

---

# ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ

---



Издательство «Наука»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ,  
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

INSTITUTE OF GEOLOGY OF ORE DEPOSITS, PETROGRAPHY,  
MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY

THE LIBRARY OF THE  
UNIVERSITY OF TORONTO  
130 St. George Street  
Toronto, Ontario M5S 1A5

# ISOMORPHISM IN MINERALS



PUBLISHING HOUSE «NAUKA»  
MOSCOW 1975

# ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1975



Изоморфизм в минералах. Изд-во "Наука", 1975, 1-324.

Сборник состоит из четырех разделов. В разделе I освещается современное состояние проблемы, обсуждается определение понятия "изоморфизм", дается обзор новых минералов - членов изоморфных рядов - и указываются возможности исследования изоморфных и неизоморфных соединений на основании расчета кристаллохимических формул. В разделе II излагаются результаты определения с помощью различных современных методов элементов-примесей в золоте и касситерите, описывается редкий минерал из изоморфной группы стибиконита. В разделе III рассмотрены некоторые особенности изоморфизма в сульфидах и разбираются конкретные примеры. В разделе IV обобщается материал о химическом составе некоторых сложных минералов и приведены новые данные по изоморфизму в урановых слюдках, полевых шпатах.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, минералогов, петрографов, кристаллографов.

Ответственные редакторы:  
академик Ф.В.ЧУХРОВ, кандидаты геол.-минерал. наук  
Б.Е.БОРУЦКИЙ, Н.Н.МОЗГОВА

Editors:  
Academician F.V.CHUKHROV,  
B.E.BORUTZKY, Ph.D. N.N.MOZGOVA, Ph.D.

И 70805-513 195-75  
055(07)-75

© Издательство "Наука", 1975 г.

Понятие изоморфизм, введенное в науку Э.Митчерлихом в 1869 г., первоначально означало равенство кристаллографических форм химически сходных веществ. На смену ему появилось структурно-кристаллохимическое представление об изоморфизме, основами которого являются близость размеров замещающих друг друга частиц, размеров и формы их элементарных кристаллических ячеек и однотипность химических связей. Для изоморфных смесей в литературе используются названия "смешанные кристаллы" (понятие введено Беданом в 1818 г.) и "твердые растворы" — замещения, внедрения, вычитания.

Попытки уточнить представления об изоморфизме и относящихся к нему терминах в советской литературе делались неоднократно. Этим вопросам посвящены, например, работы Н.А.Горжиновой, В.А.Франк-Каменецкого "О содержании понятия изоморфизм" (1956), В.А.Котович "К истории развития взглядов на явление изоморфизма" (1962), Н.Л.Смирновой "Изоморфизм с кристаллохимической точки зрения" (1964), М.М.Сливко "О сущности понятия "изоморфизм" и изоморфных замещениях химических элементов" (1965), Н.Л.Смирновой, Н.В.Белова "Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии" (1969), А.А.Кухаренко "Проблемы изоморфизма в минералах" (1970), И.Д.Борнеман-Старынкевич "Об изоморфизме в минералах" (1971), В.А.Франк-Каменецкого "Изоморфизм и дефекты в кристаллах" (1971).

Главным признаком изоморфизма можно считать образование смешанных кристаллов или твердых растворов различных типов. На атомарном уровне этому будет равнозначно вхождение атомов в чужую решетку. Именно в таком понимании этот термин, как указывал Н.В.Белов в 1966 г., используется большинством авторов при характеристике природных минералов. Сходным образом он трактуется и в настоящем сборнике (статья Г.Б.Бокия).

С определением понятия изоморфизм тесно связаны и границы его применения. Рассмотрение изоморфизма, проведенное Г.Б.Бокием, показывает, что от изоморфных смесей можно наметить постепенные переходы, с одной стороны, к химическим соединениям через твердые растворы с ближним порядком, с другой — к механическим смесям через коллоидные твердые растворы (блочный изоморфизм), "плейтлетс" (включения примесей в виде двумерных слоев) и эпитаксию.

Одной из задач исследований по проблеме изоморфизма следует считать уточнение роли кристаллохимических факторов, влияющих на изоморфные замещения в минералах различных групп. Очевидно, определенный интерес в этом отношении могут представлять и статьи настоящего сборника, в которых излагаются данные об изоморфизме в самородных элементах, окислах, сульфидах, силикатах и фосфатах. Например, обобщение данных по изоморфизму в сульфидах показывает, что в этих соединениях, являющихся в основном ковалентными, из кристаллохимических факторов изоморфизма на первый план выступают те, которые связаны с электронным строением атомов.

Большой вклад в проблему изоморфизма внесли ученые разных стран при описании новых минералов. Составленный Э.М.Бонштедт-Куплетской обзор за последние 20 лет показал, что среди вновь открытых минералов много членов изоморфных рядов и структурных аналогов уже известных минералов.

Нередко при минералого-геохимических исследованиях бывает трудно установить изоморфный характер примесей и отличить их от механических включений. Определенную помощь при этом может оказать правильный расчет кристаллохимической формулы минералов (статьи И.Д.Борнеман-Старинкевич и Н.И.Забавниковой). Общей особенностью современных работ по изоморфизму является тенденция к использованию различных методов. Это отражается и во многих статьях настоящего сборника. Особое место при изучении изоморфизма минералов в последние годы занял электронный микронзонд, позволяющий надежно характеризовать распределение элементов в минералах, выявлять корреляционные зависимости содержания элементов. Использование этого метода играет огромную роль в разграничении изоморфных и механических примесей. С помощью электронного зонда получены новые интересные данные об особенностях состава ряда минералов (статьи И.П.Лапутиной, А.Г.Генкина; Н.А.Озеровой, В.С.Груздева; Н.В.Петровской, Т.И.Лосевой; Т.Н.Шадун с соавторами и др.).

Наряду с микронзондом для изучения изоморфизма успешно используются: определение микротвердости (статья Петровской, М.И.Новгородовой) и электрических свойств (статья М.И.Новгородовой, Е.В.Розовой), инфракрасная спектроскопия (статья Е.С.Рудницкой, Е.В.Власовой), математическая статистика (статья Т.А.Яковлевской и Р.Х.Бахтеева). Устанавливаемые при изучении минералов - членов изоморфных рядов зависимости состав - свойства могут использоваться для их диагностики, для определения содержания примесей по свойствам минералов и, наконец, для синтеза веществ с заданными свойствами.

Как известно, образование твердых растворов, помимо внутренних кристаллохимических факторов, регулируется также внешними термодинамическими условиями (температурой, давлением, концентрацией компонентов). Одним из эффективных методов изучения изоморфизма, позволяющим оценить действие внешних факторов, является экспериментальное изучение систем. В сборнике исследования такого характера отражены в статьях Ю.К.Воробьева, а также Л.Н.Беловой, В.И.Литенковой.

Изучение внешних факторов изоморфизма на природных объектах в значительной мере смыкается с исследованиями типоморфизма минералов из месторождений разных типов (статьи Б.Е.Боруцкого в соавторах).

Несомненна важность для понимания изоморфизма данных о следствиях упорядочения в кристаллических структурах (статьи В.А.Дрица с соавторами; Н.В.Петровской, М.И.Новгородовой; Б.Е.Боруцкого с соавторами и др.). Помимо полевых шпатов, у которых определение степени порядка уже дало ценные результаты, много нового даст изучение других минералов, в которых упорядочение изоморфных смесей приводит к появлению рядов соединений, заметно различающихся между собой. Многие из таких соединений принимаются за самостоятельные минеральные виды (статья Н.Н.Мозговой).

Характеристика изоморфизма в сульфидах дополняется новыми данными об изоморфных замещениях в минералах группы валлериита и в джерфшерите (статьи Н.И.Органовой с соавторами, М.Г.Добровольской с соавторами). Эти уникальные минералы весьма любопытны "гибридностью" своего состава и структуры: в них сочетаются сульфиды меди, никеля и железа, с одной стороны, и гидрокислы и хлориды калия, магния и алюминия - с другой. Еще недавно такие своеобразные сочетания литофильных и халькофильных элементов представлялись невероятными.

Большой интерес для исследователей изоморфизма представляет недавно установленная для эвдиалита кристаллическая структура ионообменника; полости в его структуре могут заполняться значительными количествами различных ионов (статья И.Д.Борнеман-Старинкевич).

Г. Б. Бокий

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОНЯТИЯ «ИЗОМОРФИЗМ»

В литературе термину "изоморфизм" соответствует большое число синонимов: изоморфные или смешанные кристаллы, изоморфные смеси, твердые растворы, твердые фазы переменного состава, соединения переменного состава и т.д.

Все они соответствуют одному понятию, в которое включается постепенное непрерывное закономерное изменение состава кристалла, вызывающее постепенное непрерывное изменение его атомного строения и физических свойств, в результате чего иногда происходит постепенное и непрерывное изменение внешней формы кристаллов.

Изоморфизм обычно подразделяется на изоморфизм замещения и внедрения. В качестве синонимов для этих понятий используются термины – твердые растворы первого и второго рода. Часто отдельно рассматривается изоморфизм вычитания, который является частным случаем изоморфизма внедрения (Бокий, 1971). Последнему соответствуют структуры внедрения. Изоморфизм замещения подразделяется на изовалентный и гетеровалентный.

Очень часто в одних и тех же реальных кристаллах проявляется несколько типов изоморфизма, например: одна часть атомов кристаллической структуры замещается равновалентными атомами других химических элементов, а другая часть – атомами с иной валентностью. Одновременно часть пустот в структуре может заполняться атомами элемента примеси, причем такие дополнительные атомы могут размещаться в структурно-разных позициях (пустотах). Например, в сфалеритах часть атомов железа замещает атомы цинка, а часть располагается в октаэдрических пустотах. Это явление хорошо изучено резонансными методами, позволившими установить зависимость различных спектров кристаллов от расположения атомов примеси в их структуре.

Примесные атомы могут замещать некоторые атомы основного вещества (матрицы), попадать в пустоты структуры и давать всевозможные комбинации этих (и аналогичных им) дефектов, обуславливающих в свою очередь появление в кристаллах различных "оптических центров".

В нашей работе (Бокий и др., 1970) показано, что при введении в  $ZnWO_4$  (пределный минал санмартинита) примеси  $Gd^{3+}$  наряду с основным спектром ЭПР возникают менее интенсивные дополнительные спектры. Основной спектр связан с замещением в октаэдрах  $Zn^{2+}$  на  $Gd^{3+}$ , тогда как дополнительные спектры вызваны входением  $Gd^{3+}$  в пустоты кристаллической структуры, находящиеся рядом с вакантными позициями ионов  $Zn^{2+}$ . Соотношения интенсивностей основного и двух независимых дополнительных спектров приблизительно равны  $1 : 0,2 : 0,04$ .

Аналогичное явление наблюдается и во флюоритах, где замещения  $Ca^{2+}$  на  $R_2Z^{3+}$  и  $F^-$  на  $O^{2-}$  вызывают появление центров различных типов, а также в гранатах, шеедите и многих других веществах, используемых в качестве кван-

товых генераторов<sup>1</sup>. Из всего сказанного выше следует, что ограничивать понятие изоморфизма только какими-то отдельными явлениями (например, только изоморфизмом замещения), как это, например, предлагает А.А.Кухаренко (1970), вряд ли целесообразно.

Изоморфизм может быть полным или неполным (ограниченным). Ограниченные твердые растворы могут иметь как достаточно широкую, так и весьма узкую область гомогенности.

Если на диаграмме состояния не удастся определить ширину области гомогенности (в связи с незначительным количеством второго компонента), то обычно говорят о "примеси", атомы которой могут замещать атомы каких-то химических элементов в структуре или внедряться между ними и в пустоты. Естественно, что примесь может быть и чисто механической (не изоморфной), о чем будет сказано ниже.

Термин "примеси" обычно используется тогда, когда второго вещества в кристалле немного (единицы процентов или доли процента). Однако доказать природу примеси (изоморфная она или механическая) методически часто очень трудно.

Понятию изоморфизма, твердых растворов или изоморфной смеси обычно противопоставляется понятие механической смеси, с одной стороны, и понятие химического соединения - с другой. Конкретным примером твердых растворов могут служить однородные кристаллы KCl, в которых 30% атомов (ионов) калия замещены атомами рубидия; состав таких смешанных кристаллов можно выразить следующей химической формулой<sup>2</sup>  $(K_{0,7}, Rb_{0,3})Cl$ . В этом случае KCl и RbCl являются компонентами равновесной физико-химической системы и образуют одну фазу. Все термодинамические и другие физические свойства кристаллов промежуточного состава будут отличаться от свойств кристаллов чистых компонентов. Легко можно себе представить механическую смесь кристаллов KCl и RbCl, взятых в той же пропорции. Для твердых растворов рентгенограмма покажет параметр решетки  $a$ , промежуточной между значениями параметров для чистых KCl и RbCl. У механической смеси на рентгеновском снимке будет наблюдаться наложение дифракционных отражений от KCl и от RbCl, по которым можно рассчитать параметры решеток обоих веществ; интенсивности отражений позволяют определить и состав смеси. Ни о каком "равновесии" между KCl и RbCl в таких случаях говорить нельзя. Все их физические свойства будут иметь значения одного и другого чистых веществ, так как между этими веществами не возникает химического взаимодействия. В отличие от механической смеси в изоморфной смеси имеет место взаимодействие между компонентами. Однако химическое взаимодействие не обязательно приводит к образованию изоморфных смесей. Оно может привести к образованию химического соединения между ними (например,  $CaCO_3 + MgCO_3 = CaMg(CO_3)_2$ ) или же выразиться в многочисленных промежуточных состояниях между твердыми растворами или соединениями, с одной стороны, и механическими смесями - с другой.

В неживой природе очень часто между двумя предельными состояниями наблюдаются промежуточные, которые не представляется возможным резко отделить от крайних. В таких случаях можно говорить только об условных границах, которые удобны для сбора, систематики и осмысливания фактов.

Обозначив два химически индивидуализированных вещества буквами А и В, мы получим: АВ (или в общем случае  $A_m B_n$ ) для химического соединения (строго

<sup>1</sup> См. нашу обзорную статью (Бокий, Кравченко, 1973).

<sup>2</sup> Элементы, написанные в формуле через запятую, располагаются в кристалле статистически в одной правильной системе точек.

говоря, для химического соединения постоянного состава), (А, В) – для твердого раствора и (А + В) – для механической смеси. Как уже было сказано, между тремя этими понятиями нет очень четких границ. Посмотрим теперь, какие известны промежуточные случаи. Как уже было сказано выше, для первых двух понятий характерно химическое взаимодействие между А и В, а для последнего предполагается отсутствие такого взаимодействия.

Однако между сильным химическим взаимодействием, приводящим к образованию химических соединений или твердых растворов, и полным отсутствием взаимодействия существует область слабых взаимодействий, наблюдающихся, в частности, в жидких растворах. Чтобы лучше понять природу этих слабых взаимодействий, проведем следующий мысленный эксперимент. Поместим в пробирку кристаллы веществ А и В и начнем их нагревать. Если химического взаимодействия нет, то в какой-то момент одно из этих веществ расплавится и расплав (допустим, А) будет окружать кристаллы В. При этом возможны два случая: кристаллы В начнут растворяться в жидкости А (это будет какое-то химическое взаимодействие) или же останутся неизменными. Продолжая нагревание, мы сможем достичь плавления второго вещества и здесь снова возможны различные варианты.

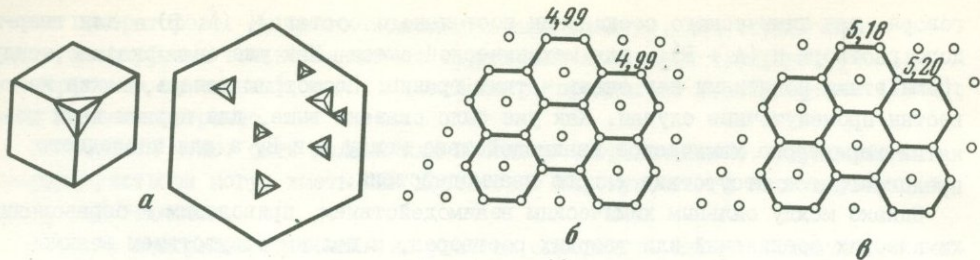
1. Обе жидкости могут образовать единый расплав. В курсах физико-химического анализа это называется случаем, когда компоненты образуют одну жидкую фазу, а в кристаллическом состоянии не дают ни твердых растворов, ни соединений. Но взаимная растворимость в жидком состоянии все же указывает на какое-то химическое взаимодействие.

2. Если же такое взаимодействие полностью отсутствует, то жидкость по удельному весу распадается на два слоя – А и В, т.е. на две несмешивающиеся жидкости.

3. Может, однако, оказаться, что капли одной жидкости будут плавать в другой (скажем, капли В в А, которая образует непрерывную среду). При известных условиях может произойти обращение, т.е. капли А станут плавать в среде В.

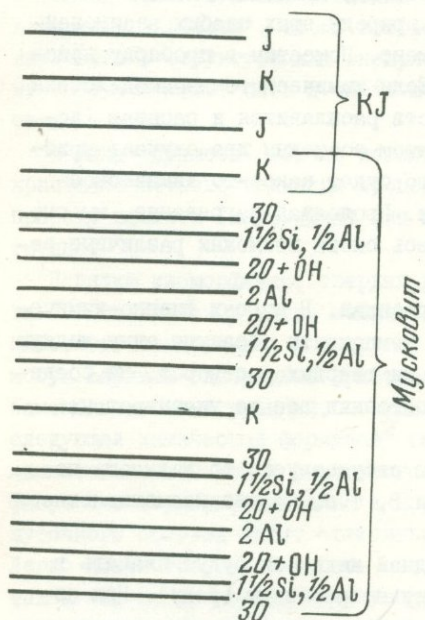
Очевидно, третий случай будет промежуточным между первым и вторым, и мы должны признать в нем наличие, пусть очень слабых, поверхностных сил взаимодействия. Таким образом, только второй случай удовлетворяет нашему первоначальному требованию (отсутствию химического взаимодействия между А и В). Хотя такие системы существуют, они чрезвычайно редки даже среди миллионов искусственных веществ. В подавляющем большинстве минеральных веществ есть какая-то степень взаимодействия А и В, и поэтому реальные примеры лежат где-то в промежутке между (А, В) и (А + В), хотя они и могут иногда быть весьма близкими к (А + В). Наиболее распространенным будет случай, когда вещества смешиваются в жидком состоянии (например, магма) и разделяются в твердом. Твердые вещества, выкристаллизовываясь из магмы или раствора, последовательно или одновременно (эвтектики) образуют горные породы – смеси разных твердых фаз (минералов). На первый взгляд может показаться, что кристаллы друг с другом никак не взаимодействуют. Однако это не так. Если их агрегаты начать раскалывать, то не всегда поверхность раскола будет проходить между зернами отдельных фаз (минералов). Очень часто при этом раскалываются сами зерна минералов. Это показывает, что силы связи между разнородными минералами больше, чем силы связи внутри однородного кристалла, поэтому этими силами нельзя пренебрегать. Силы, развивающиеся на границах раздела, могут быть охарактеризованы определенными энергетическими величинами.

В классическом физико-химическом анализе при изучении фазового состава той или иной системы этими поверхностными силами пренебрегают, "правило фаз"



Р и с. 1. Эпитаксиальное срастание иодистого калия и мусковита

а - закономерное расположение кристаллов KI на слюде (слева показан одиночный кристаллик); б - атомные сетки калия в структуре KI; в - атомные сетки калия в структуре слюды. Размерность на рисунке дана в ангстремах



Р и с. 2. Боковая проекция эпитаксиальных нарастаний иодистого калия на слюде

их не учитывает. В некоторых случаях два кристалла разных минералов (разных химических соединений) срастаются по случайному направлению, но они могут срастаться закономерно. Последний случай называется эпитаксией.

Известным примером эпитаксии служит закономерное нарастание иодистого калия на плоскости спайности мусковита (рис.1). Такое нарастание обусловлено сходным расположением атомов калия в некоторых плоскостях, почти одинаковых у двух веществ. Слой атомов калия, по которому произошло срастание обоих веществ, в равной мере может считаться принадлежащим как кристаллу мусковита, так и кристаллу иодистого калия, никакой поверхности раздела между этими веществами нет (рис. 2). Легко представить себе аналогичную картину и в незакономерных срастаниях, например полевых шпатов с кварцем. Граница раздела, как и в предыдущем случае, может проходить по атомам кислорода, являющимся общими для двух минералов. В этом случае может не быть целых плоскостей общих атомов, а будут какие-то отдельные группы, принадлежащие одновременно обоим минералам. В разобранных случаях рентгенограмма покажет наличие двух фаз.

Очень часто атомы примеси внедряются по плоскостям, пересекающим значительные участки основного вещества в различных кристаллографических направлениях. В этом случае обычная рентгенограмма покажет однофазную картину, хотя физические свойства основного вещества при таком размещении даже незначительного количества примеси могут весьма существенно измениться. Достаточ-

но здесь сопоставить свойства металлического алюминия и сплавов типа дюралюминия (Бокий, 1971). В последнем случае двумерные участки меди (и некоторых других элементов) пронизывают по (100) кристаллы алюминия, образуя в последних трехмерный каркас из двумерных образований. Каждая двумерная сетка представляет собой пластинку  $\theta'$ -фазы  $\text{CuAl}_2$  толщиной в одну ячейку структуры типа  $\text{CaF}_2$ . Положения Ca занимают атомы Cu и F - атомы Al. При этом атомы Al принадлежат одновременно как  $\theta'$ -фазе, так и алюминию. Вторым очень характерным примером - аналогичные моноатомные по толщине пластинки из атомов азота в структуре алмаза ("плейтлетс"). Все природные алмазы содержат примесь азота, и, если количество этой примеси резко уменьшается, свойства алмазов существенно меняются: из изоляторов они становятся полупроводниками. Огранка "чистых" (с малым содержанием азота) алмазов всегда хуже, а твердость меньше, чем у обычных алмазов; меняются у них и ИК-спектры поглощения и т.д.

Распределение примеси по кристаллографическим плоскостям можно рассматривать как начало зарождения второй фазы. Как сказано выше, обычные рентгенограммы таких веществ показывают однофазность, как и твердые растворы; вместе с тем слой толщиной в одну ячейку может характеризоваться структурным типом, отличным от структурного типа основного вещества. Подобные образования имеют черты химического соединения и занимают место между обычными твердыми растворами и механическими смесями кристаллов двух веществ.

Аналогично могут образовываться и одномерные ряды общих атомов. Изучение их связано с большими методическими трудностями. Особый интерес представляет сочетание трехмерных сростаний двух веществ. Оно может быть как закономерным, так и не закономерным. Хорошим примером могут служить эвтектики. Независимо от того, закономерно или нет сростаются в эвтектике два вещества, рентгенограммы показывают наличие двух фаз. Из-за наличия поверхностных сил взаимодействия между достаточно малыми кристаллами разных фаз в эвтектиках (настолько малыми, что их удельная поверхность и соответственно суммарная поверхностная энергия настолько велики, что пренебречь ими уже нельзя) некоторые термические свойства эвтектики существенно отличаются от аналогичных свойств компонентов; в частности, температура плавления эвтектик всегда ниже температур плавления компонентов. При закономерном сростании кристаллов компонентов и уменьшении их размеров не только в эвтектиках, но и во всех других случаях мы можем себе представить постепенный переход от двухфазной системы через "коллоидные твердые растворы" к однофазной или к такой системе, которая по обычной рентгенограмме будет восприниматься как однофазная<sup>1</sup>. Конечно, определенные свойства в "коллоидных твердых растворах" будут отличаться как от соответствующих свойств атомных (молекулярных) твердых растворов, так и от свойств кристаллов-компонентов.

Впервые закономерное включение трехмерных "блоков" в материнское вещество на примере гетеровалентного изоморфизма  $\text{KClO}_4 - \text{BaSO}_4$  наблюдали В.Г.Хлопин и Б.А.Никитин (Chlopin, Nikitin, 1929). В последние годы блочный изоморфизм изучен в системах  $\text{KН}_2\text{PO}_4 - \text{LnPO}_4$  (Patscheke, Fuess, Will, 1968). Эти вещества близки по своему строению, но в структуре лантаноидных соединений, конечно, отсутствуют водородные связи. Взаимное же расположение моноатомных катионов и тетраэдрических комплексных анионов остается аналогичным. Размеры тетрагональных ячеек: у  $\text{KН}_2\text{PO}_4$   $a = 7,47$ ,  $c = 6,99$  Å и у  $\text{ErPO}_4$   $a = 6,86$ ,  $c = 6,01$  Å. Хотя они близки, но их разница в параметрах неодинакова:  $a \sim 0,5$ ,

<sup>1</sup> Образование коллоидных твердых растворов нередко рассматривается как проявление "блочного изоморфизма".

а с ~ 1,0. Эту разницу компенсируют размеры блоков  $\text{BrPO}_4$ , включающихся в решетку  $\text{K}_2\text{PO}_4$ . Они больше по оси а, чем по оси с. Часто закономерные сращения образуются при распаде твердых растворов.

Имеется большое количество систем, в которых при высоких температурах наблюдается широкая область твердых растворов, а при низких температурах твердые растворы распадаются на две фазы или более (пример — система Au — Cu, дающая после распада твердых растворов соединения  $\text{CuAu}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ).

Из всего сказанного следует, что переход от механических смесей к изоморфным может осуществляться непрерывно и никакой резкой границы между ними установить невозможно.

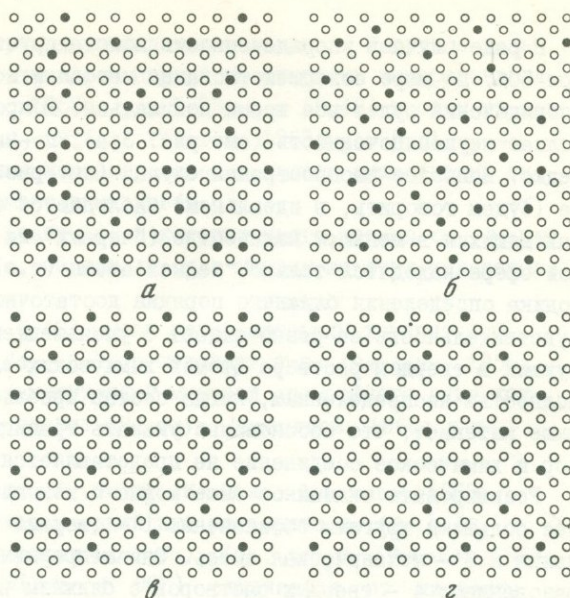
В идеальных твердых растворах происходит замещение атома на атом. Известно, однако, большое количество фаз переменного состава, в которых атом одного химического соединения замещается на группу атомов, например  $\text{K}^+$  на  $\text{NH}_4^+$ . В координационных и клатратных соединениях структуры часто построены по принципу плотнейших упаковок крупных комплексов или соответственно каркасов с заполнением пустот ионами внешней сферы в первом случае и молекулами — во втором. Ионы могут быть как одноатомными, так и многоатомными. В результате замещения одних ионов (или одних молекул) на другие образуются фазы переменного состава. В них, например, наблюдается замещение Br внешней сферы на  $\text{SO}_4^{2-}$  или половины ионов брома ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  с образованием дефектных структур.

Легко представить себе аналогичные замещения не только в "точках", но также по линиям, слоям и с образованием закономерно ориентированных трехмерных включений в массе основного вещества. Хорошим примером последнего случая являются смешанослойные глинистые минералы.

Особые трудности, как экспериментальные, так и терминологические, возникают при изучении тех систем, в которых второй компонент присутствует в качестве незначительной примеси. Известно, что, чем меньше ее количество, тем менее жесткими являются геометрические ограничения и ограничения по валентности. Микропримеси металлов могут изоморфно (атом за атом) замещать практически любой металлический атом основного вещества независимо от его размеров и валентности. В равной мере это относится и к неметаллическим атомам. Если же речь идет о простых веществах 4б подгруппы, то их атомы в кристалле могут замещаться как катионами, так и анионами. Известно, например, что при легировании кристаллов германия золотом, медью или мышьяком эти элементы изоморфно замещают атомы германия. Последний часто содержит примесь кислорода (до  $10^{-5}\%$ ), освободиться от которой очень трудно.

Энергия замещения атомов основного вещества на атомы примеси или вхождения атомов примеси в промежутки структуры — того же порядка, что и энергия химической связи, так как по существу это и есть нормальная химическая связь. Однако, когда речь идет об очень малых примесях, необходимо учитывать не только идеальную, но и реальную структуру кристалла основного вещества. Реальный кристалл всегда имеет дефекты: точечные, линейные, плоскостные и объемные. Для полупроводниковых веществ доказано, что атомы микропримеси (легирующей добавки) могут располагаться на дефектах, в частности на дислокациях. Такие примесные атомы, следовательно, не занимают определенных кристаллографических мест в структуре и с этой точки зрения являются механической, а не изоморфной примесью. Однако они используют концы оборванных на дислокациях химических связей и по своим энергетическим характеристикам могут не отличаться от атомов той же примеси, расположенных в структуре "изоморфно". Таким образом, уменьшение количества примеси приводит к тому, что полностью стирается грань между изоморфной и механической смесью.

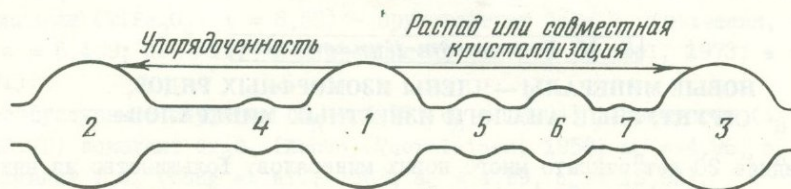
Р и с. 3. Схема распределения атомов двух типов в кристалле  
 а - полностью неупорядоченная структура; б - структура с ближним порядком; в - неполностью упорядоченная структура; г - полностью упорядоченная структура



До сих пор мы говорили о промежуточных состояниях между изоморфными и механическими смесями. Посмотрим теперь на промежуточные состояния между изоморфными смесями (твердыми растворами) и химическими соединениями (рис.3). По степени упорядоченности между обоими состояниями, если первоначально рассматривать их в идеализированном виде, существуют постепенные переходы.

В "идеальном" твердом растворе расположение атомов А и В чисто статистическое (см. рис. 3, а). В "идеальном" химическом соединении упорядоченность полная (см. рис. 3, г). Современные рентгеновские методы в каждом конкретном случае позволяют определить степень упорядоченности в процентах. Переход между двумя крайними состояниями осуществляется непрерывно, и нет возможности заметить какую-то резкую границу между ними. Эти промежуточные состояния отражены в терминах "упорядоченные твердые растворы" и "разупорядоченные химические соединения".

Можно условно считать химическим соединением только такие вещества, в которых упорядоченность выше 50%. Однако правомерно и другое решение, которое кажется более логичным: начало упорядоченности (когда мы с помощью тех или иных методов получаем возможность констатировать упорядоченность) можно считать началом существования химического соединения. На рентгенограммах наличие такого соединения будет выражаться в появлении серии "сверхструктурных" отражений, а на диаграмме состояния - появлением новой фазы. Эти вопросы были рассмотрены в классических работах Н.С.Курнакова и др. (1907-1909). о системе Cu - Au, в которых впервые были найдены соединения  $CuAu$  и  $Cu_3Au$ .



Р и с. 4. Схема, иллюстрирующая непрерывные переходы между понятиями 1 - изоморфизм (твердые растворы); 2 - химическое соединение; 3 - механическая смесь; 4 - твердые растворы с ближним порядком; 5 - "плейтлето"; 6 - коллоидные твердые растворы (блочный изоморфизм); 7 - эпитаксия

В ряде случаев упорядоченность констатируется значительно раньше, чем при 50%. По мере совершенствования методики исследования предел обнаружения упорядочения будет все время понижаться. Вопрос осложняется еще и тем, что полная неупорядоченность (см. рис. 3,а), по-видимому, реализуется весьма редко. Наиболее распространен случай (см. рис. 3,б), когда в твердом растворе (будем говорить, в идеальном) наблюдается ближний порядок, т.е. у атомов, находящихся в меньшем количестве ("черных" на рис.3), в первой координационной сфере находятся только "белые" атомы (т.е. атомы другого элемента). Методика определения ближнего порядка достаточно сложна и не всегда надежна, чувствительность ее резко падает с уменьшением разницы в номерах, присутствующих в твердом растворе атомов химических элементов. Положение становится полностью неопределенным, когда состав приближается к 1:1. Из сказанного выше вытекает, что обоснованно указать границу между понятиями твердый раствор и химическое соединение не представляется возможным.

Резюмировать сказанное выше можно с помощью следующей схемы (рис.4). На ней большими кругами обозначены: 1 - твердый раствор, 2 - химическое соединение и 3 - механическая смесь. Они непрерывно переходят друг в друга с образованием: 4 - твердых растворов с ближним порядком, 5 - "плейтлетс" в твердых растворах, 6 - коллоидных твердых растворов и 7 - эпитаксиальных нарастаний.

Конечно, таких промежуточных состояний можно выделить большее количество. Однако это не требуется для демонстрации нашей основной идеи.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БОКИЙ Г.Б. Кристаллохимия. М., изд-во "Наука", 1971.
- БОКИЙ Г.Б., ГАВРИЛОВ И.А., СОБОЛЕВ А.Т., КРАВЧЕНКО В.Б., ДУДНИК О.Ф., КРЮЧКОВ Б.И. Действие внешнего электрического поля на спектр ЭПР ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и типы примесных центров в монокристаллах вольфрамата цинка. - Ж.структ.хим., 1970, т.11, № 2.
- БОКИЙ Г.Б., КРАВЧЕНКО В.Б. Кристаллохимические проблемы активации. Спектроскопия кристаллов. Материалы III симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., изд-во "Наука", 1973.
- КУРНАКОВ Н.С., ЖЕМЧУЖНЫЙ С.Ф. Превращения в сплавах золота и меди. - Н.С.КУРНАКОВ. Избранные труды, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- КУХАРЕНКО А.А. Проблемы изоморфизма в минералогии. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1970, ч. 99, вып.6.
- CHLOPIN V., NIKITIN B. Zur Frage nach der neuartigen Mischkristalle von dem Typus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ . - Z. Phys. Chem., 1929, A, Bd. 145.
- PATSCHEKE E., FUOSS H., WILL G. Neutron diffraction study  $\text{ErPO}_4$  and  $\text{ErVO}_4$ . - Chem. Phys. Letters, 1968, v. 2.

#### Э. М. Бонштедт-Куллетская

#### НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ — ЧЛЕНЫ ИЗОМОРФНЫХ РЯДОВ, СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ ИЗВЕСТНЫХ МИНЕРАЛОВ

За последние 20 лет открыто много новых минералов. Большинство из них существенно отличается от ранее установленных по составу, структуре и свойствам. Вместе с тем описано много аналогов известных минералов. Обычно они по составу близки к крайним членам возможных или экспериментально доказанных изоморфных рядов, естественно укладываются в систематику минералов, существенно дополняя классификационные группы.

Много таких новых минералов среди сульфидов и селенидов. К группе халькопирита ( $a = 5,25$ ,  $c = 10,32$ )<sup>1</sup> относится первый из открытых минералов галлия галлит  $CuGaS_2$  (Strunz et al., 1958a;  $a = 5,35$ ,  $c = 10,48$ ) и один из первых минералов индия рокезит  $CuInS_2$  (Picot, Pierrot, 1963;  $a = 5,51$ ,  $c = 11,05$ ). Изоморфное замещение в них железа галлием и индием существенно сказалось на возрастании объема элементарных ячеек.

Открыт ряд аналогов станнина (табл.1), в которых места атомов Cu, Fe или Sn станнина занимают атомы Zn, In, Ge или Ag; для многих из этих минералов характерно присутствие Zn.

Структуру сфалерита ( $ZnS$ ;  $a = 5,43$ ) имеют новые минералы хоулит  $CdS$  (Trail, Boyle, 1955;  $a = 5,818$ ;  $Cd \rightarrow Zn$ ), и штиллеит  $ZnSe$  (Ramdohr, 1956;  $a = 5,67$ ;  $Se \rightarrow S$ ); установлен промежуточный минерал изоморфного ряда хоулит-метациннабарит ( $CdS-HgS$ ): сауковит  $(Hg,Cd)S$  (Васильев, 1966;  $a = 5,799$ ).

В сложном сульфиде моусоните  $Cu_3(Fe,Sn)S_4$  (Markham, Lawrence, 1965;  $a = 10,74$ ) олово замещает германий, характерный для реньерита  $Cu_3(Fe,Ge)S_4$  ( $a = 10,60$ ,  $c = 10,53$ ). Антимонпирсеит  $(Ag, Cu)_{16}(Sb, As)_2S_{11}$  (Frondel, 1963;  $a = 12,81$ ,  $b = 7,41$ ,  $c = 11,91$ ,  $\beta = 90^\circ$ ) отличается от пирсеита  $(Ag,Cu)_{16}As_2S_{11}$  ( $a = 12,66$ ,  $b = 7,30$ ,  $c = 11,92$ ,  $\beta = 90^\circ$ ) преобладанием Sb над As.

