. Во-первых, сумма анализа, несмотря на точность определения As, Co, Ni и Fe, сильно отличается от 100%; во-вторых, конечный продукт был явно не однородным: в нем четко выделялись два главных компонента — остаток шмальтина и черный сажастый материал, в каждом из которых истинные отношения между элементами остаются пока неясными. Неясны также роль кислорода и воды в конечном материале и их количество, а также степень окисления металлов и мышьяка.

Рентгенограмма конечного продукта в общем отвечает исходному материалу, но размер элементарной ячейки увеличился до 8,29 Å. Последнее обстоятельство является очень важным, так как известно (Holmes, 1947), что размер ребра элементарной ячейки в ряду шмальтин — скуттерудит прямо пропорционален содержанию никеля и железа.

Единственно, чем можно объяснить увеличение ребра ячейки, — это таким составом образовавшегося шмальтинового остатка, в котором роль Ni по-прежнему велика.

Возможно, что черный сажистый продукт является водным соединением типа гетерогенита, сорбиравшим часть мышьяка.

Результаты проделанной экспериментальной работы по растворимости шмальтина в слабой серной кислоте, в условиях, приближающихся к природным, позволяют сделать следующие выводы.

1. В условиях медленного растворения в слабой серной кислоте никеленосный шмальтин вначале преимущественно теряет никель, при этом наблюдается зональный характер возникающих полостей в зернах арсенида. Затем скорость выщелачивания никеля уменьшается, в связи с чем возрастает относительная роль кобальта в растворе.

Подобные явления подтверждаются природными наблюдениями.

Почти все кристаллы окисленного шмальтина обнаруживают зональное распределение вторичных продуктов. Ранним по времени образования арсенатом, выделяющимся при окислении шмальтина, обычно является сильно никелевый эритрин («цветение» шмальтиновой руды).

2. Никель и кобальт по истечении некоторого времени окисления шмальтина в общем проявляют близкие свойства, т. е. выщелачиваются примерно с одинаковой и замедленной скоростью.

Такого рода явления широко наблюдаются в зоне окисления шмальтиновых руд, когда по кристаллам шмальтина возникают устойчивые псевдоморфозы желтых арсенатов с близким между собой отношением кобальта и никеля.

3. На поздних этапах растворения шмальтина мышьяк проявляет сравнительно большую активность, так как содержание его в растворах остается еще высоким.

Этим объясняется расширение числа вторичных арсенатов на поздних стадиях окисления арсенида, когда роль Co и Ni заметно снижается и мышьяк образует ряд соединений с медью, кальцием, железом и магнием (розелит, тиролит, фармакосидерит и проч.).

4. Проведенные исследования оказались в соответствии с далеко неполными данными А. Бейтелля и Ф. Лоренца о составе растворов, выщелачивающих Co, Ni и As из шмальтина, а также с данными Орсея и Журавского о первоочередном выносе никеля. Но они их дополнили новыми фактами и расширили наши представления о характере окисления кубического арсенида.

5. Сопоставлять полученные результаты с результатами опытов Т. Уолкера очевидно нельзя, так как условия опытов резко отличаются друг от друга.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Beutell A. u. Lorenz F. Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation. *Centralbl. f. Miner.*, 12, 1915.  
Holmes R. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron. *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, 58, 4, 1947.  
Orcel J. a. Youravsky G. Le minéral de cobalt de Bou-Azzer, sa composition minéralogique et sa structure. *Congr. intern. des mines de la métallurgie*, т. I, 1935.  
Walker T. L. Skutterudite from Cobalt, Ontario. *Amer. Miner.*, 6, 3, 1921.



МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

А. И. ГИНЗБУРГ

БИТИИТ-ЛИТИЕВО-БЕРИЛЛИЕВЫЙ МАРГАРИТ

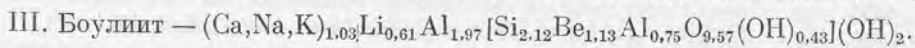
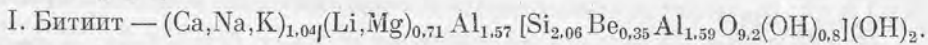
В 1908 г. в литиевых пегматитах Мадагаскара (жилы Махаритра на горе Бити) совместно с розовым турмалином и лепидолитом А. Лакруа (Lacroix, 1908) был обнаружен новый слюдоподобный литиево-бериллиевый минерал, встреченный в виде мелких гексагональных пластинок белого или желтого цвета, названный по названию горы Бити — битиитом. Единственный анализ его, приведенный в работе А. Лакруа, представлен в табл. 1.

Спустя сорок лет, Г. Роуледж и Я. Хейтон (Rowledge a. Hayton, 1948) описали под названием боулиит новый минерал, по составу своему близкий к битииту. Боулиит был обнаружен в Западной Австралии, в микроклин-петалитовом пегматите месторождения Лондондерри, расположенного в 13 милях от г. Кулгарди. Он тесно ассоциировал с бавенитом (даплекситом), альбитом, щелочным бериллом и касситеритом. Химические анализы боулиита приведены в табл. 1.

В 1950 г. был опубликован реферат статьи Г. Роуледжа и Я. Хейтона (Fleischer, 1950). Автор реферата в примечании справедливо указывает на идентичность боулиита и битиита. Произведенные спектральные анализы образца битиита показали, что определение BeO в анализе Пизани, по-видимому, было сильно занижено.

Состав битиита изображается обычно формулой:  $7(\text{H}_2, \text{Li}_2, \text{Ca}, \text{Be})\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , боулиита —  $3(\text{Be}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n(\text{Li}, \text{Na})_2\text{O}$ . А. Г. Бетехтин (1950 стр. 878) в своем курсе минералогии предлагает для битиита формулу:  $\text{Ca}_4(\text{Li}, \text{Be}, \text{Al})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_{20}$  (?). Поскольку битиит и боулиит слюдоподобны, то логично предположить, что они должны быть отнесены к слоистым силикатам, в частности — к богатым Са слоистым силикатам — хрупким слюдам.

В связи с этим были пересчитаны анализы битиита и боулиита на 12 ионов кислорода (табл. 1), при этом были получены следующие эмпирические формулы:



Битиит отличается от боулиита только пониженным содержанием Be и повышенным количеством Al, что, несомненно, связано с ошибкой в определении BeO в анализе Пизани.

Таблица 1

Химический состав виттита и боулинга

| Окислы                                   | I. Виттит, Махаритра, Мадagascar |                  |                         |                          | II. Боулинг, Лондондерри, Зап. Австралия           |        |                  |                         | III. Боулинг, Лондондерри, Зап. Австралия |  |        |                  |                         |                          |  |
|--|----------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|--|--------|------------------|-------------------------|---|--|--------|------------------|-------------------------|--------------------------|--|
|  | Вес. %                           | Молекул. кол-во. | Атомн. кол-во. катионов | Атомн. кол-во. кислорода | Атомн. кол-во. катионов, пересчит. на 12 кислорода | Вес. % | Молекул. кол-во. | Атомн. кол-во. катионов | Атомн. кол-во. кислорода                  | Атомн. кол-во. катионов, пересчит. на 12 кислорода | Вес. % | Молекул. кол-во. | Атомн. кол-во. катионов | Атомн. кол-во. кислорода | Атомн. кол-во. катионов, пересчит. на 12 кислорода |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 34,95                            | 0,532            | 0,532                   | 1,064                    | 2,06   | 32,22  | 0,537            | 0,537                   | 1,074                                     | 2,05   | 33,37  | 0,556            | 0,556                   | 1,116                    | 2,13   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 41,75                            | 0,409            | 0,818                   | 1,227                    | 3,16   | 35,58  | 0,349            | 0,698                   | 1,047                                     | 2,67   | 36,24  | 0,356            | 0,712                   | 1,068                    | 2,72   |
| BeO . . . . .                            | 2,27                             | 0,091            | 0,091                   | 0,091                    | 0,35   | 8,05   | 0,322            | 0,322                   | 0,322                                     | 1,23   | 7,30   | 0,292            | 0,292                   | 0,292                    | 1,13   |
| MgO . . . . .                            | 0,13                             | 0,003            | 0,003                   | 0,003                    | 0,01   | —      | —                | —                       | —   | —  | 0,04   | 0,001            | 0,001                   | 0,001                    | —  |
| FeO . . . . .                            | —                                | —                | —                       | —                        | —  | —      | —                | —                       | —   | —  | 0,17   | 0,002            | 0,002                   | 0,002                    | —  |
| MnO . . . . .                            | —                                | —                | —                       | —                        | —  | —      | —                | —                       | —   | —  | Следы  | —                | —                       | —                        | —  |
| CaO . . . . .                            | 14,30                            | 0,255            | 0,255                   | 0,255                    | 0,98   | 15,35  | 0,274            | 0,274                   | 0,274                                     | 1,05   | 14,42  | 0,257            | 0,257                   | 0,257                    | 0,98   |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | 0,40                             | 0,006            | 0,012                   | 0,006                    | 0,05   | 0,55   | 0,009            | 0,018                   | 0,009                                     | 0,07   | 0,29   | 0,005            | 0,010                   | 0,005                    | 0,04   |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | 0,16                             | 0,002            | 0,004                   | 0,002                    | 0,01   | 0,09   | 0,001            | 0,002                   | 0,001                                     | 0,01   | 0,04   | 0,001            | 0,002                   | 0,001                    | 0,01   |
| Li <sub>2</sub> O . . . . .              | 2,73                             | 0,091            | 0,182                   | 0,091                    | 0,70   | 2,61   | 0,087            | 0,174                   | 0,087                                     | 0,67   | 2,39   | 0,080            | 0,160                   | 0,080                    | 0,61   |
| H <sub>2</sub> O . . . . .               | 6,50                             | 0,361            | 0,722                   | 0,361                    | 2,80   | 5,80   | 0,322            | 0,644                   | 0,322                                     | 2,46   | 5,72   | 0,318            | 0,636                   | 0,318                    | 2,43   |
| Сумма . . . . .                          | 100,19                           | —                | —                       | 3,100                    | —  | 100,25 | —                | —                       | 3,136                                     | —  | 99,98  | —                | —                       | 3,140                    | —  |

Аналитик Пизани

Обращает на себя внимание, что полученные эмпирические формулы для битиита — боулиита весьма близки к составу хрупкой слюды — маргарита:  $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ .

Битиит — боулиит отличается, как это видно, в основном тем, что часть Al в четверной координации замещается Be. Компенсация валентности в этом случае осуществляется частично за счет вхождения в шестерную координацию лития, а частично за счет замещения кислорода гидроксидом.

Необходимо указать, что согласно данным Роуледжа и Хейтона анализ III сделан из наиболее чистого материала и заслуживает наибольшего доверия.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cl, F и  $\text{CO}_2$  в анализах II и III отсутствуют.

Формула литиево-бериллиевого маргарита — битиита может быть изображена в следующем общем виде:



При  $n=1$  и  $m=0$  идеальная формула литиево-бериллиевого маргарита приобретает следующий вид:



Физические свойства маргарита, битиита и боулиита, как это видно из табл. 2, также весьма близки.

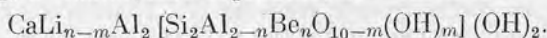
Таблица 2

Физические свойства битиита, боулиита и маргарита

| Минерал  | Цвет                                  | Уд. вес   | Твердость | Оптич. знак | 2V    | $N_p$       | $N_m$       | $N_g$       | $N_g - N_p$ |
|----------|---------------------------------------|-----------|-----------|-------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Битиит   | Белый или желтоватый                  | 3,05      | 5,5       | Двуосн. (-) | Малый | 1,62        | 1,63        | 1,64        | 0,02        |
| Боулиит  | Бесцветный, желтоватобелый            | 3,02—3,03 | —         | "           | "     | 1,65        | —           | 1,66        | 0,01        |
| Маргарит | Белый, желтоватый, сероватый, розовый | 3,0—3,08  | 3,5—5,5   | "           | "     | 1,620—1,632 | 1,629—1,643 | 1,630—1,645 | 0,010—0,013 |

Следует указать, что большинство маргаритов, как показывают спектральные анализы, содержит значительное количество лития и бериллия. Так, литиевый маргарит, обогащенный натрием, с содержанием 3,8%  $\text{Li}_2\text{O}$  описан из Постмасбурга (Южн. Африка) под названием эфесита. К сожалению, определение содержания BeO в эфесите отсутствует, но спектральные анализы образца эфесита из Постмасбурга, имеющегося в Минералогическом Музее АН СССР, показали в нем повышенное содержание Be. Состав эфесита изображается Шеллером и Каррон (Schaller, Carron, 1952) в виде  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}_2, \text{Li})[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , т. е. замещение кальция натрием связано с вхождением в шестерную координацию Li. Таким

образом, можно, по-видимому, различать два типа литиевых хрупких слюд: существенно натриевые — эфеситы, состав которых  $(\text{Na}_n, \text{Ca}_{1-n})(\text{Al}_2\text{Li}_n)[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , и кальциево-бериллиевые — битииты:



Битиит появляется на самых конечных этапах пегматитового процесса, когда остаточные растворы еще содержат Li и Be, но несколько обогащены Ca (возможно, вследствие выщелачивания его из ранее образовавшихся минералов), что сказывается в появлении поздних таблитчатых апатитов, гердеритов, микролитов, цеолитов, Ca-фосфатов типа фэйрфильдита и различных кальциевых слюд типа ферро-ферри-маргаритов (А. Гинзбург, 1955) и литиево-бериллиевых маргаритов.

### ВЫВОДЫ

1. Минералы битиит и боулит, согласно всем имеющимся данным, идентичны и представляют собой литиево-бериллиевые разновидности маргарита. Поскольку название боулит предложено спустя 40 лет после открытия А. Лакруа битиита, то от него следует отказаться.

2. Состав битиита может быть изображен следующей общей формулой:



3. Появление в маргарите повышенных содержаний Li и Be может быть объяснено замещением Al в четверной координации Be, с компенсацией валентности, осуществляемой частично путем вхождения в шестерную координацию Li, а частично путем замещения кислорода гидроксидом.

4. Битиит появляется на конечных этапах пегматитового процесса, когда остаточные растворы несколько обогащаются кальцием.

### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.  
 Гинзбург А. И. О новом минерале из группы хрупких слюд. Тр. Минер. музея АН СССР, 7, 1955.  
 Fleischer M. New mineral names Bowleyite. Amer. Miner., No 11—12, 1950.  
 Lacroix A. Les minéraux des filons de pegmatite à tourmaline lithique de Madagascar. Bull. Soc. franç. minéral., 31, 241. 1908.  
 Rowledge H. P. a. Hayton J. D. Two new Beryllium minerals from Londonderry. Journ. Royal Soc. West. Australia, 33, 1948.  
 Schaller W. T. a. Carron M. K. Margarite-ephesite series, theory versus fact. Amer. Miner., 37, No 3—4, 1952.

А. И. ГИНЗБУРГ

### К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ЦИНКОВОГО РОКБРИДЖЕИТА

В 1947 г. при изучении фосфатов пегматитов Калбинского хребта среди измененных желваков трифилина нами был обнаружен неизвестный минерал черновато-зеленого цвета, по своим физическим и оптическим свойствам не подходящий ни к одному из известных минералов, но ближе всего

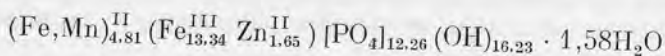
стоящий к минералам группы дюфренита. В связи с тем, что набрать материал для полного химического анализа не удалось, он не смог быть проанализирован и был подробно описан нами в статье о процессах изменения трифилина как неизвестный минерал (А. Гинзбург, 1951).

В 1949 г. К. Фронделем (Frondel, 1949) при описании минералов группы дюфренита был выделен неизвестный минерал из группы дюфренита, встреченный в пегматитах Макседо в Португалии; этот автор из-за незначительного количества материала не смог минерал проанализировать, но приводимые им физические и оптические свойства, а также порошкограмма его полностью совпали с данными для нашего неизвестного «черновато-зеленого» минерала. В дальнейшем К. Фронделю удалось собрать необходимый материал, который был М. Л. Линдберг проанализирован. Минерал оказался по составу близким к рокбриджейту, но содержал до 5,2% ZnO, вследствие чего был назван цинковым рокбриджейтом (Lindberg u. Frondel, 1950).

Подлинный анализ минерала, произведенный М. Л. Линдберг, представлен в таблице. Исходя из того, что состав рокбриджейта по данным М. Л. Линдберг (Lindberg, 1949) —  $(\text{Fe}, \text{Mn})^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}}_4 [\text{PO}_4]_3 (\text{OH})_5$ , К. Фрондель и М. Л. Линдберг считают, что и цинковый рокбриджейт должен иметь аналогичный же состав, тем более, что он изоструктурен с рокбриджейтом.

Для того чтобы получить из анализа цинкового рокбриджейта формулу рокбриджейта, авторы вынуждены допустить, что Zn изоморфно замещает в минерале не  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , а  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , компенсация же валентности при этом осуществляется за счет соответствующего уменьшения количества гидроксила.

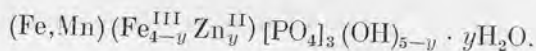
Рассчитывая приведенный анализ цинкового рокбриджейта, они выводят для него эмпирическую формулу:



или, если все разделить на 4,



Исходя из этого, общую формулу цинкового рокбриджейта К. Фрондель и М. Л. Линдберг представляют в виде:



Подобная формула вызывает сомнение, так как во всех природных минералах и, в частности, в фосфатах (фосфофиллит, тарбуттит и др.) Zn замещает  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , а не  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , что кристаллохимически вполне понятно, так как ионный радиус Zn (0,83Å) совпадает с ионным радиусом  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , да и с точки зрения теории направленного изоморфизма трудно предположить, чтобы двухвалентный ион с большим ионным радиусом замещал бы трехвалентный ион меньшей величины. Далее, полученная при пересчете эмпирическая формула несколько отличается от теоретической, предлагаемой К. Фронделем.

В связи с этим мы сделали попытку пересчитать анализ, приводимый в работе М. Л. Линдберг и К. Фронделя, по методу, предложенному ранее нами (А. Гинзбург, 1954), т. е. атомные количества катионов рассчитать на 4 атома Р (см. табл. 1).

Таблица 1

## Химический состав цинкового рокбриджита из Мажедо, Португалия

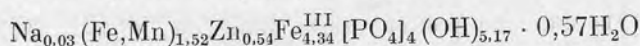
| Оксиды                                   | Вес. % | Молекул.<br>колич. | Атомн.<br>колич.<br>кислорода | Атомн.<br>колич.<br>катиона | Атомн.<br>колич.<br>катионов,<br>рассчит.<br>на 4 атома<br>P | Атомн.<br>колич.<br>катионов,<br>рассчит.<br>на 4 атома<br>P |
|--|--------|--------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|--|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .  | 33,73  | 0,2376             | 1,1880                        | 0,4752                      | 4  | 4  |
| FeO . . . . .                            | 10,86  | 0,1511             | 0,1511                        | 0,1511                      | 1,27   | —  |
| MnO . . . . .                            | 2,11   | 0,0298             | 0,0298                        | 0,0298                      | 0,25   | —  |
| CaO . . . . .                            | Нет    | —                  | —                             | —                           | —  | —  |
| Li <sub>2</sub> O . . . . .              | 0,01   | 0,0003             | 0,0003                        | 0,0006                      | —  | 2,06   |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | Следы  | —                  | —                             | —                           | —  | —  |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | 0,13   | 0,0021             | 0,0021                        | 0,0042                      | —  | —  |
| ZnO . . . . .                            | 5,20   | 0,0639             | 0,0639                        | 0,0639                      | 0,54   | —  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 41,19  | 0,2579             | 0,7737                        | 0,5158                      | 4,34   | 4,34   |
| H <sub>2</sub> O . . . . .               | 6,75   | 0,3747             | 0,3747                        | 0,7494                      | 6,31   | 6,31   |
| Нераств. остаток . . . . .               | 0,30   | —                  | —                             | —                           | —  | —  |
| Сумма . . . . .                          | 100,28 | —                  | 2,5836                        | —                           | 21,74  | 21,74  |

Аналитик М. Л. Линдберг, 1950

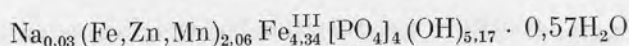
Дополнительный множитель

$$K = \frac{4}{0,4752} = 8,417.$$

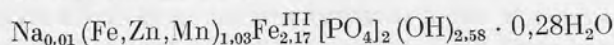
В этом случае эмпирическая формула будет:



или



Если разделить все на 2, тогда:



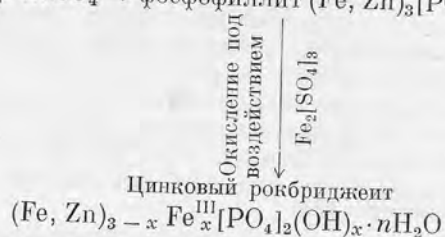
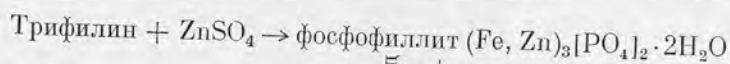
Нетрудно видеть, что цинковый рокбриджит является окисленным фосфатом, поскольку значительная часть железа окислена до Fe<sup>III</sup>. Очевидно, что первичный минерал, из которого образовался цинковый рокбриджит, содержал все железо только в виде Fe<sup>II</sup>. Для того чтобы получить состав этого первичного минерала, необходимо восстановить Fe<sup>III</sup> до Fe<sup>II</sup> и отнять соответствующее количество гидроксидов (А. Гинзбург, 1954). Однако при этом остается некоторое излишнее количество гидроксидов, а сумма Fe<sup>II</sup> + Zn + Mn + Fe<sup>III</sup> получается несколько больше 3. Очевидно, что часть Fe<sup>III</sup> присутствует в минерале в виде примеси лимонита. Действительно

(Fe, Zn, Mn)<sub>1,03</sub>Fe<sub>2,17</sub><sup>III</sup>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2,58</sub> · 0,28H<sub>2</sub>O можно преобразовать в (Fe, Zn, Mn)<sub>1,03</sub>Fe<sub>1,97</sub><sup>II</sup>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>1,97</sub> + Fe<sub>0,20</sub><sup>III</sup>(OH)<sub>0,61</sub> · 0,28H<sub>2</sub>O или (Fe, Zn, Mn)<sub>1,03</sub>Fe<sub>1,97</sub><sup>III</sup>[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>1,97</sub> + 0,2 [Fe<sup>III</sup>(OH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O].

Первичный же минерал, в результате окисления которого образовался цинковый рокбриджит, имел состав:  $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_3[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , т. е. цинковый рокбриджит представляет собой окисленный фосфофиллит и состав его правильней изображать общей формулой:  $(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})_{3-x} \cdot \text{Fe}_x^{\text{III}} [\text{PO}_4]_2 (\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  — количество  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , окисленное до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Любопытно, что цинковый рокбриджит встречается в тех же самых условиях, в той же парагенетической ассоциации, что и фосфофиллит в пегматитах Баварии, что отмечает и К. Фрондел. Наличие в составе его небольшой примеси лимонита легко объяснимо, так как окисление фосфофиллита происходит под воздействием сульфата железа, гидролиз которого дает начало лимониту, образование же фосфофиллита связано с воздействием на измененный трифилин  $\text{ZnSO}_4$ , образовавшегося вследствие окисления мелких включений сфалерита, постоянно находящихся в трифилине.

Таким образом, схема образования цинкового рокбриджита примерно такова:



#### ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Трифилин в пегматитах Калбинского хребта и процессы его изменения. Тр. Минер. музея, 1951, вып. 3.  
 Гинзбург А. И. Процессы окисления фосфатов железа в гранитных пегматитах. Тр. Минер. музея, 1954, вып. 6.  
 Frondel C. The dufrenite problem. Amer. Miner., 34, No 7—8, 1949.  
 Lindberg M. L. u. Frondel C. Zincian rockbridgeite Amer. Miner., 35, No 11—12, 1950.  
 Lindberg M. L. Frondelite and Frondelite-Rockbridgeite series. Amer. Miner., 34, No 7—8, 1949.

В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

#### ФОСФАТЫ ИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТОРФЯНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНО-РУССКОЙ ЛЕСОСТЕПИ

Среди минеральных образований, связанных своим происхождением с процессами современного континентального осадконакопления в условиях средних широт, выделяется группа фосфатов. Указанная группа представлена вивианитом и несколькими минералами, образующими последовательный ряд продуктов его окисления. Широкое распространение описываемых образований нашло отражение в отечественной и зарубежной литературе.

Аналогичные фосфаты, залегающие среди третичных железорудных месторождений Крыма, подверглись систематическому исследованию, в результате чего было выделено несколько минеральных видов. Фосфаты континентально-болотных отложений подобному минералогическому исследованию не подвергались.

Давно отмеченная (Senft, 1865) тесная связь условий образования вивианита с процессами заболачивания создала взгляд на вивианит и его производные, как на минералы, образующиеся в процессе современного континентального накопления осадков исключительно в условиях зоны лесов. На широкое распространение вивианита в болотах СССР имеются указания в отечественных курсах болотоведения (Дохтуровский, 1935). Согласно Ф. Зенфту, вивианит встречается во многих торфяных болотах восточной Фрисландии, северной Германии, Богемии и Штейермарке (Senft, 1865). Ван Беммелен указывает на наличие вивианита в болотах Голландии.

Наиболее пристальному изучению в СССР был подвергнут вивианит Белоруссии (Бушинский, 1946; Орлов, 1939), а в Европе — вивианит из болот Мекленбурга (Gärtner, 1897).

Однако образование фосфатов в современных болотных отложениях происходит не только в зоне лесов, но и значительно южнее, а именно — на всей площади Центрально-Русской лесостепи. Впервые на это было указано К. Д. Глинкой (1921), который отметил наличие вивианита в торфяниках речных долин северной части Воронежской губернии.

Позже вивианит отмечался при почвенных обследованиях в Брянской, Орловской, Липецкой, Тамбовской и Воронежской областях, а также при составлении областных обзоров торфяных ресурсов для Торфяного фонда СССР.

Нами фосфаты наблюдались в торфяных отложениях на территории вышеперечисленных областей от широты г. Воронежа и севернее.

Фосфаты приурочены исключительно к долинно-балочным торфяникам, имеющим незначительную мощность и площадь распространения, и залегают в виде гнезд и мелких линзообразных землистых скоплений неправильной формы в массе торфа. Фосфаты очень хорошо обнаруживаются благодаря интенсивно синему цвету одного из этих минералов.

Парагенетический комплекс минералов, находящихся с фосфатами в торфяниках, очень невелик. Наиболее распространенным минералом является гипс, образующий белые налеты на стенках выработок торфа. Реже встречаются сульфаты железа (мелантерит и сидеритилит). Исследование некоторых торфяников Центрально-Русской лесостепи, содержащих фосфаты, обнаружило отсутствие карбонатов железа. Это обстоятельство особенно интересно, если принять во внимание самую тесную связь сидерита и вивианита в торфяниках Белоруссии (Орлов, 1939; Бушинский, 1946).

Среди фосфатов, встречающихся в торфяниках лесостепной зоны, выделяются три разновидности.

Первая разновидность, являющаяся собственно вивианитом, представляет собой светло-серую, почти белую, мало прозрачную массу, быстро (на протяжении часа) окисляющуюся на воздухе и приобретающую синюю окраску. Минерал окисляется даже будучи покрытым парафином. Последнее обстоятельство сделало невозможным применение точных методов исследования этого минерала.

Вторая разновидность, наиболее распространенная и наиболее обращающая на себя внимание благодаря яркому синему цвету, представляет



собой первичный продукт окисления вивианита и является устойчивым соединением в условиях дневной поверхности. «Синий фосфат» одинаково часто встречается как выше, так и ниже уровня грунтовых вод.

Минерал образует землистые скопления, масса которых пронизана тончайшими волокнами торфа. Под бинокляром становится заметной чешуйчатая структура. В иммерсионном препарате обнаруживается совершенная спайность по (010) и менее совершенная по (100).

Замеренные показатели преломления следующие: для образца, взятого в с. Александровка Тамбовской области,  $N_g' = 1,655 \pm 0,002$ ,  $N_p' = 1,607 \pm 0,02$ ; дисперсия показателей преломления порядка 0,005; для образца, взятого у с. Малая Верейка Воронежской области,  $N_g' = 1,633 \pm 0,002$ ,  $N_p' = 1,583 \pm 0,002$ ; дисперсия показателей преломления порядка 0,008.

Плеохроизм резкий — от интенсивно синего по  $N_p'$  до светло-буроватого, почти бесцветного по  $N_g'$ .

Для химического анализа был отобран материал «синего фосфата» из балочного торфяника в окрестностях с. Александровка Ракшинского района Тамбовской области. Материал для химического анализа отбирался под бинокляром, но то обстоятельство, что масса минерала пронизана тончайшими волоконцами торфа, определило некоторую примесь органического вещества в пробе. Однако небольшая примесь органических веществ не представляет большой опасности для результатов анализа, поскольку все они уходят в нерастворимый остаток в 5% HCl, в которой растворялась навеска. Результаты анализа приведены в табл. 1.

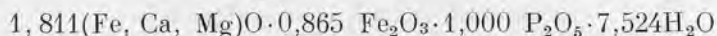
Химический анализ «синего фосфата»

Таблица 1

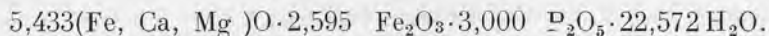
| Компоненты   | Результаты анализа, вес. % | Пересчет на 100% после вычитания гир. воды, нераств. остатка и гипса | Молекул. колич. | Молекул. отнош. | Теоретический состав β-керченита, вес. % |
|--|----------------------------|--|-----------------|-----------------|--|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                   | 21,14                      | 25,58  | 0,159           | 0,865           | 21,04                                    |
| FeO . . . . .  | 16,87                      | 20,41  | 0,283           | 1,529           | —  |
| CaO . . . . .  | 1,57                       | 1,82   | 0,033           | 0,179           | 23,67                                    |
| MgO . . . . .  | 0,62                       | 0,75   | 0,019           | 0,103           | —  |
| CO <sub>2</sub> . . . . .                                  | Не обнар.                  | —  | —               | —               | —  |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                                  | 0,07                       | —  | —               | —               | —  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                    | 21,73                      | 26,29  | 0,185           | 1,000           | 28,04                                    |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                   | Не обнар.                  | —  | —               | —               | —  |
| H <sub>2</sub> O <sub>-90°</sub> . . . . .                 | 10,42                      | —  | —               | —               | —  |
| H <sub>2</sub> O <sub>+90°</sub> . . . . .                 | 20,79                      | 25,15  | 1,392           | 7,524           | 27,25                                    |
| Сухой нераств. остаток (за вычетом прокаленного) . . . . . | 6,97                       | —  | —               | —               | —  |
| Нераств. остаток прокаленный . . . . .                     | 0,37                       | —  | —               | —               | —  |
| Сумма . . . . .  | 100,55                     | 100,00   | —               | —               | 100,00                                   |

Аналитик П. И. Якшова, Воронежский университет

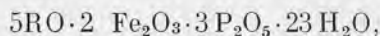
Эмпирическая формула «синего фосфата»:



или, введя коэффициент 3,



Данные химического анализа, физические свойства и морфология «синего фосфата» очень близки таковым распространенного фосфата железа в керченских рудах, описанного С. П. Поповым (1910) под названием  $\beta$ -керченит. Указанный минерал имеет формулу:



где RO представлен закисью железа и изоморфно замещающими ее окислами Ca, Mg и Mn (Попов, 1929).

Несмотря на некоторые отклонения эмпирической формулы «синего фосфата» от теоретической формулы  $\beta$ -керченита, принадлежность исследованного фосфата к минеральному виду  $\beta$ -керченит вполне очевидна.

Интересно, что анализ синего землистого фосфата из болот Белоруссии, приводимый Г. И. Бушинским (1946), показывает повышенное содержание окиси железа (28%) при пониженном содержании закиси (14%), на основании чего синие фосфаты болот указанным автором были отнесены к  $\alpha$ -керченитам. Следует отметить, что  $\alpha$ -керченит, согласно описаниям С. П. Попова (1910, 1929), имеет иные физические свойства (в том числе цвет — темно-зеленый) по сравнению с синими фосфатами современных болот. Можно предположить, что проба для анализа была или не совсем чисто отделена от продуктов окисления  $\beta$ -керченита, или при продолжительном хранении пробы произошло частичное окисление первоначально отобранного фосфата.

Удельный вес минерала, определенный микрометодом в жидкости Туле с последующим определением величины преломления жидкости рефрактометром Аббе, равен  $2,55(\pm 0,05)$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ .

Для полноты характеристики «синих фосфатов» была получена кривая нагревания этого минерала. Термическое исследование вещества производилось в лаборатории физики почв Московского университета.

На дифференциальной кривой отмечалась эндотермическая реакция с минимумом около  $200^\circ\text{C}$ , связанная с потерей воды, и резкий экзотермический эффект с максимумом около  $620^\circ\text{C}$ .

Третья разновидность фосфатов из долинно-балочных торфяников Центрально-Русского лесостепья представлена грязновато-желтыми землистыми массами, развивающимися по скоплениям ярко-синего  $\beta$ -керченита после продолжительного нахождения последнего на воздухе. Какие условия вызывают дальнейшее окисление  $\beta$ -керченита — не совсем ясно, так как известны случаи многолетнего нахождения  $\beta$ -керченита на воздухе без сколько-нибудь заметного его окисления.

«Желтый фосфат» в иммерсионном препарате обнаруживает изотропность, чрезвычайно мелкоячеистое строение (величина ячеек приблизительно около  $1-2 \mu$  в поперечнике) и реликты пластинчатого строения  $\beta$ -керченита. В проходящем свете минерал грязно-буроватый, малопрозрачный, величина светопреломления варьирует от  $1,634$  до  $1,662$ .

Материал для анализа отобран из образца, взятого в торфянике в окрестностях с. Александровки Рокшинского района Тамбовской области. Результаты химического анализа приведены в табл. 2.