Новые минералы со структурой пирита ( $FeS_2$ ,  $a = 5,42$ ) представлены эрликманитом  $OsS_2$  (Snetsinger, 1971;  $a = 5,6196$ ), являющимся аналогом лаурита  $RuS_2$  ( $a = 5,60$ ), и селенидами: трогталитом  $CoSe_2$  (Ramdohr, Schmitt, 1955;  $a = 5,87$ ) и крутаитом  $CuSe_2$  (Johan et al., 1972;  $a = 6,056$ ). Изоструктурны с известными сульфидами и теллуридами и некоторые другие вновь открытые селениды. Так, структуру марказита ( $FeS_2$ ;  $a = 4,445$ ,  $b = 5,425$ ,  $c = 3,388$ ) имеют ферроселит  $FeSe_2$  (Бурьянова, Комков, 1955;  $a = 4,789$ ,  $b = 5,74$ ,  $c = 3,577$ ), кулерудит  $NiSe_2$  (Vuorelainen et al., 1964;  $a = 4,89$ ,  $b = 5,96$ ,  $c = 3,67$ ) и хастит  $CoSe_2$  (Ramdohr, Schmitt, 1955;  $a = 4,84$ ,  $b = 5,72$ ,  $c = 3,60$ ). Кавалулит  $Bi_2Te_2Se$  (Kato, 1970;  $a_h = 4,24$ ,  $c_h = 29,66$ ) представляет селеновый аналог тетрадимита  $Bi_2Te_2S$  ( $a_h = 4,32$ ,  $c_h = 30,07$ ), а фишесерит  $Ag_3AuSe_2$  (Johan et al., 1971;  $a = 9,967$ ) - селеновый аналог петцита  $Ag_3AuTe_2$  ( $a = 10,38$ ).

К одному изоморфному ряду относятся два новых платиновых минерала: мончеит  $(Pt,Pd)(Te,Bi)_2$  (Генкин и др., 1963;  $a_h = 4,049$ ,  $c_h = 5,288$ ) и меренскиит  $(Pd,Pt)(Te,Bi)_2$  (Kingston, 1966;  $a_h = 3,98$ ,  $c_h = 5,125$ ), различающиеся количественным соотношением Pt и Pd.

Среди вновь открытых арсенидов лангисит  $Co_{0,8}Ni_{0,2}As$  (Petruk et al., 1969;  $a = 3,538$ ,  $c = 5,127$ ) является кобальтовым ( $Co > Ni$ ) аналогом никелина  $NiS$  ( $a = 3,58$ ,  $c = 5,11$ ).

В классе окислов возросло число железных шпинелей: установлены аналоги ульвёшпинели ( $TiFe_2O_4$ ,  $a = 8,53$ ) - бруногайерит  $GeFe_2O_4$  (Ottemann, Nuber, 1972;  $a = 8,409$ ;  $Ge \rightarrow Ti$ ) и купрошпинель  $CuFe_2O_4$  (Nickel, 1973;  $a = 8,369$ ;  $Cu \rightarrow Ti$ ).

Изоструктурны с корундом ( $a_h = 4,77$ ,  $c_h = 13,04$ ) и гематитом ( $a_h = 5,04$ ,  $c_h = 13,70$ ) эсколаит  $Gr_2O_3$  (Kouvo, Vuorelainen, 1958;  $a_h = 4,96$ ,  $c_h = 13,60$ ) и карелианит  $V_2O_3$  (Long et al., 1963;  $a_h = 4,99$ ,  $c_h = 13,98$ ).

<sup>1</sup> Значения параметров элементарных ячеек здесь везде приведены в ангстремах; для ранее известных минералов они указаны по справочнику "Минералы" или по "Минералогическим таблицам" Х.Штрунца (1970).

Т а б л и ц а 1

Новые минералы группы станнина

Минерал	Формула	a	c	Изоморфное замещение
Станнин	$Cu_2FeSnS_4$	5,47	10,75	
Кёстерит (Орлова, 1956; Иванов, Пятенко, 1959)	$Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$	5,43	10,86	Zn > Fe
Сакураит (Kato, 1965)	$(Cu, Zn, Fe)_3(In, Sn)S_4$	5,455	10,9	In $\gg$ Sn Zn > Fe
Бриартит (Francotte et al., 1965)	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	5,32	10,51	Ge > Sn
Окартит (Caye et al., 1968)	$Ag_2FeSnS_4$	5,74	10,96	Ag > Cu

Описан ряд минералов (разновидностей) группы пирохлора-микролита, в которых Ca и U пирохлора или микролита замещены иными катионами: открыты свинцовые пльомбопирохлор (Скоробогатова и др., 1966) и пльомбомикролит (Saffianikoff, Wambeke, 1961), а также аналоги микролита - бариевый рейкебурит (Veen v.d., 1963) и висмутовый вестгрениит (Knorring, Mrose, 1963). К группе пирохлора относится и сукуллит  $Ta_2Sn_2O_7$  (Vorma, Siivola, 1967).

Хромовый минерал бресуалит  $CrOОН$  (Milton et al., 1967) имеет структуру, аналогичную структуре гётита ( $FeOОН$ ), диаспора ( $AlOОН$ ), гроутита ( $MnOОН$ ), монтрозеита ( $VOОН$ ).

Установлено несколько изоструктурных минералов с формулами типа  $A(OH)_3$  и  $AB(OH)_6$ ; по Уайту и Нелену (White, Nelen, 1973), они составляют новую группу окислов - группу стоттита (группу можно обозначить и группой джалиндита - по первому из открытых минералов) (табл. 2). У входящего в эту группу неназванного минерала Гордона и Лаллагуа  $FeSn(OH)_6$  Уайт и Нелен, как и для викманита, установили вторую, тетрагональную модификацию. Гайер и Оттеман (Geier, Ottemann, 1970) обнаружили в Тсумебе еще несколько минералов, несомненно, относящихся к этой группе; тетрагональный цинковый стоттит  $(Fe, Zn)Ge(OH)_6$  ( $a = 7,512$ ,  $c = 7,438$ ) и неназванные "минералы В и D"  $MnGe(OH)_6$  и  $(Fe, Mn)(Sn, Ge)(OH)_6$ , сингония которых неизвестна. У минералов этой группы четко проявляются, как и у минералов группы реньерита, взаимные изоморфные замещения Sn и Ge.

В классе карбонатов установлены аналоги синхизита  $CaCe(CO_3)_2F$ : доверит  $CaY(CO_3)_2F$  (Smith et al., 1955), в котором Y преобладает над Ce, и хуанхит  $BaCe(CO_3)_2F$  с Ba на местах Ca (Семенов и др., 1961).

Новые бораты джимбоит  $Mn_3B_2O_6$  (Watanabe et al., 1963;  $a = 5,640$ ,  $b = 8,715$ ,  $c = 4,637$ ) и чемберсит  $Mn_3B_7O_{13}Cl$  (Honea, Beck, 1962;  $a = 8,68$ ,  $b = 8,68$ ,  $c = 12,26$ ) являются марганцовыми аналогами котоита  $Mg_3B_2O_6$  ( $a = 5,42$ ,  $b = 8,44$ ,  $c = 4,52$ ) и борацита  $Mg_3B_7O_{13}Cl$  ( $a = 8,54$ ,  $b = 8,54$ ,  $c = 12,07$ ).

И среди вновь обнаруженных сульфатов встречены аналоги ранее известных сульфатов, особенно магниевых. Так, места Mg в гексагидрите  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  заняты атомами Co в мурхаусите (Jambor, Boyle, 1965)  $CoSO_4 \cdot 6H_2O$  и атомами Ni в никельгексагидрите (Олейников и др., 1965)  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ . В морите  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (Garavelli, 1964;  $a = 6,237$ ,  $b = 12,613$ ,  $c = 9,292$ ,

$\beta = 106^{\circ}53'$ ) Fe замещает Mg буссенготита  $(\text{NH})_4\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 6,21$ ,  $b = 12,60$ ,  $c = 9,30$ ,  $\beta = 107^{\circ}06'$ ), а Zn вместо Mg является основным катионом в цинкоботриогене  $\text{ZnFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Tu Kwang-chin et al., 1964;  $a = 10,489$ ,  $b = 17,819$ ,  $c = 7,185$ ,  $\beta = 100^{\circ}50'$ ) и в цинкокопиапите  $\text{ZnFe}^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Tu Kwang-chin et al., 1964;  $a = 7,35$ ,  $b = 18,16$ ,  $c = 7,28$ ,  $\alpha = 93^{\circ}50'$ ,  $\beta = 101^{\circ}30'$ ,  $\gamma = 99^{\circ}22'$ ).

К группе сульфат-фосфатов сванбергита  $\text{SrAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$  ( $a_h = 6,97$ ,  $c_h = 16,8$ ) и вудхаузента  $\text{CaAl}_3(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})_6$  ( $a_h = 6,97$ ,  $c_h = 16,30$ ) относятся новые сульфат-арсенаты: кемлицит  $\text{SrAl}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$  (Nak et al., 1969;  $a_h = 7,027$ ,  $c_h = 16,51$ ) и вейлерит  $\text{BaAl}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$  (Walenta, 1966;  $a_h = 7,05$ ,  $c_h = 17,16$ ), являющиеся стронциевым и бариевым аналогами идальгюита  $\text{PbAl}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$  ( $a_h = 7,04$ ,  $c_h = 16,99$ ).

Описано много новых арсенатов и фосфатов, в которых проявляется изоморфизм As и P или взаимное замещение катионов (табл.3). Из них три новых минерала изоструктурны коллинситу  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ферфильдиту  $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : фосфат кассидит и арсенаты  $\beta$ -розелит и тальмесит; для двух последних арсенатов характерно, кроме того, взаимное изоморфное замещение  $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Mg}$ . Отметим открытие мышьякового и бариевого аналогов фосфоруанилита: арсенуанилита и бергенита. Установлен непрерывный изоморфный ряд беусит ( $\text{Mn} > \text{Fe}$ ) - графтонит ( $\text{Fe} > \text{Mn}$ ).

Новые ванадаты курьенит  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Cesbron, Morin, 1968;  $a = 10,40$ ,  $b = 8,45$ ,  $c = 16,34$ ) и франсвиллит  $(\text{Ba}, \text{Pb})(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Branche et al., 1957;  $a = 10,59$ ,  $b = 8,44$ ,  $c = 16,60$ ) представляют свинцовый и бариевый аналоги тямунита  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 10,63$ ,  $b = 8,36$ ,  $c = 20,40$ ). Барнесит  $\text{NaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ross, 1959;  $a = 12,18$ ,  $b = 3,614$ ,  $c = 7,80$ ,  $\beta = 95^{\circ}$ ), по-видимому, изоструктурен с хьюэттитом  $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 12,56$ ,

Т а б л и ц а 2

Группа джалиндита-стоттита

Минерал	Формула	Сингония	a	c
Джалиндит (Генкин, Муравьева, 1963)	$\text{In}(\text{OH})_3$	Кубическая	7,95	
Зэнгеит (Strunz, 1965)	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	"	7,47	
Викманит (Moore, Smith, 1968)	$\text{MnSn}(\text{OH})_6$	"	7,873	
Шёнфлисит (Faust, Schaller, 1971)	$\text{MgSn}(\text{OH})_6$	"	7,759	
"Минерал С" (Geier, Ottemann, 1970)	$\text{CoSn}(\text{OH})_6$	"	7,78*	
Неозванный минерал Гордона (White, Nelen, 1973)	$\text{FeSn}(\text{OH})_6$	"	7,65	
Стоттит (Strunz et al., 1958; Zemann, 1959)	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$	Тетрагональная	7,55	7,47
Тетравикманит (White, Nelen, 1973)	$\text{MnSn}(\text{OH})_6$	"	7,787	7,797

\* Для искусственного соединения.



Изоморфные замещения в новых фосфатах и арсенатах

Новый минерал		Ранее известный минерал		Изоморфное замещение
название	формула и параметры	название	формула и параметры	
Парадамит (Switzer, 1956)	$Zn_2(AsO_4)(OH)$ $a = 5,81, b = 6,67, c = 5,63$	Тарбутит	$Zn_2(PO_4)OH$ $a = 5,66, b = 6,43, c = 5,52$	As → P
Арсенуранилит (Белова, 1958)	$Ca(UO_2)_4(AsO_4)_2(OH)_4 \cdot 6H_2O$ $a = 15,40, b = 17,40, c = 13,77$	Фосфуранилит	$Ca(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ $a = 15,85, b = 17,42, c = 13,76$	As → P
Тальмесит (Variand, Herpin, 1960)	$Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $a = 5,89, b = 7,69, c = 5,56,$ $\alpha = 112^{\circ}38', \beta = 70^{\circ}49', \gamma = 119^{\circ}25'$	Коллинсит	$Ca_2(Mg, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $a = 5,71, b = 6,73, c = 5,39,$ $\alpha = 96^{\circ}48', \beta = 107^{\circ}16', \gamma = 104^{\circ}32'?$	As → P
Черновит (Гольдин и др., 1967)	$YAsO_4$ $a = 7,04, c = 6,27$	Ксенотим	$YPO_4$ $a = 6,89, c = 6,04$	As → P
Фосфорный аналог трёгерита (Белова и др., 1963)	$(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$	Трёгерит	$(UO_2)_3(AsO_4)(OH)$	P → As
Беловит (Бородин, Казакова, 1954)	$(Sr, Ce, Na, Ca)_5(PO_4)_3(O, OH)$ $a = 9,62, c = 7,12$	Апатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(O, OH)_2$ $a = 9,39, c = 6,89$	Sr → Ca Ce → Ca
Стронцийапатит (Ефимов и др., 1962)	$Sr_6Ca_4(PO_4)_6(F, OH)_2$ $a = 9,68, c = 7,198$	"	$Ca_{10}(PO_4)_6(O, OH)_2$ $a = 9,39, c = 6,89$	Sr → Ca
Бертосаит (Knorring, Mrose, 1966)	$Li_2CaAl_4(PO_4)_4(OH, F)_4$ $a = 15,73, b = 7,23, c = 11,48$	Палермоит	$(Li, Na)_2(Sr, Ca)Al_4(PO_4)_4(OH)_4$ $a = 15,79, b = 7,31, c = 11,53$	Ca → Sr
Бергенит (Biltmann, Moh, 1959)	$Ba(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ $a = 16,2, b = 17,7, c = 13,19$	Фосфуранилит	$Ca(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$ $a = 15,85, b = 17,42, c = 13,76$	Ba → Ca
Евцит (Moore, 1967)	$Mn_2AsO_4(OH)$ $a = 8,57, b = 8,77, c = 6,27$	Адамин	$Zn_2AsO_4(OH)$ $a = 8,34, b = 8,56, c = 6,09$	Mn → Zn
Лауцит (Strunz, 1954a)	$MnFe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$ $a = 5,28, b = 10,66, c = 7,14$ $\alpha = 107^{\circ}55', \beta = 100^{\circ}59', \gamma = 71^{\circ}07'$	Гордонит	$MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$ $a = 5,26, b = 10,51, c = 6,98$ $\alpha = 109^{\circ}27', \beta = 110^{\circ}57', \gamma = 71^{\circ}40'$	Mn → Mg Fe → Al
Таворит (Lindberg, Pecora, 1954)	$LiFe(PO_4)(OH)$	Амблигонит	$LiAl(PO_4)(OH)$ $a = 5,19, b = 7,12, c = 5,04$ $\alpha = 112^{\circ}02', \beta = 97^{\circ}42', \gamma = 68^{\circ}07'$	Fe → Al
Барбосалит (Lindberg, Pecora, 1954)	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)$ $a = 7,25, b = 7,46, c = 7,49,$ $\beta = 120^{\circ}15'$	Скорцалит	$(Fe^{2+}, Mn)Al_2(PO_4)_2(OH)_2$ $a = 7,15, b = 7,31, c = 7,25,$ $\beta = 120^{\circ}40'$	Fe → Al
Люсингит (V. Wambecke, 1958)	$(Sr, Pb)Fe_3^{3+}(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ $a_h = 7,04, c_h = 16,80$	Гояцит	$SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ $a_h = 6,98, c_h = 16,54$	Fe → Al
Хагендорфит (Strunz, 1954b)	$(Na, Ca)(Fe, Mn)_2(PO_4)_2$ $a = 11,92, b = 12,59, c = 6,52$ $\beta = 114^{\circ}45'$	Варулит	$(Na, Ca)(Mn, Fe)_2(PO_4)_2$ $a = 11,91, b = 12,54, c = 6,46,$ $\beta = 114^{\circ}59'$	Fe → Mn
Беусит (Hurlbut, Aristarain, 1968)	$(Mn, Fe, Ca, Mg)_3(PO_4)_2$ $a = 8,78, b = 11,52, c = 6,15,$ $\beta = 99^{\circ}25'$	Графтонит	$(Fe, Mn, Ca, Mg)_3(PO_4)_2$ $a = 8,87, b = 11,57, c = 6,17,$ $\beta = 99^{\circ}12'$	Mn → Fe
Кассидит (White et al., 1967)	$Ca_2(Ni, Mg)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $a = 5,71, b = 6,73, c = 5,41,$ $\alpha = 96^{\circ}49', \beta = 107^{\circ}21', \gamma = 104^{\circ}35'$	Коллинсит	$Ca_2(Mg, Fe)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ $a = 5,71, b = 6,73, c = 5,39$ $\alpha = 96^{\circ}48', \beta = 107^{\circ}16', \gamma = 104^{\circ}32'?$	Ni → Mg Ni → Fe
β-розелит (Frondel, 1955)	$Ca_2Co(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Тальмесит (Variand, Herpin, 1960)	$Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Co → Mg
Агардит (Dietrich et al., 1969)	$(Y, Ca)Cu_6(AsO_4)_3(OH) \cdot 3H_2O$ $a = 13,55, c = 5,87$	Миксит	$Bi_2Cu_{12}(AsO_4)_6(OH)_2 \cdot 6H_2O$ $a = 13,84, c = 5,96$	Y, Ca → Bi

$b = 3,16$ ,  $c = 11,47$ ,  $\beta = 97^\circ$ ), но количество воды в минералах неодинаковое и параметры ячейки несколько отличаются. Ванадат узкфиллит  $\text{YVO}_4$  (Hogarth, Miles, 1969;  $a = 7,10$ ,  $c = 6,30$ ) изоструктурен с ксенотимом  $\text{YPO}_4$  ( $a = 6,89$ ,  $c = 6,04$ ) и с новым арсенатом черновитом  $\text{YAsO}_4$  (Гольдин и др., 1967,  $a = 7,04$ ,  $c = 6,27$ ).

Многие новые силикаты являются аналогами ранее известных минералов. Установлено несколько новых гранатов: хромовый кноррингит  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$  (Nixon, Hornung, 1968;  $a = 11,659$ ), меджорит  $\text{Mg}_3(\text{Fe}, \text{Si})_2[\text{SiO}_4]_3$  (Smith, Mason, 1970;  $a = 11,524$ ), циркониевый кимцеит  $\text{Ca}_3\text{Zr}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_{12}]$  (Milton et al., 1961;  $a = 12,46$ ) и ванадиевый голдманит  $\text{Ca}_3\text{V}_3[\text{SiO}_4]_3$  (Moench, Meyrowitz, 1964;  $a = 12,01$ ).

Новый минерал кирштайнит  $\text{CaFe}[\text{SiO}_4]$  (Sahama, Hütönen, 1957;  $a = 4,86$ ,  $b = 11,13$ ,  $c = 6,42$ ) - железный аналог монтичеллита  $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$  ( $a = 4,82$ ,  $b = 11,10$ ,  $c = 6,38$ ) и глаукохроита  $\text{CaMn}[\text{SiO}_4]$  ( $a = 4,92$ ,  $b = 11,19$ ,  $c = 6,51$ ). В образцах, собранных на Луне, обнаружены пироксферроит  $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_3$  (Anderson et al., 1970) - железный аналог пироксмангита  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ .

Установлен (Шепель, Карпенко, 1969) ванадиевый эпидот мухинит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{V}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ , в котором V изоморфно замещает Fe.

Сонолит  $4\text{Mn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}(\text{OH}, \text{F})_2$  (Yoshinaga, 1963;  $a = 10,66$ ,  $b = 4,88$ ,  $c = 14,30$ ,  $\beta = 100^\circ 31'$ ) оказался марганцовым аналогом клиногумита  $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$  ( $a = 10,29$ ,  $b = 4,75$ ,  $c = 13,71$ ,  $\beta = 100^\circ 50'$ ), малаяит  $\text{CaSnSiO}_5$  (Alexander, Flinter, 1965;  $a = 6,66$ ,  $b = 8,89$ ,  $c = 7,15$ ,  $\beta = 113^\circ 20'$ ) и пабстит  $\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$  (Gross et al., 1965;  $a_h = 6,71$ ,  $c_h = 9,83$ ) - оловянными аналогами титанита  $\text{CaTiSiO}_5$  ( $a = 6,56$ ,  $b = 8,72$ ,  $c = 7,45$ ,  $\beta = 119^\circ 43'$ ) и бенитоита  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  ( $a_h = 6,61$ ,  $c_h = 9,73$ ). Как видно, замещение магния марганцем в сонолите и титана оловом в малаяите и пабстите сказалось на увеличении объема элементарных ячеек новых минералов.

Открыты кальциевые аналоги некоторых натриевых силикатов: катаплеиту  $\text{NaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $a = 7,40$ ,  $c = 10,07$ ) отвечает кальциокатаплеит  $\text{CaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Портнов, 1964, 1972), анальциму  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $a = 3,71$ ) - вайрацит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (псевдокубический,  $a = 13,69$ ,  $b = 13,68$ ,  $c = 13,50$ ; Steiner, 1955). Находка в Японии минерала промежуточного состава и свойств между анальцимом и вайрацитом подтвердила наличие в природе изоморфного ряда анальцим-вайрацит.

Среди лампрофиллитов ныне различимы собственно лампрофиллит с  $\text{Sr} > \text{Ba}$  ( $a = 5,40$ ,  $b = 7,06$ ,  $c = 19,76$ ,  $\beta = 96^\circ 30'$ ) и баритолампрофиллит с  $\text{Ba} > \text{Sr}$  ( $a = 5,43$ ,  $b = 7,07$ ,  $c = 19,96$ ,  $\beta = 96^\circ 30'$ ; Tze-chung Peng, Chien-hung Chang, 1965). Установлен ряд минералов - аналогов астрофиллита  $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$ ; в куплетските (Семенов, 1956)  $\text{Mn} > \text{Fe}$ , в цезий-куплетските (Ефимов и др., 1971)  $\text{Cs} > \text{K}$  и  $\text{Na}$ , в ниобифиллите (Nickel et al., 1964)  $\text{Nb} > \text{Ti}$ , а в циркофиллите (Капустин, 1972)  $\text{Zr} > \text{Ti}$ .

Выявлены никелевые аналоги хризотила и талька: пекораит  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Faust et al., 1969, значения параметров не указаны) и уиллемсит  $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Niemstra, de Waal, 1968;  $a = 5,138$ ,  $b = 9,149$ ,  $c = 18,994$ ).

Многие из вышеуказанных минералов наблюдались в виде микроскопически мелких зерен и установлены лишь на основе применения электронного микроскопа в сочетании с рентгеновским и другими методами. Так, за последнее десятилетие впервые открыты минералы In и Ga, до этого времени наблюдавшиеся лишь как элементы-примеси; интересно, что собственно индиевые (сульфиды - индит, рокезит, сакураит и окисел - джалиндит) и собственно галлиевые минералы (сульфид - галлит и окисел - зёнгейт) являются аналогами известных минералов и естественно входят в классификационные группы.

Характерно открытие за последние годы многих никелевых минералов (кулерудит, никельгексагидрит, кассидит, уиллемсит, пекораит) и ряда кобальтовых (лангисит, хастит, мурхаусит,  $\beta$ -розелит) минералов-аналогов, в которых Ni и Co замещают Mg или Fe. Цинковые минералы, изоструктурные с ранее известными минералами, представлены сульфидами кестеритом и сакураитом, сульфатом цинкокопиапитом, в которых проявлен изоморфизм  $Zn \rightarrow Fe$ , а также цинкботрионгом ( $Zn \rightarrow Mn$ ) и цинкрозазитом ( $Zn \rightarrow Cu$ ).

Наряду с очень многими новыми бариевыми минералами, преимущественно силикатами, являющимися самостоятельными видами, за последние годы установлены и бариевые аналоги известных минералов: карбонат хуанхит, ванадат франсвиллит и фосфат бергенит, в которых Ba изоморфно заместил Ca, присущий довериту, тьямуниту и фосфуранилиту; в баритолампрофиллите Ba замещает Sr лампрофиллита. Среди многих новых марганцовых минералов также встречены минералы-аналоги: бораты джимбоит и чемберсит, фосфат лауеит, силикаты сонолит и куплетскит, в которых Mn входит на место Mg, арсенат евеит с Mn в положениях Zn в адамине. Своеобразно замещение титана оловом в малаайте и пабстите - аналогах титанита и бенитоита.

Как уже отмечалось, описано много новых селенидов, изоструктурных с известными сульфидами и теллуридами.

Многие из вышеуказанных минералов, особенно сульфидов, селенидов, фосфатов и арсенатов, отвечают искусственно полученным соединениям, и их находку в природе можно было предугадать. Обычно по составу они только близки к конечным членам изоморфных рядов, но по сравнению с ранее известными минералами этих рядов в новых минералах изоморфно замещающий элемент существенно доминирует (например, в ряду беусит - графтонит в беусите  $Mn > Fe$ , в вайраките  $Ca > Na$ , в анальците  $Na > Ca$  и т.п.). Однако далеко не для всех новых аналогов известных минералов экспериментально установлены непрерывные изоморфные ряды и до настоящего времени фиксирована лишь структурная аналогия минералов и наличие в новом минерале изоморфно замещающих элементов.

Проследить влияние вхождения иного элемента на значения параметров и объема элементарных ячеек минералов очень трудно, это требует специального изучения с учетом их зависимости от структурных особенностей минералов и, возможно, от точности определения параметров.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БЕЛОВА Л.Н. Арсенуранилит - мышьяковый аналог фосфуранилита. - Зап.Всес.минерал. об-ва, 1958, ч.87, вып.5.
- БЕЛОВА Л.Н., ЛИТЕНКОВА В.И., НОВОРОСОВА Л.Е. О фосфорном аналоге трёгерита. - Сб. "Вопросы прикладной радиогеологии". М., Госатомиздат, 1963.
- БОРОДИН Л.С., КАЗАКОВА М.Е. Беловит - новый минерал из щелочных пегматитов. - Докл. АН СССР, 1954, т.96, № 3.
- БУРЬЯНОВА Е.З., КОМКОВ А.И. Новый минерал - ферроселит. - Докл. АН СССР, 1955, т.105, № 4.
- ВАСИЛЬЕВ В.И. Сауковит (Saukovite) - новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути. - Докл. АН СССР, 1966, т.168, № 1.
- ГЕНКИН А.Д., МУРАВЬЕВА И.В. Индит и джалиндит - новые минералы индия. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1963, ч.92, вып.4.
- ГЕНКИН А.Д., ЖУРАВЛЕВ Н.Н., СМИРНОВА Е.М. Мончеит и котульскит - новые минералы и состав майченерита. - Зап.Всес.минерал. об-ва, 1963, ч.92, вып.1.
- ГОЛЬДИН Б.А., КИШКИН Н.П., ФИШМАН М.В. Новый иттриевый минерал - черновит. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1967, ч. 96, вып.6.

- ЕФИМОВ А.Ф., КРАВЧЕНКО С.М., ВАСИЛЬЕВА З.В. Стронцийапатит - новый минерал. - Докл. АН СССР, 1962, т.142, № 2.
- ЕФИМОВ А.Ф., ДУСМАТОВ В.Д., ГАНЗБЕЕВ А.А., КАТАЕВА З.Т. Цезийкуплетскит - новый минерал. - Докл. АН СССР, 1971, т.197, № 6.
- ИВАНОВ В.В., ПЯТЕНКО Ю.А. О так называемом кёстерите. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1959, ч.88, вып.2.
- КАПУСТИН Ю.Л. Циркофиллит - циркониевый аналог астрофиллита. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1972, ч.101, вып.4.
- ОЛЕЙНИКОВ Б.В., ШВАРЦЕВ С.Л., МАНДРИКОВА Н.Т., ОЛЕЙНИКОВА Н.Н. Никельгексагидрит - новый минерал. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1965, ч.94, вып.5.
- ОРЛОВА З.В. Сборник химических анализов руд и минералов месторождений полезных ископаемых северо-востока СССР. - Труды Всесоюзн. магаданск. н.-и. ин-та, 1956, т.2.
- ПОРТНОВ А.М. Кальциевый катаплеит - новая разновидность катаплеита. - Докл. АН СССР 1964, т.154, № 3; 1972, т.202, № 2.
- СЕМЕНОВ Е.И. Куплетскит - новый минерал группы астрофиллита. - Докл. АН СССР, 1956, т.108, № 5.
- СЕМЕНОВ Е.И., ЧЖАН ПЭЙ-ШАНЬ. Хуанхит - новый редкоземельный минерал. - Scientia sinica, 1961, v. 10, N 8.
- СКОРОБОГАТОВА Н.В., СИДОРЕНКО Г.А., ДОРОФЕЕВА К.А., СТОЛЯРОВА Т.И. О плюмбопироклоре. - Геология месторождений редких элементов. М., изд-во "Недра", 1966, вып.30.
- ШЕПЕЛЬ А.Б., КАРПЕНКО М.В. Мухинит - новая разновидность эпидота. - Докл. АН СССР, 1969, т.185, № 6.
- ALEXANDER J.B., FLINTER B.H. A note on varlamoffite and associated minerals from the Batang Padang district, Perak, Malaya, Malaysia, - Mineral. Mag., 1965, v. 35, N 272.
- ANDERSON A.T., GOLDSMITH J.R., MOORE P.B., NEWTON J.C., OLSEN E.J., SMITH J.V., WYLIE P.J. Petrologic history of Moon suggested by petrography, mineralogy and crystallography.-Science, 1970, v. 167, N 3918.
- BARLAND P., HERPIN P. Un arséniate de calcium et de magnésium isomorphe de la  $\beta$ -rosélite. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1960, t. 83, N 4-6.
- BRANCHE G., ROPERT M.E., CHANTRET F., MORIGNAT B., POUGET R. La françevillite, nouveau minéral uranifère. - C.r. Acad. sci Paris, 1957, t. 245, N 1.
- BÜLTEMANN H.W., MOH G.H. Betgenit, ein neues Mineral der Phosphuranylit-Gruppe. - Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1959, H. 10.
- CAYE R., LAURENT Y., PICOT P., PIERROT R., LÉVY C. La hocartite,  $Ag_2SnFeS_4$ , une nouvelle espèce minérale. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1968, t.91, N 4.
- CESBRON P., MORIN N. Une nouvelle espèce minérale: la curiéénite. Étude de la série françevillite-curiéénite. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1968, t. 91, N 5.
- DIETRICH J.E., ORLIAC M., PERMINGEAT F. L'agardite, une nouvelle espèce minérale, et le problème du chlorotile. - Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1969, t. 92.
- FAUST G.T., SCHALLER W.T. Schoenfliesite,  $MnSn(OH)_6$ . - Z.Kristallogr., 1971, Bd. 134, H. 1-2.
- FAUST G.T., FAHEY J.J., MASON B., DWORNIK E.J. Pecoraite,  $Ni_6Si_4O_{10}(OH)_8$ , nickel analogue of clinochrysotile, formed in the Wolf Creek meteorite. - Science, 1969, v. 165, N 3888.
- FRANCOTTE J., MOREAU J., OTTENBURGS R., LÉVY C. La briartite,  $Cu_2(Fe,Zn)GeS_4$ , une nouvelle espèce minérale. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1965, t. 88, N 3.
- FRONDEL C. Neomesselite and beta-roselite: two new members of the fairfieldite group. - Amer. Mineralogist, 1955, v. 40, N 9-10.
- FRONDEL C. Isodimorphism of the polybasite and pearceite series - Amer. Mineralogist, 1963, v. 48, N 5-6.
- GARAVELLI C.L. Mohrite: un nuovo minerale della zona borifera toscana. - Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Sci. fis., mat. natur., 1964, v. 36, N 4.

- GEIER B.H., OTTEMANN J. New secondary Tin-Germanium and primary Tungsten (Molybdenum-Vanadium) Germanium minerals from the Tsumeb ore deposit. - Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1970, Bd. 114, H. 1.
- GROSS E.B., WAINWRIGHT J.E., EVANS B.W. Pabstite, the tin analogue of benitoite. - Amer. Mineralogist, 1965, v. 50, N 9.
- HAK J., JOHAN Z., KVAČEK M., LIEBSCHER W. Kemmlitzite, a new mineral of the woodhouseite group. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1969, H. 5.
- HIEMSTRA S.A., de WAAL S.A. Nickel minerals from Barberton. III. Willemseite, a nickelian talc. Nat. Inst. Metall. (South Africa), Res. Rept, 1968, N 352.
- HOGARTH D.D., MILES N. Wakefieldite, natural  $YVO_4$ . - Canad. Mineralogist, 1969, v. 10, pt. 1.
- HONEA R.M., BECK F.R. Chambersite, a new mineral. - Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 5-6.
- HURLBUT C.S., ARISTARAIN L.A. Beusite, a new mineral from Argentina and the graftonite-beusite series. - Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, N 11-12.
- JAMBOR J.L., BOYLE R.W. Moorhousseite and apowite, new cobalt minerals from Walton, Nova Scotia. - Canad. Mineralogist, 1965, v. 8, pt. 2.
- JOHAN Z., PICOT P., PIERROT R., KVAČEK M. La fischesserite,  $Ag_3AuSe_2$ , premier selénure d'or, isotype de la petzite. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1971, t. 94, N 4.
- JOHAN Z., PICOT P., PIERROT R., KVAČEK M. La krutaite,  $CuSe_2$ , un nouveau minéral du groupe de la pyrite. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1972, t. 95, N 4.
- KATO A. Sákuraite, a new mineral. Chigaku Kenkyu (Earth Science Studies), Sakurai vol., 1965.
- KATO A. Introduction to Japanese Minerals. - Geol. Surv. Japan, 1970.
- KINGSTON G.A. The occurrence of platinoid bismuthotellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinum mine in the Western Bushvela. - Mineral. Mag., 1966, v. 35, N 274.
- KNORRING O., MROSE M.E. Westgrenite and waylandite, two new bismuth minerals from Uganda. - Geol. Soc. America, Spec. Paper, 1963, N 73.
- KNORRING O., MROSE M.E. Bertossaite, a new mineral from Rwanda (Africa). - Canad. Mineralogist, 1966, v. 8, pt. 5.
- KOUVO O., VUORELAINEN Y. Eskolaite, a new chromium mineral. - Amer. Mineralogist, 1958, v. 43, N 11-12.
- LINDBERG M.L., PECORA W.T. Tavorite and barbasalite: two new phosphate minerals from Minas Gerais, Brazil. - Science, 1954, v. 119, N 3099.
- LONG J.V.P., VUORELAINEN Y., KOUVO O. Karelianite, a new vanadium mineral. - Amer. Mineralogist, 1963, v. 48, N 1 - 2.
- MARKHAM N.L., LAWRENCE L.J. Mawsonite, a new copper-iron tin sulfide from Mt. Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales. - Amer. Mineralogist, 1965, v. 50, N 7-8.
- MILTON C., CHAO E.C.T. Eskolaite,  $Cr_2O_3$ , in "merumite". - Amer. Mineralogist, 1958, v. 43, N 11-12.
- MILTON C., INGRAM B.L., BLADE L.V. Kimzeyite, a zirconium garnet from Magnet Cove, Arkansas. - Amer. Mineralogist, 1961, v. 46, N 5-6.
- MILTON C., APPLEMAN D., CHAO E.C.T., CUTTITA F., DINNIN J.L., DWORNIK E.J., HALL M., INGRAM B.L., ROSE H.J. Mineralogy of merumite, a unique assemblage of chromium minerals from Guyana. - Geol. Soc. America, Program 1967 Annual Meetings, 1967.
- MOENCH R.H., MEYROWITZ R. Goldmanite, a vanadium garnet from Laguna, New Mexico. - Amer. Mineralogist, 1964, v. 49, N 5-6.
- MOORE P.B. Eleven new minerals from Långban, Sweden. - Canad. Mineralogist, 1967, v. 9, pt. 2.
- MOORE P.B. Eveite,  $Mn_2(OH)(AsO_4)$ , a new mineral from Långban. - Arkiv mineral och geol., 1969, Bd. 4, N 26.
- MOORE P.B., SMITH J.V. Wickmanite,  $Mn^{2+}Sn^{4+}(OH)_6$ , a new mineral from Långban. - Arkiv mineral. och geol., 1968, Bd. 4, N 16.
- NICKEL E.H. The new mineral cuprospinel ( $CuFe_2O_4$ ) and other spinels from an oxidized ore dump at Baie Verte, Newfoundland. - Canad. Mineralogist, 1973, v. 11, pt. 5.