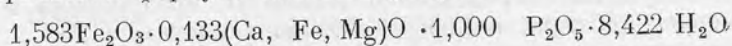
Таблица 2

## Химический анализ «желтого фосфата»

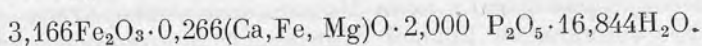
| Компоненты   | Результаты анализа, вес. % | Пересчет на 100% после вычитания гирр. воды нераств. остатка и гипса | Молекул. колич. | Молекул. отнош. | Теоретический состав босфорита, вес. % |
|--|----------------------------|--|-----------------|-----------------|--|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .                   | 37,18                      | 45,63  | 0,285           | 1,583           | 44,79                                  |
| FeO . . . . .  | 0,62                       | 0,76   | 0,008           | 0,044           | —                                      |
| CaO . . . . .  | 0,60                       | 0,69   | 0,012           | 0,067           | —                                      |
| MgO . . . . .  | 0,14                       | 0,17   | 0,004           | 0,022           | —                                      |
| CO <sub>2</sub> . . . . .                                  | Не обнар.                  | —  | —               | —               | —                                      |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                                  | 0,06                       | —  | —               | —               | —                                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                    | 20,75                      | 25,46  | 0,180           | 1,000           | 26,57                                  |
| As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .                   | Не обнар.                  | —  | —               | —               | —                                      |
| H <sub>2</sub> O <sub>-90°</sub> . . . . .                 | 12,67                      | —  | —               | —               | —                                      |
| H <sub>2</sub> O <sub>+90°</sub> . . . . .                 | 22,24                      | 27,29  | 1,516           | 8,422           | 28,64                                  |
| Сухой нераств. остаток (за вычетом прокаленного) . . . . . | 5,85                       | —  | —               | —               | —                                      |
| Нераств. остаток прокаленный . . . . .                     | 0,57                       | —  | —               | —               | —                                      |
| Сумма . . . . .  | 100,68                     | 100,00   | —               | —               | 100,00                                 |

Аналитик П. И. Якшева, Воронежский университет

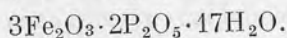
Эмпирическая формула «желтого фосфата»:



или, введя коэффициент 2,



Среди известных фосфатов железа наиболее близким к анализируемому «желтому фосфату» будет босфорит, имеющий формулу:



Указанный минерал, обнаруженный С. П. Поповым в керченских рудах, был впервые описан и получил название от П. Двойченко (1914). В 1937 г. минерал был описан Ф. Н. Чухровым (1937), среди новых находок. Исследователи вивианитов Белоруссии А. Н. Орлов с сотрудниками и Г. И. Бушинский не упоминали этого минерала среди продуктов окисления вивианита. А. Н. Орлов продукты окисления «синих вивианитов» из болот Белоруссии отнес к берауниту, Г. И. Бушинский, описывая аналогичные образования, отнес их к пицитам. Однако критический пересмотр аналитических данных, приводимых названными авторами, так же как и результаты нашего анализа, позволяют считать в согласии с С. П. Поповым устойчивым продуктом окисления β-керченита не пицит (и тем более не бераунит), а босфорит.

Вполне возможно, что в процессе дальнейшего гипергенного изменения босфорита последний превращается в пицит и в ряд других соединений, вплоть до фосфорсодержащих лимонитов, однако нам этого наблюдать не удалось.

Удельный вес «желтого фосфата» (босфорита), определенный микрометодом в жидкости Туле, составляет 2,50 ( $\pm 0,05$ ) при температуре 20°C.

Спектральное исследование двух образцов «синего фосфата» обнаружило помимо элементов, определенных химическим анализом, присутствие марганца, кремния, алюминия и ничтожные следы никеля (в одном случае).

В босфорите обнаружены те же элементы-примеси, что и в  $\beta$ -керчените. Кроме того, наблюдаются следы стронция, а никель отсутствует. Спектральные анализы фосфатов сведены в табл. 3, где для сравнения приведен также анализ торфа.

Таблица 3

## Спектральные анализы фосфатов

| Компоненты   | с. Александровка, Тамбовская область |          |                   | с. Малая Вейрейка, Воронежская обл. |
|--------------|--------------------------------------|----------|-------------------|-------------------------------------|
|              | торф                                 | босфорит | $\beta$ -керченит | $\beta$ -керченит                   |
| P . . . . .  | Нет                                  | 6        | 6                 | 5                                   |
| Mn . . . . . | 3                                    | 4        | 4                 | 5                                   |
| Mg . . . . . | 3                                    | 4        | 3                 | 5                                   |
| Si . . . . . | 4                                    | 4        | 4                 | 4                                   |
| Fe . . . . . | 5                                    | 7        | 7                 | 6                                   |
| Al . . . . . | 4                                    | 4        | 4                 | 4                                   |
| Ti . . . . . | 3                                    | Нет      | Нет               | Нет                                 |
| Cu . . . . . | 2                                    | "        | "                 | "                                   |
| Ni . . . . . | Нет                                  | "        | 1                 | "                                   |
| Ca . . . . . | 4                                    | 5        | 4                 | 5                                   |
| Sr . . . . . | Нет                                  | 2        | Нет               | Нет                                 |

Аналитик Н. В. Лизунов, Спектральная лаборатория Института геологических наук

Условные обозначения: 7 — очень сильно; 6 — выше среднего; 5 — средне; 4 — слабо; 3 — очень слабо; 2 — следы; 1 — ничтожные следы.

Дифференциальная кривая нагревания босфорита, полученная в лаборатории физики почв Московского университета, весьма напоминает кривую нагревания  $\beta$ -керченита. В начале кривой отмечается постепенное эндотермическое понижение с минимумом около 200°C, а при температуре около 620°C — экзотермический эффект.

## ВЫВОДЫ

1. Фосфаты, образующиеся при современных гипергенных процессах в болотах, распространены не только в подзолисто-лесной зоне, но и значительно южнее, в долинно-балочных торфяниках по всей площади Центрально-Русского лесостепья.

2. Среди фосфатов выделяются три разновидности:

а) собственно вивианит, являющийся эфемерным образованием в условиях земной поверхности, в силу своей неустойчивости к окислению;

б) две другие разновидности фосфатов — «синий фосфат» и «желтый фосфат» — являются устойчивыми для данных условий минералами и характерными минеральными новообразованиями долинно-балочных болот лесостепной зоны.

3. Исследование двух указанных устойчивых разновидностей фосфатов методами химического, спектрального, термического и кристаллооптического анализов позволило отнести первую разновидность («синий фосфат») к  $\beta$ -керчениту, а вторую разновидность («желтый фосфат») — к босфориту. Оба эти минерала имеют широкое распространение не только в современных болотных отложениях, но и в третичных железорудных месторождениях Керченского полуострова, где они были подробно изучены.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бушинский Г. П. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии. Бюлл. Моск. общ. исп. прир., отд. геол., т. 21 (3), 1946.
- Глинка К. Д. Геология и почвы Воронежской губернии. Воронеж, 1921.
- Двойченко П. Минералы Крыма. Зап. Крымск. общ. естеств. и люб. прир., т. IV, 1914.
- Дохтуровский В. С. Торфяные болота ОНТИ, 1935.
- Орлов А. Н. Результаты исследования вивианитов БССР. Агрономические руды, № 5, 1939.
- Попов С. П. Минералы рудных пластов Керченского и Таманского полуострова. Тр. Геол. музея Акад. наук, т. IV, 1910.
- Попов С. П. О керченитах. Изв. Геол., ком., т. 48, № 10, 1929.
- Чухров Ф. В. Новые находки. Босфорит. Тр. Ломоносов. инст. АН СССР, минер. сер., вып. 10, 1937.
- Gärtner A. Über Vivianit und Eisenspat in Mecklenburgischen Mooren. Rostock, 1897.
- Senft F. Humus-, Marsch-, Torf- und Limonitbildung. Leipzig, 1862.

В. В. ДОБРОВОЛЬСКИЙ

### ИССЛЕДОВАНИЕ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СТЕПНОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР

Среди распространенных минеральных новообразований в почвообразующих породах одним из наиболее типичных гипергенных минералов является гипс. Образование гипса в поверхностных отложениях следует считать характерным явлением для гипергенного процесса зоны южных степей и полупустынь, однако эти новообразования встречаются также в зоне северных степей и лесостепья.

Сравнительно крупная величина образований гипса в поверхностных отложениях привлекала к нему внимание многих исследователей. Явная связь образования гипса в подпочвенных породах с общим развитием почвообразовательного процесса определила включение новообразований гипса (так же как и карбонатных новообразований) в сферу интересов почвоведения.

Кристаллы, друзы и стяжения мелкокристаллического гипса в четвертичных отложениях были впервые упомянуты К. Д. Глинкой (1893) при описании почв района Каменной степи; несколько более подробно эти новообразования были описаны Г. Н. Высоцким (1900) для районов Велико-Анадола и Каменной степи.

Позже «подпочвенные» образования гипса sporadически отмечались в многочисленных почвенных исследованиях. Из работ последнего времени следует отметить статьи А. П. Бирюковой (1947) и В. Н. Щербины (1949), посвященные проблеме массового скопления гипса в условиях интенсивного засоления.

Характерной особенностью всех указанных работ является отсутствие точного исследования вещества гипсовых новообразований.

В настоящей статье, помимо краткой сводки условий нахождения гипсовых новообразований в четвертичных отложениях, приводятся результаты их кристаллооптического, химического и спектрального исследований.

### 1. УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Выше указывалось, что гипс образуется от южного лесостепья до зоны полупустынь. Однако новообразования гипса встречаются далеко не повсюду в пределах указанной территории.

Во-первых, новообразования гипса присутствуют исключительно в четвертичных отложениях или в отложениях, залегающих на границе неогена и квартера, возраст которых окончательно не установлен (красные «скифские», «сыртовые» глины). Новообразования гипса не были обнаружены под почвами, развитыми на коренных породах (на песчанике мелу, на палеогеновых глинах).

Во-вторых, новообразования гипса, как правило, залегают в отложениях суглинистого состава, почти не встречаясь в песчаных отложениях. Последнее обстоятельство было впервые отмечено В. Н. Щербиной (1949).

Глубина залегания гипса, по общему мнению всех исследователей, определяется глубиной залегания горизонта грунтовых вод. Однако часть авторов считает, что возникновение новообразований гипса обязано испарению грунтовых вод (В. Н. Щербина, А. П. Бирюкова и др.), другая же часть, по нашему мнению, более обоснованно связывает образование гипса как с нисходящими почвенными растворами, фильтрующимися через почву и грунт, так и с грунтовыми водами, капиллярно поднимающимися вверх.

Для новообразований гипса характерен общеизвестный факт более глубокого их залегания по отношению к карбонатным новообразованиям («псевдомиделию», «белоглазке»), что является доводом к объяснению образования гипса из нисходящих почвенных растворов, так как сернокислый кальций является более подвижным образованием, чем карбонаты. Глубина нахождения новообразований гипса, как правило, превышает 2 м и обычно заканчивается на 3 м, в виде исключения достигая 4 м. Наличие второго горизонта новообразований гипса — явление очень редкое и имеет связь с процессами не настоящего времени, а предшествующих эпох.

Величина разрыва между горизонтами карбонатных новообразований и выделений гипса не отличается постоянностью (от 0,40 м до 2,0 — 3,0 м) и, по-видимому, определяется конкретными условиями каждой данной обстановки.

## 2. МОРФОЛОГИЯ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА

Новообразования гипса представлены мелкими, прозрачными, пластинчатыми кристаллами, а также их сростками и закономерными стяжениями (конкрециями).

Имеются указания на то, что отдельные выделения гипса образуют собой сплошной пласт (Щербина, 1949). Автором подобного явления не наблюдалось.

Кристаллы гипса имеют величину от нескольких десятых долей до нескольких единиц миллиметра. Величина стяжений гипса достигает



Рис. 1. Гипсовые конкреции. Борисоглебский район Балашовской области. Нат. вел.

дециметра в диаметре. Гипсовое стяжение имеет неровную поверхность, образованную острыми вершинами кристаллов, и пустоту в центральной части, усеянную друзовидно растущими кристаллами. Текстуру стяжений следует определять как друзовидную (рис. 1 и 2).

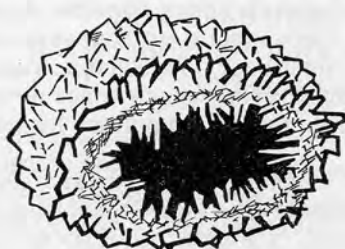


Рис. 2. Зарисовка гипсовой конкреции. Таловский район Воронежской области. Увел. в 2½ раза.

В шлифе, изготовленном из стяжения гипса, видна равномерно-зернистая структура. Зерна чистые; включения пелитового материала наблюдаются сравнительно редко. Это особенно следует подчеркнуть, имея в виду, что карбонатные стяжения («журавчики») буквально переполнены частицами вмещающей породы. Нередко по границе соприкосновения отдельных зерен гипса, реже — внутри зерен присутствуют мельчайшие, измеряемые микронами, выделения карбонатов (кальцита).

Рассеянные мельчайшие выделения кальцита и редкие зерна эпсомита величиной до 1 мм, содержащиеся в более чем незначительном количестве, составляют парагенетическую ассоциацию новообразований гипса. Тщательное изучение новообразований под бинокляром и под микроскопом позволяет утверждать отсутствие других новообразованных минералов, одновозрастных гипсу.

После испарения в течение двух недель дистиллированной воды, которой отмывались извлеченные из грунта стяжения гипса, на дне кристаллизатора образовался осадок, в котором в результате иммерсионного анализа был обнаружен только эпсомит, иногда содержащий скопления мельчайших выделений кальцита. Дистиллированная вода после отмывки гипса, опробованная на  $Cl'$ , показала содержание указанного иона в виде следов.

### 3. КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА

Величины светопреломления гипса, определенные иммерсионным методом в белом свете при помощи проверенного набора иммерсионных жидкостей, изготовленных в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья (ВИМС), следующие:

$$N_g' = 1,530 \pm 0,002$$

$$N_p' = 1,521 \pm 0,002$$

$$N_g - N_p = 0,009$$

Дисперсия показателей преломления равна 0,012.

Дисперсия оптических осей очень слабая  $\eta > \nu$ .

В новообразованиях гипса, как в отдельных зернах, так и в конкрециях, широко распространены двойники (рис. 3). Облик сдвойникованных кристаллов чечевицеобразный.

Определение оптической ориентировки и двойникового закона кристаллов гипса, произведенное на столике Федорова, дало следующие результаты.

Оптическая ориентировка плоскости весьма совершенной спайности по (010):

$$\begin{array}{l} \nearrow N_g = 90^\circ \\ \perp (010) - N_m = 0^\circ \\ \searrow N_p = 90^\circ \end{array}$$



Рис. 3. Зарисовка обломка конкреции гипса с сдвойникованными кристаллами. Борисоглебский район Балашовской области. Увел. в 10 раз.

Таким образом, плоскость оптических осей лежит в плоскости второго пинакоида. Угол оптических осей  $2V = (+)55^\circ (\pm 2^\circ)$  для белого света (вместо  $58^\circ$  по имеющимся данным). Угол между  $N_g$  и осью  $c$  равен  $50^\circ (\pm 2^\circ)$  вместо  $52,5^\circ$  по данным справочника (Бетехтин, 1950). Полюс двойниковой плоскости образует с осями оптической индикатрисы следующие углы:  $\angle N_g = 36^\circ$ ,  $\angle N_m = 90^\circ$ ,  $\angle N_p = 54^\circ$ . Будучи нанесенной на стереографическую проекцию форм кристаллов гипса (в ориентировке В. Гольдшмидта), двойниковая плоскость почти совпадает с плоскостью (100).

Закон двойникования кристаллов новообразованного гипса определяется как галльский (Бетехтин, 1950). Некоторое несовпадение результатов с данными справочников объясняется невысокой точностью примененного метода ( $\pm 2^\circ$ ).

На основании произведенных измерений можно считать, что кристаллы гипса сплюснуты по оси  $a$ , а чечевицеобразный их облик обусловлен преобладающим развитием грани (100) и системой мелких вицинальных граней.



Описанный облик кристаллов не является типичным для гипса вообще и, по-видимому, характерен только для специфических гипергенных условий образования этого минерала.

#### 4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ НОВООБРАЗОВАНИЙ ГИПСА

Результаты химического анализа описываемых гипсов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

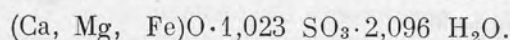
Химический состав новообразований гипса

| Компоненты                 | Результаты анализа, вес. % | Пересчет на 100% | Молекул. колич. | Молекул. отнош. |
|----------------------------|----------------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| H <sub>2</sub> O . . . . . | 19,26                      | 21,26            | 1,182           | 2,096           |
| SO <sub>3</sub> . . . . .  | 41,79                      | 46,15            | 0,577           | 1,023           |
| CaO . . . . .              | 28,76                      | 31,75            | 0,549           | —               |
| FeO . . . . .              | 0,41                       | 0,45             | 0,006           | 1,000           |
| MgO . . . . .              | 0,35                       | 0,39             | 0,009           | —               |
| MnO . . . . .              | Следы                      | —                | —               | —               |
| Cl . . . . .               | "                          | —                | —               | —               |
| Нераств. остаток . .       | 8,80                       | —                | —               | —               |
| Сумма . . . . .            | 99,37                      | 100,00           | —               | —               |

Удельный вес . . . . . 2,37

Аналитик П. И. Якшова, Воронежский университет

Формула анализированного гипса имеет следующий вид:



Повышенное содержание кристаллизационной воды, по-видимому, происходит за счет загрязнения пробы глинистым веществом. Этим же объясняется отклонение величины удельного веса на 0,06 в большую сторону по сравнению с имеющимися данными.

Спектральное исследование материала новообразований обнаружило почти полное отсутствие элементов-примесей (табл. 2).

Таблица 2

Результаты спектрального анализа новообразований гипса

| Элементы     | Содержание  | Элементы     | Содержание |
|--------------|-------------|--------------|------------|
| Ca . . . . . | Оч. сильное | Ti . . . . . | Слабое     |
| Si . . . . . | Среднее     | Sr . . . . . | "          |
| Al . . . . . | "           | Na . . . . . | Оч. слабое |
| Fe . . . . . | "           | Mn . . . . . | " "        |
| Mg . . . . . | "           | Cu . . . . . | " "        |

Аналитик Н. В. Лизунов, Институт геологических наук АН СССР

Часть элементов, обнаруженных спектральным анализом, — Si, Al, Ti, Na, входит в состав вмещающей породы, отдельные частицы которой присутствуют внутри кристаллов гипса. Следует отметить присутствие рассеянной меди и слабой примеси стронция, по-видимому, изоморфно замещающего кальций.

Полевые наблюдения и впервые примененные точные методы исследования новообразований гипса (кристаллооптический, химический и спектральный анализы) позволяют сделать следующие выводы.

1. Новообразования гипса в поверхностных отложениях Европейской части СССР пользуются широким распространением в зоне южных степей и полупустынь, а также встречаются в зоне северных степей и лесостепья. Новообразования гипса присутствуют только в четвертичных и верхне-неогеновых отложениях, причем явно тяготеют к породам суглинистого состава.

Новообразования гипса локализируются в определенном горизонте, располагающемся обычно на глубине 2—3 м от поверхности. Указанный горизонт всегда находится ниже горизонта карбонатных новообразований, если только не имеют места реликтовые образования.

2. Новообразования гипса встречаются как в виде отдельных кристаллов, так и в виде конкреций. Величина кристаллов — от десятых долей до нескольких миллиметров, величина конкреций — несколько сантиметров. Микроскопическое исследование кристаллов гипса обнаружило почти полное отсутствие включений частиц вмещающей породы. Новообразованный гипс тесно ассоциирует с кальцитом и эпсомитом, присутствующими в резко подчиненном количестве по сравнению с массой гипса.

3. Кристаллооптика новообразованного гипса обычна. Характерной особенностью кристаллов являются двойники сростания по галльскому закону с плоскостью сростания (100), сплюснутые по оси *a* и имеющие чечевицеобразный облик. Подобный облик кристаллов, по-видимому, является характерным для гипергенного гипса из четвертичных отложений.

4. Помимо обычных компонентов, химическим анализом установлено присутствие в исследованном гипсе магния и железа в количестве нескольких десятых долей процента. Спектральный анализ обнаружил почти полное отсутствие элементов-примесей, из которых присутствуют только стронций и медь в виде слабых следов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолгиздат, 1950.  
Бирюкова А. П. О формировании в почве горизонтов массового скопления гипса. Почвоведение, № 11, 1947.  
Высоцкий Г. Н. Степной иллювий и структура степных почв. Почвоведение, № 2—3, 1900.  
Глинка К. Д. О ледниковых и послеледниковых образованиях и грунтовых водах Каменной Степи, Бобровского уезда Воронежской губернии. Тр. СПб. общ. естеств., отд. геол. и минер., т. XXII, вып. 2, СПб., 1893.  
Щербина В. Н. Почвенный гипсовый горизонт как один из факторов формирования ископаемых гипсоносных отложений. Докл. АН СССР, LXIV, № 5, 1949.

## Ю. М. ДЫМКОВ

### КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТА, ПРОШЕДШИЕ СТАДИЮ СКЕЛЕТНОГО РОСТА

В ряде безрудных жил гидротермальных месторождений были встречены своеобразные агрегаты белого пластинчатого кварца, в угловатых пустотах которого иногда наблюдаются кристаллы фиолетового флюорита. Микроскопическое изучение показало сложное строение кварцевых пластинок: центральная часть их представляет полную псевдоморфозу тонкозернистого адуляра по пластинчатому минералу; кварц слагает периферические части пластинок, равномерно обрстая псевдоморфозы.

Минералом, подвергшимся замещению, может быть пластинчатый барит, а в более высокотемпературных ассоциациях — пластинчатый кальцит (Линдгрэн, 1932).

Изученный флюорит наблюдался в виде разнообразных кристаллов, не превышающих 4—5 мм в поперечнике. Среди них можно было встретить как простые формы  $\{111\}$  и  $\{110\}$ , так и комбинации, в частности — комбинации куба с тетрагексаэдром  $\{hk0\}$  и более сложные комбинации форм  $\{110\}$ ,  $\{hk0\}$ ,  $\{100\}$ .

Октаэдрические кристаллы сами по себе никакого интереса не представляют. Это бледно-фиолетовые, обычно прозрачные кристаллы, очень часто зонарные, с внешней тонкой фиолетовой зоной.

Ромбододекаэдры флюорита часто совершенно прозрачны, хорошо образованы. Грани многих из них покрыты своеобразной штриховкой. При значительном увеличении штриховка представляет собой серию микроскопических слабо волнистых округлых валиков, ориентированных параллельно малой диагонали ромбической грани (растворение по кубу) (рис. 1). В проходящем свете в отдельных кристаллах удается наблюдать, что ромбододекаэдр строго закономерно обростает октаэдрический кристалл флюорита.

В бинокулярную лупу отчетливо видны включения гематита, нарощенные на ребра погребенного октаэдра.

Обращает на себя внимание распределение фиолетовой окраски на гранях ромбододекаэдра. Тонкая полоска фиолетовой окраски оконтуривает грань ромбододекаэдра и в отдельных случаях одновременно небольшие ромбические площадки, подобные ромбододекаэдрическим граням и приуроченные к ребрам погребенного октаэдра.

Еще более сложное строение имеют комбинации куба и тетрагексаэдра. Грани кристаллов указанных комбинаций матовые, но сами по себе кристаллы большей частью совершенно прозрачны и бесцветны. Флюорит, кристаллизующийся в форме кубо-тетрагексаэдров, точно так же закономерно обростает флюорит, кристаллизующийся в виде ромбододекаэдра; при этом в ромбододекаэдре наблюдался заросший октаэдр. Особенности распределения окраски на гранях ромбододекаэдра

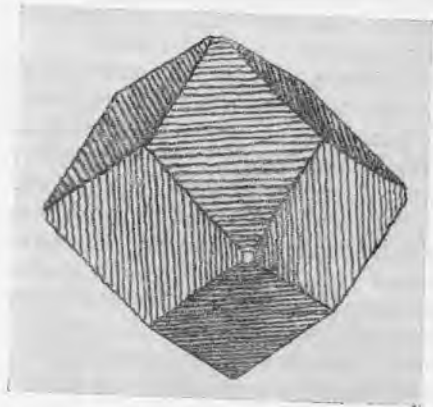


Рис. 1. Растворение по кубу ромбододекаэдра флюорита.

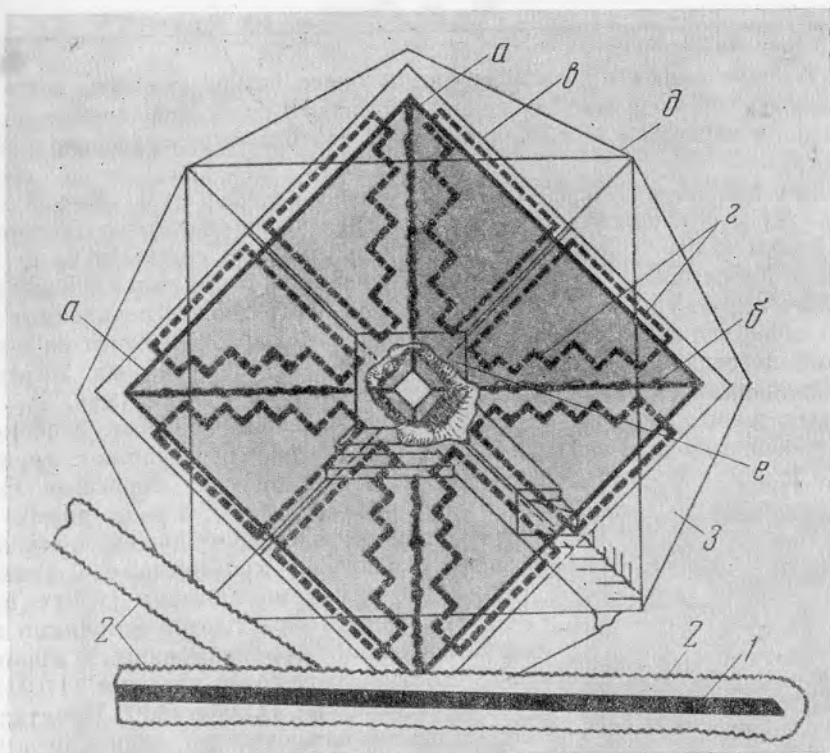


Рис. 2. Кубо-тетрагексаэдрический кристалл флюорита на псевдоморфозе кварца и адуляра по кальциту (?).

1 — зернистый агрегат адуляра; 2 — кварц гребенчатый; 3 — флюорит; *a* — заросший октаэдр; *b* — включения гематита на ребрах октаэдра; *e* — ромбододекаэдр; *z* — каемка фиолетовой окраски в плоскости, параллельной граням ромбододекаэдра; *d* — тетрагексаэдр; *e* — грань куба с кольцевым растворением вокруг вершины октаэдра.

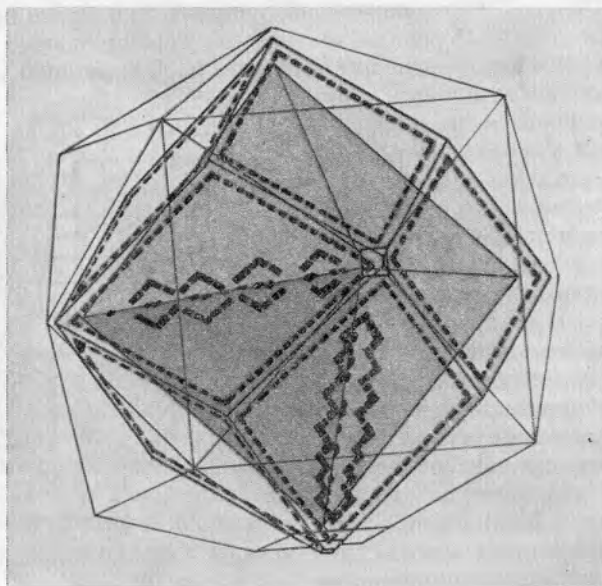


Рис. 3. Обрастание октаэдра ромбододекаэдром с последующим обрастанием ромбододекаэдра тетрагексаэдром.

в таких погребенных кристаллах видны более четко, так как штриховка по кубу, наблюдаемая на гранях открытых ромбододекаэдров, отсутствовала на заросших ромбододекаэдрах, что благоприятствовало наблюдению (рис. 2, 3).

Комбинация куба, тетрагексаэдра и ромбододекаэдра обнаружена лишь на одном кристалле светло-голубого флюорита. Грани  $\{110\}$  у кристалла были зеркальными; грани  $\{hk0\}$  и  $\{100\}$  матовые. Ребра между гранями ромбододекаэдра были растворены и превращены в округлую матовую кайму. При значительных увеличениях видно, что поверхность матовой полосы притупленных ребер состоит из огромного количества правильно ориентированных трехгранных пирамид, представляющих собою вершины микроскопических кубов (рис. 4).

Скелетные кристаллы флюорита, наблюдаемые в нескольких обособленных пустотах, в большинстве своем представляют крупные октаэдры, неравномерно обросшие кристаллами поздних форм. Грани таких октаэдров покрыты очень мелкими, правильно ориентированными кристаллами с гранями  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  или комбинациями  $\{100\}$  с  $\{hk0\}$ . Ребра октаэдров обрастают цепочками также закономерно ориентированных кристаллов, с соответствующими гранями  $\{110\}$  или  $\{100\}$  или, наконец,  $\{hk0\}$  с  $\{100\}$ . Кристаллы, нарастающие на ребра, по величине в несколько десятков раз более кристаллов, покрывающих грани. На вершины октаэдра нарастают еще более крупные кристаллы.

Таким образом, скелетная форма в данном примере возникла за счет резкой разницы в величине более поздних, часто также довольно сложных кристаллов, обрастающих ранний октаэдрический кристалл (рис. 5).

Рис. 4. Комбинация ромбододекаэдра, куба и тетрагексаэдра.

Наибольшим распространением из всех перечисленных форм пользовались кристаллы флюорита, аналогичные изображенным на рис. 2 и 3. Некоторые особенности этих кристаллов, в частности — распределение фиолетовой окраски, не могут найти объяснение в теории секториального строения кристалла. Распределение окраски показывает на сложное строение в целом прозрачного и бесцветного флюорита, слагающего ромбододекаэдр. При сравнении подобных ромбододекаэдрических кристаллов со скелетными формами представляется возможным провести между ними определенную аналогию. Отмечаемое сходство дает основание предположить, что кристаллы, изображенные на рис. 2 и 3, прошли стадию скелетного роста. В одних случаях рост кристаллов остановился на стадии скелетного роста — образовались скелетные кристаллы. В других случаях, при наличии дополнительного материала, произошло дораста-

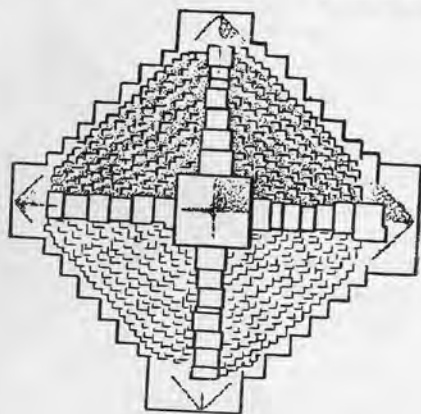


Рис. 5. Скелетный кристалл флюорита.

ние скелетной формы до формы полного ромбододекаэдра, с последующим обрастанием его кубо-тетрагексаэдром.

Данный случай не является единичным. Автором был просмотрен материал из кварцево-флюоритовых жил разных металлогенических провинций. При микроскопическом изучении темно-фиолетового флюорита был обнаружен скелетный рост октаэдров (рис. 6).

Скелетные кристаллы флюорита, образованные по типу, представленному на рис. 5, широко распространены в высокотемпературных кварцевых

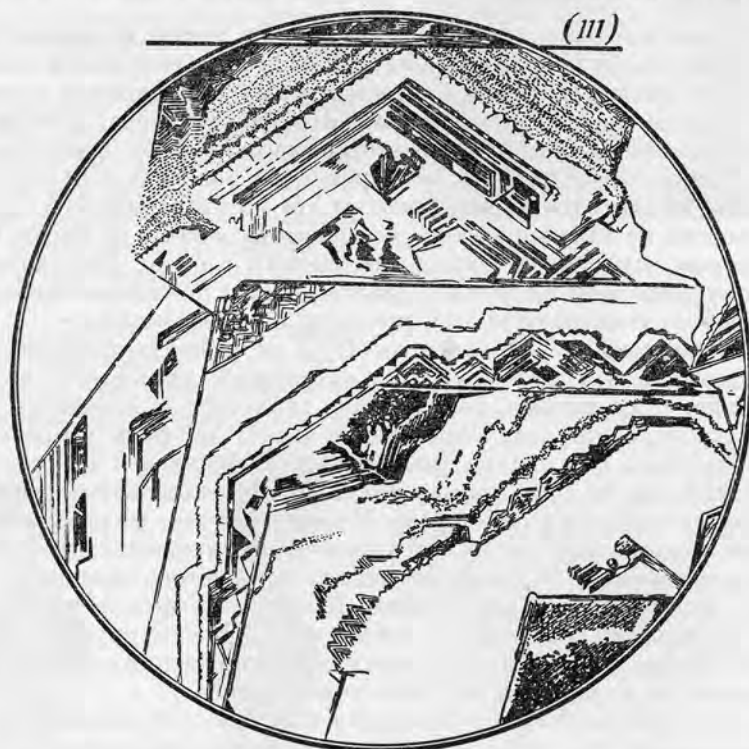


Рис. 6. Рост октаэдрического кристалла флюорита из кварцево-флюоритовой жилы. Точками и штриховкой показаны распределение фиолетовой окраски и ее интенсивность. Увел. 18.

жилах, где они наблюдаются наросшими на кристаллы кварца типа Дофина и кристаллы адуляра.

Все отмеченные формы флюорита в полном развитии не наблюдались. Кристаллы флюорита зарождались на головках кристаллов кварца и в тех случаях, когда росли на ровной поверхности псевдоморфоз по кальциту, развивались всего лишь наполовину. При кристаллизации на отдельных выступах они покрывались гранями на 60—70%. Полностью окристаллизованных кристаллов флюорита, что свидетельствовало бы о их росте во взвешенном состоянии в вязкой среде, не наблюдалось. Флюорит в виде разобщенных кристаллов и друз выстилает стенки пустот между псевдоморфозами.

Друзовые пустоты флюорита отличаются двумя особенностями.

1. Отдельные участки пластинчатого агрегата иногда даже в пределах одного образца характеризуются развитием различных разновидностей

флюорита. В одной группе пустот развиты преимущественно скелетные кристаллы, в других пустотах развиты сложные тетрагексаэдры и т. д. Для одних пустот характерны бледно-голубые кристаллы с фиолетовыми зонами, для других — темно-фиолетовые кристаллы. В некоторых пустотах наблюдался густо-фиолетовый, почти черный флюорит.

2. Во всех пустотах, где обнаружены сложные «монокристаллы» или скелетные формы, наблюдалась крайне выдержанная последовательность смены кристаллографических форм во времени в порядке:  $\{111\}$  —  $\{110\}$  —  $\{hk0\}$  и  $\{100\}$ .

Напрашивается вывод, что отдельные группы пустот во время кристаллизации флюорита были изолированы друг от друга и содержали различное (в результате взаимодействия с окружающими минералами) количество примесей и, возможно, различную концентрацию раствора. В то же время строго определенная смена кристаллографических форм свидетельствует о смене условий, общих для всех изолированных полостей. Так как пустоты или группы пустот были изолированы, то концентрация и давление системы в целом на изменение форм, по-видимому, влиять не могли. Решающим фактором отмеченной последовательности в смене кристаллографических форм флюорита является в данном случае последовательное изменение (падение) температуры при процессе кристаллизации.

В. А. Мокиевский и С. Н. Семенюк (1952) на основе экспериментальных данных показали, что скелетный рост кристаллов вызывается не химизмом раствора, а причинами физического характера — вязкостью среды, в которой происходил рост. Образование скелетных форм у прозрачных, слабо окрашенных кристаллов флюорита, находящихся в незаполненных глинистым минералом закрытых пустотах, не может быть объяснено ростом кристаллов в инородной вязкой среде. Несмотря на это, физический характер причин, вызывающих скелетный характер роста кристаллов флюорита, отрицать невозможно. Тончайшие пленки глинистого минерала могли остаться в кристаллах незамеченными. Кроме того, нельзя игнорировать наличия включений гематита на ребрах октаэдра. С другой стороны, в кристалле, изображенном на рис. 6, при микроскопическом изучении каких-либо примесей и включений не было установлено.