- NICKEL E.H., ROWLAND J.F., CHARETTE D.J. Niobopyllite - the niobium analogue of astrophyllite, a new mineral from Seal Lake, Labrador. - *Canad. Mineralogist*, 1964, v. 8, pt. 1.
- NIXON P.H., HORNUNG G. A new chromium garnet and member, khorringtonite, from kimberlite. - *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 11-12.
- OTTEMANN J., NUBER B. Brunogelerit, ein Germanium-Ferritspinel von Tsumeb. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1972, H. 6.
- PETRUK W., HARRIS D.C., STEWART J.M. Langisite, a new mineral and the rare minerals cobalt pentlandite, siegenite parkerite and bravoite from the Langis mine, Cobalt-Gowganda area, Ontario. - *Canad. Mineralogist*, 1969, v. 9, pt. 5.
- PICOT P., PIERROT R. La roquésite, premier minéral d'indium:  $\text{CuInS}_2$ . - *Bull. Soc. franc. minéral et cristallogr.*, 1963, t. 86, N 1.
- RAMDOHR P. Stilleit, ein neues natürliches Zinkselenide, von Shinkolobve. *Geotekton. Sympos. H. Stille. Stuttgart*, 1956.
- RAMDOHR P., SCHMITT M. Vier neue natürliche Kobaltselenide vom Steinbruch Trogtal bei Lautenthal. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1955, H. 6.
- ROSS M. Mineralogical application of electron diffraction. II. Studies of some vanadium minerals of the Colorado Plateau. - *Amer. Mineralogist*, 1959, v. 44, N3-4.
- SAFFIANIKOFF A., WAMBEKE L. van. Sur un terme plombifère du groupe pyrochlore-microlite. - *Bull. Soc. franc. Mineral. et cristallogr.*, 1961, t. 84, N 4.
- SAHAMA T.G., HYTÖNEN K. Kirschsteinite, a natural analogue to synthetic iron monticellite from the Belgian Congo. - *Mineral. Mag.*, 1957, v. 31, N 239.
- SMITH J.V., MASON B. Pyroxene - garnet transformation in Coorara meteorite. - *Science*, 1970, v. 168, N 3933.
- SMITH W.L., STONE J., RISK A., LEVINE H. Doverite, a new yttrium mineral. - *Science*, 1955, v. 122, N 3157.
- SNETSINGER K. Erlichmanite ( $\text{OsS}_2$ ), a new mineral. - *Amer. Mineralogist*, 1971, v. 56, N 9-10.
- STEINER A. Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. - *Mineral. Mag.*, 1955, v. 30, N 230.
- STRUNZ H. Hagendorffit, ein neues Mineral der Varulith-Hühnerkobellit-Reihe. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1954a, H. 11.
- STRUNZ H. Laueit,  $\text{MnFe}_2^{3+}[(\text{OH}/\text{PO}_4)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ein neues Mineral. - *Naturwissenschaften*, 1954b, Bd. 41, H. 11.
- STRUNZ H. Söhngeit  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , ein neues Mineral. - *Naturwissenschaften*, 1965, Bd. 52, H. 17.
- STRUNZ H., GEIER B.H., SEELIGER E. Gallit,  $\text{CuGaS}_2$ , das erste selbständige Galliummineral, und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb- und Kipushi-Mine. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1958a, H. 11-12.
- STRUNZ H., SÖHNGE G., GEIER B.H. Stottit, ein neues Germanium Mineral und seine Paragenese in Tsumeb. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1958b, H. 4.
- SWITLER G. Paradamite, a new zinc arsenate from Mexico. - *Science*, 1956, v. 123, N 3206.
- TRAIL R.J., BOYLE R.W. Hawleyite, isometric cadmium sulphide, a new mineral. - *Amer. Mineralogist*, 1955, v. 40, N 7-8.
- TU KWANG-CHIH, LI HSI-LIN, HSIEH HSEN-DEH, YIN SHU-SEN. Zincobotryogen and zinco-copiapite - two new varieties of sulphate minerals. - *Acta geol. sinica*, 1964, v. 44, N 1.
- TZE-CHUNG PENG, CHIEN-HUNG CHANG. New varieties of lamprophyllite - barytolamprophyllite and orthorhombic lamprophyllite. - *Scientia sinica*, 1965, v. 14, N 12.
- VEEN v.d. A.H. A study of pyrochlore. - *Verhandl. Koninkl. nederl. geol. mijnbouwk. gen.*, 1963, d. 22.
- VORMA A., SIIVOLA J. Sukulaite -  $\text{Ta}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sukula. - *Bull. Commiss. géol. Finlande*, 1967, N. 229.
- VUORELAINEN Y., HUUMA A., HÄKLI A. Sederholmite, wilkmanite, kullerudite, mäkinenite and trüstedtite, five new nickel selenide minerals. - *Compt. rend. Soc. géol. Finlande*, 1964, N 36.

- WALENTA K. Beiträge zur Kenntniss seltener Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung von Vorkommen des Schwarzwaldes. - *Tschermaks mineral., petrogr. Mitt.*, 1966, Bd. 11, H. 1-2.
- WAMBEKE v. L. Une nouvelle espèce minérale: la lusungite en provenance de la pegmatite Kobokobo (Kivu, Congo belge). - *Bull. Soc. Belge géol.*, 1958, t. 67, N 2.
- WATANABE T., KATO A., MATSIMOTO T., ITO J. Jimboite,  $Mn_3(BO_3)_2$ , a new mineral from the Kaso mine, Tochigi prefecture, Japan. - *Proc. Japan Acad.*, 1963., v. 39, N 3.
- WHITE J.S., NELEN J.A. Tetrawickmanite, tetragonal  $MnSn(OH)$ . A new mineral from North Carolina and the stottite group. - *Mineral. Rec.*, 1973, v. 4, N 1.
- WHITE J. S., HENDERSON E.P., MASON B. Secondary minerals produced by weathering of the Wolf Creek meteorite. *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, N 7-8.
- YOSHINAGA M. Sonolite, a new manganese silicate mineral. - *Mem. Fac. Sci. Kyushi Univ.*, ser. D, geol., 1963, v. 14.
- ZEMANN J. Der Strukturtyp von Stottit. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1959, H. 3.

### И. Д. Борнеман-Старынкевич

## РАСЧЁТ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ КАК ОДИН ИЗ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛА

При расчете формулы минерала мы сталкиваемся с такими объектами, в которых ярко проявляются законы изоморфизма, и с такими, в которых законы изоморфизма трудно обнаружить; к последним относятся: 1) минералы слоистого строения, способные "впитывать" посторонние примеси; это главным образом "разбухающие" слюдоподобные (вермикулит, монтмориллонит и др.) силикаты, в межслоевых пространствах которых могут находиться не только вода с обменными основаниями, но и молекулы органических соединений; в этих минералах могут возникать новые межслоевые образования с послойным внедрением других слоистых минералов или субмикроскопических примесей разнообразных включений с неслоистой структурой; 2) минералы, в структуре которых имеются большие полости, присущие цеолитам и фельдшпатоидам ("боковая цепь" В.И.Вернадского); в эти полости в соответствии с объемом "фонаря" могут входить атомы, радикалы или целые соединения, образующие совместно с каркасом вполне однородный, однофазный минерал.

Прежде чем приступить к примерам расчета кристаллохимических формул той и другой категории, следует четко определить, что же такое изоморфизм?

Явление изоморфизма — это необходимое следствие кристаллического состояния истинного (нормального) твердого раствора химических соединений. Кристаллическое состояние требует расположения атомов (ионов) в пространстве по определенному мотиву, на определенных расстояниях, что, совершенно очевидно, может осуществляться только для твердых растворов тех соединений, которые имеют однотипные химические формулы, с одинаковым числом близких по объему атомов, ионов, радикалов. Таким образом, минерал с ярким проявлением изоморфных замещений можно считать истинным нормальным кристаллическим раствором однотипных соединений (минералов). Минералы, в которых изоморфизм трудно обнаружить, следует причислять к аномальным кристаллическим твердым растворам: либо в них мелко диспергирована иная фаза (подобие жидкого "коллоидного" раствора) **или** находятся межслоевые образования; либо это вышеупомянутый особый тип кристаллических структур с закономерным вхождением, без нарушения единой фазы, так называемых боковых цепей В.И.Вернадского.

Из этого следует, что при расчете кристаллохимической формулы минерала важно иметь данные о его структуре, однако при наличии "чистого изоморфизма" расчет формулы может быть произведен без данных о кристаллической структуре, и он почти так же прост, как и расчет формулы любого химического соединения по его количественному химическому анализу.

Что такое химическая формула соединения?

Химическая формула соединения – это данные химического анализа, представленные не в виде весовых процентов окислов, а в виде соотношений количеств составляющих его атомов. Рассчитать формулу по данным химического весового анализа нетрудно: весовое процентное содержание каждого окисла делится на его молекулярный вес, умножается на число атомов данного элемента в окисле и получаются атомные соотношения, которые приводятся к простым числам (табл. 1).

Расчет формулы минерала, представляющего истинный кристаллический раствор, можно произвести также, однако простых соотношений между всеми элементами, как правило, не наблюдается; они появляются лишь после объединений равнорадиусных ионов (табл. 2). При наличии истинного кристаллического твердого раствора такой расчет даст определенную формулу минерала, и состав каждого нового образца будет отвечать типовой формуле со своими изоморфными замещениями; при расчетах можно обойтись без данных кристаллоструктурного анализа.

В некоторых случаях без знания параметров элементарной ячейки невозможно правильно рассчитать формулу минерала; если же известны удельный вес и параметры элементарной ячейки, то по данным химического анализа непосредственно определяется состав элементарной ячейки; используется закон Авогадро, по которому грамм-атом (т.е. вес, равный атомному весу в граммах) любого элемента содержит  $6,023 \cdot 10^{24}$  атомов. Используется пропорция: грамм-атом относится к любой его навеске, как число атомов  $6,023 \cdot 10^{24}$  относится к числу атомов в данной навеске:

$$\frac{\text{грамм-атом элемента А}}{\text{вес элемента А в элементарной ячейке (г)}} = \frac{6,023 \cdot 10^{24}}{X},$$

где X – число атомов элемента А в элементарной ячейке. Вес элемента А в элементарной ячейке равен  $a \cdot V \cdot d$ , где a – процентное содержание элемента А в минерале; V – объем элементарной ячейки; d – удельный вес минерала.

Т а б л и ц а 1

Расчет формулы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Окисел	Вес. % (анализ) а	Молекулярный вес М	Молекулярное отноше- ние а/М	Атомное отноше- ние ка- тионов	Атомное отношение кислорода	Соотно- шение атомов	Формула
$\text{Na}_2\text{O}$	56,7	62	0,9145	1,8290	0,9145	Na 3	$\text{Na}_3\text{PO}_4$
$\text{P}_2\text{O}_5$	43,3	142	0,3050	0,6100	1,5250	P 1	
				0	2,4395	O 4	

Т а б л и ц а 2

Расчет формулы сидерита\*

Окислы	Вес. % а	Молеку- лярный вес М	Молеку- лярное количество а/М	Атомное количество кислорода	Эле- мент	Атомное количество катионов	Соотношение атомов с = 1
FeO	42,60	71,9	0,5929	0,5929	Fe		0,68
MgO	0,22	40,3	0,0005	0,0005	Mg	0,8731	-
MnO	17,58	71	0,2476	0,2476	Mn		0,28
CaO	1,80	56	0,0321	0,0321	Ca		0,04
CO <sub>2</sub>	38,30	44	0,8705	1,7410	с	0,8705	1,00
	100,50			0 = 2,6141	о	2,6141	3,00

\* Более сложные примеры см. в руководствах И.Д. Борнеман-Старынкевич (1964, 1971). Формула минерала  $(\text{Fe}_{0,68}\text{Mn}_{0,28}\text{Ca}_{0,04})\text{CO}_3$  или в процентах мишалов: 68%  $\text{FeCO}_3$  + 28%  $\text{MnCO}_3$  + 4%  $\text{CaCO}_3$ .

Рассмотрим несколько примеров из предистории развития идей об изоморфизме с расчетом формул минералов и примеры расчета формул, приведших к пониманию сущности минерала.

1. В 1915 г. по поручению В.И. Вернадского нами были произведены химические анализы нескольких образцов монацита из различных месторождений (Старынкевич, 1922). Монацит содержит меняющиеся количества  $\text{ThO}_2$  (от 1 до 28%). В то время мнения о химическом составе монацита расходились: считалось, что торий либо входит в состав монацита в виде фосфата  $\text{ThP}_2\text{O}_7$ , либо содержится в примеси торита  $\text{ThSiO}_4$ . Против последнего мнения говорило отношение  $\text{ThO}_2$  :  $\text{SiO}_2$ , которое всегда было  $> 1$ ; на это же указали проделанные нами анализы.

Вместе с тем удалось показать, что условия классического метода анализа монацита (разложение серной кислотой при нагревании, последующая обработка ледяной водой и выделение кремнезема в осадок) ведут к образованию растворимых в воде силикофосфатов, что мешает полному осаждению кремнекислоты. Несколько анализов, проведенных классическим методом и методом сплавления с содой (отсутствуют условия для образования силикофосфатов), подтвердили этот факт и в результате, отношение  $\text{ThO}_2$  :  $\text{SiO}_2$  в монацитах оказалось равным единице. Был сделан вывод: в монаците  $\text{ThSiO}_4$  образует твердый кристаллический раствор в  $\text{CePO}_4$ .

По законам, установленным значительно позже (в 30-х годах), для изоморфизма требуются однотипность формул соединений, входящих в твердый кристаллический раствор, и близость размеров радиусов соответствующих ионов. В монаците радиусы ионов  $\text{Ca}^{3+}$  и  $\text{Th}^{4+}$  - 1,02 Å; радиус иона  $\text{Si}^{4+}$  - 0,39 Å и  $\text{P}^{5+}$  - 0,34 Å; формулы  $\text{CePO}_4$  и  $\text{ThSiO}_4$  однотипны. Вывод о наличии в монаците взаимного раствора  $\text{CePO}_4$  и  $\text{ThSiO}_4$  соответствует современным требованиям изоморфизма. Однако имелись возражения: монацит кристаллизуется в моноклинной, а торит  $\text{ThSiO}_4$  - в ромбической сингонии; эти возражения через несколько лет были сняты. В 1951 г. был открыт минерал хаттонит  $\text{Th}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = (2(\text{Th} : \text{O}_4))(\text{Pabst, Hutton, 1951})$ , а в 1953 г. (Bowie, Horne, 1953) - чералит  $\text{CaThP}_2\text{O}_8$ , оба они имеют структуру монацита и того же типа формулу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_8$ . Позднее К.П. Сокова (1962) на основании многочисленных анализов вывела для монацитов общую фор-

мулу  $(\text{Ce, Th, Ca})_2(\text{P, Si, S})_2\text{O}_8$ , отвечающую твердому раствору миналов, -  $x\text{Ce}_2\text{P}_2\text{O}_8 + y\text{CaThP}_2\text{O}_8 + z\text{Th}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + v\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

2. В 1924 г. во всех образцах хибинских апатитов были обнаружены редкие земли (Старынкевич, 1924) и встал вопрос, как трехвалентные редкие земли включить в формулу апатита  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  или  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{F, OH})_2$ . За период 1930-1950 гг. был открыт ряд новых минералов со структурой апатита: элестадит  $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_3\text{S}_3)_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$  (Mc Connell, 1937); бритолит  $(\text{Ce}_6\text{Ca}_4)_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$  (Barth, Berman, 1930); беловит  $(\text{Ca}_8\text{CeNa})_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$  (Бородин и др., 1954), и все анализы апатитов хорошо рассчитались на общую формулу  $(\text{Ca, Ce, Na, Mn})_{10}(\text{P, Si, S})_6\text{O}_{24}(\text{O, OH, F})_2$  или в отдельных миналах:  $x\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{F, OH})_2 + y(\text{Ca}_8\text{CeNa})_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 + z(\text{Ce}_6\text{Ca}_4)_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 + v\text{Ca}_{10}(\text{Si}_3\text{S}_3)_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ .

3. С конца 20-х годов началось химическое исследование минералов Кольского полуострова с большими содержаниями титана, ниобия, редких земель, кальция, железа, щелочей. Особенно интересным по изоморфным замещениям элементов разной валентности оказался лопарит. В его состав входят  $(\text{Na}^+, \text{K}^+)$ ,  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  с радиусами ионов, близкими к 1 Å, и  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+})$  с радиусами ионов, близкими к 0,7 Å. Лопарит имеет структуру перовскита  $\text{CaTiO}_3$  при  $z = 4$  (или  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  при  $z = 2$ ) и требует формулы того же типа -  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ . Химические анализы рассчитываются на общую формулу  $(\text{Na, K, Ca, Sr, Ce, Th})_2(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti, Nb, Ta})_2\text{O}_6$  или на твердый кристаллический раствор миналов, имеющих одинаковый тип формулы:  $x(\text{Na, K})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 + y(\text{Ca, Sr})_2\text{Ti}_2\text{O}_6 + z(\text{Na, K})\text{CeTi}_2\text{O}_6 + v\text{Th}_2(\text{Fe, Mg})_2\text{O}_6$ . Данные анализов настолько хорошо соответствуют миналам, составляющим кристаллический твердый раствор лопарита, что, зная содержание трех компонентов, мы можем определить остальные два. При этом за компоненты принимаются Ti и взаимно замещающиеся элементы одинаковой валентности:  $(\text{K} + \text{Na})$ ,  $(\text{Ca} + \text{Sr})$ ,  $(\text{Nb} + \text{Ta})$ , (TR). Из состава, выраженного в миналах, видно, что щелочи вошли в 2 минала:  $(\text{Na, K})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $(\text{Na, K})\text{CeTi}_2\text{O}_6$ ; следовательно, атомные количества  $(\text{Nb} + \text{Ta})$  равны всему атомному количеству щелочных элементов  $(\text{K} + \text{Na})$  за вычетом щелочных элементов, вошедших в единственный минал с TR, -  $(\text{Na, K})\text{CeTi}_2\text{O}_6$ , т.е. атомного количества PЭЭ, вошедших только в данное соединение, и равно-го атомному количеству в нем  $(\text{K, Na})$ . Таким образом, существуют следующие зависимости между компонентами:

$$\begin{aligned} \text{атомные количества } (\text{Nb} + \text{Ta}) &= (\text{K} + \text{Na}) - \text{PЭЭ}; \\ \text{" } \text{Ti} &= (\text{Ca} + \text{Sr}) + 2\text{PЭЭ}; \\ \text{" } (\text{K} + \text{Na}) &= (\text{Nb} + \text{Ta}) + \text{PЭЭ}; \\ \text{" } \text{PЭЭ} &= (\text{K} + \text{Na}) - (\text{Nb} + \text{Ta}); \\ \text{" } (\text{Ca} + \text{Sr}) &= \text{Ti} - 2\text{PЭЭ}. \end{aligned}$$

Если анализ неполный и определена лишь часть компонентов, то по их атомным количествам можно рассчитать процентное содержание остальных, умножая полученные (по вышеприведенным равенствам) атомные количества на молекулярный вес окисла, деленный на число атомов в нем.

В табл. 3 приведены 5 анализов с различным содержанием  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (от 1,71% в перовските до 26,26% в ниоболопарите). Результаты расчета этих анализов показывают удовлетворительную сходимость с данными анализа, кроме данных для  $(\text{Ca, Sr})$  и Ti в анализе 5, по-видимому, из-за ошибки аналитика (Борнеман-Старынкевич, 1964): при осаждении полоторных окислов с большим содержанием  $\text{TiO}_2$  в осадок может перейти часть кальция в виде  $\text{CaTiO}_3$ , и если химик этого не учел, то при дальнейшем определении титана весовым путем содержа-

Т а б л и ц а 3

Анализы перовскита и лопаритов

Окисел	1		2		3		4		5			
	Перовскит		Лопариты								Ниоболопарит	
	Хибинь, Кукисвумторр		Ловозеро, г. Энгпор		Ловозеро, г.Кедьквер- пахк		Ловозеро, Аллуайв		Хибинь			
	%	а*	%	а	%	а	%	а	%	а		
TiO <sub>2</sub>	54,88	6870	40,70	5608	38,31	4790	36,31	4539	32,01	4006		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,71	129	8,04	604	12,81	832	15,44	1161	26,26	1974		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	8	0,62	28	0,62	28	0,92	41	-	-		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	11	0,56	70	0,20	25	0,20	25	-	-		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,20	39	-	-	0,12	23	-	-		
FeO	0,74	103	-	-	-	-	-	-	0,94	130		
MgO	0,03	7	-	-	0,42	14	-	-	0,18	44		
MnO	Следы	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
TR	7,99	481	33,50	2018	30,67	1893	28,27	1703	25,55	1550		
ThO <sub>2</sub>	0,22	8	0,62	24	0,57	21	0,77	29	1,16	44		
CaO	30,87	5512	4,86	868	3,74	668	3,86	689	1,32	236		
SrO	1,56	151	2,10	204	2,71	262	2,67	259	-	-		
Na <sub>2</sub> O	1,77	571	8,20	2645	8,78	2832	9,29	2997	10,53	3397		
K <sub>2</sub> O	0,13	27	0,20	42	0,27	57	0,28	59	0,80	170		
SiO <sub>2</sub>	0,09	-	0,40	-	0,40	-	0,66	-	-	-		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,25	-	0,48	-	0,20	-	0,30	-	0,85	-		
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	-	-	-	-	-	0,78	-	0,85	-		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-		
	100,61		100,56		99,70		99,87		100,45			

Аналитики: О.Я. Николаева, В.С. Бькова, И.Д. Борнеман, М.Е. Казакова, З.И. Горощенко

\* а - атомное количество

ние TiO<sub>2</sub> может быть завышено, а содержание CaO - занижено. Занижение суммы CaO + SrO в анализах 2 и 3 объясняется тем, что сумма атомных отношений Ca + Sr рассчитывалась только на CaO, исходя из атомного веса Ca (56). Если же считать, например, что в атомных количествах 2/3 составляет Ca, а 1/3 Sr, и умножить 2/3 атомного количества на 56 и 1/3 на 103 (ат. вес Sr), получится сумма CaO + SrO = 6,99%, что соответствует данным анализа.

4. В 1948 г. был проанализирован ряд образцов клиногумита, содержащего титан (Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950). Формула обычного клиногумита Mg(OH)<sub>4</sub> · 4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Титан по размерам радиуса иона Ti<sup>4+</sup> (0,64 Å) мог замещать магний (радиус иона Mg<sup>2+</sup> - 0,74 Å), но мог замещать и кремний, что в настоящее время и принято для некоторых минералов, несмотря на большую разницу в размерах ионов Ti<sup>4+</sup> и Si<sup>4+</sup> (радиус иона Si<sup>4+</sup> - 0,39 Å). Формула, выведенная нами, была основана на первом предположении (Ti<sup>4+</sup> → Mg<sup>2+</sup>, замещение Mg(OH)<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub>). Доказательство того, что титановая составляющая клиногумита TiO<sub>2</sub> · 4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а не Mg(OH)<sub>2</sub> · 4Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> напрашивается само собой: если первая формула верна, то с увеличением количества титана должно уменьшаться количество воды; по формуле можно рассчитать, как соответственно меняется ее со-

держание с увеличением содержания титана. Показано, что изменение содержания  $TiO_2$  и  $H_2O$  действительно соответствует теоретическому (Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950).

Из приведенных примеров формул монацита, апатита и лопарита, из результатов расчета формулы  $Ti$ -клиногумита и многочисленных расчетов формул других минералов выводится закон изоморфных замещений: 1) формула отражает как химический состав, так и структуру минерала; 2) соединения, входящие в кристаллический раствор, должны обладать однотипной формулой с соответственно близкими радиусами ионов. Однако нередки случаи, когда удовлетворительная формула не получается из данных анализа. Это служит основой исследования минерала по расчету его формулы. Рассмотрим примеры.

**Пример 1.** Ломоносовит-мурманит.

В 1923 г. в Хибинах был открыт новый минерал, названный по его красивому фиолетовому цвету - виолофиллитом, позже он был переименован в мурманит. Анализы мурманита, произведенные Т.А.Буровой и И.Д.Борнеман-Старынкевич в 1933 г. (сб. "Хибинские тундры", 1937), привели к формуле  $(Na, H_3O)_2 Ti_2 Si_2 O_9 \cdot nH_2O$ . Более поздние анализы (1936-1937) показали присутствие в минерале фосфора (от 1 до 18%  $P_2O_5$ ). По аналогии с монацитом и апатитом ожидалось замещение кремния на фосфор. Однако анализы показывали увеличение натрия параллельно с увеличением фосфора и рассчиталась формула  $(Na, H)_2 Ti_2 Si_2 O_9 \cdot nNa_3 PO_4 \cdot mH_2O$  с различными значениями  $n$  и  $m$ , что навело на мысль о связи фосфора только с натрием, а не с силикатной частью минерала. Из этого был сделан вывод: фосфорнокислый натрий  $Na_3 PO_4$  как весьма растворимое соединение, должен извлекаться водой, что и было подтверждено. В тот же период времени был открыт новый минерал - ломоносовит, содержащий 12%  $P_2O_5$ ; в природных образцах были установлены переходы ломоносовита в мурманит. Формула ломоносовита рассчитывалась как  $Na_2 Ti_2 Si_2 O_9 \cdot 2Na_3 PO_4$ . При его обработке водой фосфатная часть извлекалась в раствор и образовывался мурманит (Борнеман-Старынкевич, 1946).

За последние годы ломоносовит и мурманит тщательно изучались Н.И.Забавниковой (1964, 1967, 1971). Ею уточнена формула мурманита (вместо  $Na_2 Ti_2 Si_2 O_9 \cdot nH_2O$  получена  $Na_3 Ti_4 Si_4 (OH)_{18} \cdot nH_2O$ ). Установлено, что ломоносовит при выщелачивании водой фосфата переходит в мурманит, но переходных разностей мурманита с содержанием фосфора не существует: фосфор входит в состав реликтов ломоносовита.

Выяснение природы ломоносовита с экспериментами по выщелачиванию из него фосфата натрия водой было основано исключительно на результатах расчета формулы минерала.

**Пример 2.** Точилинит.

Для точилинита по данным рентгеноструктурного исследования (Органова и др., 1971) была выведена формула  $6(Fe_{0,9}S) \cdot 5[(Mg, Al, Fe)(OH)_2]$ ; пересчет данных химического анализа привел к другим коэффициентам при сульфидной и гидратной группах  $6(Fe_{0,9}S) \cdot 6,3[(Fe, Mg, Al)(OH)_2]$ . Когда под электронным микроскопом была обнаружена гиббситоподобная фаза, то расчет формулы, за вычетом гиббсита  $Al(OH)_3$ , дал результат, соответствующий данным структурного изучения:  $6(Fe_{0,9}S) \cdot 5[(Mg, Fe)(OH)_2] + nAl(OH)_3$ .

**Пример 3.** Эвдиалит-эвколит.

Эвдиалит - трудный "орешек" как для химического анализа, так и для структурного изучения, о чем прежде всего свидетельствует неопределенность его формулы.

В справочниках формула  $(Na, Ca, Fe)_6 ZrSi_6 (O, OH, Cl)_{18}$  стоит со знаком вопроса, многими авторами принимались другие соотношения элементов:

(Na, Ca)<sub>5</sub>ZrSi<sub>6</sub>(O, OH)<sub>18</sub>; (Na, Ca)<sub>7</sub>(Zr, Fe)<sub>2</sub>Si<sub>9</sub>(O, OH, Cl)<sub>27</sub> и др. Нами (Борнеман-Старынкевич, 1945) была предложена формула  $[A_9B_3Si_{12}O_{34}(OH)_2] \cdot NaCl = A_{10}B_3Si_{12}[O_{34}(OH, Cl)]_3$ , где A = Na, K, Ca, Sr, TR, (Mn); B=(Mn), Zr, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg, Al, Ti, Nb, Ta. Эта формула была выведена из 23 анализов эвдиалитов и эвколитов. Позже нами были предложены формулы, вычисленные на основе параметров ромбоэдрической элементарной ячейки. Общая формула для различных образцов:  $(A, B)_{24-27}Si_{24-26}(O, OH, Cl)_{72-80}$ . Наши данные были использованы при расшифровке структуры эвдиалита (Голышев и др., 1971) для отнесения его к типу ионообменника эвдиалитового цеолита, "каркас" которого  $Na_{12}Ca_6Zr_3Fe_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{24}(OH)_3]_2$  может существенно усложниться "боковыми группами" (В.И.Вернадский). В соответствии с этой концепцией возможно нахождение в природе эвдиалитов, состав которых выражается 15 формулами различного типа<sup>1</sup>.

Рассмотренный пример показывает, как важно сочетать расчет кристаллохимической формулы по данным химического анализа с данными о структуре минерала. В цеолитах, фельдшпатоидах, в глинистых минералах, способных разбухать, законы изоморфизма отходят на второй план: формулы таких минералов можно рассчитать только имея данные о структуре, учитывая, что они могут поглощать ионы, радикалы, соединения без изоморфных замещений в "каркасе", с внедрением их в закономерно расположенные "фонари" или межслоевые пространства.

Формулы эвдиалита и эвколита обсуждаются много лет; причина невозможности уточнить их, по-видимому, выяснена; расчеты формул по данным химического анализа начали согласовываться с данными структурного анализа, однако исследование этих необычных минералов нельзя считать законченным; следует учесть возможность посторонних примесей, особенно в связи с тем, что эвдиалит легко замещается вторичными минералами. Следует попытаться изучить их количественно различными методами исследования (электронный микронзонд, электронография, электронная микроскопия).

#### Пример 4. Слюда.

Т.А.Капитонова и Ю.Л.Капустин в работе о химическом составе и кристаллохимических формулах слюд (Капитонова, Капустин, 1971) отметили "ряд постоянных и закономерных отклонений расчетных коэффициентов от теоретических значений" и сделали вывод, что эти отклонения обусловлены наличием в слюдах посторонних включений. Длительный и трудоемкий эксперимент растворения слюд в кислотах, в частности в соляной, с анализом раствора и изучением нерастворимого остатка, по данным Т.А.Капитоновой, показал, что мусковит почти не переходит в раствор, а из биотита и флогопита относительно легко постепенно извлекаются в раствор Mg, Fe, Al, K, пропорционально их содержанию в слюде. Нерастворимым остается "скелет" SiO<sub>2</sub>, бесцветный, прозрачный, переполненный разнообразными, весьма мелкими включениями минералов, не растворимых в соляной кислоте. Быстрее других элементов в раствор переходят Mn, иногда Ca, последний с выделением пузырьков CO<sub>2</sub>. Многочисленные снимки остатка от растворения иллюстрируют переполненность триоктаэдрических слюд включениями. В частности, в остатке после обработки кислотой синтетической "титановой" слюды обильны включения титановых минералов.

Несоответствие кристаллохимических формул слюд структуре привело к выполнению полезной экспериментальной работы - выяснению "однородности и неоднородности" минерала, а также к осторожной оценке изоморфных замещений основных компонентов всеми атомами, обнаруженными химическим анализом в минерале.

<sup>1</sup> И.Д.Борнеман-Старынкевич. Эвдиалит. Наст. сб., стр. 187.

### Пример 5. Метамиктные минералы.

Некоторыми авторами принимается восстановление первоначальной кристаллической структуры при нагревании метамиктных (рентгеноаморфных) минералов. В отдельных случаях так и происходит, но чаще после нагревания появляются новые, кристаллические или рентгеноаморфные (стеклообразные) фазы.

И.И.Куприянова, Г.А.Сидоренко и др. (1965) для боросиликатов (спенсит, тритомит, меланоцерит) после прокаливания установили структуру апатита (бритолита) с формулой типа  $A_{10}B_6O_{24}X_2$ ; в соответствии с этим, по данным химического анализа, была предложена формула  $(TR, Ca, Na, Th, V, Al, Ti, Mn, Nb, Ta)_{10}(Si, V)_6O_{24}(O, OH, F)_2$ . В группу А вошли не только элементы с радиусами ионов, близкими к 1А, но и элементы с радиусами ионов от 0,2 до 0,78 Å. Это, безусловно, противоречит всем представлениям об изоморфных замещениях. Рассчитав анализ нормально (Борнеман-Старынкевич, 1968) и принимая состав метамиктного за "бывший" состав кристаллического минерала, получаем формулу, весьма отличную от формулы апатитов:  $(TR, Ca)_3(Al, Fe)_2Si_3(O, OH)_{15} \cdot nH_2O$ . Суммарный состав образовавшегося после прокаливания бритолита (структура апатита) и видимого под микроскопом рентгеноаморфного стекла легко рассчитывается на учетверенную формулу метамиктного спенсита:  $(TR, Ca)_{12}(Al, Fe)_4B_8Si_{12}(O, OH)_{60} = (Na, Ca, TR, Th)_{10}Si_6O_{24} - (\text{бритолит}) + z(CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2B_2O_3 \cdot 3SiO_2)$  (стекло).

Исследование метамиктного минерала всегда должно начинаться с расчета формулы непрокаленного вещества, а затем уже должна приниматься во внимание обнаруженная после прокаливания структура и делаться соответствующие выводы.

Можно было бы привести еще ряд примеров расчета формул минералов, подтверждающих данные структурного анализа или ставящих их под сомнение. Расчет формулы может указать на возможную ошибку химического анализа и помочь аналитикам ее исправить, может выявить однородность или неоднородность минерала и подтвердить или поставить под сомнение те или иные выводы об изменениях минерала в различной геологической обстановке.

### ЛИТЕРАТУРА

- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Изоморфные замещения в некоторых фосфатах и титаносиликатах. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1945.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. О химической природе мурманита. - Сб. "Вопросы минералогии, геохимии и петрографии". М.-Л., Изд-во АН СССР, 1946.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д., МЯСНИКОВ В.С. Об изоморфных замещениях в клиногумите. - Докл. АН СССР, 1950, т. 21, № 1.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М., Изд-во "Наука", 1964.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. К уточнению формулы спенсита и формул минералов группы меланоцерита. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 2.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Расчет формул минералов по данным химического анализа. - Сб. "Методы химического анализа и состав минералов", М., изд-во "Наука", 1971.
- БОРОДИН Л.С., КАЗАКОВА М.Е. Беловит - новый минерал из щелочных пегматитов. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 3.
- ГОЛЬШЕВ В.М., СИМОНОВ В.М., БЕЛОВ Н.В. О кристаллической структуре эвдиалита. - Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 1.
- ЗАБАВНИКОВА Н.И. Схема химического анализа и формула ломоносовита из Хибинских тундр. - Сб. "Химический анализ минералов и их химический состав". М., изд-во "Наука", 1964.

- ЗАБАВНИКОВА Н.И. Обработка водой минералов группы ломоносовита. - Сб. "Методы химического анализа и химический состав минералов". М., изд-во "Наука", 1967.
- ЗАБАВНИКОВА Н.И. О формуле мурманита. - Сб. "Методы химического анализа и состав минералов". М., изд-во "Наука", 1971.
- КАПИТОНОВА Т.А., КАПУСТИН Ю.Л. Новые данные о растворимости слюд. - Докл. АН СССР, 1971, т. 203, № 1.
- КУПРИЯНОВА И.И., СИДОРЕНКО Г.А., КУДРИН М.А. Минералы группы бритолита. - Геология месторождений редких элементов, вып. 26 ("Редкоземельные силикаты"). М., изд-во "Недра", 1965.
- ОРГАНОВА Н.И., ГЕНКИН А.Д., ДРИЦ В.А., МОЛОТКОВ С.П., КУЗЬМИНА О.В., ДМИТРИК А.Л. Точилинит - новый сульфид-гидроокисел железа и магния. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1971, ч. 100, вып. 4.
- СОКОВА К.П. Методы анализа монацита и его химический состав. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 81.
- СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Химическая формула монацита и несколько анализов русских монацитов. - Докл. АН СССР, 1922.
- СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Содержание редких земель в апатитах. - Докл. АН СССР, 1924.
- BARTH T., BERMAN H. Neue optische Daten wenig bekannter Mineralien. - Chem. d. Erde, 1930, Bd. 5.
- BOWIE S.H.U., HORNE I.E.T. Cheralite a new mineral of the monazite group. - Mineral. Mag., 1953, v. 30.
- CONNELL Mc M.D. The substitution of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{SO}_4^-$  - groups for  $\text{PO}_4$  groups in the apatite structure, ellestadite, the end-member. - Amer. Mineralogist, 1937, v. 22.
- PABST A., HUTTON C.O. Huttonite, a new monoclinic Thorium silicate. - Amer. Mineralogist, 1951, v. 36.

*Н. В. Петровская, Т. И. Лосева*

### РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА В ЭНДОГЕННЫХ ВЫДЕЛЕНИЯХ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Признаки неоднородности состава самородного золота были установлены еще в начале XX в. при минераграфических работах: неравномерное протравливание соседних участков зерен и зернистых агрегатов золота рассматривалось как показатель различного содержания в них серебра. Количественная оценка таких различий длительное время оставалась приближенной. В основном она базировалась на использовании зависимости оптических свойств золота от его состава (Островский, 1946) и лишь в единичных случаях – на результатах локальных спектральных и химических анализов. Поперечник исследуемых участков измерялся десятками, реже сотыми долями миллиметра.

В последнее десятилетие благодаря применению метода локального рентгено-спектрального анализа открылись новые перспективы изучения неоднородности природного золота. Стало возможным определять в точечных участках концентрацию серебра и получать общие картины его распределения в золотилах. Так, растровые изображения в рентгеновских лучах позволили Е.Стампфлю и А.Кларку (Stumpf, Clark, 1965) выявить в медистом золоте с острова Борнео микровключения высокосеребристого золота. Подобным же путем исследовались образцы золота из советских месторождений, и в них были обнаружены сегрегации примесей серебра (Петровская и др., 1971а). Полученные данные в совокупности с материалами минераграфических и электронно-микроскопических наблюдений учитывались при общей систематике неоднородностей самородного золота. Анализ концентрационных кривых, характеризующих сечения через смежные частицы золота и сульфидов, привел М.С.Сахарову (1969) к выводу о диффузии Au и Ag в окружающую минеральную среду.

Применение локального рентгеноспектрального анализа к исследованию самородного золота лишь начинается, но интерес к этому все более возрастает. В связи с этим возникает потребность в уточнении возможностей метода для рассматриваемых целей. Особенно важным представляется выяснение вопроса о распределении наиболее постоянного компонента в составе характеризуемого минерала – серебра. Этой задаче была посвящена работа авторов.