Одно из предположений, появившихся при попытке анализа подобных структур, заключается в допущении возникновения лабильных растворов в процессе роста кристалла и осаждения микроскопических кристаллов ромбододекаэдрического или кубического облика на основной октаэдр, оказывающий ориентирующее влияние на возникающие кристаллы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л и н д г р е н В. Месторождение золота и платины. ОНТИ, 1932.  
 М о к и е в с к и й В. А. и С е м е н ю к С. Н. Скелетный рост кристаллов в вязкой среде. Зап. Всес. минер. общ., ч. 81, вып. 2, 1952.

Ю. М. ДЫМКОВ

### ОДНОВРЕМЕННЫЙ СОВМЕСТНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ И СФЕРОЛИТОВ

Автором заметки просмотрен обширный материал по взаимоотношению сферолитов и кристаллов различных минералов из гидротермальных жил. Наиболее часто встречаются сферолиты гидрогематита в кальците,

доломите и флюорите, а также гидрогематита и гематита в кварце. В связи с этим, описание взаимоотношений между сферолитами и кристаллами дается главным образом для окислов железа, которые в дальнейшем будут фигурировать как гематит.

Включения гематита в кристаллах изучаемых минералов часто характеризуются следующими особенностями.

1. Включения гематита представляют собой разобщенные, либо соединяющиеся друг с другом полусферы с тупым коническим (рис. 1) и со ступенчато-коническим основанием, а также более сложные конические и ступенчатые фигуры вращения (рис. 2).

2. Образования гематита имеют радиально-лучистое строение, хорошо наблюдаемое в ряде полировок и особенно на поверхности раскола. Отдельные микроигльчатые кристаллы или тонкие лучистые пучки расположены

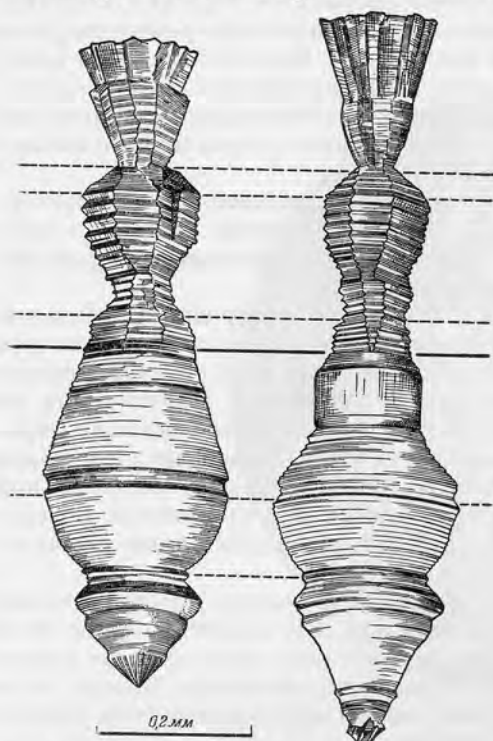


Рис. 2. Сферолиты гематита в светло-дымчатом прозрачном кварце.



Рис. 1. Сферолиты гидрогематита в доломите. Увел. 80.

по радиусам, расходящимся от точечного центра зарождения. Концентрическая зональность, наблюдаемая в срезах (рис. 3 и 4), свидетельствует о послойном нарастании материала при направленном росте включений. Включения, выходящие на поверхность кристаллов в друзовых пустотах, иногда продолжили свой рост, образуя типичные колломорфные агрегаты. Все отмеченные особенности позволяют отнести полусферические и ступенчатые включения гематита к сферолитам.

3. Все разнообразные формы сферолитов гематита в кристаллах характеризуются (в первом приближении) наличием одной оси симметрии бесконечного порядка ( $L_{\infty}$ ). Исключение составляют сферолиты, образовавшиеся на «погребенных» ребрах кристаллов, а также сферолиты, контактировавшие друг с другом в процессе роста.

4. Сферолиты гематита, расположенные в пределах одной пирамиды роста, имеют общую ориентировку  $L_{\infty} \perp (001)$  (для флюорита), т. е. оси симметрии бесконечного порядка у сферолитов всегда перпен-



дикулярны растущей грани. Выплаживание концентров в срезах сферолитов указывает на разрастание сферолита по направлению роста граней.

5. Наблюдаемая в разрезах ступенчатость конических оснований и более сложных фигур вращения вызвана грубой концентрической штриховкой указанных форм, представляющей собой комбинацию микроскопических кольцевых площадок, линии ограничения которых лежат в плоскостях соответствующих граней.

Характер ступенчатой поверхности закономерно ориентированных в кристаллах сферолитов гематита позволяет рассматривать ее как индукционную поверхность, как поверхность соприкосновения одновременно растущих кристаллов и сферолитов (рис. 5 и 6). Подтверждение этому дает изучение пустот от растворения гематита в карбонате и флюорите, позволяющее определить, что кольцевые псевдограницы (Шафрановский и Григорьев, 1948) в кристаллах, образовавшиеся на контакте его со сферолитами гематита, лишь в редких случаях параллельны зонам роста (остановка в процессе роста кристалла), в то же время кольцевые псевдограницы кристаллов все без исключения лежат в плоскости зон соответствующих пирамид роста.

Исключение составляют пустоты от сферолитов, расположенные по контактам пирамид роста.

6. Образование сферолитов и сложных фигур вращения гематита зависит от крайне малой величины составляющих сферолит индивидов. При укрупнении пластинок к концу роста сферолитов агрегат пластинчатых кристаллов, нарастающих на сферолит, дает при одновременном росте грубые индукционные поверхности (см. рис. 2). При значительной величине пластинок искривленные индукционные поверхности наблюдаются отчетливо лишь на гранях, характеризующихся значительными скоростями роста; на гранях, медленно росших, индукционная штриховка не наблюдается.

Закономерно ориентированные сферолиты гидрогематита с характерными индукционными поверхностями были обнаружены также в прозрачных бесцветных зонах розового барита, ассоциирующегося с флюоритом, содержащим аналогичные образования.

Особый интерес представляют сферолиты самородного мышьяка с радиусом до 0,4 мм, наблюдавшиеся в полировке в одном из кристаллов прозрачного желтого флюорита. В образце отчетливо устанавливается чередование друз идиоморфных кристаллов флюорита, нараставших на колломорфные образования самородного мышьяка и впоследствии зараставших мышьяком. Сферолиты самородного мышьяка в флюорите имели ориентировку  $L_{\infty} \perp (100)$  и характеризовались концентрически-зональной структурой, выявленной световым травлением. Индукционные поверхности у сферолитов самородного мышьяка образовывались лишь в начальные стадии их роста.

Одновременный рост сферолитов барита и кристаллов флюорита также дает иногда образования, близкие к описанным для гематита. В одной из полировок прозрачного флюорита удалось отчетливо наблюдать не только характерную ступенчатую форму недоразвитого сферолита барита, но и его структуру (рис. 7). Отдельные зоны такого сферолита барита состоят из групп радиально-пластинчатых пучков.

В образцах из той же жилы наблюдались многочисленные колломорфные корки барита, мощностью до 1 см и более, нараставшие на погребенные грани кубических кристаллов флюорита, достигавших до 15 см в ребре.

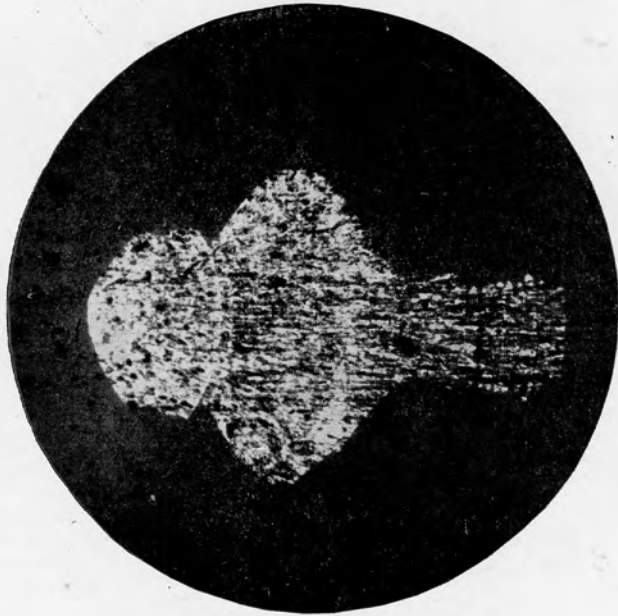


Рис. 3. Сферолит гематита в кварце.  
Длина по  $L_{\infty}$  — 0,4 мм.

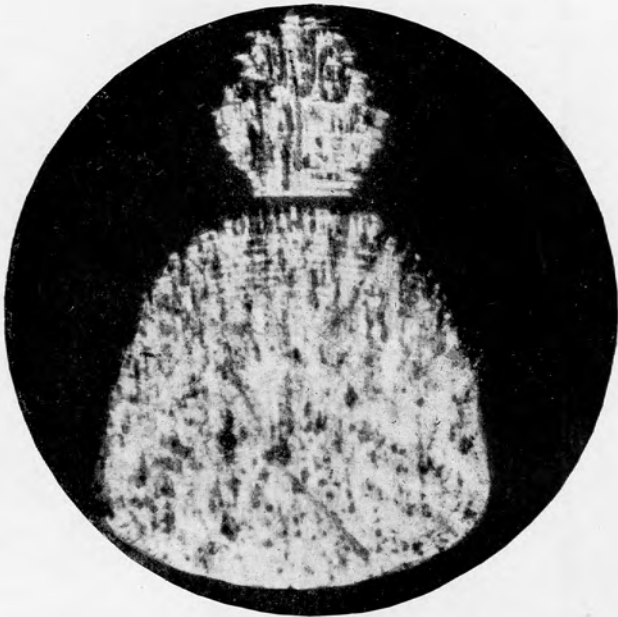


Рис. 4. Срез сферолита гематита в кварце параллельный  $L_{\infty}$ .  
Плоскость среза показана на рис. 5.

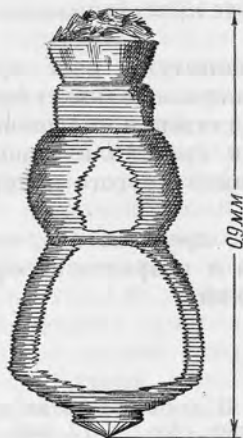


Рис. 5. Ступенчатый сферолит гематита в кварце. Белое—плоскость среза, показанная на рис. 4.

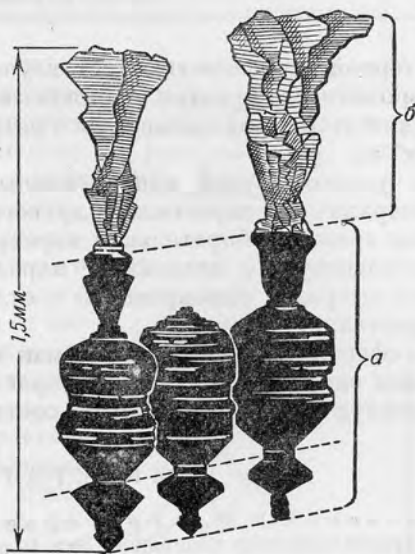


Рис. 6. Нарастание пластинчатого гематита (б) на сферолит гематита (а) в прозрачном светло-дымчатом кварце.

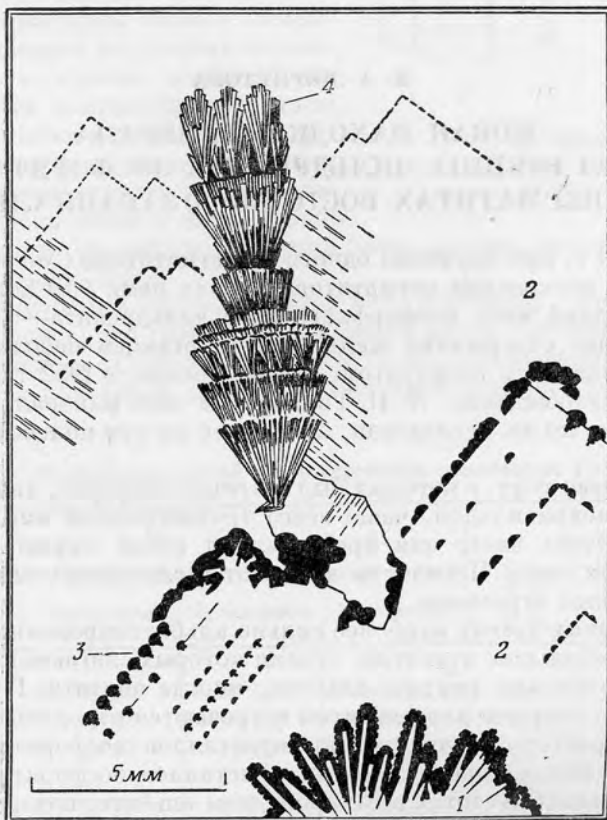


Рис. 7. Одновременный рост барита (4) и флюорита (2). В нижней части рисунка лучистый барит (1) окружен колломорфным гематитом. В флюорите гематит (3) образует структуры одновременного роста.

Характерной особенностью всех изученных структур одновременного роста сферолитов и кристаллов является их приуроченность исключительно к агрегатам, образовавшимся в результате кристаллизации в открытых полостях.

Твердо установленный одновременный совместный рост сферолитов одного минерала с монокристаллом другого минерала не может быть объяснен с точки зрения собирательной перекристаллизации смешанного геля. Он свидетельствует о послонном нарастании кристаллизующегося материала на сферолит одновременно с отложением другого материала на грани кристалла.

Форма сферолитов в кристалле, как можно предполагать, зависит от соотношения скоростей роста грани кристалла и разрастания сферолита, резко реагируя на изменение этих соотношений.

#### ЛИТЕРАТУРА

Шафрановский И. И. и Григорьев Д. П. О поверхностях соприкосновения кристаллических индивидов. Зап. Всес. минер. общ., ч. 77, вып. 3, 1948.

В. А. КОРНЕТОВА

### НОВАЯ НАХОДКА МИНЕРАЛА ИЗ ГРУППЫ ЧИЛЬДРЕНИТА ЭОСФОРИТА В ПЕГМАТИТАХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Летом 1953 г. при изучении одного из пегматитовых полей Восточного Забайкалья в нескольких пегматитовых телах нами был встречен редкий минерал—средний член изоморфного ряда чильдренита—эосфорита. Так как превышение содержания железа над марганцем небольшое, то мы будем его называть эосфоритом. Годом раньше, в 1952 г., при посещении этого месторождения А. И. Гинзбургом этот минерал, по-видимому, им был найден, но не исследован, и отнесен им при полевом определении к эосфориту.

Пегматитовые тела, в которых был встречен эосфорит, являются телами чрезвычайно неправильной, чаще всего трубообразной или сигарообразной формы. Очень часто они представляют собой серию четкообразно расположенных линз. Пегматиты залегают в слюдястых сланцах и отличаются блоковым строением.

Во внутренних частях наиболее сильно альбитизированных пегматитов встречаются небольшие пустотки, стенки которых слагаются хорошо ограниченными кристаллами кварца, альбита, иногда апатита. В этих пустотах в ассоциации с кварцем или альбитом встречаются отдельные длиннопризматические кристаллы или сростки кристаллов эосфорита. Радиальнолучистые или параллельные сростки кристаллов эосфорита встречаются также в небольших пустотах в сахаровидном альбите, который отложился по трещинам (в 1—2 см толщиной), разбивающим крупные блоковые кристаллы микроклина. Размер кристаллов от 0,5 до 10—12 мм по длинной оси. Их поперечник 0,3—0,5 мм; кристаллы в большинстве случаев

имеют шестоватый облик и окрашены в меняющийся буровато-зеленый, чайный или светло-оливковый цвет. Маленькие одиночные кристаллики окрашены в более светлые желтоватые тона до оранжеватых, а головки — в бледно-розовые тона. Изменение окраски в одном кристалле эсфорита находится в прямой зависимости от меняющегося от основания кристалла к головке химического состава, что отражается и на удельном весе.

Маленькие одиночные кристаллы имеют гладкие, дающие хорошие сигналы, грани головки и менее гладкие, слегка вицинальные и шероховатые, грани призматической зоны. Большие кристаллы имеют всегда исптрихованную призму с сильно изгибающимися гранями, а грани головки отсутствуют. Иногда кристаллы бывают покрыты тончайшими корочками беловатого цвета, причем корочки периодически покрывали кристаллы при перерывах в их росте. Это явление хорошо наблюдается уже под бинокулярной лупой, на кристаллах, расколотых параллельно оси *C*, когда мы видим в разрезе белые уголки, стороны которых параллельны между собой.

При измерении двух кристаллов на двукружном гониометре Гольдшмидта выяснилось, что грани вертикального пояса слагаются призмой *m* (110) и пинакоидами *a* (100) и *b* (010), а головка — ромбической призмой *s* (121). Установка кристалла для измерений производилась по граням *s*. Некото-

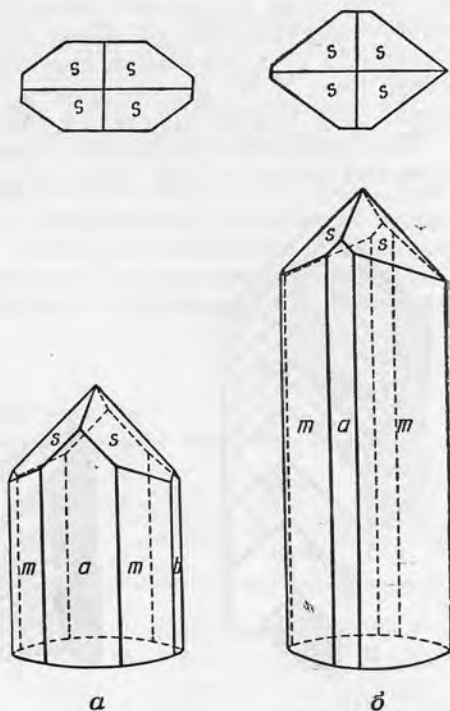


Рис. 1. Кристалл эсфорита.