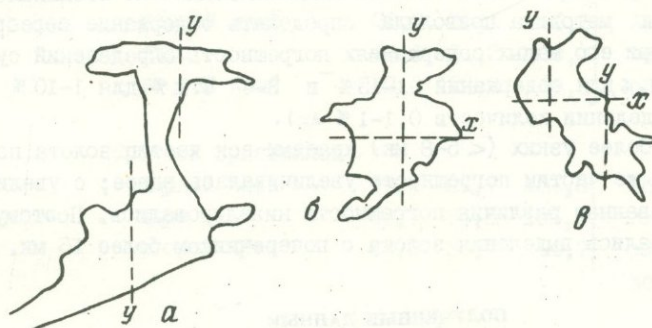
#### МЕТОДИКА РАБОТ

Анализировались систематически отобранные образцы самородного золота из месторождений формации относительно больших глубин (Енисейский, Ленский, Кызылкупский районы), средних глубин (Центральный Алдан) и малых глубин (Забайкалье, Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Нижнее Приамурье, Закавказье).

Шлифы изготовлялись при использовании наборов алмазных паст; тщательно подготовленные их поверхности покрывались углеродной пленкой (вакуумное напыление). Исследования проводились на электронно-зондовом микроанализаторе

MS-46 Камера при максимально сжатом электронном луче (1,5–2,0 мк), ускоряющем напряжении 10–30 кв, и токе, проходящем через образец, 10–20 нА.

Результаты предварительных спектральных анализов показали, что исследованные образцы золота содержат, кроме серебра, примеси Cu, Fe, Bi, Te, Mn и др. Их количества за немногими исключениями не превышали сотых и тысячных долей процента и потому не могли определяться при помощи электронного микронзонда (чувствительность рядовых рентгеноспектральных определений – около 0,1%). Лишь в отдельных микроучастках шлифов были выявлены повышенные концентрации указанных элементов в виде включений в золоте собственных минералов. Количественные определения, а также другие виды анализа проводились только для серебра и золота.



Р и с. 1. Положение профилей сканирования (у, х) при исследовании золотин в шлифах

а – дендрит; б, в – частицы неправильной формы

Распределение серебра исследовалось тремя способами: сканированием золотин по профилю путем записи интенсивности аналитической линии серебра вдоль выбранного направления (концентрационные кривые); сканированием золотин по площади с получением растровых изображений в характеристическом рентгеновском излучении  $Ag_{L\alpha}$ ; точечными количественными анализами.

Первый способ дает лишь приближенную картину распределения примесей, так как сказываются влияние флуоресцентного возбуждения, поглощение характеристического рентгеновского излучения и другие эффекты.

Записи концентрационных кривых по выбранным профилям производились не только для серебра, но и для золота, что позволяло контролировать полученные данные. Скорость перемещения шлифа под зондом составляла 7–8 мк/мин.

В связи с особенностями регистрирующей аппаратуры имеет значение выбор профилей сканирования: более достоверные данные можно получить при сканировании зерна в направлении, параллельном образующей кристалла-анализатора и обозначенном на рис. 1 индексом у. У золотин сложной конфигурации исследовались по два вертикальных профиля и перпендикулярные к ним сечения. Положение профилей фиксировалось на зарисовках. Для набора статистических данных, позволяющих судить о степени типичности распределения серебра, анализировалось несколько золотин (от 2–3 до 10 и более) из одного и того же месторождения.

Растровые изображения золотин в рентгеновском излучении серебра были достаточно четкими лишь при различии содержаний этого элемента в смежных участках, превышающем 30 отн. % (рис. 2 – см. приложение).

Количественному анализу подвергались центральные и краевые части выделений золота, неоднородность которых предварительно исследовалась при помощи методов минераграфии и электронной микроскопии. Одним из авторов была разработана методика количественного микроанализа самородного золота по чистым эталонам золота и серебра; детальное ее описание будет опубликовано в специальной работе. Укажем лишь, что использован принцип сравнения интенсивности характеристического рентгеновского излучения исследуемых образцов и эталонов золота и серебра чистоты 99,999 %.

При анализе узких (5–15 мк) краевых зон основное внимание уделялось четкой локализации исследуемых участков минимальных размеров; особое значение также приобретал выбор условий, при которых не происходило бы заметного разрушения образца вследствие длительной бомбардировки его электронами. Применительно к центральным частям золотин подобных задач не возникало.

Использованная методика позволяла определять содержание серебра от 0,1% и выше, однако при его малых содержаниях погрешность определений существенно возрастала: 20% для содержаний 1–15% и 3–4 отн.% для 1–10% (до 10–20 отн.% при определении количеств 0,1–1% Ag).

При изучении более узких (< 5–8 мк) краевых зон частиц золота по сравнению с ядрами тех же частиц погрешность увеличивалась вдвое; с увеличением размеров зон указанные различия погрешности нивелировались. Поэтому для исследований выбирались выделения золота с поперечником более 15 мк.

#### ПОЛУЧЕННЫЕ ДАННЫЕ

Во всех исследованных выделениях самородного золота, как видно из таблицы, установлено неравномерное распределение серебра. Изменчивость его содержания в различных частях золотин из разных месторождений неодинакова (от 1–2 до 15 отн.%). Характерна ее зависимость от пробы самородного золота и в определенной связи с этим от формационной принадлежности месторождений.

В рудах месторождений формации больших глубин золото сравнительно однородно по составу; вариации содержания Ag в отдельных золотилах нередко не превышают пределов ошибок анализа (2–4 отн.%). В тех случаях, когда обнаруживаются более существенные колебания, есть основание предполагать эпигенетическое возникновение неоднородности золота в результате его эндогенных преобразований. Например, в высокопробных золотилах из рудного поля Мурунтау (Кызылкумский регион) выявлены участки с содержанием 8,6 и 10% Ag. Повышенные содержания Ag, как показали микроскопические наблюдения, характерно для прожилковидных обособлений относительно низкопробного позднего золота. Эти данные согласуются с представлениями о пространственном совмещении в районе разновозрастного золотого оруденения (Бендик, Нестерова, 1971).

Максимальная изменчивость состава зерен и их агрегатов свойственна низкопробному золоту из месторождений формации малых глубин. В исследованном образце из Охотско-Чукотского вулканогенного пояса содержание серебра в отдельных участках золотин на 30% выше, чем в соседних участках; границы между участками резкие. По-видимому, в агрегате присутствуют зерна золота разного состава (пробности).

Новые данные позволили уточнить намеченные ранее (Петровская и др., 1971а) особенности распределения серебра в золотилах различной формы и строения.

Трещинные и интерстициальные выделения золота, обладающие зернистой структурой, в краевых частях нередко имеют зоны, которые отличаются от центральных частей несколько повышенным или пониженным содержанием серебра. Судя по формам концентрационных кривых, подобная изменчивость характеризует состав

Результаты количественного рентгеноспектрального  
микроанализа частиц самородного золота

Район, месторождение	Характеристика золотины	Содержание, %			Характер распределения примеси серебра
		Au	Ag	сумма	
1	2	3	4	5	6

Малоглубинная золоторудная формация

Нижнее Приамурье Сросток кристаллов

первый край	76,7	20,1	96,8	Асимметричное неравномерное обеднение краев
ядро	68,8	31,2	100,0	
второй край	72,0	26,8	98,8	

Сросток кристаллов

первый край	79,6	21,7	101,3	Обогащение одного из краев и обеднение противоположного
ядро	65,7	34,8	100,5	
второй край	63,0	36,7	99,7	

Охотско-Чукотский пояс (Агатовское)

Дендрит в мелкозернистом кварце

первый край	52,8	48,4	101,2	Неравномерное обогащение краев
ядро	58,6	40,4	99,0	
второй край	49,4	53,5	102,9	

Дендрит в мелкозернистом кварце

первый край	69,0	24,8	93,8	Сложное многоучастковое обогащение
ядро	66,0	33,4	99,4	
микровключение	43,0	59,0	102,0	
ядро	66,0	36,1	102,1	
микровключение	39,0	65,5	104,5	
второй край	40,0	64,2	104,2	

Забайкалье (Балейское)

Дендрит

первый край	78,5	20,5	99,0	Обогащение одного и обеднение противоположного края
ядро	74,3	26,0	100,3	
второй край	69,0	31,2	100,2	

Дендрит

первый край	73,0	28,0	101,0	То же
ядро	72,4	29,5	101,9	
второй край	68,3	31,9	100,2	

Частица неправильной формы

первый край	73,2	26,9	100,1	Обогащение одного из краев
ядро	73,8	26,9	100,7	
второй край	68,0	31,6	99,6	

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6	
	Частица неправильной формы					
	первый край	74,7	25,7	100,4	Неравномерное обеднение обоих краев	
	ядро	72,3	28,3	100,6		
	второй край	74,1	26,1	100,2		
	Частица неправильной формы					
	первый край	78,0	21,5	99,5	Обогащение одного из краев и обеднение противоположного	
	ядро	76,7	22,2	98,9		
	второй край	75,0	24,0	99,0		
	Частица неправильной формы					
	первый край	79,8	20,3	100,1	Обогащение одного из краев и обеднение противоположного	
	ядро	77,5	21,4	98,9		
	второй край	76,2	23,0	99,2		
Закавказье	Дендрит веточковидный					
	первый край	55,5	47,8	103,3	Резкое обогащение обоих краев	
	ядро	67,8	33,8	101,6		
	второй край	53,1	48,5	101,6		
	Дендрит веточковидный					
	первый край	55,1	45,0	100,1	То же	
	ядро	60,3	40,7	101,0		
	второй край	53,0	44,5	97,5		
		Частица неправильной формы				
		первый край	82,3	19,2	101,5	Обеднение края
		ядро	76,8	24,1	100,9	
		второй край	Не определялось			
	Частица неправильной формы					
	первый край	70,6	29,1	99,7	Обеднение одного из краев	
	ядро	68,7	31,6	100,3		
	второй край	Не определялось				
	Формация средних глубин					
Центральный Алдан (Лебединое)	Частица неправильной формы					
	первый край	85,6	12,7	98,3	Обогащение одного из краев и обеднение противоположного	
	ядро	92,3	7,0	99,3		
	второй край	96,5	6,1	102,6		

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6
	Частица неправильной формы				
	первый край	86,7	10,1	96,8	То же
	ядро	91,2	6,8	98,0	
	второй край	95,6	4,3	99,9	
	Частица неправильной формы				
	ядро	92,3	7,0	99,3	То же
	"	93,1	6,5	99,6	
	"	92,6	7,0	99,6	
	Формация относительно больших глубин				
Енисейский край (Советское)	Частица неправильной формы				
	первый край	97,0	2,2	99,2	Обеднение краев (гипергенное?) и локальные сегрегации в центре
	ядро	92,4	7,0	99,4	
	микроучасток	83,8	17,8	101,6	
второй край	95,0	2,2	97,2		
	Частица неправильной формы				
	первый край	99,5	1,2	100,7	То же
	ядро	91,4	6,3	97,7	
	микроучасток	88,0	8,6	96,6	
	второй край	99,5	1,0	100,5	
	Частица неправильной формы				
	ядро	91,8	7,4	99,2	То же
	ядро	90,2	7,4	97,6	
Кызылкумский район (Мурунтау)	Неправильной формы включение в кварце				
	первый край	90,9	9,9	100,8	Обеднение одного из краев
	ядро	90,0	10,0	100,0	
	второй край	93,0	8,6	101,6	
	Неправильной формы включение в кварце				
	ядро	83,2	20,1	103,3	Сегрегация у одного из краев
	второй край	79,5	23,0	102,5	
	Неправильной формы включение в кварце				
	первый край	93,2	8,8	102,0	Относительно однородное распределение
	ядро	93,2	8,8	102,0	
	второй край	93,2	8,8	102,0	

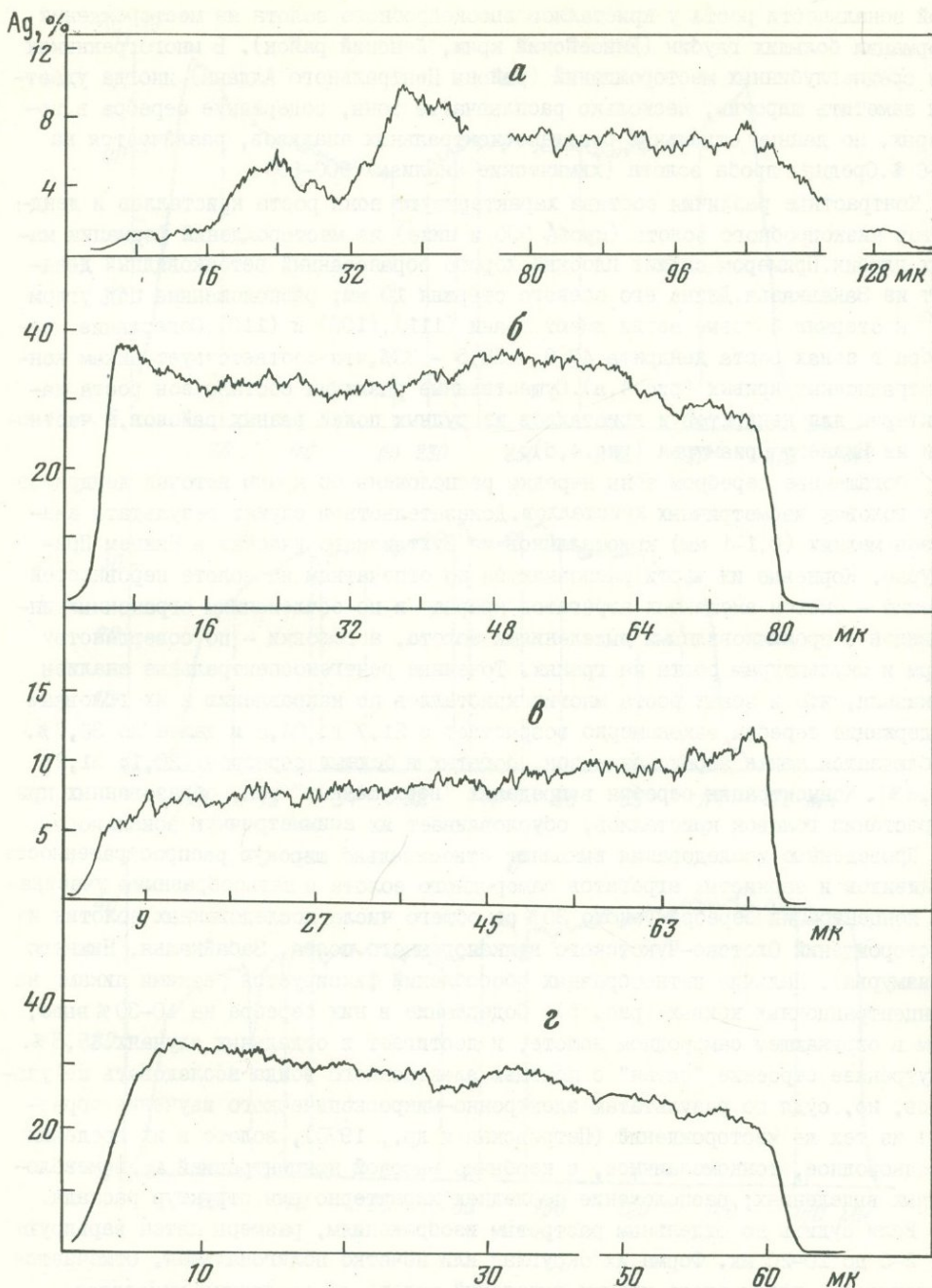
Таблица (окончание)

1	2	3	4	5	6	
Ленский район	Неправильной формы включение в кварце					
	первый край	91,5	6,8	98,3	То же	
	ядро	91,5	6,8	98,3		
	второй край	91,5	6,8	98,3		
	Мало окатанная частица из россыпи					
	первый край	62,8	37,2	100,0	Обогащение одного из краев	
	ядро	70,8	32,8	103,6		
	второй край	70,8	28,2	99,0		
	Мало окатанная частица из россыпи					
	первый край	77,2	23,0	100,2	То же	
	ядро	84,4	17,8	102,2		
	второй край	84,4	17,8	102,2		
Западная Чукотка	Мало окатанные частицы из россыпи					
	ядро	89,2	11,3	100,5		
	ядро	88,8	13,8	102,6		
	Неправильная золотина на границе кварца и арсенопирита					
	первый край	93,5	10,5	104,0	Обогащение одного из краев	
	ядро	91,6	10,8	102,4		
второй край	89,6	12,5	102,1			

золота месторождений, относящихся к разным формациям - от глубинных до близ-поверхностных (рис. 3). Концентрация серебра в краевых зонах отличается от среднего содержания в ядре каждой золотины: в образцах из глубинных месторождений на 3-5%, а в "эпитермальных" рудах - на 10-15%. Содержание серебра в пределах отдельных неправильной формы золотин из Закавказья колеблется от 19,2 до 31,6%, а из Балецкого рудного поля в Забайкалье - от 20,3 до 31,6% и т.д. (см. таблицу).

Зоны, обогащенные серебром, отчетливо заметны на растровых изображениях (см. рис. 2). Резкое обеднение серебром краев золотин из верхних частей месторождений и из россыпей может быть следствием гипергенного "облагораживания" золота (см. рис. 3,а). Неоднородность большей части исследованных выделений не зависит от гипергенного изменения руд и, очевидно, является первичной.

Для ограненных индивидов самородного золота, как и для ксеноморфных золотин, отмечается неравномерность распределения серебра, возрастающая по мере увеличения его концентрации. Подтверждается отсутствие четко выражен-



Р и с. 3. Кривые распределения серебра в золотилах неправильной формы  
 а - из золотокварцевой жилы, южная часть Енисейского кряжа; б - из россыпи, Ленский район; в - в сульфидно-кварцевой залежи, рудное поле Лебединское, Алдан; г - из жильного халцедоновидного кварца, Балей, Забайкалье

ной зональности роста у кристаллов высокопробного золота из месторождений формации больших глубин (Енисейский край, Ленский район). В многогранниках из среднеглубинных месторождений (районы Центрального Алдана) иногда удается заметить широкие, несколько расплывчатые зоны, содержание серебра в которых, по данным отдельных рентгеноспектральных анализов, различается на 3-6%. Средняя проба золота (химические анализы) 900-850.

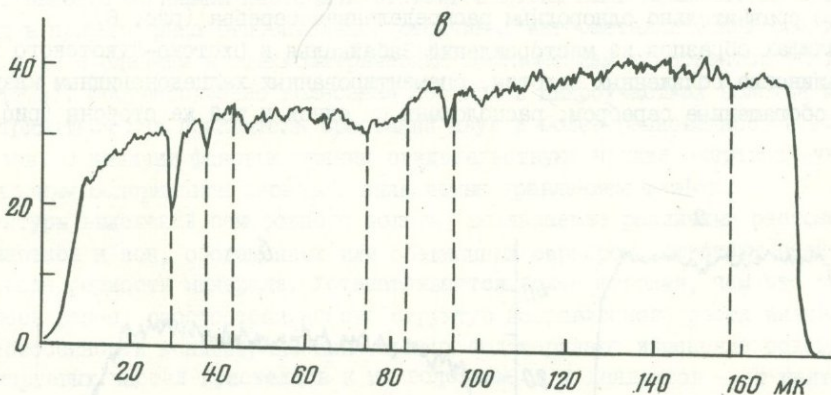
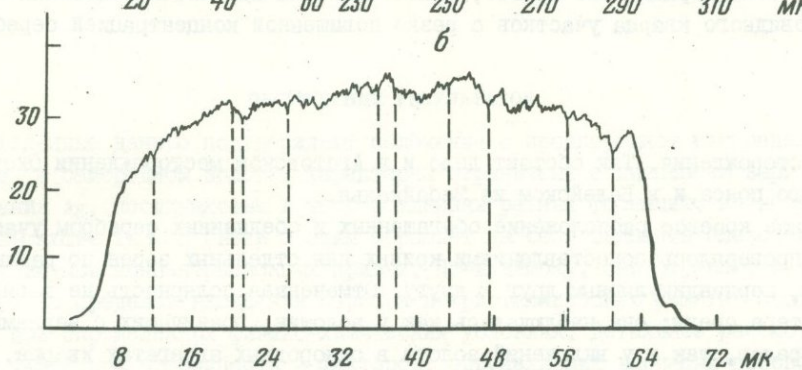
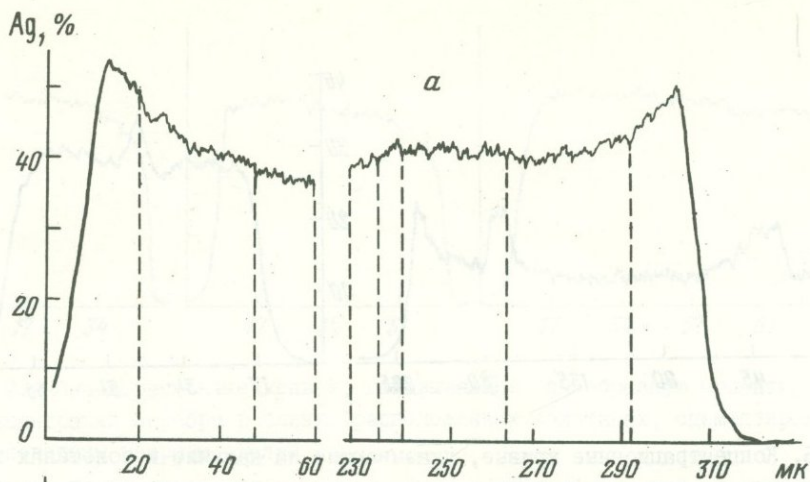
Контрастные различия состава характеризуют зоны роста кристаллов и дендритов низкопробного золота (проба 700 и ниже) из месторождений формации малых глубин. Примером служит плоский хорошо образованный веточковидный дендрит из Закавказья. Длина его осевого стержня 10 мм; расположенные под углом  $60^\circ$  к стержню боковые ветви имеют грани (111), (100) и (110). Содержание серебра в зонах роста дендрита 47,8 - 58,5 - 33%, что соответствует пикам концентрационных кривых (рис. 4, а). Существенные различия состава зон роста характерны для дендритов и кристаллов из рудных полей разных районов, в частности из Нижнего Приамурья (рис. 4, б).

Обогащенные серебром зоны нередко расположены по краям веточек дендритов и у головок изометричных кристаллов. Доказательством служат результаты анализов мелких (0,1-1 мм) кристалликов из Бухтынского участка в Нижнем Приамурье. Корневые их части распознаются по отпечаткам на золоте неровностей трещин - сколов вмещающих агрегатов кварца и по сочленениям ограненных индивидов с прожилковидными выделениями золота, а головки - по совершенству форм и скульптурам роста на гранях. Точечные рентгеноспектральные анализы показали, что в зонах роста многих кристаллов по направлению к их головкам содержание серебра закономерно возрастает с 21,7 до 34,8 и далее до 36,7%. Наблюдается также чередование зон, богатых и бедных серебром (20,1; 31,2; 26,8%). Концентрация серебра в пределах "верхушечных" зон, образованных при дорастании головок кристаллов, обуславливает их асимметричную зональность.

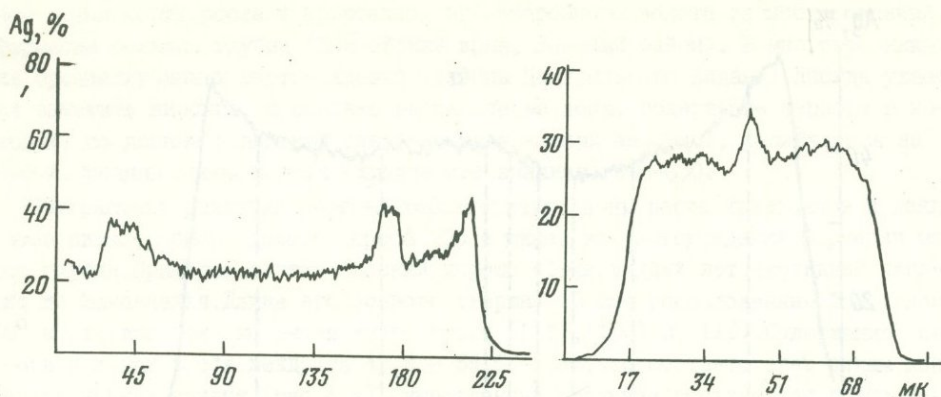
Проведенные исследования выявляют относительно широкую распространенность индивидов и зернистых агрегатов самородного золота с пятнообразными участками концентрации серебра (около 30% от общего числа исследованных золотин из месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, Забайкалья, Нижнего Приамурья). Наличие пятнообразных обособлений фиксируется резкими пиками на концентрационных кривых (рис. 5). Содержание в них серебра на 10-30% выше, чем в окружающем самородном золоте, и достигает в отдельных случаях 65,5%. Внутреннее строение "пятен" с помощью электронного зонда исследовать не удалось, но, судя по результатам электронно-микроскопического изучения образцов из тех же месторождений (Петровская и др., 1970), золото в их пределах неоднородное, тонкомозаичное, с необычно высокой концентрацией Ag, в межблоковых выделениях; расположение последних характерно для структур распада.

Если судить по отдельным растровым изображениям, размеры пятен варьируют от 2-5 до 10-20 мк. Форма их округлая или нечетко полигональная. Отмечается вытянутость пятен вдоль границ выделений золота во вмещающих минералах.

Примечательно тяготение участков высокосеребристого золота к краям золотин, обычно к одной из их сторон. Это сказывается и на форме концентрационных кривых, один конец которых заметно выше среднего уровня (см. рис. 3, б, в). Положение второго конца кривых в одних случаях несколько ниже максимума, но выше среднего уровня, в других - на среднем уровне или ниже его. Это означает, что у края золотины, противоположного по отношению к периферической зоне пятнообразных скоплений примесей серебра, содержание последнего может быть несколько повышенным, пониженным или не отличаться от среднего содержания этого элемента в данном выделении самородного золота. Все три типа распределения серебра отмечены при изучении образцов золота из одного и то-



Р и с. 4. Кривые распределения серебра в дендритах и кристаллах золота  
 а - веточка дендрита из Закавказья, поперечное сечение; б, в - кристаллы из  
 Бухтянского участка, Нижнее Приамурье; по горизонтальной оси - расстояние  
 от "корневых" частей индивидов. Пунктир - вероятное положение границ зон  
 роста

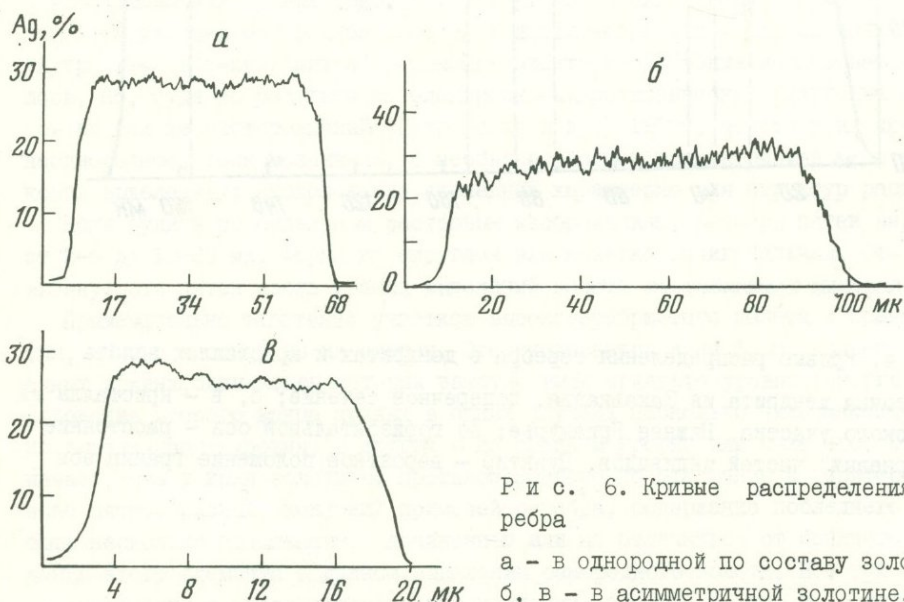


Р и с. 5. Концентрационные кривые, указывающие на наличие в золотилах из халцедоновидного кварца участков с резко повышенной концентрацией серебра. Балей

го же месторождения. Так обстоит дело и в Агатовском месторождении Охотско-Чукотского пояса, и в Балейском из Забайкалья.

Полярное краевое расположение обогащенных и обедненных серебром участков золотиин проверялось сопоставлениями кривых для отдельных зерен по разным профилям, перпендикулярным друг к другу. Отмеченная полярность не зависит от характера среды; она наблюдалась как у золотиин, граничащих с зернами разных минералов, так и у включений золота в однородных агрегатах кварца. Наряду с асимметрично зональными в одних и тех же шлифах присутствовали золотиин со сравнительно однородным распределением серебра (рис. 6).

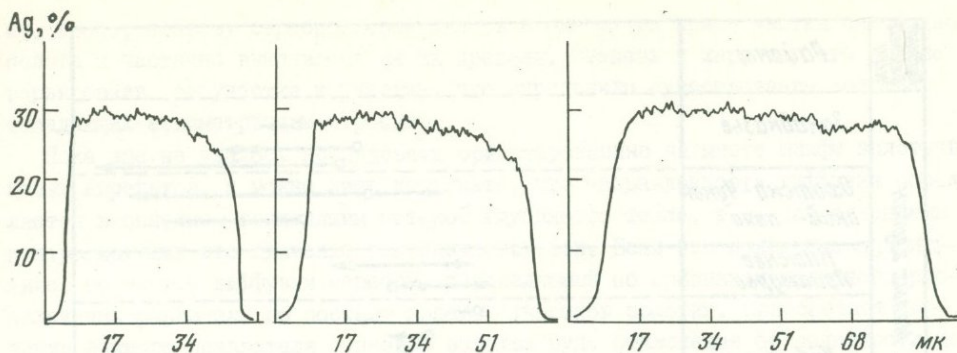
В шлифах образцов из месторождений Забайкалья и Охотско-Чукотского пояса у большинства оближенных золотиин, сцементированных халцедоновидным кварцем, зоны, обогащенные серебром, расположены с одной и той же стороны (рис. 7).



Р и с. 6. Кривые распределения серебра

а - в однородной по составу золотине; б, в - в асимметричной золотине.

Балей



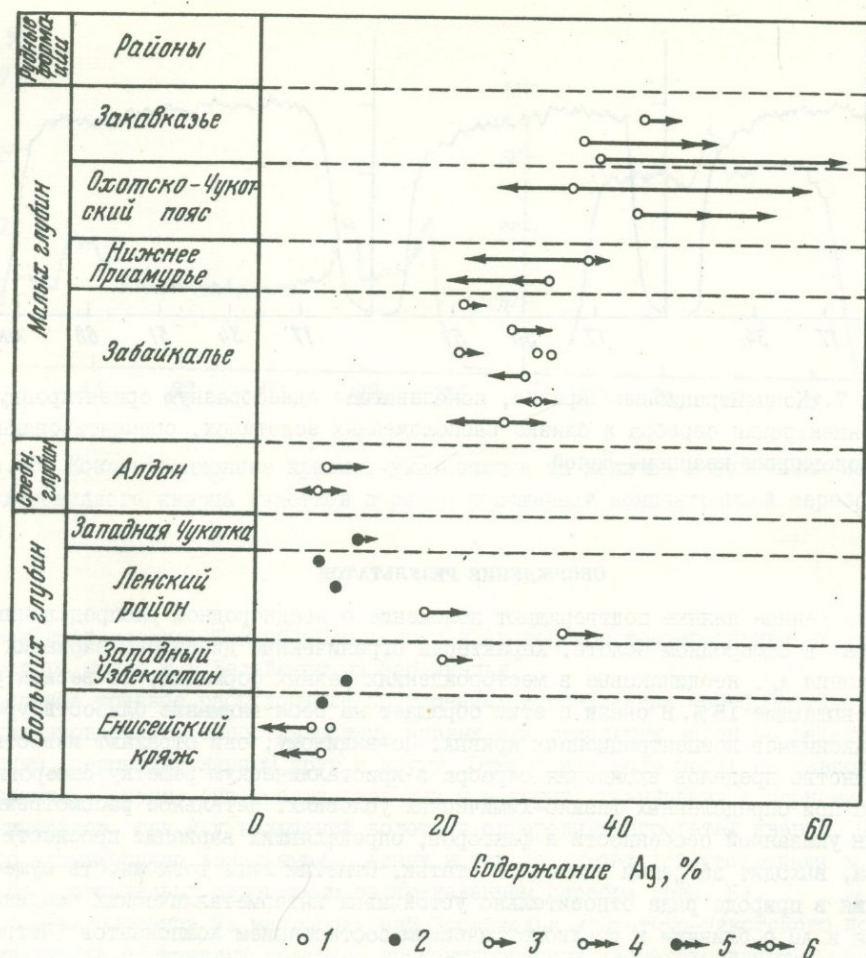
Р и с. 7. Концентрационные кривые, показывающие однообразную ориентировку зон концентрации серебра в близко расположенных золотилах, сцементированных халцедоновидным кварцем. Балей

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные данные подтверждают положение о неоднородном распределении серебра в самородном золоте. Характерны ограниченные диапазоны вариаций содержания Ag, неодинаковые в месторождениях разных формаций, но весьма редко превышающие 15%. В связи с этим обращает на себя внимание близость уровней максимумов концентрационных кривых. По-видимому, они отражают известное постоянство пределов вхождения серебра в кристаллическую решетку самородного золота при определенных физико-химических условиях. Детальное рассмотрение причин указанной особенности и факторов, определявших вариации пробы золота, выходит за рамки настоящей статьи. Отметим лишь возможность существования в природе ряда относительно устойчивых интерметаллических соединений Ag и Au с близким к стехиометрическому соотношению компонентов (Петровская, 1973). Соответственно колебания состава в микроучастках золотинок могут рассматриваться как показатель срастаний двух и более разновидностей Au-Ag-минералов. О наличии фазовых границ свидетельствуют четкие очертания участков с разным содержанием серебра, выявляемые травлением шлифов.

Структуры выделений самородного золота, создаваемые различным расположением участков и зон, обогащенных или обедненных серебром, отвечают разным типам неоднородности минерала. Устанавливается более широкая, чем это представлялось ранее, распространенность структур направленного роста индивидов золота: особенности концентрационных кривых подтверждают изменение содержания Ag от корневых частей кристаллов к их головкам, а у дендритов — от центральных к краевым зонам их веточек. Наряду с меняющимся составом растворов вероятной причиной этого могли быть изменения кислотно-щелочных свойств среды, как известно, существенно влияющих на величину отношения Au/Ag (Щербина, 1956).

Своеобразной разновидностью зональности эндогенных выделений самородного золота является асимметричное расположение участков и зон, обогащенных и обедненных серебром по периферии неправильных зерен и зернистых агрегатов золота. Его особенности трудно связать с ростом зерен и кристаллов (отсутствие зависимости от кристаллографических направлений, прерывистость). Вряд ли было существенным и влияние среды, поскольку асимметрично-зональные золотины нередко располагаются в однородных кварцевых агрегатах. По-видимому, основной причиной асимметричного расположения обогащенных серебром участ-



Р и с. 8. Диаграмма, характеризующая распределение серебра в золотинах из разнотипных золоторудных месторождений.

1 - Ag в основном содержится в центральной части; 2 - содержание Ag одинаково в центральной и краевой частях; 3 - обогащение Ag у одного из краев; 4 - обогащение Ag у обоих краев; 5 - обеднение Ag у обоих краев; 6 - обогащение Ag у одного из краев при обеднении противоположного. Длина стрелок указывает на величину различия состава центральных и краевых частей каждой исследованной золотины. Диаметр кружков - величина погрешности анализов

ков служили послекристаллизационные явления диффузионной перегруппировки примеси серебра в самородном золоте. Такие явления могли возникать еще до завершения рудного процесса, под действием тепловых потоков, в сфере которых формировались и долгое время находились многие золоторудные месторождения. Длительное сохранение активности подобных потоков неоспоримо доказывается существованием термических аномалий в областях молодой металлогении (рудные зоны Кавказа, Восточных Карпат и др.). Их влияние на рудное вещество, особенно на минеральные ассоциации ранних стадий рудоотложения, представляется почти неизбежным (Петровская и др., 1971а).

Скорость диффузии серебра больше, чем золота, что доказано экспериментально на примере сплавов (Ramberg, 1952) и на природных объектах (Моисеен-

ко, 1965); поэтому серебро перемещалось к одному из краев частиц самородного золота и частично выносилось за их пределы. Степень и характер его выноса варьировали от участка к участку, что определило существование золотин, обладающих асимметричным строением.

Пока еще не удалось исследовать ориентированные на месте шлифы золотокварцевых агрегатов, и можно лишь допускать, что направленность диффузии определяется в основном восходящим потоком глубинного тепла, т.е. направлениями контролирующими это движение тектонических зон. Если это положение справедливо, то вектор диффузии серебра, определяемый по признакам полярного расположения различных по составу краевых участков золотин, приобретает значение важного показателя генезиса золотых руд. Отклонения от полярности могут вызываться локальной неоднородностью теплового потока, связанной с составом минеральных агрегатов, их теплопроводностью, расположением в них трещин и т.д.

Частота встречаемости различных типов распределения серебра в золотилах характеризуется диаграммой (рис.8). Отчетливо видно, что по мере перехода от глубинных месторождений к малоглубинным увеличивается роль одностороннего обогащения серебром краевых участков и возрастает контрастность отличий их состава от состава внутренних частей золотин. Это позволяет предполагать, что с увеличением содержания серебра в самородном золоте растет его чувствительность к условиям минералообразования (концентрация растворов, pH-Еh среды и др.) и послекристаллизационным воздействиям, особенно термическим.

#### ВЫВОДЫ

1. Применение электронного микронзонда позволяет исследовать неоднородное распределение серебра в частицах самородного золота (растровые изображения в рентгеновских лучах, концентрационные кривые), а также определять его содержание (от 0,1% и выше) в участках зерен и зернистых агрегатов золота размерами не менее 8 мк. Результаты микронзондовых анализов подтверждают неоднородность распределения серебра в эндогенных выделениях самородного золота; различия содержания Ag в одной золотине достигают 10-15%.

2. Распространенность золотин с резко неравномерным распределением серебра, с четкими границами участков и зон, существенно различающихся по содержанию этого элемента, со структурами, близкими к структурам распада твердых растворов, не согласуется с широко известными представлениями о полной изоморфной смеси Au и Ag в природных условиях. По-видимому, существуют пределы соотношений указанных элементов в самородном золоте, о чем свидетельствует также относительное постоянство максимумов концентрации Ag в большинстве исследованных образцов.

3. Выявлен особый тип зональности золотин, определяемый асимметричным расположением в золотилах участков и зон, обогащенных и относительно обедненных серебром. Предполагается, что его возникновение может быть следствием как процессов роста (зоны дорастания головок кристаллов и ветвей дендритов), так и послекристаллизационной диффузии серебра.

4. Признаки асимметричной зональности зернистых золотин рассматриваются как возможный показатель направлений потоков глубинного тепла на поздних стадиях процесса рудообразования.

- БЕНДИК А.Т., НЕСТЕРОВА Н.О. О проявлении золото-серебряной минерализации из месторождения Мурунтау и в Мурунтауском районе. - Узб. геол., ж., 1971, № 4.
- МОИСЕЕНКО В.Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, кн.изд-во 1965.
- ОСТРОВСКИЙ И.А. Оптический метод определения важнейшей особенности химического состава самородного золота в микроскопических препаратах. - Кольма, 1946, № 6.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В. Самородное золото. М., изд-во "Наука", 1973.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В., ФРОЛОВА К.Е., ПЛЯШКЕВИЧ Л.Н. Тонкая мозаичная структура кристаллических зерен самородного золота (по электронно-микроскопическим данным). - Докл. АН СССР, 1970, т. 191, вып. 2.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В., ЛЮТЦАУ В.Г., ФРОЛОВА К.Е., ЛАПУТИНА И.П., ВАСИЛЬЕВА Г.В. Неоднородность самородного золота. - Сб. "Вопросы однородности и неоднородности минералов". М., изд-во "Наука", 1971а.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В., НОВИКОВ В.М., ФОМИН П.С., ФРОЛОВА К.Е., ЕВСТИГНЕЕВА Т.П. Особенности самородного золота как показатели генезиса близповерхностных третичных месторождений Нижнего Приамурья. - Геол. рудн. месторожд., 1971б, № 1.
- САХАРОВА М.С. Изучение состава самородного золота методом рентгеноспектрального микроанализа. - Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2.
- Справочник химика, т. 3. М.-Л., изд-во "Химия", 1964, стр. 229.
- ШЕРБИНА В.В. О геохимическом значении количественного соотношения золота и серебра. - Геохимия, 1956, № 3.
- RAMBERG H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks. A treatise on recrystallization and replacement in the earth crust. Chicago Univ. Press, 1952.
- STUMPFEL E.F.; CLARK A.M. Electron-probe microanalysis of goldplatinoid concentrates from Southeast Borneo. - Bull. Inst. Mining. Metallurgy, 1965, v. 74.

*Н. В. Петровская, М. И. Новгородова*

**МИКРОТВЕРДОСТЬ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ОСОБЕННОСТЕЙ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЕБРА  
В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ**

Зависимость величин микротвердости золота от содержания в нем серебра была установлена для Au - Ag-сплавов еще в начале XX в. (Курнаков и др., 1915). В дальнейшем она была подтверждена и для природного золота (Лебедева, 1963).

Опираясь на отмеченные закономерности, некоторые исследователи стали использовать метод измерений микротвердости для определения среднего состава (пробы) отдельных золотин, в том числе микроскопически мелких (Нарсеев, 1969). Однако возможность подобной однозначной интерпретации определяемых величин вызвала сомнения. Микротвердость самородного золота, обладающего одной и той же пробой, не всегда оказывалась одинаковой. По-разному оценивались и общие пределы изменчивости его микротвердости (кгс/мм<sup>2</sup>): 34-52 (Wowie, Taylor, 1958), 41-94 (Young, Millman, 1964), 50-82 (Лебедева, 1963), 41-137 (Бадалова и др., 1968) и даже 37-150 (Магковский и др., 1972).

Исследование золота отдельных регионов показало широкую дисперсию рассматриваемых величин (Бадалова и др., 1968).

Имеющиеся материалы указывают на то, что зависимость микротвердости самородного золота от содержания в нем серебра осложняется локально проявляющимся влиянием других факторов. Влияние на микротвердость самородного золота других элементов-примесей не может быть сколько-нибудь существенным: они

присутствуют в ничтожно малых количествах (0,01 - 0,001%). Вместе с тем экспериментально установлено, что прочностные свойства золотых сплавов, в частности их пластичность, резко изменяются лишь при содержании примесей Bi, Pb, Sb, Zn, Te и др. не менее 0,1% (Буркхардт, 1941; Плаксин, 1958).

Известно, что твердость кристаллических веществ может значительно меняться в зависимости от их структуры, пористости и деформированности. Исследования подобного рода зависимостей для самородного золота лишь начинаются.

Есть основания полагать, что микротвердость золота может варьировать вследствие неравномерного распределения в нем серебра, наличия его сегрегаций и частичного упорядочения природных Au-Ag-смесей. Возможность использования микротвердости для выяснения этих особенностей представляет особый интерес. Первые результаты исследований опубликованы (Петровская, 1969, 1973). Ниже приводятся новые данные.

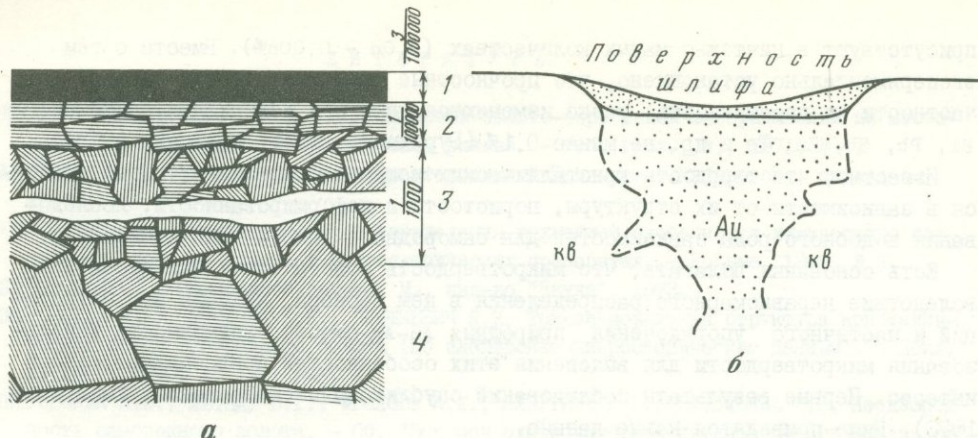
Авторами были изучены 60 образцов самородного золота из месторождений Урала, Енисейского края, Узбекистана, Забайкалья, Якутии и некоторых восточных районов СССР; произведено свыше 1000 замеров микротвердости. Образцы предварительно исследовались при помощи методов минераграфии и электронной микроскопии; состав их определялся обычным химическим анализом и частью на электронном микронзонде (аналитик Т.И.Лосева). Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3, тарированном по NaCl. Экспозиция 10 сек, нагрузка 10-20 г.

Для оценки достоверности данных оказалось необходимым выявить значение погрешностей метода, которые были одной из причин расхождений результатов измерений, выполнявшихся разными исследователями для однородного по составу самородного золота, образовавшегося в одинаковых условиях.

#### ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Как известно, ошибки измерений диагонали отпечатка алмазного индентора при измерениях микротвердости составляют 3-5%; суммарная величина погрешности определений близка к 10% (Лебедева, 1963). Для мягкого и пластичного минерала, каким является самородное золото, указанные величины могут значительно возрастать из-за изменения состояния поверхностного слоя образцов при их механической обработке. Уже давно установлено (Данков, 1940), что на полируемой поверхности мягких кристаллических веществ вследствие их механического диспергирования образуется "аморфная" пленка, состоящая из ультрамелких (близких к коллоидным) частиц. Использование электронографии позволило доказать, что под аморфной наполированной пленкой находится "наклепанный" слой, образованный фрагментами кристаллов, в разной мере дезориентированными. С глубиной размеры фрагментов увеличиваются, а степень их дезориентировки уменьшается (рис.1).

Толщина деформированного слоя у различных веществ варьирует, достигая, например, 0,008 мм у Al (Бочвар, Жадаева, 1947). Твердость его средних частей значительно больше, чем верхних, и превышает твердость глубже расположенного недеформированного вещества. Подобные различия микротвердости могут приближаться к 30-40% (Бочвар, 1951). Очевидно, что при изготовлении шлифов важно устранять условия, ведущие к увеличению толщины деформированного слоя: давление на полируемую поверхность, вызывающее явления наклепа, и резкий переход от крупных абразивов к тонким, приводящий к дезинтеграции вещества и заполировке неровностей шероховатой поверхности.



**а**

Р и с. 1. Схематические разрезы деформированной области у поверхности полированного золота

а - внутреннее строение деформированной области (Данков, 1940): 1 - аморфный слой; 2 - упорядоченный; 3 - нарушенный; 4 - ненарушенный; б - изменение толщины деформированной области на границе с кварцем (кв)

Нами образцы готовились следующим образом: после резки они поступали на шлифовку с грубым абразивом КЗ-6, затем цементировались канифолью в смеси с ксилолом, далее шлифовались с абразивом М-14, снова цементировались и зачищались от вещества цемента на стеклянной доске с тонкими абразивами М-5, а затем М-3 и М-2, предварительно отмученными. Завершающая полировка проводилась на чугунном диске с наклеенным на него мягким фетром (велюром).

С целью изучения влияния способа шлифовки при обработке отдельных образцов намеренно нарушалась последовательность перехода от грубых к более тонким абразивам, что приводило к образованию относительно толстого наполированного слоя. Для определения его толщины использовались измерения диагонали отпечатка индентора при нагрузках от 5 до 200 г; длина диагонали возрастала до некоторого предела нагрузки (в нашем случае - до 100 г) и затем уменьшалась. Точка перегиба на кривой зависимости измеряемой величины от нагрузки (рис. 2) соответствует границе деформированного слоя и ниже лежащих частей минерала. Толщина слоя приблизительно вычислялась исходя из того, что глубина проникновения индентора составляет 1/7 величины диагонали отпечатка. У четырех образцов низкопробного золота (из Нижнего Приамурья) она составила 10-15 мк

Полученные данные подтвердили зависимость толщины деформированного слоя от степени шероховатости поверхности шлифа, подвергающейся полировке (табл. 1); уменьшение слоя достигалось многостепенным переходом от грубых к тонким абразивам и к окончательной полировке; применение при ее завершении двух различных по составу, но близких по тонкости абразивов практически не сказывалось на качестве полировки.

При интерпретации результатов измерений следует иметь в виду, что мощность наполированного слоя заметно увеличивается у границы самородного золота с более твердыми минералами (рис. 1, б). В ряде случаев это увеличение более чем двукратное, что, по-видимому, связано с очертаниями границ зерен (малые углы наклона границы способствуют утолщению краевых зон).

Величина микротвердости самородного золота изменяется с увеличением толщины деформированного слоя:

Толщина слоя, мк	10,3	10,6	12,0	14,0	25,4
Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	70,7	72,4	82,4	86,0	110,7

Т а б л и ц а 1

Толщина напóлированного слоя в зависимости от способа обработки  
полированной поверхности в самородном золоте

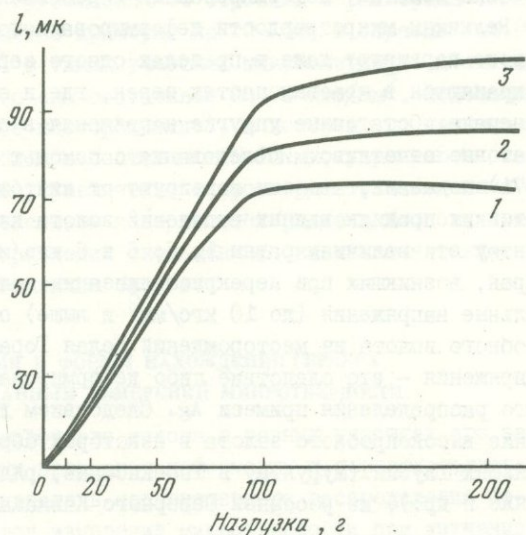
Набор применяемых абразивов в процессе шлифовки	Абразивы для полировки	Нагрузка Р, г						Толщина напóлированного слоя, мк
		5	10	20	50	100	200	
		Размер диагонали отпечатка, мк						
КЗ-6, М-14, М-5, М-3, М-2	Розовая Al-паста	11,5	16,2	22,1	46,6	72,9	71,5	10,3
КЗ-6, М-14	То же	12,0	15,0	23,5	50,0	82,0	85,0	12,0
КЗ-6, М-14, М-5	"	15,0	14,7	25,0	51,0	93,6	99,7	14,0
КЗ-6, М-14, М-5, М-3, М-2	Зеленая окись хрома	12,2	16,0	22,9	50,0	74,8	74,0	10,6

Полученные данные показывают, что увеличение толщины деформированного слоя золота на несколько микрон вызывает возрастание измеряемых величин микротвердости по отношению к истинным на 12-16 кгс/мм<sup>2</sup>; при толщине порядка 20-30 мк измеряемые величины в два раза превышают истинную микротвердость минерала. Так, в одном из образцов из месторождения Эльдorado (Енисейский край) в золотилах размером 300-400 мк уже на расстоянии 50 мк от края измеряемые величины достигают 127 кгс/мм<sup>2</sup>, тогда как истинная микротвердость (в недеформированных при шлифовке участках тех же зерен) равна 65-80 кгс/мм<sup>2</sup>. Резкое возрастание "кажущейся" микротвердости сопровождается искажением формы отпечатка при смещении его центра к краю зерна. Подобные искаженные формы убедительно свидетельствуют о возрастании деформированного слоя в золотине по направлению к ее краю.

Влияние наклепа следует иметь в виду при интерпретации результатов измерений. Возможно, что им объясняются сведения о необычно высокой микротвердости золота (Матковский и др., 1972).

Некоторые авторы считают, что изменение нагрузки от 25 до 300 г не приводит к систематическим погрешностям измерений твердости золота (Nakhla, 1956; Young, Millman, 1964). Этому противоречат результаты наших экспери-

Р и с. 2. Зависимость длины диагонали отпечатка алмазного индентора на разных образцах золота (1-3) от величины применяемой нагрузки



ментов. При увеличении нагрузки с 10 до 20 г значения твердости золота практически не менялись (70 и 76 кгс/мм<sup>2</sup> соответственно), но при нагрузке 50–100 г они уменьшались до 43–35 кгс/мм<sup>2</sup>; при этом вокруг отпечатка возникли линии скольжения. Подобная зависимость свойственна высокопластичным материалам и объясняется усилением пластических деформаций при увеличении груза индентора (Бочвар, 1940). Применение нагрузок <10 г приводит к искаженным результатам, поскольку индентор алмазной пирамиды при испытаниях не выходит за пределы деформированного слоя.

Сравнение микротвердости травленной и свежеотполированной поверхности золотин показало следующее: высокопробное (проба свыше 800) золото после травления мягче ( $H = 43\text{--}46$  кгс/мм<sup>2</sup>), чем до травления ( $H = 50\text{--}65$  кгс/мм<sup>2</sup>); низкопробное золото после травления несколько упрочнялось ( $H = 71\text{--}82$  по сравнению с ( $H = 66\text{--}73$  кгс/мм<sup>2</sup>). Этот факт, вероятно, зависит от различного состава пленок, образующихся при травлении золота реагентами, содержащими хлористые соединения (царская водка и др.).

Приведенные данные показывают, что достоверность определений микротвердости золота в большей мере, чем у многих других минералов, зависит от способа изготовления шлифов и условий измерений. Это необходимо учитывать при использовании микротвердости как показателя содержания серебра и его распределения в самородном золоте.

#### ФАКТОРЫ, ОСЛОЖНЯЮЩИЕ ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ОТ СОСТАВА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

Вывод о зависимости прочностных свойств самородного золота от степени его деформации был впервые высказан С.Ф. Жемчужным (1922), установившим, что отличия твердости самородков от твердости сплавов того же состава исчезали после непродолжительного отжига при температуре красного каления и вновь возникали при механических воздействиях на золото. Исследование Au-Ag-сплавов показало, что влияние деформаций может быть эквивалентно влиянию примесей серебра или даже превышать его. Так, твердость сплава с 25% Ag после обжата образцов возрастала с 32 до 93 кгс/мм<sup>2</sup>, т.е. почти втрое (Addicks, 1940). Однако в природных образованиях эта зависимость несколько затуманена вследствие склонности золота к рекристаллизации, установленной при изучении его сплавов (Тамман, 1931; Бойцов и др., 1946) и подтвержденной при исследовании золотин, деформированных в россыпях (Петровская, Фасталович, 1955).

Величины микротвердости деформированного и перекристаллизованного золота широко варьируют даже в пределах одного зерна; участки деформаций нередко сохраняются в краевых частях зерен, где и отмечается повышение твердости минерала. Остаточные упругие напряжения в самородном золоте фиксируются достаточно отчетливо. Исследования с помощью микролауэграмм (Петровская и др., 1971) показали, что они варьируют от ничтожно малых до 8 кгс/мм<sup>2</sup>. Например, у тонких прожилковидных выделений золота из месторождений Советского и Мурунтау эти величины равны 1; 5; 6 и 8 кгс/мм<sup>2</sup>, а у крупных кристаллических зерен, возникших при перекристаллизации золота, приближаются к нулю. Значительные напряжения (до 10 кгс/мм<sup>2</sup> и выше) отмечены у отдельных зерен низкопробного золота из месторождений Белая Гора и Балейское. Остаточные упругие напряжения — это следствие либо деформированности золота, либо неравномерного распределения примеси Ag. Следствием деформированности является упрочнение высокопробного золота в некоторых образцах из месторождений формации больших глубин (Мурунтау в Узбекистане, ряд рудопроявлений в Енисейском крае и др.), из россыпей Северного Кавказа и из колчеданных залежей (место-

рождение Гайское на Южном Урале). Травлением обнаруживаются линии скольжения, часто плавно изогнутые, располагающиеся в краевых частях зерен самородного золота, где оно обладает повышенной твердостью. Например, деформированные участки золотин из Гайского месторождения характеризуются микротвердостью 76-82 кгс/мм<sup>2</sup>, а недеформированные - 55-70 кгс/мм<sup>2</sup>.

Отмечается зависимость микротвердости самородного золота от размеров его зерен: более мелкие из них обладают несколько повышенной твердостью (табл.2). Указанный эффект не обнаруживается в зернах, размеры которых превышают 100 мк; в последних отмечаются более широкие, чем в мелкозернистых выделениях, интервалы изменчивости величин микротвердости.

Т а б л и ц а 2

Зависимость величин микротвердости самородного золота (проба 780) от размеров его зерен (Балейское рудное поле)

Обра- зец	Размер зер- на, мк	Микротвер- дость, кгс/мм <sup>2</sup>	Число замеров
1	15-30	62-63	23
	30-60	51-57	45
2	15-30	65-70	10
	30-60	61-67	20

При сравнении микротвердости разных зерен самородного золота следует учитывать возможное влияние анизотропии этого свойства. По данным Б.Янга и А.Миллмана (Young, Millman, 1964), наибольшей твердостью обладают поверхности, параллельные грани (111) (66-81 кгс/мм<sup>2</sup>), а наименьшей (44-53 кгс/мм<sup>2</sup>) - параллельные грани (110); для грани (001) характерны промежуточные значения твердости (60-83 кгс/мм<sup>2</sup>).

Значение субструктур самородного золота отмечалось рядом исследователей (Бадалова и др., 1968; Петровская, 1973). По нашим данным, заметное влияние на величину микротвердости оказывает блоковая (мозаичная) субструктура его выделений: чем меньше размеры блоков, тем более твердость золотин. В тех участках, где травлением выявлено грубомозаичное строение с размерами блоков 10-20 мк, микротвердость увеличивается примерно на 10-15%; в образцах из Советского рудника (Енисейский край) в таких участках микротвердость достигает 75-80 кгс/мм<sup>2</sup>, но наиболее часто она составляет 65-70 кгс/мм<sup>2</sup>. Золотины тонкомозаичного строения (Балейское месторождение), в которых, по данным электронной микроскопии, размеры блоков составляют 5-10 мк, упрочняются на 20-30%. Как известно (Бочвар, 1940), увеличение микротвердости в подобных случаях обусловлено упрочняющим действием поверхностей раздела блоков, связанным с неизбежным изменением направлений скольжения; сказывается также эффект закрепления дислокаций по границам блоков.

#### ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЕБРА В САМОРОДНОМ ЗОЛОТЕ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ МИКРОТВЕРДОСТИ

Неодинаковая микротвердость самородного золота в разных участках его зерен и зернистых агрегатов, лишенных признаков деформации и перекристаллизации, может рассматриваться как показатель неравномерного распределения серебра в минерале. В этом плане метод измерений микротвердости при изучении

самородного золота до последнего времени, насколько нам известно, не применялся. Вместе с тем уже первые предпринятые авторами попытки подобного рода исследований подтвердили эффективность метода (Петровская, 1969).

Особенности распределения серебра и его сегрегации выявлялись путем сравнения величины и формы отпечатков индентора в разных частях выделений золота в тех случаях, когда отсутствовали следы деформации минерала. Результаты измерений показывают, что периферические части ограненных индивидов и неправильных выделений золота в подавляющем большинстве случаев (70-80% исследованных образцов) отличаются по твердости от центральных частей. Эти различия сказываются и при однотипности структуры и субструктуры сравниваемых участков золотин. Определение состава минерала в таких участках, выполненное при помощи локального лазерного анализа (Г.А.Васильева) и электронного микросонда (Т.И.Лосева, А.И.Цепин), обнаруживало неодинаковые содержания в них серебра.

Изменчивость микротвердости возрастает с общим увеличением количества серебра и с усилением степени неоднородности его распределения в золоте. Примерами весьма контрастной неоднородности состава, выявленной измерениями микротвердости и подтвержденной другими методами, служат золотины из участка Бухтянка Нижнего Приамурья. Одна из них, изображенная на рис. 3 и 4 (рис.4 - см. приложение), обладает асимметрично-зональным строением, охарактеризованным по данным электронного микросонда<sup>1</sup>. Аналогичные особенности распределения серебра устанавливаются по неоднородности прочностных свойств периферических частей золотин.

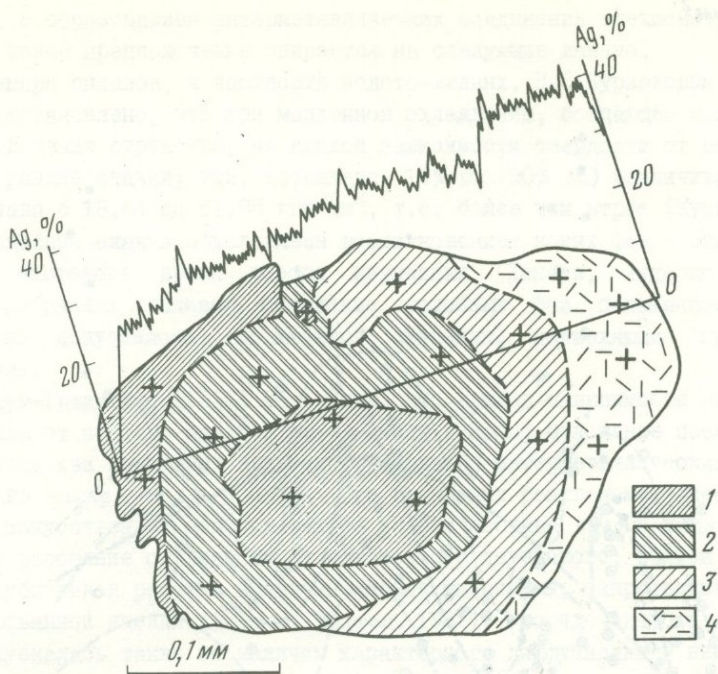
В пределах дендритов и кристаллов самородного золота более твердыми нередко оказываются верхушечные зоны роста, что указывает на повышение содержания серебра в последние стадии кристаллизации самородного золота. Эта особенность не является универсальной: в ряде случаев, например в образцах из Балецкого рудного поля, концевые части веточек дендритов золота были относительно чистыми и соответственно более мягкими.

Так же как и локальный спектральный анализ, изменения микротвердости выявляют в пределах золотин изолированные пятнообразные сегрегации примесей серебра (образцы из Бухтянского участка). Для их оконтуривания требуется множество измерений по всей площади среза золотины, что возможно лишь при достаточно больших размерах изучаемых частиц самородного золота. Три-четыре измерения дают лишь предварительные данные для локальных спектральных и электронно-зондовых анализов. Измерения микротвердости являются простым и достаточно надежным путем исследований неоднородного распределения серебра в микроучастках золотин.

Значительно более сложным представляется вопрос о возможности использования рассматриваемого метода для установления форм нахождения серебра в самородном золоте. Применительно к золотым сплавам этот вопрос решался положительно: плавная форма кривой зависимости состав-твердость рассматривалась как одно из доказательств непрерывной смесимости металлов (Курнаков и др., 1915).

Максимальные значения твердости характеризовали сплавы с равными соотношениями атомных количеств Au и Ag, что соответствует 35,41% Ag, или пробе золота 650. Результаты более поздних исследований других физических свойств Au - Ag-сплавов (электропроводности, теплопроводности, магнитной восприим-

<sup>1</sup> Н.В. Петровская, Т.И. Лосева. Рентгеноспектральное исследование распределения серебра в эндогенных выделениях самородного золота. Наст. сб., стр.34.



Р и с. 3. Кривая содержания Ag по данным электронного микронзонда со схематическим изображением участков золотины, различающихся по микротвердости ( $\text{кгс}/\text{мм}^2$ ). Бухтянка, Нижнее Приамурье

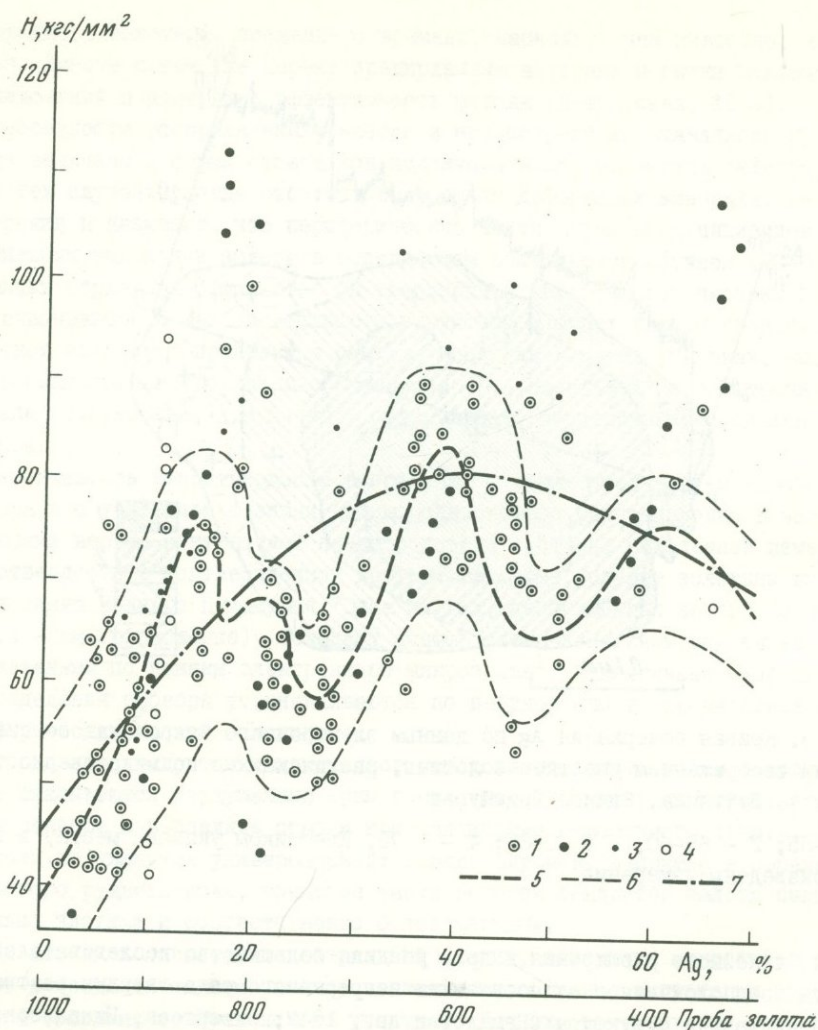
1 - 60-55; 2 - 65-60; 3 - 70-65; 4 - 70. Крестиком указаны места, в которых произведены измерения

чивости, линейного расширения и др.) убедили большинство исследователей в верности предположения о существовании непрерывного ряда твердых растворов без упорядоченной структуры (Немилов и др., 1947; Сивертсен, Никольсон, 1964; и др.).

Характеристики состава самородного золота, приводимые в различных курсах и справочниках по минералогии, базируются на представлениях о полной смеси Au и Ag, аналогичных отмеченным выше. Отдельные ученые (Вернадский, 1922) обращали внимание на перерывы в ряду разновидностей золота, выделяемых по содержанию серебра. Известны предположения о существовании интерметаллических Au-Ag-соединений (работы Ж.Бусенго XIX в.), но они не получили поддержки (Жемчужный, 1922).

Методы исследований прочностных свойств самородного золота пока еще не привлекались к решению рассматриваемого вопроса. Упомянутая выше кривая зависимости микротвердости от содержания серебра в самородном золоте, построенная С.И.Лебедевой (1963), полностью повторяла кривую Н.С.Курнакова, характеризующую Au-Ag-сплавы, и, казалось бы, подтверждала вывод о непрерывной смеси золота и серебра и в природных условиях. Однако этому стали противоречить результаты последующих работ.

Анализ материалов, полученных авторами настоящей статьи, и литературных источников привел к заключению о сложной форме кривой зависимости твердости от состава самородного золота (Петровская, 1973). Новые данные позволяют уточнить характер этой кривой (рис.5). Четко выделяются три ее максимума, соответствующие интервалам содержания серебра 15-20, 35-40 и 63-65%. Под-



Р и с. 5. Диаграмма состав-микротвердость самородного золота

1,2 - соответственно пробирный и рентгеноспектральный анализы по данным авторов; 3 - данные Р.П.Бадаловой и др. (1968); 4 - данные Б.Янга и А.Миллмана (Young, Millman, 1964); 5 - зависимость микротвердости самородного золота от его состава; 6 - дисперсия  $H, \text{кгс/мм}^2$ ; 7 - изменение микротвердости искусственного сплава золота с изменением его состава

твердая представления о прерывистости ряда природных Au-Ag-смесей, эта кривая свидетельствует о существовании достаточно индивидуализированных членов ряда.

Разновидности золота, различающиеся по составу, микротвердости и удельному весу, выделили в последнее время Р.П.Бадалова, С.И.Лебедева и их соавторы (1973); однако намеченный ими ряд несколько иной (золото пробы 950-850, 850-700, 700-450), и, в частности, не отмечается его дискретность.

Многомодальный характер рассматриваемой кривой позволяет предположить не только обособленность природных разновидностей золота с разным содержанием серебра, но и определенную степень упорядоченности структуры минерала,

возможно, с образованием интерметаллических соединений стехиометрического состава. Такое предположение опирается на следующие данные.

На примере сплавов, в частности золото-медных, Н.С. Курнаковым и его соавторами установлено, что при медленном охлаждении, создающем возможность для упорядочения структуры, на кривой зависимости твердости от состава фиксируются резкие скачки; так, добавление 10% Cu (90% Au) увеличивает твердость сплава с 18,64 до 69,95 кгс/мм<sup>2</sup>, т.е. более чем втрое (Курнаков и др., 1915). Подобные скачки обусловлены возникновением новых фаз состава AuCu<sub>3</sub> и AuCu, в настоящее время хорошо изученных (Хансен, Андерко, 1962). В золото-серебрянных сплавах появление подобных фаз большинством исследователей не допускалось, но имеются сведения, позволяющие предполагать их наличие.

Н.В. Грум-Гржимайло (1956) установил, что кривая зависимости константы эффекта Холла от состава сплавов Au-Ag имеет изломы; положение последних рассматривалось как возможный признак образования интерметаллических соединений состава Au<sub>3</sub>Ag, Au<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub> и AuAg<sub>3</sub>. При детальном рентгенометрических исследованиях искусственных монокристаллов золота состава AuAg и AuAg<sub>3</sub> установлено, что рассеяние отличается от монотонного лауэвского; вблизи узлов простой кубической решетки выявлены слабые максимумы, запрещенные для графцентрированной ячейки (Norman, Warren, 1951). Упорядоченность ближнего порядка допускалась также по наличию характерного диффузионного пика на порошковых диаграммах Au-Ag-сплавов (Гинье, 1962). На частичное упорядочение твердых растворов указывают и некоторые аномалии термодинамических свойств Au-Ag-сплавов (Хансен, Андерко, 1962).

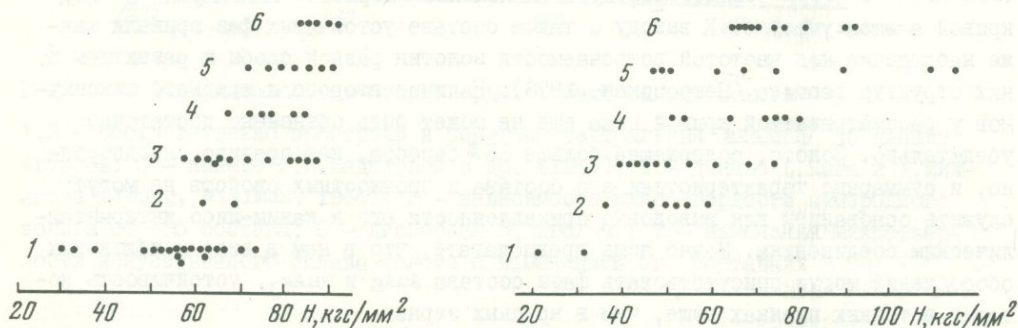
Вероятность упорядоченности структуры самородного золота значительно больше, чем структуры сплавов, время существования которых неизмеримо меньше геологической жизни золота. Учитывая это положение, мы склонны рассматривать разновидности золота, выделяемые по составу и микротвердости, как следствие возникновения в природных условиях фаз определенного стехиометрического состава. Наиболее вероятно существование соединения Au<sub>3</sub>Ag (15%Ag). Об этом свидетельствует положение первого максимума и вид кривой в этом участке. К выводу о таком составе устойчивых фаз привели также наблюдения над частотой встречаемости золотин разной пробы и развитием в них структур распада (Петровская, 1973). Наличие второго и третьего максимумов у рассматриваемой кривой пока еще не может быть объяснено достаточно убедительно. Золото, содержащее больше 35% серебра, как правило, неоднородно, и суммарные характеристики его состава и прочностных свойств не могут служить основанием для выводов о принадлежности его к каким-либо интерметаллическим соединениям. Можно лишь предполагать, что в нем в виде межблоковых обособлений могут присутствовать фазы состава AuAg и AuAg<sub>3</sub>, устойчивость которых в тонких пленках выше, чем в крупных зернах.

Интересны результаты замеров микротвердости в тех участках золотин, где определялось содержание Ag методом электронного микронзонда. Установлено, что в области составов, близких к указанным для выделенных разновидностей золота, наблюдается непропорционально высокое возрастание микротвердости при относительно небольшом увеличении содержания Ag. Например, для образцов золота из месторождений Енисейского края при изменении содержания Ag от 20,0 до 15,3% твердость соответственно возрастала от 60 до 110 кгс/мм<sup>2</sup>, а в некоторых образцах низкопробного золота из Закавказья при среднем содержании Ag 57-55% и микротвердости 70-80 кгс/мм<sup>2</sup> выявлялись локальные участки с содержанием Ag 65-63% и резко повышенной микротвердостью, равной 100-110 кгс/мм<sup>2</sup>.

Отклонения от правила аддитивности приращения микротвердости по мере увеличения содержания Ag в самородном золоте отмечались при изучении образцов без признаков деформации, которая могла бы влиять на прочностные свойства минерала. Естественно допустить, что причиной отклонений являлось существование фаз стехиометрического состава, возникновение которых, как известно (Немилов и др., 1947), влечет за собой упрочнение металлических сплавов.

С принятых позиций относительно плавные формы максимумов кривой зависимости состав - твердость для самородного золота (см. рис.5) могут быть объяснены существованием избытка Ag, образующего твердый раствор в минерале стехиометрического состава. В этом, по-видимому, кроется причина и аномально высокой пластичности самородного золота. Казалось бы, что возрастание его твердости, обусловленное увеличением содержания серебра, должно сопровождаться повышением предела упругости и уменьшением пластичности: пределы упругости Ag (86) почти в два раза выше, чем Au (46). Однако соотношения оказываются обратными: наиболее "твердое" золото является наиболее пластичным (рис.6 и 7); у низкопробного золота (проба 550-650) эта закономерность выражена более отчетливо, чем у высокопробного (проба 800-950). Подобная аномалия у Au-Cu-сплавов (предел упругости Cu в пять раз превосходит предел упругости Au) рассматривается как следствие существования твердого раствора избыточного компонента в интерметаллиде (Курнаков и др., 1915). Концентрация такого компонента вдоль плоских дефектов упаковки, установленная, в частности, для примесей Mg в сплавах золота (Буркхардт, Ван-Лук, 1966), должна неизбежно облегчать развитие трансляционного скольжения, в нашем случае по (111).