*a* — уплощенный по «а»; *b* — со слабым развитием пинакоидов.

Таблица 1

Данные измерений на двукружном гониометре Гольдшмидта

| P          |            | Ф          |            | Индекс грани | Буквенные обозначения | Примечание                      |
|------------|------------|------------|------------|--------------|-----------------------|---------------------------------|
| Гольдшмидт | Измеренный | Гольдшмидт | Измеренный |              |                       |                                 |
| 90°00'     | 89°34'     | 90°00'     | 90°27'     | 100          | <i>a</i>              | Из 4 измерений                  |
| 90°00'     | 89°38'     | 90°00'     | —0°16'     | 010          | <i>b</i>              | Из 3 измерений                  |
| 90°00'     | 89°29'     | 52°09'     | 51°13'     | 110          | <i>m</i>              | Из 4 измерений                  |
|            |            |            | 53°13'     |              |                       | Из 4 измерений                  |
| 50°46'     | 50°07'     | 32°46'     | 32°43'     | 121          | <i>s</i>              | Из 4 измерений                  |
|            |            |            | 35°02'     |              |                       | Из 4 измерений, хорошие сигналы |

рые кристаллы вследствие доминирующего развития пинакоида  $a$  (100) приобретают уплощенную форму и копьевидный облик головки (рис. 1, *a*), другие при незначительном развитии пинакоида в сечении более изометричны (рис. 1, *б*). Иногда вместо четырех граней бипирамиды развита только одна, отчего кристаллы приобретают вид косоусеченных.

При измерении граней  $m$  и  $s$  приведены два значения  $\varphi$ , разница между которыми для  $m = 2^{\circ}00'$  и для четких сигналов граней  $s = 2^{\circ}19'$ . Мы не

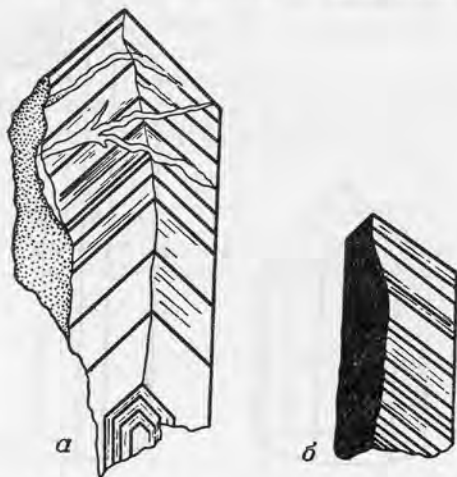


Рис. 2. Вид зонального кристалла эосфорита под микроскопом.

*a* — разрез  $\parallel$  (100); размер кристалла 0,1 мм; слева (пунктиром) — продукты изменения; *б* — разрез  $\parallel$  (010); никели скрещены; левая половина кристалла погасла; отчетливо виден двойниковый шов.

стали вывести средние из этих измерений с целью подчеркнуть эту разницу. Значения  $\varphi = 32^{\circ}43'$ , например для граней  $s$ , повторяются через одну; то же мы имеем и в случае граней  $m$ .

Из этих наблюдений, хотя и не вполне достаточных, напрашивается вывод о том, что измеряемый кристалл не принадлежит к ромбической сингонии, а мы имеем дело с двойником моноклининого кристалла, у которого плоскость сростания (100) и первый индивид повернут относительно другого на  $180^{\circ}$  вокруг оси  $C$ .

До настоящего времени во всех справочниках данные о кристаллографии эосфорита говорят о принадлежности его к ромбической сингонии, как и последние рентгеновские исследования, приводимые в работе Харльбута (Harlbut, 1950). Однако в той же работе Харльбут впервые указывает на наличие двойников эосфорита, которые он устанавливает оптически. Харльбут при этом не располагал кристаллами, пригодными для кристаллографических измерений.

Слайность по (100) у наших кристаллов плохая. Это наблюдение находится в соответствии с данными, приводимыми в справочнике Дэна (1954, стр. 366), и противоречит данным Хинтце (Hintze, 1933, стр. 930) и А. И. Гинзбурга и В. В. Матиаса (1953) для минералов группы чильдренита — эосфорита. Излом полураковистый. Удельный вес, определенный в лаборатории ИГН В. С. Амелиной, в тяжелых жидкостях колеблется в пределах одного и того же кристалла от 3,05 до 3,06 для слегка розоватых и зеленоватых разностей, до 3,08 для светло-оливково-зеленых. Из последней разности был произведен полный химический анализ. Судя по изменению удельного веса и окраске, изменения в составе вдоль оси  $C$  (при росте кристалла) идут в сторону увеличения содержания  $Mn$  и уменьшения  $Fe^{II}$ . Блеск стеклянный. Кристаллы прозрачные, просвечивающие и непрозрачные (большие); в проходящем свете бесцветные. Плеохроизм незаметен. Светопреломление, измеренное в белом свете, равно:  $N_g = 1,670 \pm 0,002$ ;  $N_m = 1,662 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,642 \pm 0,002$ ;  $N_g - N_p = 0,028$ . Оптически отрицателен, с  $2V$  около  $40-45^{\circ}$ .

Под микроскопом кристаллы зональные (рис. 2, *a*). Отчетливо наблюдается концентрический рост кристалла. Зональность хорошо видна вследствие разницы показателей преломления зон-полосок. Любопытно, что число

полосок к головке кристалла уменьшается, они становятся шире и, наконец, исчезают. В разрезах, параллельных (010) (рис. 2, б), наблюдается двойниковый шов не прямолинейный, а несколько изогнутый, проходящий через вершины зональных кристаллов. Угол угасания каждого индивида к оси  $C = 7,5^\circ$ . Соответственно угол между полным погасанием двух индивидов двойника равен  $15^\circ$ .

Под бинокулярной лупой и под микроскопом видно, что кристаллы эсфорита разьедаются, и на изъеденных поверхностях отлагаются белые (под микроскопом полупрозрачные) тонкокристаллические корочки неизвестного минерала. Химический анализ, произведенный химиком-аналитиком Н. В. Воронковой впервые для эсфоритов СССР, приведен в табл. 2.

Химический состав эсфорита

Таблица 2

| Окислы  | Процентное содержание | Пересчет анализа на 100 за вычетом $\text{SiO}_2$ | Молекул. колич. | Атомн. колич. катионов | Атомн. колич. кислородов | Атомн. колич., пересчитанные на 1 атом P |
|---|-----------------------|---|-----------------|------------------------|--------------------------|--|
| CaO . . . . .                                 | 0,80                  | 0,82  | 0,014           | 0,014                  | 0,014                    | 0,03                                     |
| MgO . . . . .                                 | 0,54                  | 0,55  | 0,014           | 0,014                  | 0,014                    | 0,03                                     |
| FeO . . . . .                                 | 15,70                 | 16,03   | 0,223           | 0,223                  | 0,223                    | 0,49                                     |
| MnO . . . . .                                 | 14,76                 | 15,07   | 0,210           | 0,210                  | 0,210                    | 0,45                                     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .             | 17,33                 | 17,69   | 0,174           | 0,348                  | 0,522                    | 0,77                                     |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .             | 1,79                  | 1,83  | 0,011           | 0,022                  | 0,033                    | 0,05                                     |
| $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .              | 31,22                 | 31,88   | 0,226           | 0,452                  | 1,130                    | 1  |
| $\text{H}_2\text{O}^+$ . . . . .              | 15,28                 | 15,60   | 0,863           | 1,726                  | 0,863                    | 3,82                                     |
| Нераств. остаток ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . . | 1,60                  | —   | —               | —                      | —                        | —  |
| Сумма . . . . .                               | 99,56                 | —   | —               | —                      | 3,009                    | O=6,64                                   |

При пересчете результатов анализа на атомные количества из расчета на 1 атом фосфора получается следующая эмпирическая формула:  $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca})_{1,00} (\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_{0,82} \text{PO}_4(\text{OH})_{1,46} \cdot 1,18 \text{H}_2\text{O}$ . Ca изоморфно замещает Mn, а Mg — двухвалентное Fe. Трехвалентное Fe изоморфно замещает Al.

Удельный вес несколько низок для содержания  $\text{FeO} = 15\%^1$ . При отборе материала для химического анализа обнаружилось, что минерал легко притягивается магнитом Сошнева (со спущенным винтом). Спектральный анализ, любезно произведенный Н. В. Лизуновым, показал помимо элементов, определенных химическим анализом:

Sr, Be — слабые линии,

Sn — очень слабые линии,

Ti — ничтожные следы.

<sup>1</sup> Если исходить из кривой, предложенной Харльбутом для вычисления удельного веса по процентному содержанию Mn и Fe, удельный вес исследуемого нами минерала должен быть равен 3,14.

Спектральный анализ тонкокристаллических светлых корочек, покрывающих наши кристаллы эосфорита, произведенный из очень малого количества материала, показал следующее:

Al, Si — средние линии +,  
Ca, Mn, Fe — средние линии,  
Be, Sr — слабые линии +,  
P — очень слабые линии,  
Ti — ничтожные следы.

По сравнению с составом эосфорита в составе корочек наблюдается лишь резкое уменьшение фосфора. Очень возможно, что тонкокристаллические корочки принадлежат какому-то алюмосиликату. Данные по порошкограмме эосфорита, снятой Н. Н. Слудской, при Fe-излучении  $2R = 57,9$ ,  $d = 0,6$ , приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рентгеновские данные для эосфорита

| № линии | $I$ | $d$  | № линии | $I$ | $d$   | № линии | $I$ | $d$   |
|---------|-----|------|---------|-----|-------|---------|-----|-------|
| 1       | 6   | 6,74 | 12      | 8   | 2,07  | 22      | 7   | 1,409 |
| 2       | 8   | 5,26 | 13      | 8   | 1,988 | 23      | 1   | 1,348 |
| 3       | 8   | 4,43 | 14      | 8   | 1,877 | 24      | 5   | 1,305 |
| 4       | 7   | 4,10 | 15      | 1   | 1,807 | 25      | 3   | 1,265 |
| 5       | 8   | 3,51 | 16      | 1   | 1,773 | 26      | 2   | 1,251 |
| 6       | 8   | 3,36 | 17      | 6   | 1,734 | 27      | 1   | 1,221 |
| 7       | 7   | 3,07 | 18      | 5   | 1,684 | 28      | 1   | 1,207 |
| 8       | 10  | 2,81 | 19      | 2   | 1,641 | 29      | 2   | 1,174 |
| 9       | 5   | 2,60 | 20      | 10  | 1,594 | 30      | 3   | 1,139 |
| 10      | 9   | 2,40 | 21      | 3   | 1,527 | 31      | 5   | 1,126 |
| 11      | 4   | 2,25 |         |     | 1,465 | 32      | 4   | 1,092 |
|         |     |      |         |     |       | 33      | 7   | 1,042 |

Из парагенезиса эосфорита, нарастающего на хорошо ограненные кристаллы кварца и альбита, следует, что он выделился в позднюю стадию гидротермальной деятельности пегматита. Уменьшение содержания FeO к концу процесса сказывается в образовании розовых головок кристаллов, т. е. в возникновении чисто марганцевых разностей с удельным весом 3,05.

Описанный нами эосфорит является средним членом изоморфного ряда чильдренита — эосфорита и очень напоминает эосфорит (ранняя генерация) из месторождения Ред Хилл Рамфорд Майн (Harlbut, 1950). Интересны близость химических составов и оптических свойств, сходство облика и парагенезиса, хотя наблюдается некоторая разница в удельном весе и в цвете (в нашем случае только измененные окисленные разности окрашены в красновато-коричневый цвет, как и кристаллы из Рамфорд Майн).

Новая находка эосфорита в пегматитах Восточного Забайкалья лишней раз свидетельствует о том, что минералы группы чильдренита — эосфорита не так уж редки в пегматитах. Нам кажется, что при более пристальном изучении пегматитовых тел, в которых в гидротермальную фазу образуются поздние фосфаты, возможно нахождение и представителей этой группы минералов.



## ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. и Матиас В. В. Эосфорит из пегматитов Восточного Забайкалья. Тр. Минер. музея, вып. 5, 1953.  
 Дэна Дж. Д. Система минералогии, т. II, полутом. 2. Изд. иностр. лит., М., 1954.  
 Harlburt C. Childrenit-eosphorite series. Amer. Miner., No 9—10, 1950.  
 Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Bd. 1, Abt. 4. Berlin u. Leipzig, 1933.

А. Н. ЛАБУНЦОВ

## КРИСТАЛЛЫ РЕАЛЬГАРА ИЗ МАКЕДОНИИ

В числе минералов, поступивших в 1952 г. в Минералогический музей Академии наук СССР, находится около 20 отдельных, хорошо образованных кристаллов реалъгара с этикеткой «Н. Р. Македония, Црвени-дол, Кавадарци».

Таблица

Результаты гониометрических измерений кристаллов реалъгара

| Буквы <sup>1</sup> | Индексы           | Средние |        | Ширина граней вертикального пояса | Колич. граней в з измеренных кристаллах |          |
|--------------------|-------------------|---------|--------|-----------------------------------|---|----------|
|                    |                   | φ       | ρ      |                                   | наблюд.                                 | существ. |
| <i>b</i>           | 010               | 00°00'  | 90°00' | узк.—средн.                       | 6                                       | 6        |
| <i>s</i>           | 160               | 14°08'  | 90°00' | узк.—средн.                       | 8                                       | 12       |
| <i>δ</i>           | 150               | 16°53'  | 90°00' | узк.                              | 10                                      | 12       |
| <i>μ</i>           | 140               | 20°48'  | 90°00' | узк.                              | 9                                       | 12       |
| <i>v</i>           | 130               | 26°53'  | 90°00' | узк.                              | 11                                      | 12       |
| <i>l</i>           | 120               | 37°13'  | 90°00' | средн.—шир.                       | 12                                      | 12       |
| <i>w</i>           | 230               | 45°18'  | 90°00' | узк.—средн.                       | 12                                      | 12       |
| <i>β</i>           | 340               | 48°48'  | 90°00' | узк.                              | 7                                       | 12       |
| <i>m</i>           | 110               | 56°38'  | 90°00' | средн.—шир.                       | 12                                      | 12       |
| <i>i</i>           | 210               | 71°48'  | 90°00' | узк.—средн.                       | 11                                      | 12       |
| <i>a</i>           | 100               | 90°00'  | 90°00' | узк.                              | 3                                       | 6        |
| <i>c</i>           | 001               | 90°00'  | 23°25' | средн.—больш.                     | 3                                       | 3        |
| <i>z</i>           | $\bar{2}01$       | 90°00'  | 45°58' | мал.                              | 3                                       | 3        |
| <i>x</i>           | $\bar{1}01$       | 90°00'  | 49°50' | мал.                              | 1                                       | 3        |
| <i>r</i>           | 011               | 42°20'  | 33°21' | узк.—средн.                       | 5                                       | 6        |
| <i>q</i>           | 021               | 24°30'  | 46°55' | средн.                            | 6                                       | 6        |
| <i>y</i>           | 031               | 16°55'  | 56°45' | мал.                              | 6                                       | 6        |
| <i>f</i>           | 111               | 67°37'  | 51°56' | мал.                              | 6                                       | 6        |
| <i>n</i>           | $\bar{1}11$       | 31°16'  | 29°38' | средн.—больш.                     | 6                                       | 6        |
| <i>e</i>           | $\bar{1}21$       | 16°52'  | 45°30' | мал.—средн.                       | 5                                       | 6        |
| <i>k</i>           | $\bar{1}31$       | 11°25'  | 56°08' | мал.                              | 4                                       | 6        |
| <i>d</i>           | $\bar{2}1\bar{1}$ | 64°50'  | 48°50' | мал.                              | 5                                       | 6        |

<sup>1</sup> В установке Гольдшмидта (Goldschmidt, 1897).

Кристаллы моноклинной системы, короткопризматического облика, из них некоторые двухконечные; величина их варьирует от 6 до 15 мм длины и от 2 до 8 мм толщины. Некоторые имеют слегка закругленные ребра.

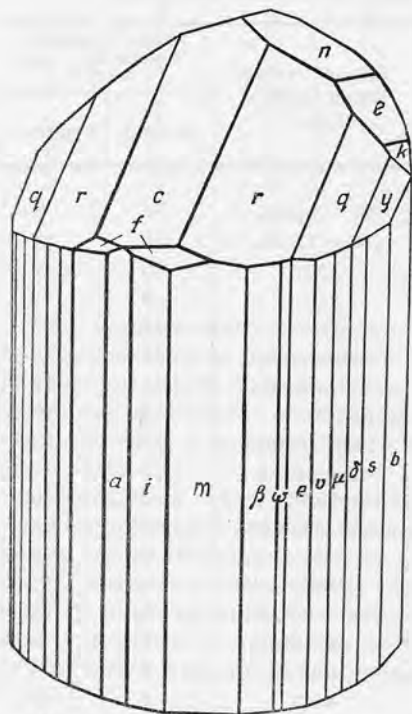
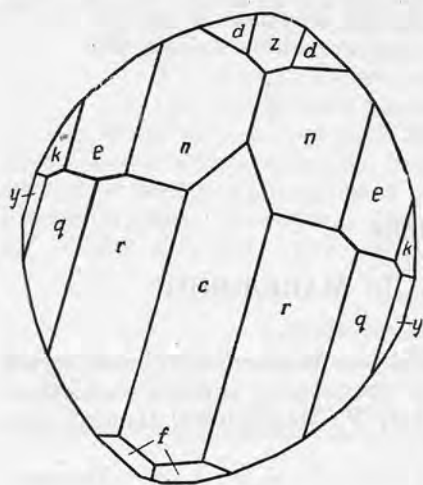


Рис. 1. Кристалл реальгара из Македонии.