О характере упругих деформаций самородного золота свидетельствуют своеобразные искажения формы отпечатков индентора (рис.8). Такие формы имеют около 40% полученных нами отпечатков: из них 20% - с выпуклыми сторонами, 14% - с вогнутыми, у 6% золотин одни стороны отпечатка выпуклы или вогнуты,



Р и с. 6. Соотношение упругопластических свойств низкопробного (проба 550-650) золота и его микротвердости. По вертикали отложено количество отпечатков

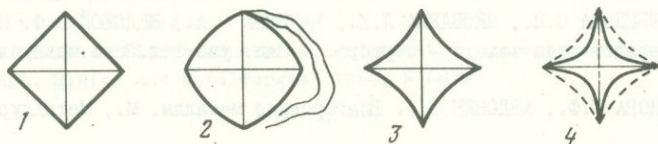
1 - с четырьмя вогнутыми сторонами; 2 - с двумя вогнутыми сторонами; 3 - правильной формы; 4 - с двумя выпуклыми сторонами; 5 - с четырьмя выпуклыми сторонами (с признаками хрупких деформаций или с линиями скольжения)

Р и с. 7. Соотношение упругопластических свойств высокопробного золота (проба 800-950) и его микротвердости.

Условные обозначения те же, что и на рис. 6

другие прямые, что очевидно, отражает анизотропию упругих свойств золота: константы упругости  $\varepsilon_{(111)} : \varepsilon_{(100)} = 1 : 2,2$  (Буркхардт, 1941).

В местах предполагаемых сегрегаций примеси Ag отпечатки отличаются специфической формой: сильная вогнутость сторон придает им крестообразный вид; вблизи нередко заметны точечные следы снятых напряжений. Повышенная упругость самородного золота сочетается в них с наиболее низкой микротвердостью



Р и с. 8. Формы отпечатков алмазного индентора на самородном золоте

1 - правильная; 2 - с выпуклыми сторонами и сколовыми трещинами; 3 - с вогнутыми сторонами; 4 - крестообразная с точечными следами снятых напряжений

минерала ( $21,7-31,5$  кгс/мм<sup>2</sup>), близкой к микротвердости чистого серебра ( $26$  кгс/мм<sup>2</sup>). В таких участках обычно располагались центры крупных шестигранных фигур травления, фиксирующих, как известно (Шейталь, 1947), дефекты кристаллического строения вещества.

#### ВЫВОДЫ

1. Как показали проведенные исследования, метод микротвердости может служить задачам выяснения характера распределения примеси Ag и форм нахождения этого элемента в самородном золоте.

2. При интерпретации результатов измерений микротвердости необходимо учитывать возможное влияние зернистости и мозаичности зерен золота, а также деформаций, вызывающих отклонения основной зависимости прочностных свойств минерала от его состава.

3. Широкая дисперсия величин микротвердости самородного золота, по-видимому, в большой мере обусловлена существованием нескольких природных Au-Ag-соединений, а также неоднородным распределением в них избыточной примеси Ag; участки концентраций Ag являются полями упругих деформаций.

4. Многомодальная форма кривой зависимости твердости золота от его состава подтверждает возможность упорядочения природных смесей Au-Ag и согласуется с предположением о существовании интерметаллических соединений этих металлов.

5. Наиболее вероятно существование интерметаллических соединений с простыми стехиометрическими соотношениями компонентов Au<sub>3</sub>Ag, AuAg, AuAg<sub>3</sub>, о чем свидетельствует положение максимумов на кривой состав-микротвердость. Аномально высокая пластичность золота в области указанных составов предположительно объясняется наличием твердого раствора серебра в указанных интерметаллидах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- БАДАЛОВА Р.П., НИКОЛАЕВА Э.П., ТОЛКАЧЕВА Л.Ф. Изучение микротвердости минералов ряда золото - серебро из золоторудных месторождений Узбекистана. - Сб. "Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования". М., изд-во "Наука", 1968.
- БАДАЛОВА Р.П., ЛЕБЕДЕВА С.И., ЯКОВЛЕВА Л.И., БАКИЕВА С.А., НЕДОБОЙ В.Ф. Изучение плотности минералов ряда золото - серебро. - Зап. узб.отд.Всес.минерал. об-ва, 1973, вып.26.
- БОЙЦОВ А.В., БОЙЦОВА Г.Ф., АВДОНИН Н.А. Благородные металлы. М., Металлургиздат, 1946.
- БОЧВАР А.А. К вопросу о роли искажений внутри кристаллической решетки в явлении упрочнения. - Изв. АН СССР, ОТН, 1940, № 8.
- БОЧВАР А.А. Исследование методов подготовки шлифов для испытания на микротвердость. Сб. "Микротвердость". М., Изд-во АН СССР, 1951.
- БОЧВАР А.А., ЖАДАЕВА О.С. К вопросу изменения микротвердости металлов в зависимости от глубины проникновения индентора и состояния поверхностного слоя. - Изв. АН СССР, ОТН, 1947, № 3.
- БУРКХАРДТ А. Механические и технологические свойства чистых металлов. М., Металлургиздат, 1941.
- БУРКХАРДТ К., ВАН-ЛУК Н. Структура некоторых фаз в системе Au-Mg. Международн. конгресс кристаллографов. Тезисы докладов. М., изд-во "Наука", 1966.
- ВЕРНАДСКИЙ В.И. Опыт описательной минералогии, т.1. Самородные элементы. СПб., 1908-1914.
- ГИНЬЕ В.А. Неоднородные металлические растворы. М., ИЛ, 1962.
- ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО Н.В. Электросопротивление и Колл-эффект сплавов золота и серебра. - Ж. неорг. хим., 1956, вып.9, № 1.
- ДАНКОВ П.Д. Строение и свойства поверхности твердого тела. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- ЖЕМЧУЖНЫЙ С.Ф. Физико-химическое исследование золотых самородков в связи с вопросом об их генезисе. - Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1922, т. II, вып.1, № 5.
- КУРНАКОВ Н.С., ЖЕМЧУЖНЫЙ С.Ф., ЗАСЕДАТЕЛЕВ М. Превращения в сплавах золота и меди. - Ж. русск. физ.-хим. об-ва, часть химич., 1915, № 47 (№ 871).
- ЛЕБЕДЕВА С.И. Определения микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- МАТКОВСКИЙ О.И., ЯСИНСКАЯ А.А., МАКАРОВ В.А. Некоторые типоморфные особенности самородного золота (по данным электронной микроскопии и измерений твердости). - Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1972, № 26, вып.3.
- НАРСЕЕВ В.А. Зональность распределения золота различной пробыности на некоторых месторождениях Казахстана. - Сб. "Геология и геохимия месторождений благородных металлов Казахстана". Алма-Ата, ОНТИ, КазИМС, 1969.
- НЕМИЛОВ В.А., РУДНИЦКИЙ А.А., ВИДУСОВА Т.А. Исследование системы золото - палладий - платина. - Изв. АН СССР. Сектор Платина, 1947, № 198, вып. 30.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В. Типоморфизм и некоторые черты генезиса самородного золота в убого-сульфидных рудах формации малых глубин (на примере месторождений Забайкалья). - Сб. "Типоморфизм минералов". М., изд-во "Наука", 1969.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В. Самородное золото. М., изд-во "Наука", 1973.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В., ФАСТАЛОВИЧ А.И. Изменения внутренней структуры самородного золота в условиях россыпей. - Сб. "Вопросы геологии Азии", т. II. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- ПЕТРОВСКАЯ Н.В., ЛЮТЦАУ В.Г., ФРОЛОВА К.Е., ЛАПУТИНА И.П., ВАСИЛЬЕВА Т.И. Неоднородность самородного золота. - Сб. "Вопросы однородности и неоднородности минералов". М., изд-во "Наука", 1971.
- ПЛАКСИН И.Н. Металлургия благородных металлов. М., Metallurgizdat, 1958.
- СИБЕРТСЕН Д.М., НИКОЛЬСОН М.Е. Структура и свойства твердых растворов. М., изд-во "Металлургия", 1964.
- ТАММАН Г. Металлография (химия и физика металлов и их сплавов). Л., ГОНТИ, 1931.

- ХАНСЕН М., АНДЕРКО К. Структура двойных сплавов, т.1. М., Metallurgizdat, 1962.  
 ШЕФТАЛЬ Н.Н. Акцессории роста кристаллов. - Труды Ин-та кристаллографии, 1947, вып.3.  
 ADDICKS L. Silver in industry. N.Y., 1940.  
 BOWIE S.H.U., TAYLOR K. A system of ore mineral identification.-Mineral. Mag., 1958, v. 99, N 11-12,  
 NAKHLA F.M. The hardness of metallic minerals in polished sections. - Econ. Geol., 1956, v. 56, N 8.  
 NORMAN H., WARREN B. X-ray measurement of short range order in Ag-Au. - J. Appl. Phys., 1951, v. 22, N 4.-  
 YOUNG B., MILLMAN A. Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. Bull. Inst. Mining and Metallurges, 1964, N 689.

*Е. И. Доломанова, А. М. Подольский, Н. В. Добровольская,  
 Т. И. Лосева, И. Д. Савинский, С. Г. Рабинович*

## К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В КАССИТЕРИТЕ

### ВВЕДЕНИЕ

В касситерите из месторождений разных формаций обнаружено 48 элементов, которые можно разделить на три группы: I - элементы с одинаковым или очень близким по величине радиусом иона и одной и той же валентности с ионом  $\text{Sn}^{4+}$ ; II - элементы с близким радиусом иона, но отличающиеся валентностью от  $\text{Sn}^{4+}$ ; III - элементы с резко различными размерами радиуса иона и валентностью (табл.1).

Постоянными примесями в касситеритах являются железо, титан, ниобий, уран; частыми - тантал, марганец, вольфрам, ванадий, хром, торий, индий, скандий, цирконий.

Установлено, что одни из элементов касситерита входят в состав минералов-примесей, располагающихся по зонам роста его кристаллов, другие - в состав газовой-жидких включений, представляющих собой консерваты гидротермального раствора, из которого кристаллизовался касситерит; третьи - изоморфно замещают олово. Наиболее характерны для касситерита первые две формы нахождения элементов-примесей.

Близость ионных радиусов олова, титана, тантала, ниобия сказывается во время магматической стадии, когда формируются оловоносные граниты и пегма-

Т а б л и ц а 1

Радиусы ионов элементов, встречающихся в касситеритах  
 (по Г.Б.Бокию, 1971)

I		II		III	
элемент и его валентность	радиус иона, Å	элемент и его валентность	радиус иона, Å	элемент и его валентность	радиус иона, Å
$\text{Sn}^{4+}$	0,67	$\text{Fe}^{3+}$	0,67	$\text{Be}^{2+}$	0,34
$\text{Ti}^{4+}$	0,64	$\text{Ti}^{3+}$	0,69	$\text{Sc}^{3+}$	0,83
$\text{V}^{4+}$	0,61	$\text{V}^{3+}$	0,67	$\text{U}^{4+}$	0,89
$\text{Nb}^{4+}$	0,67	$\text{Nb}^{5+}$	0,66	$\text{Th}^{4+}$	0,95
$\text{W}^{4+}$	0,68	$\text{W}^{6+}$	0,65	$\text{Hf}^{4+}$	0,82

Таблица 1 (окончание)

I		II		III	
элемент и его валентность	радиус иона, Å	элемент и его валентность	радиус иона, Å	элемент и его валентность	радиус иона, Å
Mo <sup>4+</sup>	0,68	Mo <sup>6+</sup>	0,65	Pb <sup>4+</sup>	0,76
Pt <sup>4+</sup>	0,64	Ta <sup>5+</sup>	0,66	Pb <sup>2+</sup>	1,26
		Cr <sup>3+</sup>	0,64	Zr <sup>4+</sup>	0,82
		Ga <sup>3+</sup>	0,62	La <sup>4+</sup>	0,90
		Ge <sup>2+</sup>	0,65	Ce <sup>4+</sup>	0,88
		Sb <sup>5+</sup>	0,62	Si <sup>4+</sup>	0,39
		Li <sup>+</sup>	0,68	Bi <sup>5+</sup>	0,74
		Co <sup>3+</sup>	0,64	In <sup>3+</sup>	0,92
		As <sup>3+</sup>	0,69	Y <sup>3+</sup>	0,97
		Mn <sup>3+</sup>	0,70	Al <sup>3+</sup>	0,57
				Cu <sup>2+</sup>	0,80
				Zn <sup>2+</sup>	0,38
				Ni <sup>2+</sup>	0,74
				Ca <sup>2+</sup>	1,04
				Mg <sup>2+</sup>	0,74
				Cd <sup>2+</sup>	0,99
				Sr <sup>2+</sup>	1,20
				Na <sup>+</sup>	0,98
				K <sup>+</sup>	1,33
				Ag <sup>+</sup>	1,13
				Ba <sup>2+</sup>	1,38

титы. Ее следствием является присутствие примеси олова в слюдах, рутиле, сфене, танталониобатах и др., а также наличие перечисленных элементов в аксессуарном касситерите, который образует микровключения в слюдах. В пегматитах олово как элемент-примесь встречается в танталониобатах; последние также образуют тесные сростания с касситеритом.

#### РАЗДЕЛЕНИЕ КАССИТЕРИТОВ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Хотя химический состав касситеритов изучается много лет, достоверных данных об изоморфных замещениях в нем очень мало.

Последние годы теоретически обосновано (Белов, Литвинская, 1966) и экспериментально доказано методом ЭПР изоморфное вхождение в решетку касситерита и изоструктурного с ним рутила Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup> (Винокуров, 1964; Лаптев, Пурвинский, 1965; Сочава и др., 1971).

Для выявления особенностей химического состава касситеритов из месторождений разных формаций авторами обобщены результаты 180 полных химических анализов из 89 месторождений СССР. Для разделения касситеритов на группы выделены семь главных признаков (рис. 1, 2), полученные данные пересчитаны с помощью алгоритма "Потенциал".

Результаты обработки данных химических анализов касситеритов с применением указанного алгоритма свидетельствуют о том, что: 1) касситериты пегматитов отличаются от касситеритов других формаций как по сумме Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, так и по совокупностям всех других признаков, указанных в таблицах на рис.1;

	4,0	I - II				
1* TiO <sub>2</sub>	3,0	n <sub>I</sub> = 19				
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	3,0	n <sub>II</sub> = 34			
3 MnO	3,3	4,0	2,0			
4 Уд. вес	4,0	3,3	2,7	1,0		
5 WO <sub>3</sub>	5,0	3,3	3,0	2,0	1,0	
6 SnO <sub>2</sub>	4,0	3,0	4,0	2,0	1,0	1,0
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	13,0	13,0	13,7	11,0	11,0	12,0

	13,0	II - III				
5. WO <sub>3</sub>	11,7	n <sub>II</sub> = 34				
3 MnO	11,7	11,0	n <sub>III</sub> = 28			
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	14,3	10,3			
4 Уд. вес	14,7	14,7	14,0	10,0		
1 TiO <sub>2</sub>	12,7	13,3	12,0	11,0	11,0	
6 SnO <sub>2</sub>	14,3	12,7	12,7	18,0	14,0	14,0
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	17,7	19,3	20,3	13,0	15,0	20,0

	0	I - III				
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	n <sub>I</sub> = 19				
5 WO <sub>3</sub>	0	0	n <sub>III</sub> = 28			
1 TiO <sub>2</sub>	0	0	0			
4 Уд. вес	0	0	0	0		
6 SnO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	
3 MnO	0	0	0	0	0	
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	6,0	6,0	6,0	5,0	9,0	7,0

	5,3	II - IV				
3 MnO	5,3	n <sub>II</sub> = 34				
5 WO <sub>3</sub>	5,7	4,3	n <sub>IV</sub> = 8			
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	11,3	11,3	5,3			
6 SnO <sub>2</sub>	6,0	5,7	6,3	9,0		
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	5,0	8,0	17,0	11,0	
4 Уд. вес	5,7	6,3	6,0	12,0	15,0	18,0
1 TiO <sub>2</sub>	6,3	7,7	7,0	22,0	18,3	23,0

	0	I - IV				
5 WO <sub>3</sub>	0	n <sub>I</sub> = 19				
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	n <sub>IV</sub> = 8			
3 MnO	0	0	0			
1 TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0		
4 Уд. вес	0	0	0	0	0	
6 SnO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	3,0	3,0	2,0	7,0	10,0	8,0

	12,3	III - IV			
5 WO <sub>3</sub>	9,7	n <sub>III</sub> = 28			
6 SnO <sub>2</sub>	10,7	8,0	n <sub>IV</sub> = 8		
4 Уд. вес	12,7	11,3	9,3		
7 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb}_2\text{O}_5 \\ + \\ \text{Ta}_2\text{O}_5 \end{array} \right.$	14,3	16,0	13,7	12,7	
1 TiO <sub>2</sub>	14,3	13,0	12,3	13,0	10,0
2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	11,7	13,0	14,0	13,0
3 MnO	13,0	12,7	11,0	14,0	12,3

\*Номер признака

Р и с. I. Группы касситеритов, выделенные по информативным совокупностям признаков с помощью алгоритма "Потенциал"

I - касситерит-пегматитовая формация; II - касситерит-кварцевая формация; III - касситерит-силикатная формация; IV - касситерит-сульфидная формация

2) касситериты месторождений касситерит-кварцевой формации отличаются от касситеритов месторождений касситерит-силикатной формации по содержанию  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  и по совокупности семи признаков; совокупность содержания  $(Nb, Ta)_2O_5$  и  $SnO_2$  различна в касситеритах месторождений указанных формаций; 3) касситериты месторождений касситерит-кварцевой формации отличаются от касситеритов месторождений касситерит-сульфидной формации по совокупности семи признаков, а также по сочетаниям двух признаков - содержанию  $TiO_2$  и удельному весу; определенное значение для разделения касситеритов из месторождений этих формаций имеет совокупность признаков - содержания  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$  и удельного веса; 4) касситериты месторождений касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций слабо различаются по совокупностям использованных признаков.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОМОРФНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КАССИТЕРИТЕ МАГНИТОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К главным магнитным характеристикам диа- и парамагнитных минералов, определяемым при магнитостатических исследованиях, относится магнитная восприимчивость  $\chi$ .

Формула касситерита свидетельствует о его диамагнетизме, поскольку ионы  $Sn^{4+}$  и  $O^{2-}$  диамагнитны и имеют отрицательную магнитную восприимчивость. По данным П. Селвуда (1958), диамагнитная восприимчивость грамм-ионов  $Sn^{4+}$  и  $O^{2-}$  равна соответственно  $16,0 \cdot 10^{-6}$  и  $12,0 \cdot 10^{-6}$   $cm^3/g$ ; следовательно, удельная магнитная восприимчивость касситерита  $\chi = -0,265 \cdot 10^{-6}$   $cm^3/g$ . Величина  $\chi$  для идеально чистого касситерита должна быть нижним пределом для природного касситерита. При частичном замещении диамагнитного иона парамагнитными ионами Fe, Mn, Cr, V отрицательная восприимчивость  $\chi$  уменьшается по мере увеличения концентрации примесных ионов и, пройдя через нуль, возрастает в положительной области. В связи с этим природные касситериты вследствие содержания в них примесей Fe, Mn, Cr и V нередко становятся парамагнитными (Винокуров, 1964) с заметной анизотропией магнитной восприимчивости, что объясняется присутствием изоморфной примеси  $Fe^{3+}$  в касситерите. А.С. Марфуниным и Л.В. Бершовым в касситерите с помощью ЭПР установлены изоморфные парамагнитные ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{4+}$ .

Магнитная восприимчивость касситеритов определялась методом Фарадея на навесках до 30 мг. Чувствительность метода -  $10^{-9}$  CGSM. Измерения проводились при комнатной температуре и при различных напряженностях магнитного поля - от 5500 до 15 000 э (Добровольская, 1972), что позволяло решить вопрос о форме вхождения магнитной примеси в касситерит. Если она присутствует в виде самостоятельной фазы, то наблюдается зависимость  $\chi$  от  $H$  (напряженности магнитного поля), если же примесь изоморфная, то величина магнитной восприимчивости  $\chi$  не зависит от  $H$ .

Экспериментально определяемая величина магнитной восприимчивости у диа- и парамагнитных минералов - величина постоянная, не зависящая от напряженности магнитного поля. Исходя из того что в области насыщения у сильно магнитных (ферро- и ферримагнитных) веществ с увеличением напряженности магнитного поля магнитная восприимчивость уменьшается, на присутствие сильно магнитных примесей вводится поправка. Следовательно, в бесконечно больших полях  $H$  будет получено истинное значение магнитной восприимчивости, которое определяется только диа- или парамагнетизмом исследуемого вещества. Поскольку измерения проводились в области средних полей (от 5500 до 14 800 э); для определения истинного значения магнитной восприимчивости строились графики

зависимости  $\chi$  от  $n$ . Путем экстраполяции прямой  $\chi = f(1/n)$  на ось  $\chi$  определялось истинное значение магнитной восприимчивости. Средняя относительная погрешность графического определения  $\chi$  равна  $\pm 10$  отн. %. Минимальное количество изоморфной примеси, которое можно определить, используя магнитную восприимчивость, составляет 0,1–0,2%.

Магнитная восприимчивость исследована Н.В.Добровольской в 120 образцах касситерита из 80 месторождений СССР и зарубежных стран; 49 образцов (табл.2) имеют отрицательные значения  $\chi$ , не зависящие от напряженности магнитного поля, что свидетельствует об их принадлежности к диамагнитным минералам. Отрицательные значения магнитной восприимчивости этих образцов колеблются от  $-0,27 \cdot 10^{-6}$  до  $-0,08 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Это объясняется малым количеством изоморфной примеси парамагнитных ионов железа, марганца, хрома и др. (ниже чувствительности метода), которая может быть обнаружена только с помощью более тонких методов исследования, например ЭПР.

Магнитная восприимчивость 12 образцов касситеритов (из месторождений Бельское, Придорожное, Телекайское, Шерловая гора, Валькумей и др.) имеет положительные значения от  $(0,35 \text{ до } 0,06) \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, не зависит от напряженности магнитного поля и, следовательно, обусловлена изоморфной примесью парамагнитных ионов, содержащихся в количестве более 0,1–0,2%. Для 21 изученного касситерита (месторождения Авианга, Атондо, Будюмканское, Букукинское, Камламо и др.) положительные значения магнитной восприимчивости обусловлены только механическими примесями магнитных минералов, на что указывает зависимость  $\chi$  от  $n$  у этих образцов; при экстраполяции на ось  $\chi$  прямые  $\chi = f(1/n)$  уходят в диамагнитную область (рис.2). В 12 образцах касситерита  $\chi$  определить было трудно из-за наличия включений большого количества парамагнитных и магнитных минералов. 26 касситеритов (месторождения Киреньго, Кара-Су, г.Луковая, Малая Кулинда, Унгурсайское и др.) содержат магнитные минералы (отмечается зависимость  $\chi$  от  $n$ ) и изоморфную примесь парамагнитных ионов (при экстраполяции на ось  $\chi$  прямые  $\chi = f(1/n)$  располагаются в парамагнитной области). Для них вычислялись значения магнитной восприимчивости, обусловленные только парамагнетизмом, т.е. определено такое содержание железа, при котором зависимости  $\chi$  от  $n$  не наблюдается. Эти истинные значения  $\chi$  находятся по величине ординаты при  $1/n = 0$ . Из всех парамагнитных ионов, как показали спектральные анализы касситерита, железо содержится в наибольшем количестве. По-видимому, оно и обуславливает в основном величину магнитной восприимчивости минерала. Предел изоморфного вхождения железа в касситерит устанавливался по методике, позволяющей фиксировать выделение окислов железа в виде самостоятельной фазы с высокой точностью, например магнетита с точностью 0,001% (Добровольская, 1972).

При изоморфном вхождении парамагнитных ионов в касситерит по величине магнитной восприимчивости можно рассчитать возможное содержание в нем железа ( $Si_{Fe^{3+}}$ ) по уравнению

$$Si_{Fe^{3+}} = 0,38 \chi \cdot 10^6 + 0,10, \quad (1)$$

исходя из формулы (Дорфман, 1955)

$$\chi = 423,6 \cdot 10^6 \sum \frac{Si \cdot P_{эфф}^2}{Mi}, \quad \text{где} \quad (2)$$

$P_{эфф}$  - эффективный магнитный момент парамагнитного иона, для  $Fe^{3+}$  он равен 5,92 мв;

$Mi$  - атомный вес парамагнитного иона.

Таблица 2

Содержание изоморфной примеси Fe<sup>3+</sup> в касситерите по определениям его магнитной восприимчивости  $\chi$ 

Месторождение	$\chi \cdot 10^6$ при различных $H, \text{э}$				$\chi_{\text{ист}} \cdot 10^6$	Расчетное содержание Fe <sup>3+</sup> , %	Примечание
	5500	8800	13000	14800			
1	2	3	4	5	6	7	8
Касситерит-пегматитовая формация							
Адун-Чолон	-	-0,20	-0,20	-0,21	-	-	
Ак-Кезень	-	-0,05	-0,05	-0,06	-	-	
"	3,52	3,48	3,44	3,55	-	-	С парамагнитными минералами-примесями
Бельское	0,20	0,24	0,23	0,22	0,22(ср.)	0,18	
Барун-Угжигье	2,86	2,84	2,58	2,66	-	-	То же
Байн-Мод (Монголия)	-	-0,27	-0,26	-0,27	-	-	
Биссерд (Центральная Африка)	-	-0,26	-0,27	-0,25	-	-	
Завитинское	0,33	0,37	0,35	0,34	0,35(ср.)	0,23	
Киренго (Центральная Африка)	1,51	1,28	1,15	1,10	0,85	0,42	Дендрит SnO <sub>2</sub>
Кара-Су	0,82	0,67	0,58	0,56	0,40	0,25	
Г.Луковая	0,81	0,69	0,55	0,53	0,35	0,23	
Малая Кулинда	1,43	1,22	1,09	1,05	0,85	0,42	
Нижне-Еловское	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12(ср.)	0,15	
Унгурсайское	1,25	0,89	0,76	0,72	0,40	0,25	
Касситерит-полевошпат-кварцевая формация							
Этнкинское	1,82	1,48	1,30	1,25	0,90	0,44	Черный
"	1,18	0,16	0,15	0,14	0,16	0,16	Коричневый
Ималкинское	-	-0,25	-0,24	-0,25	-	-	Розовый
"	-	-0,26	-0,25	-0,25	-	-	Коричневый
Ананда	0,45	0,19	0,05	0,00	-0,25	-	
Костречихинское	-	-0,27	-0,27	-0,26	-	-	Светло-коричневый
"	-	-0,24	-0,23	-0,23	-	-	Черный
Касситерит-кварцевая формация							
Алдакачанское	-	-0,27	-0,26	-0,27	-	-	Внутренняя зона
"	-	-0,20	-0,21	-0,21	-	-	Внешняя зона
"	-	-0,26	-0,27	-0,27	-	-	
Авианга (Центральная Африка)	1,35	0,72	0,48	0,40	-0,15	-	
Атондо (Центральная Африка)	0,78	0,41	0,18	0,13	-0,25	-	
Аксаканское	-	-0,21	-0,22	-0,21	-	-	

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Асаканское	-	-0,19	-0,18	-0,19	-	-	
"	-	-0,22	-0,22	-0,21	-	-	
"	-	Сильно магнитный			-	-	
Ангатуйское	-	-0,07	-0,08	-0,08	-	-	
Баджираевское	-	-0,09	-0,09	-0,10	-	-	
"	-	-0,27	-0,26	-0,27	-	-	
Бутуггчаг	-	-0,12	-0,11	-0,12	-	-	
Будюмканское	-	-0,24	-0,23	-0,23	-	-	
"	3,15	1,88	1,20	1,00	-0,25	-	
Букукинское	7,92	4,88	3,19	2,78	(-0,2+0,3)	-	С магнитными минералами-примесями
Верхне-Иппатинское	-	-0,27	-0,26	-0,27	-	-	
Зун-Ундур	-	-0,16	-0,16	-0,15	-	-	
Иультинское	-	-0,25	-0,27	-0,26	-	-	
"	-	-0,11	-0,10	-0,10	-	-	
"	3,60	2,20	1,42	1,17	-0,10	-	
Каламбо (Центральная Африка)	0,40	0,19	0,07	0,04	-0,18	-	
Камисуки-Амонт (Центральная Африка)	-	-0,26	-0,27	-0,25	-	-	
"	8,22	5,00	3,29	2,68	(-0,2+0,3)	-	То же
Модото (Монголия)	-	-0,26	-0,27	-0,27	-	-	
Мусали (Центральная Африка)	-	-0,15	-0,16	-0,15	-	-	
Меджегинское	-	-0,18	-0,19	-0,19	-	-	
Молодежное	0,40	0,14	0,00	-0,02	-0,26	-	
"	-	-0,24	-0,23	-0,23	-	-	
Ононское	-	-0,12	-0,13	-0,13	-	-	
Приваловское	-	-0,19	-0,20	-0,20	-	-	
Серегекта	0,11	0,09	0,11	0,14	0,11(ср.)	0,14	
Средне-Иппатинское	-	-0,26	-0,26	-0,27	-	-	
Тубарака (Центральная Африка)	-	-0,11	-0,12	-0,12	-	-	
Таловское	11,70	7,22	4,46	4,12	-	-	То же
"	-	-0,14	-0,15	-0,14	-	-	
Ушмунское	-	-0,24	-0,23	-0,23	-	-	
Увальное	-	-0,27	-0,26	-0,26	-	-	
Полярное	0,35	0,15	0,00	-0,03	-0,26	-	
Чангалли	-	-0,26	-0,27	-0,26	-	-	
Чальча	-	-0,27	-0,26	-0,26	-	-	
Чичиканское	-	-0,25	-0,26	-0,26	-	-	
"	-	-0,27	-0,26	-0,27	-	-	
Шумиловское	0,10	0,00	-0,05	-0,07	-0,16	-	
Эренфриденсдорф (ГДР)	-	-0,15	-0,16	-0,16	-	-	Из грейзена по граниту

Таблица 2 (продолжение)

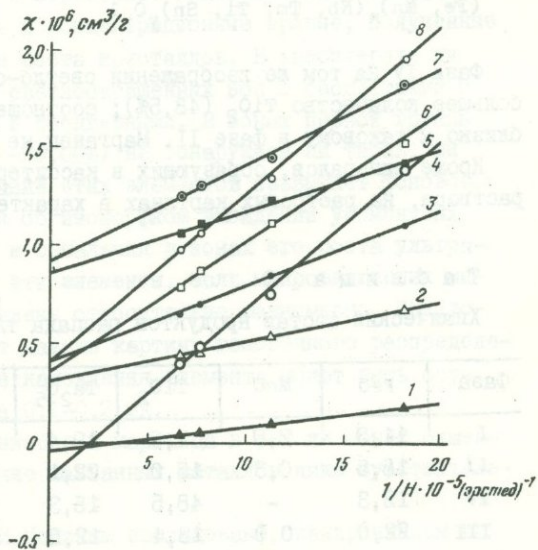
1	2	3	4	5	6	7	8
Эренфридерсдорф	-	-0,17	-0,18	-0,18	-	-	Из кварцевой жилы в рого- виках
Юбули (Центральная Африка)	0,25	0,13	0,05	0,03	-0,10	-	
Касситерит-скарновая формация							
Питкаранта	3,16	2,12	1,53	1,39	0,36	0,24	
Майхура	3,16	1,86	1,18	0,99	-0,26	-	
Касситерит-кварц-сульфидная и касситерит-силикатная формации							
Айнаветка	-	-0,26	-0,25	-0,25	-	-	
"	-	-0,19	-0,19	-0,18	-	-	
Амгенское	1,53	1,07	0,87	0,79	0,35	0,23	
Аргентина (Боливия)	5,98	5,92	5,88	5,91	-	-	С парамагнитными минералами- примесями
Галимый	0,41	0,25	0,12	0,10	-0,10	-	
"	6,55	4,45	3,15	2,85	0,55	0,31	
Днепровское	2,13	1,37	0,99	0,87	0,16	0,16	
"	85,50	52,6	31,5	27,40	-	-	С магнитными минералами- примесями
Ингодинское	4,82	3,02	1,94	1,60	-0,27	-	
"	14,50	9,00	6,15	5,40	-	-	То же
Индустриальное	17,0	10,5	7,10	6,00	-	-	"
Кандычанское	18,60	11,60	7,81	6,92	-	-	То же
"	0,53	0,34	0,25	0,23	0,05	0,12	
Комсомольское (Забайкалье)	-	-0,26	-0,27	-0,27	-	-	
Лифудзин	8,55	8,69	8,56	8,70	-	-	С парамагнитными минералами- примесями
"	-	-0,26	-0,27	-0,26	-	-	
Придорожное	0,08	0,07	0,09	0,07	0,08(ср.)	0,13	535 горизонт
"	1,45	0,99	0,73	0,66	0,20	0,18	
"	-	-0,19	-0,19	-0,18	-	-	495 горизонт
"	0,62	0,40	-0,29	0,25	0,05(ср.)	0,12	415 горизонт
Соходо	-	-0,13	-0,13	-0,12	-	-	
Телекайское	4,73	2,83	1,77	1,44	-0,26	-	
"	0,12	0,11	0,10	0,10	0,11(ср.)	0,14	
"	1,18	0,68	0,34	0,26	-0,24	-	
"	-	-0,19	-0,18	-0,20	-	-	
Тарбальджей	0,13	0,13	0,14	0,12	0,13(ср.)	0,15	
"	0,05	0,05	0,07	0,08	0,06(ср.)	0,12	
Шерловая гора	0,28	0,30	0,26	0,27	0,28(ср.)	0,20	
"	5,25	3,96	2,50	2,30	0,50	0,29	Винно-коричневый IV стадия минерализации
"	0,70	0,41	0,24	0,19	-0,10	-	Медово-желтый, V стадия минерализации
Эруттинское	3,65	2,60	2,00	1,87	0,60	0,33	

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Хрустальное (Карякия)	0,59	0,41	0,30	0,29	0,11	0,14	
"	0,72	0,54	0,47	0,44	0,28	0,20	
"	0,39	0,36	0,39	0,38	0,38 (ср.)	0,24	
Невское	3,25	2,18	1,67	1,54	0,38	0,24	
"	2,80	1,95	1,45	1,33	0,50	0,29	
Валькумей	0,14	0,12	0,14	0,13	0,13 (ср.)	0,15	
Чоччурское	0,19	0,02	-0,08	-0,10	-0,26	-	
Аномальное	0,85	0,45	0,23	0,19	-0,20	-	
Светлое	70,5	44,8	29,4	25,70	-	-	С примесью парамагнитных минералов

Касситерит-сульфидная формация

Трудненское	2,60	1,80	1,27	1,15	0,32	0,22	
"	2,50	1,71	1,26	1,16	0,40	0,25	
Хапчеранга	0,40	0,20	0,08	0,05	-0,16	-	Коричневый
Хета	1,65	0,87	0,72	0,50	0,40	0,25	
Южно-Харатуйское	1,05	0,84	0,70	0,65	0,40	0,25	Тонкозональный разноокрашенный
Джалинда	6,88	4,14	2,57	2,15	0,60	0,33	Колломорфный касситерит
Нерчуган	0,97	0,73	0,61	0,58	0,35	0,23	То же
Пепин-Веемское	-	-0,08	-0,09	-0,08	-	-	"
"	3,56	2,42	1,85	1,70	0,60	0,33	"
Украина (из россыпи)	50,5	32,00	22,2	19,1	-	-	С магнитными минералами-примесями



Р и с. 2. Графики истинной магнитной восприимчивости касситеритов из месторождений различных формаций

1,2 - Шерловая гора; 3 - Южно-Харатуйское; 4 - Авианга; 5 - Малая Кулинда; 6 - Амгеньское; 7 - Этыка; 8 - Хатарен

: Расчет ведется на  $Fe^{3+}$ , поскольку содержание других парамагнитных ионов (например, марганца, хрома) в касситерите ниже чувствительности метода.

По расчетным данным (см. табл.2) содержание изоморфной примеси  $Fe^{3+}$  в касситерите может составлять до 0,5%, что соответствует результатам магнитных измерений для природных (Смелянская, Добровольская, 1971) и синтетических касситеритов, полученных С.А.Горжевской, Л.А.Грекуловой и др.

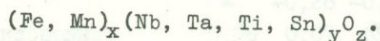
Высокое ( $\chi = 63 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г) значение магнитной восприимчивости темноокрашенного касситерита (Grub, Hannover, 1966), по нашему мнению, скорее обусловлено присутствием в минерале тонкодисперсных ферростаннатов, а не изменчивостью состава минерала.

Наиболее высокое содержание парамагнитной изоморфной примеси  $Fe^{3+}$  в касситеритах из месторождений пегматитовой формации и наиболее низкое - в касситеритах из месторождений касситерит-кварцевой формации.

### ИЗОМОРФИЗМ В КАССИТЕРИТЕ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Одним из признаков изоморфных замещений в касситерите при высоких температурах являются структуры распада твердых растворов. Примером может служить дендрит касситерита из месторождения Киренго в Центральной Африке (рис.3, 4 - см. приложение). При изучении Т.И.Лосевой рентгеноспектральным микроанализом отдельных светлых зерен таких образований выявилась их неоднородность (рис.5 - см. приложение). На микроанализаторе "Камека" проведен количественный анализ химического состава четырех минеральных фаз в одном из указанных зерен (табл.3).