Цвет их оранжево-красный (огненный); блеск сильный, на гранях алмазный, а в изломе жирный; хорошо просвечивают. О типе кристаллов дает представление чертеж в ортогональной проекции (рис. 1), составленный на основании гониометрического измерения трех наилучше образованных кристаллов. В них установлены формы, приведенные в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 1, кристаллы имеют большое количество форм вертикальной призмы, причем некоторые грани этих форм имеют еще вертикальную штриховку, которая зависит как от повторения указанных в таблице форм, так, возможно, и от тончайших полосок других форм, не уловленных при измерении, так как для реальгара известны еще 6 форм вертикальной призмы. Судить о главных и о второстепенных формах и о развитии граней можно по рис. 1 и по графам 5 и 6 таблицы, в которых указаны ширина или величина граней и частота их нахождения.

Помещение настоящей заметки о кристаллах реальгара из Македонии нам казалось интересным, так как вообще кристаллы реальгара, а тем более крупные и хорошо образованные, являются редкостью. В литературе кристаллы реальгара описаны из следующих месторождений (Hintze, 1904, стр. 349): в Венгрии—из Капника, Нагиага, Фельсобани и др.; в Италии — из ряда сульфатаров; в Швейцарии — из Биненталя; в США — из штата Ута Меркур; в Македонии — из Альхора (Goldschmidt, 1904); в СССР — в Грузии из Лухуми (Шафрановский, 1935) и в Азербайджане, Нахичеванская авт. обл., из Сальвартинского месторождения (Везир-Заде, 1940). Из числа образцов вышеуказанных месторождений близкими по типу

и величине к вышеописанным кристаллам реальгара из Македонии являются кристаллы лишь из месторождений Капника и Нагиага в Венгрии и из Альхора в Македонии.

## ЛИТЕРАТУРА

- Везир-Заде А. Кристаллографическое исследование реалгара Сальвартинского месторождения. Тр. Азерб. индустр. инст. Геол. сб., 1, 24, 1940.  
Шафрановский И. И. Зап. Всеросс. мин. общ., ч. 64, вып. 1, 1935.  
Goldschmidt V. Krystallographische Winkeltabellen. Berlin, 1897.  
Goldschmidt V. Realgar von Allchor in Macedonien. Zeit. f. Krystall., 39, 1904.  
Hintze C. Handbuch der Mineralogie. 1, Abt. 1. Leipzig, 1904.

А. Н. ЛАБУНЦОВ

## О КРИСТАЛЛАХ РУССКОГО КАТАПЛЕИТА

Катаплеит — водный цирконосиликат общей формулы  $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является редким минералом, который известен лишь в некоторых пегматитах нефелиновых сиенитов. Месторождения его известны: в Юлиангабе в Южной Гренландии (Flink, Böggild, Winter, 1901), на островах Лангезундфиорда в Южной Норвегии (Goldschmidt, 1897), в одном месторождении Швеции (Törnebohm, 1906) и в месторождении Магнет-Ков в штате Аризона в США. Известен он и в нескольких месторождениях СССР (Костылева, 1932; Лабунцов, 1933).

Обычной и типичной ассоциацией минералов в пегматитах, содержащих катаплеит, являются кроме кали-натровых полевых шпатов: игольчатый эгирин, астрофиллит, (горит)<sup>1</sup>, альбит, натролит, несколько реже другие Na-цеолиты, (лейкофан)<sup>1</sup>, рамзаит, вторичная слюдка и некоторые другие. Катаплеит — вторичный минерал, образуется в пневматолито-гидротермальную стадию процесса минералообразования в некоторых пегматитах, главным образом за счет изменения цирконосиликатов группы эвдиалит — эвколит.

Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в катаплеитах колеблется от 8 до 15% и  $\text{CaO}$  — от 1 до 6%; катаплеит с  $\text{CaO} < 1\%$  обычно называют Na-катаплеитом, а при  $\text{CaO} > 3\%$  Ca-катаплеитом.

Большинство катаплеитов буроватого или светложелтоватого, палевого цвета и содержат до 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; белые разновидности содержат лишь следы железа.

Катаплеит образует главным образом пластинчатые выделения, розетковидные или радиально-пластинчатые скопления и реже отдельные кристаллы, со слегка закругленными гранями; хорошо образованные кристаллы, пригодные для гониометрического измерения, редки.

Кристаллы катаплеита условно относят к гексагональной системе, часто называя их псевдогексагональными, вследствие того, что при оптическом исследовании в катаплеитах некоторых месторождений обнаруживается двусосность, а углы между призматическими гранями (110) и (110) отклоняются от  $60^\circ$  на 5—6 минут, так же как иногда и угол между (001) и (110) настолько же отклоняется от  $90^\circ$ ; в первом случае катаплеит считают ромбическим, а во втором — моноклинным. Установлено, что после нагревания таких катаплеитов свыше  $140^\circ$  они становятся оптически одноосными (гексагональными). Это различие в оптике катаплеитов и служит

<sup>1</sup> Минералы в скобках — из месторождений Норвегии.

основанием для отнесения катапleitов некоторых месторождений к ромбической или к моноклинной системе. Оно, вероятно, того же порядка, что и явление двуосности у некоторых гексагональных минералов, как например, у еремеевита, пироморфита мимитезита, а также у минералов

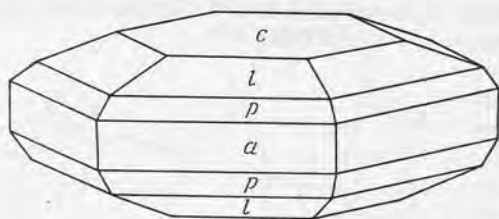


Рис. 1. Кристалл катаплеита, обладающий призмой  $a$  ( $10\bar{1}0$ )

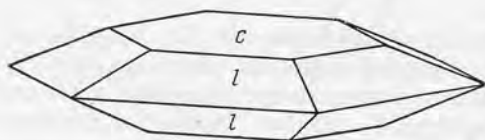


Рис. 2. Чечевицеобразный кристалл катаплеита с бипирамидой  $l$  ( $10\bar{1}6$ ).

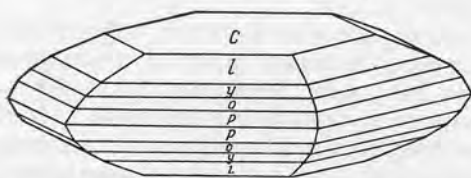


Рис. 3. Кристалл катаплеита, богатый бипирамидальными формами.

группы гамлинита и др. У этих минералов кристаллы часто в разрезах, перпендикулярных оси  $c$ , обнаруживают в периферийной части двуосность, причем центральная гексагонального очертания часть одноосна, а примыкающие к ней параллельные граням гексагональной призмы участки двуосны.

Причина возникновения такого явления не изучена, но можно предполагать, что к концу кристаллизации минерала происходило какое-то изменение физико-химических условий среды, вследствие чего и наблюдалась иная кристаллизация или перекристаллизация вещества в периферийной части. Выяснено, что после нагревания таких кристаллов они целиком становятся одноосными (гексагональными). Соотношение периферийной части с двуосным веществом и центральной одноосной части бывает разное: от тонкой наружной оболочки двуосного вещества и до почти полной замены им всего кри-

сталла, когда в разрезах, перпендикулярных оси  $c$ , кристалл разделен на 6 двуосных секторов.

На протяжении многих лет мне удалось подобрать или получить от других исследователей для гониометрического измерения достаточно хорошо образованные кристаллы катаплеита из русских месторождений. Измерению на двукружном гониометре были подвергнуты пять наилучших кристаллов. Несмотря на то, что окраска кристаллов катаплеита была различна, а именно — три кристалла бурого, один кристалл светложелтовато-палевого и один кристалл белого цвета, никакой разницы в углах  $\varphi$  и  $\rho$  при измерении граней кристаллов обнаружено не было, колебания не превышали 2—3 минут, т. е. находились в пределах точности измерения. Таким образом, окраска и некоторое незначительное различие в химическом составе не сказались на полярных координатах граней кристаллов наших катаплеитов. Все измеренные кристаллы принадлежат к гексагональной системе. По преобладанию и степени развития формы граней они условно разделены на три типа.

Характерным для всех трех типов кристаллов является новая, не упоминаемая в описаниях иностранных катаплеитов форма ( $10\bar{1}6$ ) и отсутствующие формы ( $20\bar{2}1$ ), встреченной в кристаллах некоторых иностранных месторождений (табл. 1).

Преобладающим типом кристаллов наших катаплевитов является тип 1, с призматическими формами (10 $\bar{1}0$ ) (рис. 1). Кристаллы этого типа характерны как для бурых, так и для палевого и белого катаплевитов. Типы 2 и 3 встречаются и установлены лишь для бурых разновидностей, причем тип 2 чечевицеобразных кристаллов (рис. 2) чаще всего залегает в натролитах, а тип 3, богатый дипирамидальными формами (рис. 3), залегает обычно на стенках в пустотах.

Таблица 1

Средние угловые значения измерений 5 кристаллов катаплевита

| Индексы       | Буквы    | Результаты измерения, средние значения |                 | По Гольдшмидту (Goldschmidt, 1897) |        |
|---------------|----------|--|-----------------|------------------------------------|--------|
|               |          | $\varphi$                              | $\rho \pm 2-3'$ | $\varphi$                          | $\rho$ |
| 0001          | <i>c</i> | —                                      | 0°00'           | —                                  | 0°00'  |
| 10 $\bar{1}6$ | <i>l</i> | 0°                                     | 14°40'          | —                                  | —      |
| 10 $\bar{1}3$ | <i>y</i> | 0°                                     | 27°38'          | 0°                                 | 27°41' |
| 10 $\bar{1}2$ | <i>o</i> | 0°                                     | 38°43'          | 0°                                 | 38°12' |
| 10 $\bar{1}1$ | <i>p</i> | 0°                                     | 57°32'          | 0°                                 | 57°34' |
| 20 $\bar{2}1$ | <i>x</i> | 0°                                     | —               | 0°                                 | 72°22' |
| 10 $\bar{1}0$ | <i>a</i> | 0°                                     | 90°00'          | 0°                                 | 90°00' |

Вычисление отношения осей на основании результатов измерений дает  $c : a = 1,363$ , что хорошо согласуется с рентгеновским определением отношения осей для кристалла бурого катаплевита, выполненным в 1934 г. в рентгеновской лаборатории Ломоносовского института минералогии и геохимии Академии наук СССР. Тогда были получены следующие размеры элементарной ячейки:  $a = 7,39 \text{ \AA}$  и  $c = 10,05 \text{ \AA}$ , откуда вычислено  $c : a = 1,36$ . Пространственная группа —  $D_{6h}^4$ ; число молекул в элементарной ячейке  $z = 2$ .

Оптическое исследование наших катаплевитов показало, что кристаллы одноосны, положительны, оптических аномалий нет. Лишь в одиночных кусочках (при исследовании в иммерсии) в разрезах, параллельных (0001), иногда наблюдалось в сходящемся свете едва заметное расхождение креста. Светопреломление катаплевитов приведено в табл. 2.

Таблица 2

Оптические данные исследованных катаплевитов

| Катаплевиты                  | $n_e$       | $n_o$       | $n_e - n_o$ |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Бурые . . . . .              | 1,624—1,626 | 1,594—1,597 | 0,030—0,029 |
| Палевые . . . . .            | 1,621       | 1,591       | 0,030       |
| Белые <sup>1</sup> . . . . . | 1,608       | 1,578       | 0,030       |

<sup>1</sup> По данным Е. И. Семенова.

Как видно из табл. 2, наиболее высокие показатели преломления имеют буроватые катаплеты, содержащие около 1%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а наиболее низкие имеют белые, по-видимому наиболее чистые, свободные от Fe и богатые Na катаплеты.

Химический состав катаплетов приведен в табл. 3.

Таблица 3

## Химические анализы Са-катаплетита

(Е. Е. Костылева, 1932)

| Компоненты                                     | Темноворичневый |                 | Светложелтый |                 |
|--|-----------------|-----------------|--------------|-----------------|
|  | Вес. %          | Молекул. колич. | Вес. %       | Молекул. колич. |
| $\text{SiO}_2$ . . . . .                       | 44,77           | 0,7454          | 44,10        | 0,7342          |
| $\text{TiO}_2$ . . . . .                       | 0,28            | 0,0036          | 0,43         | 0,0054          |
| $\text{ZrO}_2$ . . . . .                       | 29,85           | 0,2422          | 31,06        | 0,2520          |
| $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ . . . . . | 1,02            | —               | 0,83         | —               |
| $\text{MnO}$ . . . . .                         | 0,03            | —               | —            | —               |
| $\text{CaO}$ . . . . .                         | 3,72            | 0,0664          | 3,40         | 0,0606          |
| $\text{MgO}$ . . . . .                         | 0,26            | 0,0050          | 0,03         | —               |
| $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .                | 10,29           | 0,1658          | 10,36        | 0,1670          |
| $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .                 | 1,02            | 0,0108          | 2,44         | 0,0259          |
| Пот. при прок. . . . .                         | 9,56            | 0,5311          | 7,35         | 0,4080          |
| Сумма  | 100,80          | —               | 100,00       | —               |

## ЛИТЕРАТУРА

- Бурова Т. А. Ниобий в хибинских и ловозерских минералах. Тр. Кольск. базы АН СССР, вып. 2, 1936.
- Костылева Е. Е. Катаплетит Хибинских тундр. Изв. АН СССР, ОМОН, № 8, 1932.
- Костылева Е. Е. Цирконосиликаты. Минералогия Союза, сер. А, вып. 6, 1936.
- Лабунцов А. Н. Минералогическая съемка центральных частей Хибинского массива. Сб. «Хибинские апатиты», вып. 6, 1933.
- Flink G. Beschreibung eines neuen Mineralsfundes aus Grönland. Zeit. f. Krystall. 23, H. 4—5, 1894.
- Flink G., Böggild O. B. u. Winter Chr. Untersuchungen über Mineralien von Julianchaab. Zeit. f. Krystall., 34, H. 5—6, 1901.
- Goldschmidt V. Krystallographische Winkeltabellen. Berlin, 1897.
- Törnebohm A. E. Katapleit-syenit en nypptäckt varietet af nefelinsyenit i Sverige. Sverig. Geol. Und., ser. C, N 199, 1906.

А. Н. ЛАБУНЦОВ

## К КРИСТАЛЛОГРАФИИ ЭПИДИДИМИТА

В числе поступивших в 1954 г. в Минералогический музей Академии наук СССР минералов было несколько образцов впервые найденного в СССР минерала эпидидимита; химический состав его выражается формулой  $\text{HNaBeSi}_3\text{O}_8$ . Образцы состоят из мелкозернистого белого альбита

и из мелкопластинчатого белого же, но хорошо просвечивающего эпидидимита, который образует в альбите отдельные участки; иногда же альбит слагает как бы крупноячейный каркас, ячейки которого заполняет эпидидимит.

При просмотре пустоток в мелкопластинчатом эпидидимите в них обнаружены также сросточки и реже отдельные, хорошо образованные,

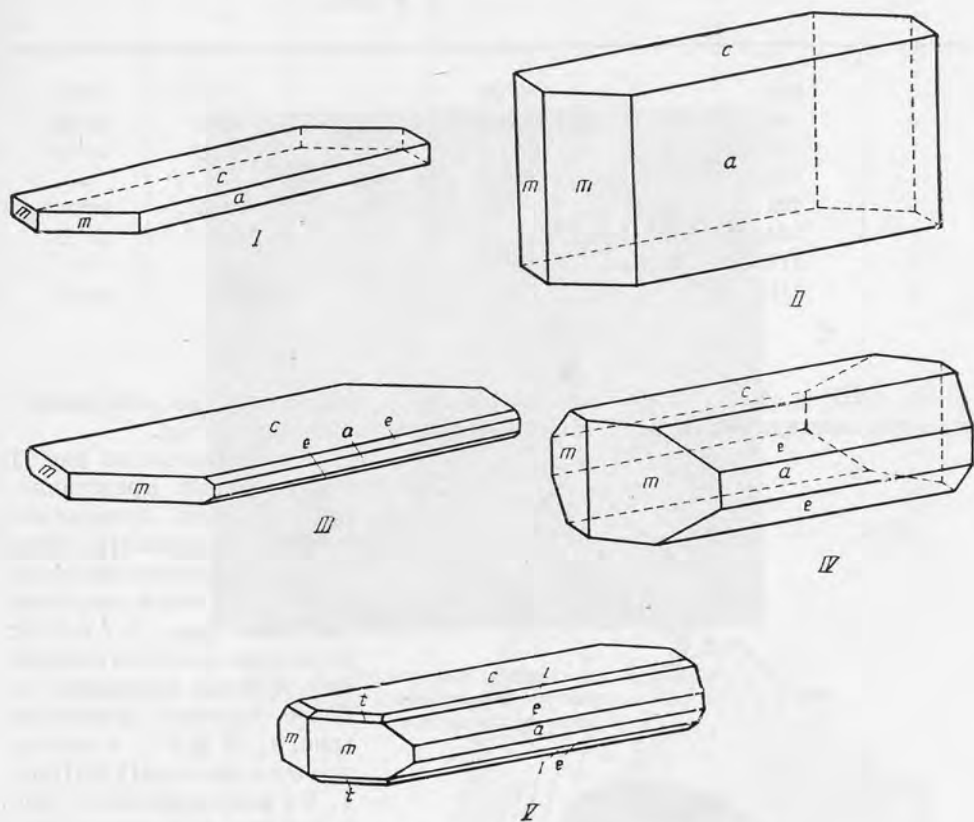


Рис. 1. Кристаллы эпидидимита различного габитуса.

удлиненные кристаллики эпидидимита в 1—3 мм длины. Кристаллики сидят в пустотах очень прочно, но при выделении большинство из них обламывается по плоскости (010), вследствие чего из намеченных для измерения на гониометре удалось получить только 2 целых кристаллика, а 9 получились в виде обломков, составляющих каждый около половины кристаллика, однако все они были вполне пригодны для измерения. Измерение производилось на двукружном гониометре Флинта. Кристаллики ромбической системы, вытянуты по оси  $b$  (рис. 1), обладают хорошей спайностью по (001) и несколько худшей по (010); блеск стеклянный, а на спайных поверхностях по (001) — перламутровый; тонкие пластинки бесцветны и прозрачны, более толстые кристаллики лишь просвечивают и кажутся белыми. Результаты измерения приведены в таблице.

В таблицах углов В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1897) для гренландского эпидидимита еще указываются следующие формы: (010), (310), (210),

Результаты гониометрических измерений кристаллов эпидидимита

| Буквы    | Индексы | Эпидидимит СССР |        |                          | Эпидидимит Гренландии по Флинку (Flink и др., 1901) и Гольдшмидту (Goldschmidt, 1897) |        |
|----------|---------|-----------------|--------|--------------------------|---|--------|
|          |         | средн. значение |        | колеб.<br>ρ<br>в минутах | φ   | ρ      |
|          |         | φ               | ρ      |                          |   |        |
| <i>c</i> | 001     | —               | 0°00'  | —                        | 0°00'   | 0°00'  |
| <i>a</i> | 100     | 90°00'          | 90°00' | —                        | 90°00'  | 90°00' |
| <i>m</i> | 110     | 29°58'          | 90°00' | —                        | 29°56'  | 90°00' |
| <i>l</i> | 104     | 90°00'          | 15°02' | +2—4                     | —   | —      |
| <i>i</i> | 103     | 90°00'          | 19°38' | +2—3                     | 90°00'  | 19°36' |
| <i>e</i> | 203     | 90°00'          | 35°25' | +3—5                     | 90°00'  | 35°23' |
| <i>t</i> | 113     | 30°00'          | 35°34' | +4—5                     | —   | —      |
| <i>p</i> | 111     | —               | —      | —                        | 29°56'  | 64°57' |

(308), (202) и (101); форм же (104) и (113), найденных при измерении в наших эпидидимитах, в таблицах Гольдшмидта не приводится.

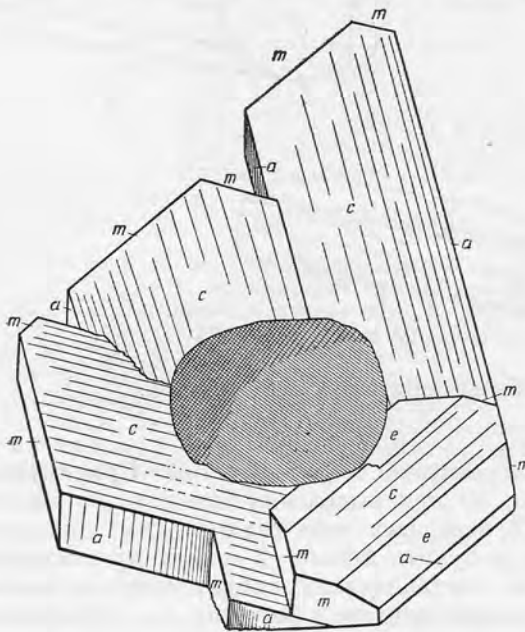


Рис. 2. Тройниковый сросток кристаллов эпидидимита.

тройниками срастания или нарастания, что хорошо наблюдается в бинокулярную лупу на (001), по штриховке, идущей по направлению [010] каждого индивидуума, под углом 60° друг к другу, а под микроскопом с этим же со-

Приведенные на рис. 1 чертежи дают представление о типах кристаллов нашего эпидидимита, среди которых главную массу составляют тонкопластинчатые типы (рис. 1, I и III); несколько реже встречаются с теми же формами, но более толстые кристаллы (рис. 1, II и IV), кристаллов же с формой (113) (рис. 1, V) встречено всего два, в них же и форма (104), в виде лишь узких полосок. Следует отметить, что большинство сростков кристалликов представляют собой закономерные тройниковые срастания по (110) (рис. 2) или нарастания по (001), повернутые относительно друг друга на 60° (по арагонитовому закону) (рис. 3). Точно так же и большинство пластинок, составляющих общую массу эпидидимита, являются



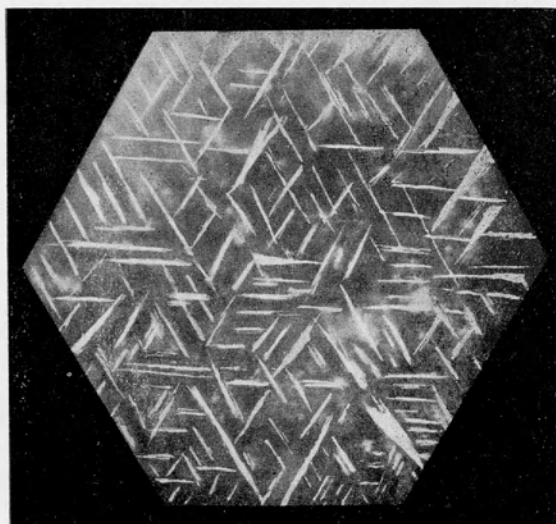


Рис. 3. Фотография псевдогексагонального кристалла эпидидимита—тройник по арагонитовому закону.

гласуется и их взаимная оптическая ориентировка. Кристаллики эпидимита оптически положительны:  $N_g = 1,549$  и  $N_p = 1,542$  (по измерениям Е. И. Семенова).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Flink G. Beschreibung eines neuen Mineralfundes aus Grönland. Zeit. f. Krystall., 23, Н. 4—5, 1894.  
 Flink G., Böggild O. B. u. Winter Chr. Untersuchungen über Mineralien von Julianhaab. Zeit. f. Krystall., 34, Н. 5—6, 1901.  
 Goldschmidt V. Krystallographische Winkeltabellen. Berlin, 1897.

Л. К. ЯХОНТОВА и Н. Е. СЕРГЕЕВА

### О СОДЕРЖАНИИ КОБАЛЬТА В КАЛЬЦИТЕ

Кальцит, содержащий кобальт, является очень редким минералом. В «Системе минералогии» Дэна (1953, стр. 188) упоминается «кобальтистый кальцит» из месторождения Катанга в Бельгийском Конго, в составе которого определено 1,96%  $CoO$ . Известен также химический анализ кобальтоносного кальцита из месторождения Капо Каламита на Эльбе.

По данным Дельтера (Doelter, 1912), в составе эльбинского кальцита, кроме  $CaO$  и  $CO_2$ , содержится 1,27%  $CoO$ , 0,27%  $MgO$  и 0,15%  $FeO$ . Цвет его яркорозовый. Кристаллы имеют искривленные грани и образуют своеобразные сферические агрегаты.

В наших месторождениях кобальтсодержащий кальцит до сих пор не был найден, поэтому не безынтересным оказалось его обнаружение в зоне окисления одного из жильных месторождений с тенантитово-халькопиритовым оруденением, содержащим небольшие примеси кобальта.

Кобальтоносный кальцит был встречен в поверхностном участке зоны окисления и выделяется в виде прожилков мощностью до 0,4 см. Структура прожилков мелкозернистая. Окраска минерала интенсивно розовая, однородная.

Удельный вес кальцита, определенный с помощью тяжелых жидкостей, оказался равным 2,63. Под действием ультрафиолетового излучения слабое белое свечение наблюдалось лишь в краях зерен, так что люминесцентные свойства для кобальтсодержащего кальцита не характерны.

В шлифах описываемый кальцит бесцветен, довольно однороден и практически лишен примесей. Включения в нем отсутствуют. Характерна неправильная форма зерен и слабо выраженное двойникование. Показатели преломления, определенные иммерсионным методом, оказались следующими:

$$N_o' = 1,676 \pm 0,002$$

$$N_e' = 1,502 \pm 0,002$$

Величина их заметно больше, чем для обычного кальцита.

Спектральный анализом в кальците были обнаружены следующие примеси:  $Mg$  (около 1%),  $Mn$  (0,01—0,0001%),  $Cu$  (0,1—0,01%),  $Co$  (менее 1%) и следы  $Zn$ ,  $Sr$ ,  $Ni$ ,  $Al$  и  $Si$ .

Был выполнен химический анализ описываемого минерала, результаты которого приведены в табл. 1 и отвечают составу обычного кальцита с небольшими примесями.

Таблица 1

## Результаты химического анализа кальцита

| Окислы                                     | Вес. % | Атомн. колич. | Атомн. отнош. |
|--|--------|---------------|---------------|
| CaO . . . . .                              | 54,64  | 0,976         | } 1           |
| MgO . . . . .                              | 0,70   | 0,018         |               |
| CoO . . . . .                              | 0,37   | 0,005         | —             |
| NiO . . . . .                              | Следы  | —             | —             |
| SO <sub>3</sub> . . . . .                  | 0,47   | 0,006         | —             |
| CO <sub>2</sub> . . . . .                  | 44,61  | 1,013         | 1             |
| H <sub>2</sub> O <sup>-110</sup> . . . . . | 0,00   | —             | —             |
| Сумма . . . . .                            | 100,79 | —             | —             |

Аналитик Н. Е. Сергеева, лаборатория кафедры минералогии МГУ

Химический анализ показал в составе кальцита 0,37% CoO и почти соответствующее ему количество SO<sub>3</sub>. Отношение между CoO и SO<sub>3</sub> близко 1 : 1, поэтому можно предполагать вхождение кобальта в кальцит в форме сульфата, хотя с кристаллохимической точки зрения такое предположение мало приемлемо.

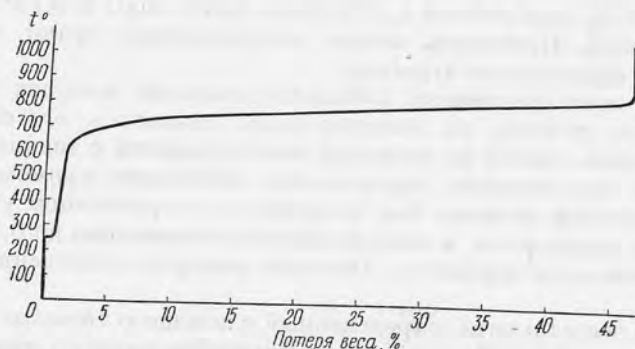


Рис. 1. Кривая диссоциации кобальтсодержащего кальцита.

В литературе известны исследования никельсодержащего кальцита, выполненные Н. И. Владавцем (1948). Никель в такой кальцит входит тоже вместе с сульфат-анионом в отношении 1 : 1. После 24-часового кипячения порошка никеленосного кальцита в воде переход никеля в раствор не был обнаружен.

Кобальтсодержащий кальцит был также прокипячен в течение суток с водой. В результате кобальт и сульфат-анион оказались в растворе (качественные определения).

Таким образом, сульфат кобальта слабо связан с кристаллической решеткой кальцита, но форма и характер этой связи пока остаются неясными.

Термограмма, записанная для образца кобальтсодержащего кальцита, показала эндотермический эффект в интервале температур от 800 до 980°.

характерный для кальцита, и очень небольшой максимум при  $300^{\circ}$ , очевидно связанный с незначительными изменениями минерала.

Дополнительно по методу динамического взвешивания при медленном нагревании была записана кривая диссоциации, приведенная на рис. 1.

Цифры потерь помещены в табл. 2.

Таблица 2

Данные динамической потери веса кобальтсодержащим кальцитом

| Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$ | Потеря, вес. % | Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$ | Потеря, вес. % | Интервал температур, $^{\circ}\text{C}$ | Потеря, вес. % |
|---|----------------|---|----------------|---|----------------|
| 20—250                                  | 0              | 500—600                                 | 0,20           | 800—850                                 | 17,88          |
| 250—260                                 | 0,71           | 600—650                                 | 0,58           | 850—900                                 | 4,23           |
| 260—300                                 | 0,10           | 650—700                                 | 2,22           | 900—950                                 | 0,00           |
| 300—400                                 | 0,30           | 700—750                                 | 5,43           | 950—1000                                | 0,00           |
| 400—500                                 | 0,31           | 750—800                                 | 13,22          |   |                |
|   |                |   |                | Сумма . . .                             | 45,18          |

Табл. 2 в основном подтвердила отмеченный термограммой температурный интервал потери минералом  $\text{CO}_2$  и оказалась также осложненной рано начавшимися очень небольшими тепловыми эффектами, которые постепенно перешли в главный этап диссоциации. Так, при температуре около  $250^{\circ}$  минерал потерял 0,7% своего веса, но затем эти потери замедлились и только с  $650^{\circ}$  резко возросли.

Можно предполагать, что низкотемпературное изменение веса минерала связано с выделением воды из сульфата кобальта. По-видимому, сульфат кобальта плавится в своей кристаллизационной воде и только затем обезвоживается, что и отмечается на кривой потери веса.

При изучении минералогии зоны окисления мышьяковых кобальтовых месторождений установлено, что при избытке карбонатного материала кобальт никогда не выделяется в виде карбоната, а встречается в ассоциации с мышьяком. Гипергенный кальцит таких месторождений лишен примеси кобальта. И только в случаях сравнительно низкой концентрации мышьяка в месторождении кобальт может входить в состав кальцита и то в связи с анионом  $[\text{SO}_4]^{-2}$ . Последнее обстоятельство, видимо, свидетельствует о сульфатной форме миграции кобальта в зоне окисления.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Владавец Н. М. О никельсодержащем кальците. Докл. АН СССР, LXII, № 6, 1948.  
 Дэна Дж. Д. Система минералогии. Т. II, полутом. 1. Изд. иностр. лит., 1953.  
 Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. 1. Dresden u. Leipzig, 1912.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

|  | <i>Стр.</i> |
|--|-------------|
| Г. П. Барсанов. Структурные особенности строения метамиктных ниоботанталатов . . . . .   | 3           |
| Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева. Материалы по изучению люминесценции минералов. V. Свободные атомы элементов и интерметаллические соединения . . . . .   | 17          |
| А. А. Беус. О бериллиевом везувриане . . . . .   | 25          |
| А. И. Гинзбург. Некоторые особенности геохимии лития . . . . .   | 29          |
| А. И. Гинзбург. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах . . . . .   | 42          |
| И. В. Гинзбург. О вариациях состава минералов в зоне контакта сподуменовых пегматитов и основных пород Кольского полуострова . . . . .                   | 61          |
| Н. В. Павлов. О магнетите в магнетитовых рудах Кежемского месторождения . . . . .  | 77          |
| А. С. Поваренных. К вопросу о сжимаемости и термическом расширении минералов . . . . .   | 85          |
| О. П. Полякова. Геокронит из Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье) . . . . .   | 99          |
| О. П. Полякова. О франкeite из оловянно-полиметаллических руд Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье) . . . . .                                | 103         |
| В. М. Сендерова. Сокращенный анализ вольфрамитов . . . . .   | 108         |
| <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Н. Г. Сумин.</span> О некоторых особенностях апатита скарновых железорудных месторождений . . . . . | 116         |
| Л. К. Яхонтова, И. В. Островская А. Н. Букина. К вопросу о растворимости шмальтина в серной кислоте . . . . .  | 122         |
| <b>Минералогические заметки</b>  |             |
| А. И. Гинзбург. Битит-литиево-бериллиевый маргарит . . . . .   | 128         |
| А. И. Гинзбург. К вопросу о составе цинкового рокбриджита . . . . .  | 131         |
| В. В. Добровольский. Фосфаты из современных торфянистых отложений Центрально-Русской лесостепи . . . . .   | 134         |
| В. В. Добровольский. Исследование новообразований гипса из поверхностных отложений степной зоны Европейской части СССР . . . . .                         | 140         |
| Ю. М. Дымков. Кристаллы флюорита, прошедшие стадию скелетного роста . . . . .  | 146         |
| Ю. М. Дымков. Одновременный совместный рост кристаллов и сферолитов . . . . .  | 150         |
| В. А. Корнетова. Новая находка минерала из группы чильдренита — зосфорита в пегматитах Восточного Забайкалья . . . . .                                   | 154         |
| А. Н. Лабунцов. Кристаллы реалгара из Македонии . . . . .  | 159         |
| А. Н. Лабунцов. О кристаллах русского катаплеита . . . . .   | 161         |
| А. Н. Лабунцов. К кристаллографии эпидидимита . . . . .  | 164         |
| Л. К. Яхонтова и Н. Е. Сергеева. О содержании кобальта в кальците . . . . .  | 167         |

Труды Минералогического музея  
Выпуск 8

\*

*Утверждено к печати  
Минералогическим музеем  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *К. М. Феодотьев*  
Технический редактор *Г. Н. Шевченко*

РИСО АН СССР № 85-34В Сдано в набор  
23/III 1957 г. Подпис. к печати 22/VI 1957 г.  
Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 10,75 печ. л. = 14,73 усл. печ. л.  
13,1 уч. издат. л. + 17 вклеек—1,3 уч.-изд. л.  
Тираж 1700 экз. Т-06132. Изд. № 1824 Тип. № 1416.

*Цена 10 руб. 75 коп.*

Издательство Академии наук СССР  
Москва Б-64, Подсосенский пер., 21.  
2-я типография Издательства АН СССР  
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

### ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

| Страница | Строка  | Напечатано    | Должно быть  |
|----------|---------|---------------|--------------|
| 63       | 3 св.   | гранулируется | группируется |
| 107      | 7—8 св. | измерения     | изменения    |
|          | 9 св.   | Изд. по       | Изд. лит. по |
| 145      | 7 св.   | иллювий       | элювий       |

Труды Минералогического музея, в. 8