На растровом изображении в поглощенных электронах (см. рис.5) фаза I темно-серая, фазы II и III серые, несколько отличающиеся по тону. Судя по растровым картинам в характеристическом рентгеновском излучении, фазы I и II принадлежат к одной группе. Отмечается в них обратная корреляция между содержанием тантала и ниобия, что свидетельствует об изоморфизме между ними. Фаза III близка к фазе II как по содержанию железа и титана, так и по сумме содержаний тантала и ниобия, но отношение  $Ta_2O_5:Nb_2O_5$  у них различается в два раза. По-видимому, фазы I-III представляют тапиолит с разным содержанием компонентов. Предполагаемая общая формула фаз I-III



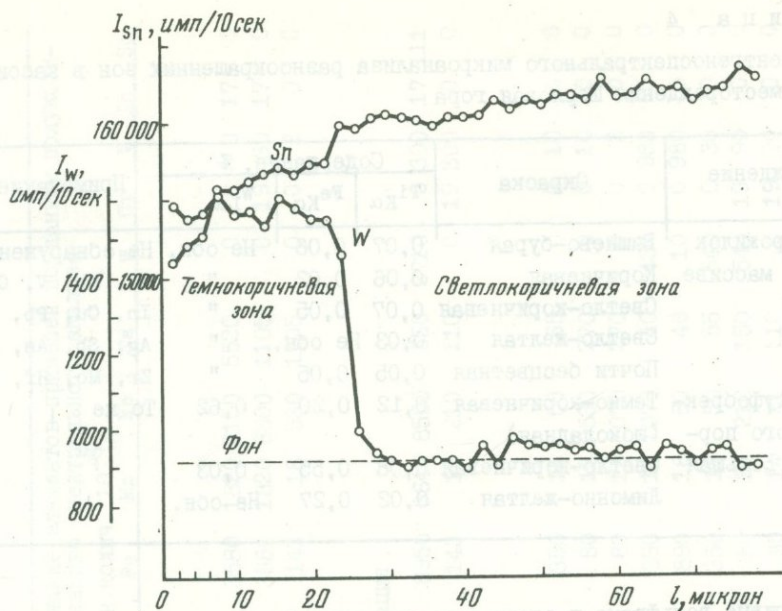
Фаза IV на том же изображении светло-серая. Она содержит 2,4% Sn и наибольшее количество  $TiO_2$  (48,5%); соотношение  $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1 : 1,40$ , т.е. близко к таковому в фазе II. Марганец не обнаружен.

Кроме минералов, образующих в касситерите структуры распада твердого раствора, на растровых картинах в характеристическом рентгеновском излучении

Т а б л и ц а 3

Химический состав продуктов распада твердого раствора в касситерите, %

Фаза	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	Сумма	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I	11,3	2,9	2,3	19,4	63,0	0,3	99,20	1 : 3,25
II	18,5	0,3	15,0	22,1	38,7	4,6	99,20	1 : 1,75
IV	12,3	-	48,5	15,3	21,3	2,4	99,80	1 : 1,40
III	22,0	0,6	13,4	12,5	46,5	4,9	99,90	1 : 3,72



Р и с. 6. Концентрационные кривые распределения вольфрама и олова в разноокрашенном касситерите из месторождения Шерловая гора (Забайкалье)

нии видно, что среди этих фаз присутствуют еще и ультрамикровключения (несколько микрон) циркона, корунда и кварца; точечные выделения этих минералов в поглощенных электронах кажутся белыми точками, а редкие включения касситерита черными. По-видимому, при высоких температурах тантал, ниобий, титан, железо и марганец изоморфно замещали олово. При быстрой кристаллизации раствора сохранилась его гетерогенность и отдельные участки касситерита оказались неравномерно обогащенными перечисленными элементами, при распаде твердого раствора они образовали собственные минералы переменного состава. В некоторых из них содержится олово.

Рентгенограммы наиболее крупных выделений (см. рис.4) позволяют выделить колумбит — танталит, манганотанталит и стрюверит. Указанием на изоморфные замещения в касситерите могут служить и концентрационные кривые, полученные сканированием перпендикулярно к зонам роста кристаллов. В касситерите из Каламбо было исследовано чередование светлоокрашенных зон с бесцветными и темноокрашенных со светлоокрашенными и бесцветными. В зонах первой группы в пределах чувствительности анализа (~ 0,06%) не обнаружены ни титан, ни железо. В зонах второй группы содержание этих элементов превышает фоновое. Этот факт может свидетельствовать как об изоморфном вхождении упомянутых элементов в решетку касситерита, так и о наличии в зонах его роста ультрамикровыделений минералов, содержащих эти элементы, если микровключения минералов размером меньше 1 мк распределены относительно равномерно. При локальности микроанализа 2 мк они будут давать картину однородного распределения элемента. Решение вопроса о форме нахождения элемента может быть осуществлено на приборе с размером зонда 0,1-0,2 мк.

Концентрационные кривые тантала, ниобия и марганца в тех же зонах оказались на уровне фона, так как содержание названных металлов ниже чувствительности метода (0,2%).

В касситерите из Шерловой горы А.И.Цепиным исследованы сканированием по профилю две зоны: темно- и светло-коричневая. На рис.6 представлены концент-

Т а б л и ц а 4

Данные рентгеноспектрального микроанализа разноокрашенных зон в касситерите из месторождения Шерловая гора

Местонахождение	Окраска	Содержание, %			Примечание
		Ti <sub>Kα</sub>	Fe <sub>Kα</sub>	W <sub>Lα</sub>	
Кварцевый прожилок в гранитном массиве	Вишнево-бурая	0,07	0,06	Не обн.	Не обнаружены
	Коричневая	0,06	0,02	"	Ta, Nb, V, Cr,
	Светло-коричневая	0,07	0,05	"	In, Cu, Pb, Zn,
	Светло-желтая	0,03	Не обн.	"	Ag, Sb, As, Se,
	Почти бесцветная	0,05	0,05	"	Zr, Mo, Hf, Mn
Штокверк в туфобрек- чи кварцевого пор- фира; сопка Большая	Темно-коричневая (шоколадная)	0,12	0,20	0,62	То же
	Светло-коричневая	0,08	0,55	0,03	
	Лимонно-желтая	0,02	0,27	Не обн.	

рациональные кривые вольфрама и олова для этих зон. Как видно, между содержанием олова и вольфрама наблюдается прямая зависимость, которая может указывать на изоморфное замещение олова вольфрамом. В темно-коричневой зоне устанавливается повышенное содержание вольфрама, которое примерно в 20 раз превышает его содержание в светло-коричневой зоне. В табл.4 приведены содержания железа, титана и вольфрама в окрашенных зонах касситеритов разного генезиса из того же месторождения. В более низкотемпературном касситерите из штокверка присутствует вольфрам, а содержание железа выше, чем в касситерите из прожилка кварца. Содержание титана в среднем в обоих касситеритах близкое, а его распределение в большинстве зон одинаковое и более или менее равномерное. Марганец не обнаружен.

#### ИЗОМОРФИЗМ В КАССИТЕРИТЕ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Определение параметров элементарной ячейки разноокрашенных касситеритов из месторождений разных формаций, проведенное ранее (Доломанова и др., 1969, 1975; Гончаров, Филатов, 1971), и дополнительные данные (табл.5) показали, что параметры  $a$  и  $c$  колеблются в больших пределах, чем погрешности метода.

Параметры касситерита варьируют в пределах:  $a = 4,7340-4,7399 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,1804-3,1880 \text{ \AA}$ . Максимальные вариации параметра  $a$  характерны для касситеритов из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации ( $0,0032 \text{ \AA}$ ), параметра  $c$  - из месторождений пегматитовой формации ( $0,0076 \text{ \AA}$ ). Среднее арифметическое параметра  $a$  касситерита из месторождений формаций касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной ( $4,7383 \text{ \AA}$ ) заметно больше того же параметра касситерита из месторождений группы формаций пегматитовой, полевошпат-кварцевой и кварцевой ( $4,7362 \text{ \AA}$ ). То же самое, но в несколько меньшей степени отмечается и для параметра  $c$  касситерита с соответственно  $3,1852$  и  $3,1841 \text{ \AA}$ .

Параметры элементарной ячейки синтетического касситерита, полученного в среде с различными примесями при нормальном давлении, колеблются менее, чем параметры природного касситерита, образованного при значительно большем давлении. Пределы колебаний  $a = 0,0017 \text{ \AA}$  и  $c = 0,0011 \text{ \AA}$  (табл.6). И в этом случае у параметра  $a$  вариации больше, чем у параметра  $c$ . О влиянии отдельных

Т а б л и ц а 5

Параметры элементарной ячейки природных касситеритов

Месторождение	Окраска касситерита	Параметры элементарной ячейки, Å			V, Å <sup>3</sup>	Содержание элементов-примесей по данным полуквантитативного спектрального анализа (атомн.колич.·10 <sup>-6</sup> )									
		a	c	c/a		Ti	Fe	Mn	Nb	Ta	W	Cr	V	In	Sc
1. Касситерит-пегматитовая формация															
Малая Кулинда	Черная	4,7365	3,1804	0,67146	71,368	413	3580	1820	2150	5520	0	0	0	17	0
Киреньго	"	4,7380	3,1880	0,67285	71,571	4170	3580	1820	8500	1105	0	19	30	17	0
Биссерд	Темно-коричневая с бурым оттенком	4,7360	3,1850	0,67241	71,440	1040	143	18	530	1105	0	0	2	0	0
2. Касситерит-полевошпат-кварцевая формация															
Этйкинское	Черная	4,7347	3,1805	0,67174	71,296	4170	8950	3640	8500	550	2710	0	300	17	111
Ималкинское	Коричневая	4,7355	3,1846	0,67249	71,440	4170	143	18	210	110	0	19	300	0	0
3. Касситерит-кварцевая формация															
Средне-Иппатинское	Белая	4,7359	3,1850	0,67243	71,440	2080	350	18	50	55	0	0	10	0	0
Ононское	Розовато-коричневая	4,7359	3,1851	0,67242	71,440	4170	80	18	530	270	0	0	10	0	0
"	Коричневато-серая	4,7358	3,1850	0,67244	71,440	2080	80	18	1070	270	0	0	2	0	0
Баджироевское	Темно-коричневая	4,7341	3,1815	0,67206	71,297	4170	890	18	1070	40	430	0	980	0	0
"	Буровато-коричневая	4,7340	3,1821	0,67215	71,311	4170	890	18	80	40	10	0	980	0	0
Приваловское	Темно-коричневая	4,7341	3,1832	0,67239	71,336	4170	350	18	50	55	540	0	30	0	0
Кюбули	"	4,7350	3,1840	0,67244	71,385	4170	80	18	210	150	540	19	90	0	0
"	Светло-коричневая	4,7340	3,1850	0,67281	71,376	4170	80	14	21	110	0	19	90	0	0
Тубарака	Темно-коричневая	4,7360	3,1850	0,67241	71,440	1670	1780	140	3220	5520	0	0	0	0	0
"	Коричневая	4,7360	3,1850	0,67241	71,440	1040	350	18	210	550	0	0	9	0	0
Мусали	Темно-коричневая	4,7360	3,1840	0,67229	71,417	4170	350	36	3220	550	0	0	30	0	0

Таблица 5 (окончание)

Месторождение	Окраска касситерита	Параметры элементарной ячейки, Å			V, Å <sup>3</sup>	Содержание элементов-примесей по данным полукристаллического спектрального анализа (атомн. колич. · 10 <sup>-6</sup> )									
		a	c	c/a		Ti	Fe	Mn	Nb	Ta	W	Cr	V	In	Sc
Мусали	Коричневая	4,7350	3,1840	0,67244	71,385	4170	80	18	210	55	0	0	90	0	0
Камисуки-Амонт	Темно-коричневая	4,7370	3,1860	0,67257	71,494	1670	143	18	320	440	270	0	2	0	0
"	Зональный: коричневые, темно-коричневые и бесцветные зоны	4,7350	3,1850	0,67264	71,408	413	143	14	21	55	0	0	2	0	0
Каламбо	Черная	4,7360	3,1840	0,67229	71,417	1040	1780	90	3220	5520	0	0	0	0	0
Авианга	"	4,7360	3,1830	0,67222	71,363	4170	350	18	2150	270	540	0	30	0	0
Эренфридерсдорф	"	4,7370	3,1850	0,67257	71,471	2080	350	36	1070	110	1080	0	90	8	0
"	Серая	4,7360	3,1850	0,67241	71,440			Не определялось							
"	Розовая	4,7360	3,1850	0,67241	71,440			Не определялось							
"	X <sub>I</sub> * по формациям 1-3	4,7362	3,1841	0,67236	71,411			Не определялось							
4. Касситерит-кварц-сульфидная формация															
Пийнкунское	Коричневая	4,7387	3,1851	0,67214	71,537	100	1780	360	850	55	1080	350	9	0	0
Шерловая гора	Оранжево-коричневая	4,7367	3,1856	0,67253	71,485	413	3580	36	80	40	1080	0	10	8	0
Телекайское	Темно-коричневая	4,7380	3,1864	0,67252	71,537	1040	8950	180	210	0	1080	0	15	8	0
Эруттинское	Темно-коричневая с бурым оттенком	4,7383	3,1847	0,67212	71,497	1670	8950	180	50	55	50	19	30	17	0
Днепровское	Черная	4,7374	3,1854	0,67239	71,493	2080	3580	90	210	20	1080	19	30	17	0
"	Темно-коричневая с буроватым оттенком	4,7382	3,1851	0,67221	71,512			Не определялось							
Невское	Коричневая	4,7395	3,1848	0,67196	71,547	200	8950	360	53	20	1080	190	90	8	0
"	Оранжево-коричневая	4,7391	3,1853	0,67213	71,542			Не определялось							
"	Светло-коричневая с медово-желтыми зонами	4,7376	3,1868	0,67266	71,528	2000	3580	910	210	55	4300	35	980	8	0
5. Касситерит-сульфидная формация															
Хапчеранга	Коричневая и медово-желтая	4,7364	3,1852	0,67249	71,457	4170	3580	180	50	55	1080	19	300	8	0
Трудненское	Коричневая, кофейно-коричневая и медово-желтая	4,7393	3,1840	0,67182	71,519	1040	1780	36	53	20	1080	0	30	17	0
Пепин-Веемское (древянистый касситерит)	Коричневая, кофейно-коричневая, золотисто-желтая, светло-серая	4,7380	3,1854	0,67231	71,509	200	14320	540	20	40	10	19	10	8	0
То же	Преимущественно светло-серая с кофейно-коричневым и золотисто-желтым оттенком	4,7388	3,1841	0,67192	71,502	413	1780	180	50	20	540	19	30	60	0
"	X <sub>II</sub> - по формациям 4-5	4,7383	3,1852	0,67224	71,517			Не определялось							

Анализ произведен в ЛГУ С.К.Филатовым с точностью ±0,0001 Å; в ИГЕМ АН СССР М.Т.Дмитриевой с точностью ± 0,001 Å; в ВИМСЕ Н.С.Петровой с точностью ± 0,0001-0,0005 Å.

\*  $\bar{X}_i$  - среднее арифметическое параметров элементарной ячейки касситерита по группам формаций; i - порядковый номер выборки I, II, III.

\*\* Отражение (501) размыто - структура несовершенная.

Т а б л и ц а 6

Параметры элементарной ячейки синтетического касситерита\*

Содержание элементов-примесей, %						Параметры элементарной ячейки, Å			V, Å <sup>3</sup>
Fe	Mn	Ca	Ti	Al	Si	a	c	c/a	
0,01	<0,01	0,07	<0,01	0,05	0,004	4,7526	3,1968	0,6726	72,216
0,05	<0,01	0,001	<0,07	0,06	0,001	4,7526	3,1968	0,6726	72,216
0,01	0,01	0,001	<0,01	0,006	0,001	4,7535	3,1965	0,6725	72,240
0,02	<0,01	1,65	<0,01	0,06	0,02	4,7518	3,1957	0,6725	72,159
0,03	<0,01	0,08	0,17	0,05	0,01	4,7526	3,1959	0,5725	72,195
0,02	<0,01	0,10	<0,01	0,05	0,1	4,7526	3,1963	0,6725	72,204
0,01	<0,01	0,03	<0,01	0,13	0,001	4,7526	3,1963	0,6725	72,204

Среднее арифметическое  $\bar{X}_{III}$  по синтетическому касситериту

4,7526 3,1963 0,6725 72,204

\* По данным Х.Грунера (Gruner, 1968).

элементов-примесей на параметры решетки пока судить нельзя, так как нет точных данных о количестве указанных в таблице примесей, входящих в касситерит изоморфно. В литературе имеются сведения об увеличении параметра  $a$  и уменьшении параметра  $c$  с увеличением количества железа в касситерите и рутиле (Henriques, 1963; Walia, 1971).

Объем  $V$  элементарной ячейки касситерита из месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций увеличен (71,517 Å<sup>3</sup>) по сравнению с касситеритом из месторождений касситерит-пегматитовой, касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций (71,411 Å<sup>3</sup>). Сравнивая эти данные с объемом элементарной ячейки синтетического касситерита с разными примесями (72,204 Å<sup>3</sup>), выращенного при нормальном давлении и температуре 1250-1300° и любезно предоставленного нам Х.Грунером (ГДР), мы приходим к выводу о влиянии давления на объем элементарной ячейки природного касситерита. Ранее это было указано В.В.Щербиной (1967) на примере изоморфных замещений в минералах под влиянием высоких давлений.

Разница в содержании изоморфной примеси парамагнитных ионов, прежде всего Fe<sup>3+</sup>, существенно отразилась на объеме элементарной ячейки касситерита из месторождений касситерит-пегматитовой формации по сравнению с касситеритами касситерит-кварцевой формации. Следовательно, давление является более сильно действующим фактором изменения объема элементарной ячейки по сравнению с количеством и природой изоморфной примеси в касситерите. Это обстоятельство указывает на уменьшение объема элементарной ячейки касситерита вследствие увеличения давления и изменения количества изоморфной примеси, а не только под действием последней причины, как полагают Г.Н.Гончаров и С.К.Филатов (1971).

#### ИЗОМОРФИЗМ В КАССИТЕРИТЕ ПО ДАННЫМ ОСКОЛКОВОЙ РАДИОГРАФИИ

Обычно во всех касситеритах в небольших количествах присутствует уран. Как установлено ранее (Берзина, Долманова, 1967; Долманова и др., 1969) и подтверждено позднее рентгеноспектральным микроанализом, уран находится в

касситерите не только в виде выделений  $UO_2$ , легко обнаруживаемых под оптическим микроскопом, но и в виде неравномерно рассеянной тонкой примеси (рис.7 - см. приложение). В темноокрашенных зонах урана больше, чем в светлоокрашенных и бесцветных. "Кольцевое" и "звездчатое" расположение треков указывает на включения  $UO_2$  в касситерите. Установлено также, что содержание урана в касситеритах находится в прямой зависимости от содержания в них тантала и ниобия.

Содержание урана в виде рассеянной примеси в разноокрашенных касситеритах из месторождений разных формаций колеблется в пределах  $5,0 \cdot 10^{-6}$  -  $0,3 \cdot 10^{-6}\%$ . Общее содержание урана в касситеритах, учитывая и уранинит, по данным радиохимического метода, - от  $21,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ .

Ион  $U^{4+}$  по размеру значительно отличается от ионов  $Sn^{4+}$ ,  $Nb^{4+}$  и  $Ta^{5+}$ . Тем не менее по аналогии с другими минералами, например с рутилом, можно предположить, что в количествах порядка  $n \cdot 10^{-6}\%$  уран может находиться в касситерите в виде изоморфной или дисперсной примеси. По-видимому, в этом случае имеет место "эндокриптный" изоморфизм (Кухаренко, 1970).

### ИЗОСТРУКТУРНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ КАССИТЕРИТА С МИНЕРАЛАМИ-ПРИМЕСЯМИ

Ранее были установлены с помощью оптического и электронного микроскопов ориентированные нарастания минералов группы колумбит-танталита на определенные грани кристаллов касситерита (Доломанова и др., 1969) и срастания тапиолита с вольфрамитом, ориентированно расположенные в касситерите. Очень часто в касситеритах обнаруживаются микровключения рутила. Все это свидетельствует о подобии строения отдельных граней у перечисленных минералов, что позволяет им образовывать эпитактические срастания. Это явление, по-видимому, обусловлено также близкими кристаллохимическими свойствами ионов (или атомов), составляющих указанные минералы, что также подтверждает возможность изоморфизма между оловом, танталом, ниобием, титаном.

### ВЫВОДЫ

1. Проведенные ранее и изложенные выше результаты исследования касситерита позволяют предполагать, исходя из теоретических основ изоморфизма, что наиболее распространенные в касситерите элементы-примеси - Ti, V, Nb, Ta, W, Fe, Cr, In, Mn, U - входят изоморфно в его решетку. Об этом свидетельствуют: изоморфная примесь в касситеритах парамагнитных ионов; структуры распада твердых растворов; изменение параметров решетки разноокрашенного касситерита в одном и том же месторождении и месторождениях разных формаций; изменение объема элементарной ячейки, который заметно меньше у касситеритов из месторождений, образовавшихся на большей глубине, что указывает еще и на влияние давления; наличие корреляции между содержанием олова и некоторых элементов-примесей в зонах роста кристаллов касситерита.

В разных геологических условиях состав группы элементов-примесей и содержание их в касситерите меняются в процессе роста кристаллов касситерита. Причиной служит разнообразие геологических условий формирования месторождений, изменение во времени физико-химических и термодинамических характеристик растворов, из которых образуются месторождения.

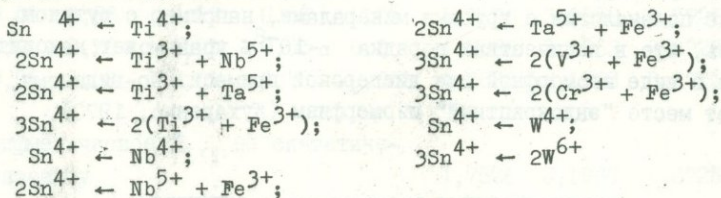
Элементы-примеси не только входят изоморфно в касситерит, но нередко содержатся в других минералах, которые эпитактически срастаются с касситери-

том. Нередко это обнаруживается только при ультрамикроскопических исследованиях.

2. В касситеритах гетеровалентный, эндокриптный и изоструктурный изоморфизм распространен шире, чем изовалентный. Изоморфные элементы-примеси в решетке касситерита из месторождений разных формаций распределены неравномерно; содержание в нем отдельных элементов неодинаково и зависит от физико-химических и термодинамических условий образования минерала.

3. Различия кристаллохимических свойств олова и элементов, перечисленных в п.1, обуславливают ограниченный изоморфизм между ними в решетке касситерита, причем наименьшими являются ограничения для Fe и Ti.

4. По аналогии с рутилом (Кужаренко, 1970) для касситерита можно наметить следующие изоморфные замещения:



5. Методом магнитостатики установлено, что предел изоморфной емкости касситерита для парамагнитных ионов (главным образом  $\text{Fe}^{3+}$ ) не превышает 0,5%.

6. Анализ химического состава с помощью алгоритма распознавания "Потенциал" показал, что касситериты пегматитовой и кварцевой формаций резко отличаются друг от друга и от касситеритов силикатной и сульфидной формаций. Касситериты последних двух формаций почти не различимы. По-видимому, месторождения силикатной и сульфидной формаций представляют собой разные типы одной формации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- БЕЛОВ Н.В., ЛИТВИНСКАЯ Г.П. Новые представления об изоморфных замещениях. - Вестник МГУ, геология, 1966, № 6.
- БЕРЗИНА И.Г., ДОЛОМАНОВА Е.И. Ураноносность касситеритов, определенная по следам от осколков деления урана. - Докл. АН СССР, 1967, т.175, № 3.
- БОКИЙ Г.Б. Кристаллохимия. М., "Наука", 1971.
- ВИНОКУРОВ В.М. Магнитные свойства минералов. Изд-во Казанск. ун-та, 1964.
- ГОНЧАРОВ Г.Н., ФИЛАТОВ С.К. Исследования структурных типоморфных особенностей касситеритов Шерловой горы. - Геохимия, 1971, № 4.
- ДОБРОВОЛЬСКАЯ Н.В. Применение магнитных характеристик слабомангнитных минералов для решения некоторых минералогических задач. Автореф. канд. дисс. М., ВИС, 1972.
- ДОЛОМАНОВА Е.И., БОЯРСКАЯ Р.В., РАКЧЕЕВ А.Д., ЯКОВЛЕВСКАЯ Т.А. Касситерит и его типоморфные особенности. - Сб. "Типоморфизм минералов". М., изд-во "Наука", 1969.
- ДОЛОМАНОВА Е.И., БОЯРСКАЯ Р.В., ВАРЛАМОВ Н.И., ДМИТРИЕВА М.Т., ДУБАКИНА Л.С., ЛОСЕВА Т.И. Касситерит из месторождений Центральной Африки и его типоморфные особенности. - Сб. "Особенности геологии рудных месторождений", посвященный памяти акад. Д.И.Шербакова. М., изд-во "Наука", 1975.
- ДОРФМАН Я.Г. Магнетизм и строение вещества. М., Изд-во ТТИ, 1955.
- КУЖАРЕНКО А.А. Проблемы изоморфизма в минералогии. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1970, ч.99, вып.2.
- ЛАПТЕВ С.Ф., ПУРВИНСКИЙ О.Ф. Изучение вхождения  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллическую структуру касситерита. - Уч. зап. ЦНИИ оловянной промышленности, 1965, № 2.
- СЕЛВУД П. Магнетохимия. М., ИЛ, 1958.

- СМЕЛЯНСКАЯ Г.А., ДОБРОВОЛЬСКАЯ Н.В. О зависимости магнитных свойств касситеритов от их состава и условий образования. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1971, вып.20.
- СОЧАВА Л.С., ТОЛПАРОВ Ю.Н. ЭПР ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в рутиле. - Физика твердого тела, 1971, т.13, № 7.
- ШЕРБИНА В.В. О влиянии давления на изоморфные замещения. - Сб. "Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного рудообразования". Л., изд-во "Наука", 1967.
- GRUBB P.L.C., HANNAFORD P. Magnetism in cassiterite. Its source and paragenetic significance as exemplified by a prominent Malayan tin deposit. - Mineral. Deposita, 1966, v. 1, N 2.
- GRUNER H. Einfache Methode zur Züchtung von  $\text{SnO}_2$ -Kristallin in der Dampfphase. - Naturwissenschaften, 1968, Bd. 3.
- HENRIQUES Ake. Ferriferous rutile and ferriferous cassiterite. - Arkiv mineral. och geol., 1963, Bd. 3, N 4.
- WALIA DASAN S. Iron solubility in cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ). - Compass Sigma Epsilon, 1971, v. 49, N 1.

**Л. Б. Шлайн, В. М. Сендерова, Е. С. Рудницкая**  
**О КАЛЬЦИЕВОМ АРСЕНОСТИБИТЕ КАК ИЗОМОРФНОМ ЧЛЕНЕ**  
**ГРУППЫ СТИБИКОНИТА**

В окисленных сурьмяных рудах месторождения Заяча (Югославия) нами был обнаружен очень редкий гипергенный сурьмяный минерал - арсеностибит (арсеностибит)<sup>1</sup>. Этот минерал впервые был описан в 1869 г.

В 1952 г. К.Виталиано и Б.Мейсон (Vitaliano, Mason, 1952) на основании рентгеновского изучения предложили рассматривать его как мышьяковую разновидность стибиконита  $\text{Sb}^{3+} \text{Sb}^{5+} \text{O}_6\text{OH}$ . Позже к этому выводу присоединился П.Квенсел (Quensel, 1957).

Минералы группы стибиконита, к которой отнесен арсеностибит, обладают пироклоровой структурой и характеризуются обобщенной формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{X}$ , где элемент А представлен  $\text{Sb}^{3+}$  Ca, Pb, Ag, элемент В -  $\text{Sb}^{5+}$  и X - O, OH. Основной мотив структуры составляет вязью из октаэдров, в центре которых находятся меньшие по размеру катионы группы В. Катионы группы А располагаются в более крупных октаэдрах (Brunnerberger, 1931), в вершинах которых находятся анионы группы X. Для структуры характерна возможность неполного заселения полостей октаэдрического каркаса атомами А и X, в связи с чем часто наблюдается дефицит атомов А и X и состав минерала отвечает формуле  $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{1-n}$  (Куплетская, 1967).

К группе стибиконита относятся антимонаты различного состава со структурой пироклора, внутри группы намечаются изоморфные ряды. Одним из них является ряд стибиконит - гидроромеит, где стибиконит - крайний сурьмяный член, а гидроромеит - кальциевый. В природе обычно встречаются минералы промежуточного состава, содержащие переменные количества Ca, который замещает  $\text{Sb}^{3+}$ . Среди них условно различают: стибикониты (CaO от 0,0 до 5%), кальциевые стибикониты (5-10 % CaO), гидроромеиты (выше 10% CaO). Формула стибиконитов в

<sup>1</sup> Мы, пользуясь случаем, выражаем благодарность академику Ф.В.Чухрову, передавшему нам для изучения образцы из Югославии, а также главному геологу месторождения Сретену Живковичу, при содействии которого они были собраны.

общем виде может быть написана  $(\text{Sb}^{3+}, \text{Ca})_{2-x}\text{Sb}^{5+}(\text{O}, \text{OH})_{6-7} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  приближается к 1. Группа OH указывается в формуле на основании присутствия гидроксила в искусственном аналоге стибиконита  $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_6\text{OH}$  (Dihlstrom, Westgren, 1937); однако в природных образцах наличие гидроксиллов установить методом ИКС не удалось (данные Е.С. Рудницкой), возможно, из-за недостаточной чувствительности метода. Рассматриваемый в настоящей статье арсеностибит является членом группы стибиконита с изоморфизмом не только в группе А ( $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Ca}$ ), но и в группе В ( $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ ).

Месторождение Заяча, в котором был встречен арсеностибит, относится к монотетраэдрическим сурьмяным месторождениям. Главный рудный минерал — антимонит. Рудная залежь представлена сильно окварцованными известняками с тонкоиглольчатыми кристаллами антимонита. В ее лежачем боку залегают верхнекарбонные кремнеземные известняки, висячем — нижнепермские сланцы (Циссарц, 1958; Janovic, 1958).

Для месторождения характерно значительное преобладание окисленных руд над сульфидными. В окисленных рудах в большом количестве наблюдается гидросервантит, в подчиненных — валенинит и гидроромеит, арсеностибит встречается спорадически в небольшом количестве. Обычно он не образует отчетливо выраженных индивидуализированных выделений; развивается по трещинам спайности антимонита, наблюдается в виде небольших (0,5–1 см) скорлуповатых скоплений в тесной ассоциации с валенинитом, а иногда также с гидросервантитом.

Скопления, в которых присутствует арсеностибит, на общем тусклом желтоватом фоне преобладающей массы окисленных руд, в которых доминирует гидросервантит, макроскопически выделяются ярко-желтой окраской. Встречаются светло-желтые разности арсеностибита.

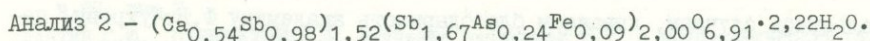
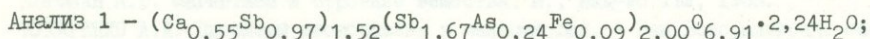
Под микроскопом минерал представлен коллоидными образованиями с причудливыми извилистыми контурами. Обычно он наблюдается в пустотках в виде узких каемочек (до 0,01 – 0,05 мм) с тонкослоистым строением (рис. 1 — см. приложение); в центральных частях пустот встречается валенинит. Изредка под микроскопом обнаруживаются мелкозернистые агрегаты арсеностибита, образующие небольшие (длиной до 2 мм и толщиной до 0,1–0,4 мм) обособленные прожилкообразные выделения в кремнистой массе. Окраска минерала под микроскопом желтая, различных оттенков. Изотропен,  $n = 1,757 + 1,764$  (более высокий показатель преломления характерен для ярко-желтых разностей минерала). Диагностика арсеностибита проведена на основании химических анализов (табл. 1) и порошкограмм, полученных микрометодом А.С. Анисимовой.

Результаты химических анализов арсеностибита из месторождения Заяча и двух других месторождений приведены в табл. 1.

Сравнение химических анализов арсеностибита из месторождения Заяча, Борнео(?) и Варутреска указывает на присутствие в первом кальция, что позволяет назвать его кальциевым арсеностибитом.

На основании рентгеновских данных (табл. 2.) устанавливается изоструктурность кальциевого арсеностибита со стибиконитом.

Анализ 1 и 2 кальциевого арсеностибита пересчитывались с учетом изоструктурности минерала со стибиконитом, поэтому сумма атомных количеств группы В при пересчете принята равной 2. Пересчеты приводят к следующим формулам:



Анализ 3, приведенный в работе Квенсела, нами не пересчитывался, так как анализированный материал сильно загрязнен. Названным автором приводится сле-

Т а б л и ц а 1

## Химический состав арсенистибитов

Компо- ненты	1			2			3
	Содер- жание, %	Атомное количество		Содер- жание, %	Атомное количество		Содержа- ние, %
		катионов	кислорода		катионов	кислорода	
CaO	5,96	0,106	0,106	5,93	0,105	0,105	- -
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,63	0,188	0,282	27,74	0,190	0,285	4,3 64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	0,018	0,027	1,56	0,018	0,027	6,2 -
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	5,6 -
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,3 -
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	52,17	0,322	0,805	52,17	0,322	0,805	45,4 -
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,40	0,046	0,115	5,40	0,046	0,115	5,8 13
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,98	-	-	3,50	-	-	6,6 -
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,88	-	-	4,24	-	-	8,1 23
Нераст- воримый остаток	-	-	-	-	-	-	18,1 -
Сумма	100,56		1,335	100,54	-	1,337	100,4 100

1. Кальциевый арсенистибит (желтый) из месторождения Заяча, обр. 1, аналитик В.М.Сендерова.
2. Кальциевый арсенистибит (светло-желтый) из месторождения Заяча, обр. 2, аналитик В.М.Сендерова.
3. Арсенистибит из Варутреска, аналитик Т.Бергтрен (Quensel, 1957).
4. Арсенистибит с Борнео (?), аналитик Пизани (Des Cloizeaux, 1893).

Т а б л и ц а 2

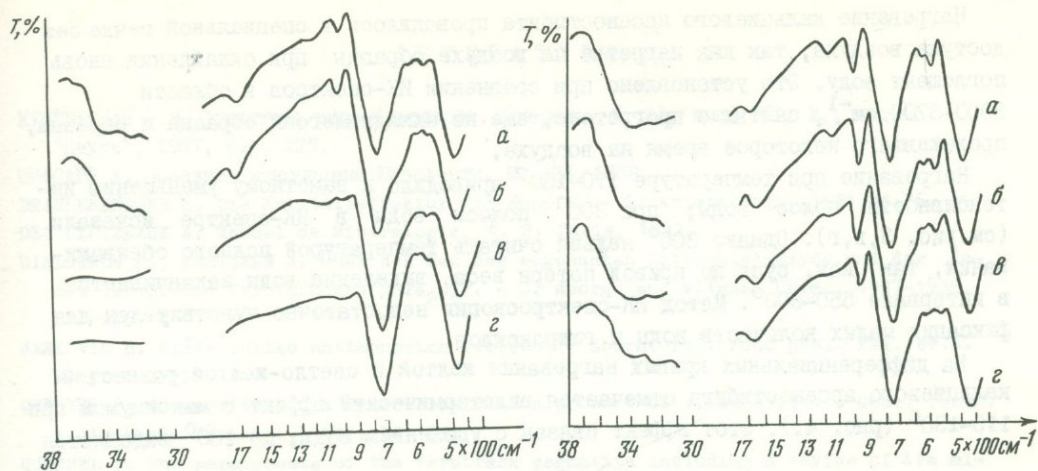
Межплоскостные расстояния стибиконита, кальциевого арсенистибита из месторождения Заяча и продуктов прогревания при различных температурах

Стибиконит по Виталиано и Мейсону (Cu- излучение)		Кальциевый арсенистибит, месторождения Заяча*		Кальциевый арсенистибит, прогретый при 350°**		Кальциевый арсенистибит, прогретый при 500°***		Кальциевый ар- сенистибит, про- гретый при 1000°**	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
-	-	-	-	4	6,69	-	-	-	-
90	5,93	3	5,93	8	6,04	8	6,04	2	5,49
-	-	-	-	-	-	-	-	9	4,98
-	-	-	-	-	-	-	-	2	4,54
-	-	-	-	-	-	-	-	2	3,69
-	-	1	3,44	2	3,47	-	-	-	-
-	-	2	3,27	6	3,31	7	3,34	9	3,36
70	3,09	5	3,10	7	3,14	-	-	3	3,25
100	2,96	10	2,98	10	2,99	10	3,01	4	3,07
-	-	-	-	1	2,87	3	2,87	3	2,87

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Стибиконит по Виталиано и Мейсону (С <sub>u</sub> -излучение)		Кальциевый арсеностибит из месторождения Заяча*		Кальциевый арсеностибит, прогретый при 350 <sup>0**</sup>		Кальциевый арсеностибит, прогретый при 550 <sup>0***</sup>		Кальциевый арсеностибит, прогретый при 1000 <sup>0***</sup>	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
40	2,57	3	2,59	8	2,59	7	2,60	7	2,61
-	-	-	-	-	-	-	-	2	2,56
-	-	-	-	-	-	-	-	2	2,50
10	2,36	1	2,38	1	2,38	-	-	2	2,40
-	-	-	-	-	-	-	-	8	2,31
-	-	-	-	-	-	-	-	2	2,19
-	-	2	2,01	3	2,01	4	2,03	6	2,06
30	1,98	3	1,985	3	1,985	4	1,998	4	1,998
80	1,81	10	1,827	9	1,830	1	1,835	4	1,859
-	-	-	-	-	-	-	-	10	1,809
30	1,74	3	1,747	4	1,745	4	1,745	3	1,785
-	-	1	1,718	2	1,716	4	1,720	1	1,720
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,667
-	-	-	-	-	-	-	-	7	1,618
20	1,57	10	1,562	1	1,576	-	-	-	-
60	1,55	-	-	9	1,558	8	1,560	4	1,564
30	1,48	4	1,492	4	1,494	4	1,495	7	1,512
30	1,44	4	1,448	5	1,448	4	1,451	4	1,449
-	-	-	-	-	-	-	-	5	1,410
30	1,34	6	1,347	5	1,345	4	1,345	5	1,347
-	-	1	1,306	2	1,305	2	1,307	2	1,309
20	1,28	2	1,293	4	1,290	4	1,292	5	1,295
-	-	1	1,276	1	1,273	2	1,275	3	1,268
-	-	-	-	-	-	-	-	3	1,250
-	-	-	-	-	-	-	-	5	1,220
-	-	2	1,191	2	1,192	2	1,192	6	1,194
-	-	-	-	-	-	-	-	3	1,250
40	1,18	9	1,184	9	1,183	7	1,184	5	1,220
40	1,15	8	1,154	9	1,150	7	1,154	8	1,158
10	1,13	3	1,132	5	1,130	3	1,132	7	1,129
-	-	1	1,093	2	1,093	2	1,094	1	1,120
10	1,08	4	1,081	5	1,078	3	1,081	-	-
-	-	10	1,051	9	1,049	1	1,051	1	1,058
-	-	6	1,034	5	1,034	1	1,034	7	1,028
-	-	-	-	-	-	-	-	6	1,018
-	-	-	-	-	-	-	-	6	1,013
-	-	-	-	-	-	-	-	6	1,003

Условия съемки: Fe-излучение; 2R = 57,3 мм; \* d = 0,6 мм (столбика); \*\* d = 0,6 мм (шарика); \*\*\* d = 0,5 мм (шарика).



Р и с. 2. ИК-спектры кальциевых арсенистибитов (а, б) и продуктов их прогрева при 180 (в) и 300° (г)

Р и с. 3. ИК-спектры минералов группы стибиконита-гидроромейта

а, б - гидроромейты (СаО ~ 15%); в - Са-стибиконит (СаО ~ 7%); г - Са-арсенистибит (СаО ~ 6%)

дующая формула минерала, описанного Квенселом  $(Sb^{3+})_{0,12}(Sb^{5+}, As^{5+}, Fe^{3+})_{1,90}(O, OH, H_2O)_{5,88}$ .

В табл. 2 указаны межплоскостные расстояния для природного кальциевого арсенистибита из месторождения Заяча, прогретого при различных температурах, для сравнения приведены данные для стибиконита. Как следует из табл. 2, межплоскостные расстояния кальциевого арсенистибита и стибиконита очень близки. Эти данные подтверждают мнение Б.Мейсона об изоструктурности арсенистибита и стибиконита. Сравнение рентгеновских данных исходного кальциевого арсенистибита и продукта его прогрева при 550° (при этой температуре заканчивается выделение воды) указывает на их большую близость, решетка минерала при обезвоживании не нарушается.

Параметр элементарной ячейки кальциевого арсенистибита, рассчитанный по порошкограмме О.В.Кузьминой,  $a = 10,34 \pm 0,02$ . Плотность (вычисленная) 6,02.

ИК-спектры светло-желтых разностей минерала идентичны (рис. 2, а, б). Они характеризуются сильными полосами - около 730 и 465  $cm^{-1}$ , которые, по-видимому, вызваны колебанием связей в октаэдрах каркаса. Слабые максимумы - около 610 и 570  $cm^{-1}$ . Второй из них, вероятно, связан с колебанием связи Са-О, так как с увеличением количества кальция в сурьмяных минералах наблюдается его увеличение (рис. 3.).

Форма и положение полос поглощения рассматриваемых минералов характерны для ИК-спектров минералов группы стибиконита, в частности для гидроромейта (рис. 3, а, б).

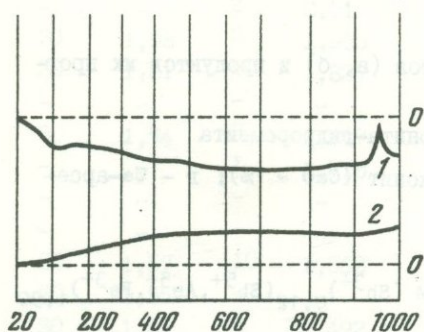
В более высокочастотной области фиксируются 2 максимума средней интенсивности (955 и 1100  $cm^{-1}$ ), величина и четкость которых меняется у различных минералов этой группы.

О наличии молекулярной воды свидетельствуют полосы 1650  $cm^{-1}$  (деформационные колебания) и 3400  $cm^{-1}$  (валентные колебания). Структурные гидроксилы в ИК-спектрах рассматриваемых минералов не обнаружены.

Нагревание кальциевого арсеностибита проводилось в специальной печи без доступа воздуха, так как нагретые на воздухе образцы при охлаждении вновь поглощают воду. Это установлено при сравнении ИК-спектров в области  $3000-3700\text{ см}^{-1}$ , снятых с прогретого, еще не охладившегося образца и образца, пролежавшего некоторое время на воздухе.

Нагревание при температуре  $170-180^\circ$  приводило к заметному уменьшению интенсивности полос воды; при  $300^\circ$  полосы воды в ИК-спектре исчезали (см. рис. 3, в, г). Однако  $300^\circ$  нельзя считать температурой полного обезвоживания, так как, судя по кривой потери веса, выделение воды заканчивается в интервале  $550-600^\circ$ . Метод ИК-спектроскопии недостаточно чувствителен для фиксации малых количеств воды и гидроксидов.

На дифференциальных кривых нагревания желтой и светло-желтой разностей кальциевого арсеностибита отмечается эндотермический эффект с максимумом при  $110-130^\circ$  (рис. 4.). Этот эффект связан с удалением воды; до  $180^\circ$  выделяется



Р и с. 4. Дифференциальная кривая нагревания (1) и кривая потери веса (2) кальциевого арсеностибита из месторождения Заяча. Навеска  $74,4\text{ мг}$

более половины всей воды минерала; ее полное удаление заканчивается в интервале  $500-600^\circ$ . Величина потери, вычисленная по кривой потери веса, равна  $8,64\%$ . Минерал после обезвоживания остается изотропным, показатель преломления увеличивается до  $1,800$ .

Сравнение ИК-спектров обезвоженных и исходных образцов кальциевого арсеностибита (см. рис. 2) показывает, что в области основных полос ( $730-465\text{ см}^{-1}$ ) изменений не наблюдается, т.е. каркас структуры при удалении воды не нарушается. Следовательно, вода, которая удаляется до  $180^\circ$ , не является кристаллохимической и с решеткой минерала не связана. Этот вывод согласуется с рентгеновскими данными. Возможно, некоторая часть молекулярной воды размещается в полостях, которые образуются в структуре за счет дефектности в катионной группе А, и удаляется при более высокой температуре.

Экзотермический пик на дифференциальной кривой нагревания при  $950^\circ$  (см. рис. 4), по-видимому, связан с фазовым превращением. Выше  $1000^\circ$  вещество начинает улетучиваться.

Порошкограмма продукта, полученного нагреванием исходного минерала до  $1000^\circ$ , отличается изменением величины межплоскостных расстояний и появлением новых линий. Под микроскопом продукт нагревания обнаруживает отчетливую анизотропию, интерференционная окраска яркая, угасание агрегатное.

Таким образом, изученный авторами арсеностибит — это кальциевая разновидность минерала, которая обнаружена впервые. Как и собственно арсеностибит, его кальциевая разновидность изоструктурна со стибиконитом и является членом изоморфной серии. Существование в природе Са-арсеностибита показывает, что в ряду стибиконит-гидроромеит кроме изоморфизма в группе А, проявляющегося в замещении трехвалентной сурьмы кальцием, имеет место изоморфизм в группе В — пятивалентная сурьма замещается мышьяком.

ЛИТЕРАТУРА

- КУПЦЕТСКАЯ Э.М. Структура типа пирохлора. Минералы, т. II, вып. III. М., изд-во "Наука", 1967, стр. 127.
- ЦИССАЦ А. Полезные ископаемые Югославии. М., ИЛ, 1958.
- BRANDERBERGER E. Die Kristallstruktur von Koppit. - Z. Kristallogr., 1931, Bd. 76.
- DES CLOIZEAUX A. Manuel de Minéralogie, t. 2. Paris, 1893.
- DIHLSTRÖM K., WESTGREN A. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindungen  $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$ . - Z. anorg. and allgem. Chem., 1937-1938, Bd. 235, N 2.
- JANKOVIC S. Opšte odlike antimonovich ležišta. - Zborn. rad. Rud. geol. fak., sv.6. Beograd, 1958.
- QUENSEL P. Arsenostibite, a hydrous oxidation product of allemontite. - Geol. fören. i Stockholm förhandl, 1937, Bd. 59.
- QUENSEL P. The paragenesis of the Varuträsk pegmatite including a review of its mineral assemblage: II. Arsenostite (arsenian stibiconite). - Arkiv mineral. och geol., 1957, Bd. 2, H. 1-2.
- VITALIANO C.I., MASON B. Stibioconite and cervantite. - Amer. Mineralogist, 1952, v. 37, N 11-12.

*Н. Н. Мозгова*

#### ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В СУЛЬФИДАХ И ИХ АНАЛОГАХ

В последние годы широко обсуждались различные стороны проблемы изоморфизма, однако исследованию этого явления в сульфидах было уделено сравнительно мало внимания. В то же время изучение изоморфных замещений в данной группе минералов интересно как в практическом, так и в теоретическом отношении.

Большинство сульфидов является носителями промышленно важных металлов, часть из которых находится в виде примесей. Некоторые из них осложняют переработку руд. И в том и в другом случаях важно знать форму их вхождения. Это не всегда удается сделать, в связи с чем ценные компоненты нередко теряются. Так, по этой причине при переработке руд Лениногорского комбината в шлам попадало около четверти селена и половина теллура (Темирбулатова, 1971).

Сульфиды относятся к полупроводниковым соединениям, и весьма незначительные изоморфные примеси могут существенно изменять их свойства. Поэтому изучение изоморфизма в сульфидах и зависимостей "состав - свойства" привлекает в настоящее время пристальное внимание физиков.

Наконец, в сульфидах и их аналогах преобладает ковалентная составляющая химической связи, которая, как известно, характеризуется своей направленностью. В таком типе соединений из факторов изоморфизма на первый план выступает координационное число, которое в свою очередь определяется строением электронных оболочек атомов (Минцер, 1964; Поваренных, 1966; Белов, 1966). В связи с этим изоморфизм в халькогенидах обладает рядом особенностей, обусловленных некоторыми общими закономерностями менделеевской таблицы. Ее диагонали, объединяющие приблизительно равновеликие атомы и играющие большую роль в изоморфизме соединений других групп, в сульфидах и их аналогах во многом утрачивают свое значение (Белов, 1966).

В минералогической практике проблема изоморфизма в сульфидах наиболее часто затрагивается в связи с изучением формы вхождения примесей. Чтобы определить их характер, иногда ограничиваются рассмотрением принципиальных возможностей изоморфизма, для чего привлекают кристаллохимические факторы. Из них, помимо координационного числа и строения электронных оболочек атома, имеют значение размеры атомных радиусов и состояние химической связи. При оценке степени совершенства изоморфизма сопоставляют структуры конечных членов предполагаемого ряда: смесимость может быть полной только у изоструктурных соединений, а у соединений с разной структурой возможен лишь ограниченный изоморфизм.

Кристаллохимические факторы определяют принципиальную возможность изоморфизма, фактическое же проявление его в природных условиях регулируется физико-химическими параметрами: температурой, давлением и концентрацией. Влияние этих параметров на изоморфизм количественно можно охарактеризовать лишь при экспериментальных исследованиях систем, когда термодинамические факторы поддаются учету. В природной обстановке внешние факторы во многом остаются

ся неизвестными, и исследователи иногда пытаются решать обратную задачу - воссоздать условия образования по определению изоморфных примесей в минералах. Так, разными авторами неоднократно подчеркивалось, что изоморфные примеси в сульфидах могут служить надежными геологическими термометрами, если заранее определены термодинамические условия их вхождения. Однако для этих целей необходима уверенность в изоморфном характере примесей природных минералов.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СУЛЬФИДАХ

Известно, что не все примеси в минералах, определяемые с помощью спектральных и химических методов, могут быть изоморфными. Часто они входят в состав разнообразных микровключений как газово-жидких, так и твердых, нередко криптоэпитаксиальных. Последние особенно характерны для сульфидов и иногда могут указывать на изоморфную смесимость при более высоких температурах. Выявление формы вхождения примесей нередко представляет большие трудности, хотя для решения этого вопроса имеется целый арсенал разнообразных методов. Некоторые из них являются общими для всех минералов, другие же специфичны для сульфидов.

Микроскопические и микроаналитические методы. Во всех случаях прежде всего необходимо убедиться в гомогенности материала, для чего используют оптические и электронные микроскопы. Если выявляется гетерогенность образцов, определяют фазы и устанавливают, с какой из них связана примесь. Для сульфидов это не всегда представляет простую задачу, так как многие из них имеют сходные свойства в отраженном свете. В настоящее время для ее решения успешно применяют локальные методы спектрального и рентгеноспектрального микроанализов. Изоморфное вхождение примеси в общем подразумевает ее статистическое распределение в кристаллической структуре минерала. Для определения этого все шире привлекается электронный микросонд. Он позволяет производить линейное и площадное сканирование в электронных и рентгеновских лучах и тем самым устанавливать степень гомогенности исследуемого участка, а также выявлять корреляционные зависимости между содержаниями элементов.

Рентгеновские методы. Вхождение примеси в структуру минерала-хозяина в той или иной мере влияет на его решетку. Это может сказываться на рентгеновских характеристиках; на порошкограммах могут изменяться межплоскостные расстояния и интенсивности линий. Нередко ощутимо меняются и параметры элементарных ячеек. Поэтому рентгеновские методы определения изоморфного характера примесей считаются наиболее эффективными (Михеев, 1957; Франк-Каменецкий, 1964).

В металлических кристаллах с непрерывной смесимостью изменение параметров с изменением состава обычно подчиняется прямолинейной зависимости (закон Вегарда). В сульфидах и их аналогах, т.е. в ионно-ковалентных соединениях, эта зависимость более сложная и между составом и параметрами решетки возможны различные формы связи (Brandenberger, 1945; Горюнова и др., 1955; Франк-Каменецкий, 1964). Тем не менее связь состава сульфидов с их метрикой может быть также выражена количественно. К первым в этой области принадлежат работы В.И. Михеева, который показал, что в группе диарсенидов  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  по параметру элементарной ячейки можно определять содержание  $\text{Co}$  в лёллентите с точностью до 1% (Михеев, 1951). Для пирротина  $(\text{Fe}_{1-x}^{2+} \text{Fe}_{2/3x}^{3+})\text{S}$  им была выведена формула  $c = 9,655 - 2,50r$ , где  $r$  - средний ионный радиус двух- и трехвалентного железа (Михеев, 1957). В последние годы подобные зависимости установлены для целого ряда синтезированных сульфидов (см. ниже о замещениях в катионной подрешетке).

Рентгеновские методы могут оказаться малоэффективными при кристаллохимической близости взаимозамещающих атомов. Кроме того, в твердых растворах внедрения, где примеси заполняют вакантные места в решетке, размеры элементарной ячейки могут оказаться практически постоянными. В таких случаях более чувствительными иногда становятся количественные методы исследования физических свойств кристаллов.

Методы исследования физических свойств. Применение этих методов к сульфидам имеет свою специфику. Прежде всего с помощью рудного микроскопа определяются гораздо меньше количественных характеристик, чем при изучении прозрачных минералов в проходящем свете. До сих пор для выявления влияния изоморфных примесей на оптические свойства используют лишь показатель отражения. Но пока эту характеристику нельзя сравнить с константами проходящего света, так как она во многом обусловлена внешними факторами (типом прибора, эталонами, качеством полировки и др.). Поэтому установленные для разных сульфидов зависимости "состав - коэффициент отражения" не могут иметь абсолютного значения, хотя с достаточной степенью определенности говорят об изоморфном характере примесей.

Следующим методом, который широко используется для исследования рудных минералов, является определение микротвердости. Метод широко применяется в металлографии и оценивается металловедами как структурно-чувствительный. К настоящему времени с его помощью для целого ряда сульфидов установлен изоморфный характер примесей. Исследование микротвердости упрощается, если форма отпечатка квадратная. Если же минерал имеет ярко выраженную анизотропию твердости, то это, с одной стороны, усложняет задачу, но с другой - может дать дополнительную информацию о влиянии изоморфных примесей на характер и форму отпечатка.

Наконец, к сульфидам как полупроводниковым соединениям применимы такие методы, как определение термо-э.д.с., электрического сопротивления, характера проводимости и пр. Полупроводниковые характеристики чрезвычайно чувствительны к структурным примесям. Даже сотые или тысячные доли процента примесей могут вызвать заметные изменения электрических свойств (Абрикосов и др., 1967). До сих пор эта область методов остается в ведении физиков. Ими выполнено очень много исследований разнообразных сульфидов, в основном синтетических, легированных определенными примесями. Среди объектов исследования -  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $PbS$ ,  $HgS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$  и др. В минералогии из данной группы методов главным образом использовалось определение термо-э.д.с. Однако успешное исследование полупроводниковых свойств физиками позволяет надеяться на более широкое применение всех указанных методов при изучении изоморфизма в природных сульфидах. Правда, в природных условиях в одном минерале обычно содержатся несколько примесей, влияние которых может быть и сходным и различным, поэтому результаты не всегда интерпретируются однозначно. Ощутимое воздействие может также оказывать отклонение состава минерала от стехиометрии<sup>1</sup>.

Ядерные резонансно-спектроскопические методы. Примесный атом в кристаллическом поле наиболее значительно влияет на самое ближайшее окружение и в обратном порядке испытывает воздействие этого окружения на себе. В связи с этим изменяются некоторые ядерные характеристики. Последнее улавливается новейшими резонансно-спектроскопическими методами, которые позволяют судить о

<sup>1</sup> М.И. Новгорова, Е.В. Розова. К вопросу о зависимости электрических свойств халькопирита от его химического состава. Наст. сб., стр.132.

ближнем порядке в кристалле. В целях определения формы нахождения примесей в сульфидах уже использовались метод квадрупольного резонанса (ЯКР) и метод Мессбауэра (гамма-резонансный, или ЯГР).

Метод ЯКР применим для исследования минералов, содержащих атомы, ядра которых обладают электрическим квадрупольным моментом (т.е. распределение заряда ядра отклоняется от симметрично-сферической формы и представлено эллипсоидом). Такие ядра наблюдаются у ряда халькофильных элементов:  $As^{75}$ ,  $Sb^{121}$ ,  $Sb^{123}$ ,  $Bi^{209}$ ,  $Cu^{63}$ ,  $Cu^{65}$  и др. (Пеньков, 1970). Метод чувствителен к очень незначительным количествам примесей (0,001%). Примеси влияют на градиенты локальных электрических полей квадрупольных атомов, что сказывается на экспериментальных величинах и в первую очередь на ширине резонансной линии, а также времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Метод эффективно использовался для исследования изоморфизма в халькогенидах сурьмы, мышьяка и висмута (Пеньков и др., 1969; Пеньков, 1970).

Метод Мессбауэра применим к исследованию минералов, в структуре которых находятся так называемые мессбауэровские атомы. Метод дает информацию о химическом состоянии таких атомов и их положении в структуре кристалла. Основные параметры - изомерный (химический) сдвиг, связанный с плотностью электронов на ядре, и квадрупольное расщепление, которое обусловлено градиентом внутрикристаллического электрического поля и состоянием связи (Марфуни, Мкртчян, 1967). Одним из мессбауэровских атомов является  $Fe^{57}$ , и уже в ряде работ с помощью метода ЯГР определялась валентность изоморфного железа в сфалерите (Гончаров и др., 1970; Белозерский и др., 1966; Боршаговский и др., 1968).

Метод избирательного растворения. Этот метод относится к химическим и основан на различной растворимости соединений. Подбирается специальный растворитель, который переводит в раствор минерал-хозяин. Если примесь изоморфна, она переходит в раствор в тех же пропорциях, что и основные компоненты. Если же примесь находится в собственной минеральной форме, то она может оказаться нерастворимой или растворяться в иных соотношениях. Таким способом успешно определялась форма нахождения теллура в галените (Темирбулатова, 1971), кадмия и германия в сфалерите (Зорин и др., 1967) и т.д. Правда, как уже справедливо отмечалось (Литвинович, 1970), данный метод не всегда позволяет получать однозначные результаты.

Как показывает приведенное описание, разные методы, применяемые для исследования изоморфных примесей, имеют определенные ограничения. В связи с этим для решения конкретных вопросов необходимо подбирать подходящие способы исследования. Как правило, наиболее определенные результаты получают при комплексном использовании нескольких методов.

### ПРИМЕРЫ ИЗОМОРФИЗМА В СУЛЬФИДАХ

Рассмотрим изоморфные замещения в некоторых главных рудообразующих сульфидах, сначала в анионной, затем в катионной подрешетке.

#### Изоморфизм в анионной подрешетке

##### Изовалентный изоморфизм

Изоморфизм S-Se-Te. Сера, селен и теллур в сульфидах и их аналогах (селенидах и теллуридах) выступают в качестве анионообразователя. Эти элементы относятся к подгруппе кислорода VI группы периодической системы и имеют сходное строение внешних электронных оболочек, которые характеризуются шестью элек-

тронами с конфигурацией  $s^2p^4$ . Атомные номера этих элементов возрастают от серы к селену и теллuru и в том же направлении увеличивается количество электронных оболочек, а следовательно, размеры атомов и их способность к поляризации; это, как будет показано ниже, сказывается и на их способности к изоморфным замещениям.

С элементами II группы (Zn, Cd и Hg) рассматриваемые халькогены образуют ионно-ковалентные связи. Элементы подгруппы цинка имеют на внешней оболочке по два электрона с конфигурацией  $s^2$  и, обладая достаточно высокими потенциалами ионизации, не отдают свои электроны, а лишь разделяют их с атомами неметалла. В связи с этим вокруг каждого атома металла возникают четыре вытянутых электронных облака, которые образуются за счет гибридизации  $s$ - и  $p$ -орбит и имеют конфигурацию  $sp^3$ . Эти электронные облака представляют собой четыре связи, направленные к вершинам правильного тетраэдра, и определяют координационное число 4 для атомов металла. В связи с заметной большей электроотрицательностью серы и ее аналогов по сравнению с элементами подгруппы цинка облака смещаются в сторону элементов VI группы. Это и обуславливает ионную составляющую данной связи (Абрикосов и др., 1967).

С атомами IV группы, например со свинцом, все халькогены также образуют преимущественно ионно-ковалентные соединения. Координационное число в этом типе соединений как для атома металла, так и для всех неметаллов равно 6.

С атомами V группы, например с сурьмой и висмутом, халькогены образуют более сложные кристаллохимические структуры с существенно-ковалентной связью. Однако и здесь в пределах бесконечных лент, выделяемых в этих структурах, халькогены занимают аналогичные положения и одинаково участвуют в создании ковалентных связей. (Считают, что в лентах действуют также металлические и резонансно-вращательные связи; более подробно см. у Н.Х.Абрикосова и др., 1967.)

Таким образом, в каждом типе соединений сера, селен и теллур имеют одинаковые координационные числа и играют сходную роль в создании химической связи. Следовательно, их взаимные изоморфные замещения принципиально возможны, что было неоднократно доказано экспериментальными исследованиями. Некоторые примеры приведены в табл. 1 и 2. Из их рассмотрения можно сделать выводы относительно факторов, определяющих характер изоморфизма.

Так, действительно, для образования непрерывных изоморфных серий необходимо прежде всего одинаковый тип структуры. Если же крайние члены относятся к разным структурным типам (например, киноварь и тиманнит или киноварь и колорадоит), то изоморфизм между ними ограничен.

При выполнении условий изоструктурности существенным оказывается различие в размерах и поляризуемости изоморфных атомов. Это наглядно выявляется при сопоставлении экспериментальных исследований изоморфизма сульфидов с селенидами и сульфидов с теллуридами. Если в первом случае изоморфизм в пределах одного типа структуры обычно непрерывный, то между сульфидами и теллуридами смесимость ограничена, и иногда весьма заметно. Определенное влияние имеет и тип связи. Так, между сульфидом и селенидом сурьмы изоморфизм непрерывен, а между аналогичными соединениями висмута ограничен. Как известно, связь между металлом и халькогеном в халькогенидах висмута более металлическая сравнительно со связью в подобных соединениях сурьмы.

В природных условиях изоморфизм в широких пределах проявляется лишь в системе  $MeS-MeSe$ . Так, с помощью рентгеновского микроанализатора в берцелианите установлено до 5,7% S (Harris et al., 1970); описана селенистая разновидность метациннабарита — онофрит с содержанием Se 4,58 и 8,40 (Минералы, 1960); в природном кадмоселите по изменению размеров элементарной ячейки оп-

Т а б л и ц а 1

Примеры изоморфизма MeS-MeSe по экспериментальным данным

Тип соединения	Система	Минеральные аналоги	Тип структуры	Характер изоморфизма	Изменение свойств с увеличением содержания MeSe	Источник
$A^I_B VI$	$Cu_{2-x}S-$ $Cu_{2-x}Se$	Дигенит - берцелианит	Флюоритовый	Исследован неполностью. До 50 ат. % Se в $Cu_{2-x}Se$ может замещаться серой	Увеличение размеров элементарной ячейки	Harris et al., 1970
$A^{II}_B VI$	$ZnS-ZnSe$	Сфалерит - штиллеит	Сфалерита	Непрерывный	Уменьшение ширины запрещенной зоны	Larach et al., 1957*
	$CdS-CdSe$	Гринокит - кадмоселит	Вюрцита	"	То же	Витриховский, Мизецкая, 1960*
	$HgS-HgSe$	Метациннабарит - тиманнит	Сфалерита	"	Увеличение размеров элементарной ячейки. Закономерно меняются сопротивление, коэффициент термо-э.д.с., коэффициент Холла и магнитная восприимчивость	Early, 1950, Никольская, Регель, 1955*
	$HgS-HgSe$	Киноварь - тиманнит	Киновари и сфалерита	Ограниченный: при 300° до 16,5 мол. % HgSe в HgS и до 69,5 мол. % HgS в		

Таблица I (окончание)

Тип соединения	Система	Минеральные аналоги	Тип структуры	Характер изоморфизма	Изменение свойств с увеличением содержания MeSe	Источник
				HgSe; при 600° до 9% HgSe в HgS и до 79 мол. % HgS в HgSe	Увеличение размеров элементарной ячейки и показателей отражения в пределах гомогенных участков	Малевский, Чжун Цзя-жун, 1965
A <sup>IV</sup> <sub>B</sub> <sup>VI</sup>	PbS-PbSe	Галенит - клаусталит	Галенита	Непрерывный	Увеличение размеров элементарной ячейки	Early, 1950; Синдеева, Годовиков, 1959; Simpson, 1964;
					Уменьшение ширины запрещенной зоны	Абрикосов и др., 1967
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Антимонит - не известен	Антимонита	"	Увеличение размеров элементарной ячейки	Абрикосов и др., 1967
A <sup>V</sup> <sub>B</sub> <sup>VI</sup>	Bi <sub>3</sub> S <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Висмутин - парагуанахуатит	Антимонита - тетрадимита	Ограниченный: при 600° около 67% Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> в Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (структура антимонита) и около 17 мол.% Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> в Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (структура тетрадимита)	Закономерные изменения термо-э.д.с., электр- и теплопроводности, а также микротвердости	Абрикосов и др., 1967; Дьячкова, 1960

\* Данные приведены по Абрикосову и др., 1967.

Таблица 2

Примеры изоморфизма MeS-MeTe по экспериментальным данным

Тип соединения	Система	Минеральные аналоги	Тип структуры	Характер изоморфизма	Изменение свойств с увеличением содержания MeTe	Источник
A <sup>II</sup> <sub>B</sub> <sup>VI</sup>	ZnS-ZnTe	Сфалерит - не известен	Сфалерита	Весьма ограничен: до 8 мол.% ZnTe в ZnS и до 5 мол.% ZnS в ZnTe	Не указаны	Larach et al., 1957*
	CdS-CdTe	Тринокит - не известен	Вюртцита	Весьма ограничен: до 2 мол.% CdTe в CdS	Уменьшение удельного сопротивления	Витриховский,* Мизецкая, 1961
	HgS-HgTe	Метациннабарит - колорадоит	Сфалерита	Непрерывный при высоких температурах	Не указаны X	Никольская,* Регель, 1959*
	HgS-HdTe	Киноварь-колорадоит	Киновари-сфалерита	Ограничен: при 300°C до 3,5 мол.% HgTe в HdS и около 9 мол.% HgS в HdTe	В гомогенных участках увеличение размеров элементарной ячейки и показателей отражения	Малевский, Чжун Цзя-жун, 1965
A <sup>IV</sup> <sub>B</sub> <sup>IV</sup>	PbS-PbTe	Галенит-алтаит	Галенита	Ограничен: при 800° C до 20 мол.% PbTe в PbS и до 20 мол.% PbS в PbTe	В гомогенных участках увеличение размеров элементарной ячейки	Васильев, 1955* Синдеева, Годовиков, 1959
A <sup>V</sup> <sub>B</sub> <sup>VI</sup>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Антимонит - не известен	Антимонита - тетрадимита	Ограничен: до 48 мол.% Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> в Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ; сохраняется структура антимонита	Возрастание подвижности носителей тока по мере увеличения содержания Te, а также изменение других электрических свойств	Бродовой, Ляшенко, 1961*

\* Данные приведены по Абрикосову и др., 1967.

ределено 15%  $\text{CaS}$  (Бурьянова, 1960); найдена серия промежуточных членов ряда галенит-клаусталит с содержанием  $\text{PbSe}$  от 6,5 до 93,7 мол. % (до 18%  $\text{Se}$ ) (Coleman, 1959). Но обычно содержание примеси селена в сульфидах не выше десятых а теллура - сотых долей процента. Однако и такие их количества могут существенно влиять на физические свойства минералов. На искусственных образцах киновари, легированной селеном и теллуrom, показано, что уже при содержании 0,1% примеси увеличивается на два-три порядка проводимость, появляется дополнительный максимум фототока в области 750-1100 нм и происходит смещение края поглощения диффузного отражения в длинноволновую часть спектра (Сауков и др., 1972).

Как было показано выше, внутренние факторы не препятствуют проявлению изоморфизма  $\text{S-Se}$  и  $\text{S-Te}$ , поэтому, причина узких пределов его проявления в природе, очевидно, заключена во внешних условиях. Так как селен и теллур относятся к рассеянным элементам, кларк которых значительно меньше кларка серы, видимо, главную ограничивающую роль играет концентрация этих элементов в рудообразующих растворах.

Изоморфизм  $\text{S-O}$ . Кислород находится в той же подгруппе VI группы, что и сера, и, следовательно, имеет сходное строение внешней электронной оболочки. С некоторыми из халькофильных элементов, например с цинком, он образует соединения, имеющие структуры, аналогичные структуре соответствующего сульфида ( $\text{ZnO}$  обладает структурой типа вюрцита), и характеризуется той же координацией, что и сера. Тем не менее растворимость  $\text{ZnO}$  в гексагональном  $\text{ZnS}$ , судя по экспериментальным работам, чрезвычайно ограничена: до 1,2 мол. %  $\text{ZnO}$  в  $\text{ZnS}$  при  $1150^\circ$ ; с понижением температуры она еще более снижается - до 0,85 мол. % при  $1100^\circ$  (Skinner, Barton, 1960). В сопоставимых количествах  $\text{ZnO}$  входит и в кубический сфалерит: при  $800^\circ$  - 0,4 мол. %, при  $900^\circ$  - 0,8 мол. %  $\text{ZnO}$ . Это сопровождается уменьшением параметра решетки сфалерита - с 5,4093 Å до 5,4065 Å при 0,7 мол. %  $\text{ZnO}$ . На основании рентгеновских измерений показано, что кислород присутствует и в природном сфалерите, но в количествах ниже чувствительности аналитических определений (Skinner, Barton, 1960).

Таким образом, в данном случае ни координационное число, ни размеры ионов, ни тип структуры не играют определяющей роли в изоморфизме, который зависит главным образом от различия в состоянии химической связи. Последняя в свою очередь обусловлена разницей электроотрицательностей серы и кислорода: благодаря большей электроотрицательности кислорода связь  $\text{Zn-O}$  является гораздо более ионной, чем связь  $\text{Zn-S}$ .

#### Гетеровалентный изоморфизм

Изоморфизм  $\text{S-As(Sb)}$ . На примере пирита некоторыми исследователями предполагалась возможность замещения серы мышьяком (Neuhaus, 1942; Burkart-Baumann, Ottemann, 1971; Зотов и др., 1972). Проведенное с помощью электронного зонда определение состава зон  $\text{As-}$  и  $\text{Sb-}$ содержащего пирита (месторождение Михайловское, Восточное Забайкалье) действительно показало обратную корреляцию между содержанием серы и суммарным количеством примесей  $\text{As}$  и  $\text{Sb}$ . В прямой зависимости от содержания примесей изменяется и параметр элементарной ячейки пирита (Бородаев, Мозгова, 1974). В статье Т.Н. Шадлун<sup>1</sup> и др.<sup>1</sup> также отмечено изоморфное вхождение мышьяка в пирит одного из месторождений Болгарии в количествах до 5,2%.

<sup>1</sup> Т.Н. Ш а д л у н и др. Мышьяковистые пирит и бравоит из месторождения Седмочисленицы. Наст. сб., стр.113.

В данном типе анионного изоморфизма  $As^{3-}$  и (или)  $Sb^{3-}$  замещают  $S^{2-}$  и превращают некоторые гантели  $[:\ddot{S}:\ddot{S}:]^{2-}$  в гантели  $[:\ddot{As}:\ddot{S}:]$  или  $[:\ddot{Sb}:\ddot{S}:]$ , имеющиеся в структурах кобальтина и ульманнита. Поскольку никакого сопровождающего катионного замещения не происходит, то электронейтральность структуры, видимо, сохраняется за счет появления анионных вакансий (твердый раствор вычитания). Прочность и совершенство структуры такого пирита уменьшаются, о чем свидетельствуют понижение микротвердости и увеличение диффузности порошковых образцов.

Отсутствие компенсирующих катионных замещений показывает, что этот тип анионного изоморфизма может быть лишь ограниченным. В природном пирите на микрозонде установлены максимальные содержания мышьяка — 7,8% и сурьмы — 3,1% (Бородаев, Мозгова, 1974); по изменению параметра ячейки возможное содержание мышьяка, согласно расчетам Нейхауса (Neuhaus, 1942), составляет 8%.

Интересно, что этот тип изоморфизма проявляется лишь в низкотемпературных (не выше  $100^{\circ}$ ) образованиях (гельпирите из стратиформных месторождений Верхней Силезии, оолитах из термальных источников О.Кунашир, самых поздних рудных выделений свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья). Несмотря на обычное увеличение изоморфной емкости с повышением температуры, в более высокотемпературных условиях этот изоморфизм становится весьма ограниченным: по экспериментальным данным Л.Кларка (Clark, 1960), при  $600-700^{\circ}$  в пирите растворяется не более 0,5% мышьяка. По-видимому, разновидности пирита, которые описаны выше, представляют собой метастабильные твердые растворы.

У  $As$ - и  $Sb$ -содержащих пиритов весьма обычны зонарные, бравоитоподобные структуры. Зоны довольно отчетливо различаются по количеству рассматриваемых примесей. Не исключено, что это обусловлено распадом метастабильных твердых растворов вследствие их упорядочения. Последнее, как известно, характерно для низких температур.

Изоморфизм сера — галогены. Еще один тип замещения анионного гетеровалентного изоморфизма можно предполагать на основании работ по синтетической киновари, легированной незначительными количествами иода (Кавич и др., 1965). Замещение  $S^{2-}$  на  $I^{-}$  компенсируется катионными вакансиями (твердый раствор вычитания) и также должно быть ограниченным. К тому же галогены и халькогены весьма сильно различаются между собой в химическом отношении. Как показали опыты И.В.Кавича с соавторами, несмотря на вариации примеси иода от 0,0001 до 1%, размеры элементарной ячейки киновари ощутимо меняются лишь до концентрации иода 0,3%, которая, видимо, является верхним пределом его вхождения в структуру сульфида ртути. Однако и такие количества примеси вызывают заметные изменения ряда свойств этого минерала (электропроводности, фотопроводимости, величины отражения и др.). В природных условиях в сульфидах отмечается гораздо меньшее содержание примесей галогенов; в киновари, например, по данным Н.А.Озеровой (Сауков и др., 1972), максимальное содержание иода достигает лишь  $n \cdot 10^{-5}$  —  $n \cdot 10^{-4}\%$ .

Таким образом, в анионной подрешетке отсутствие каких-либо компенсирующих катионных замещений становится основным регулирующим фактором масштабов проявления гетеровалентного изоморфизма. Значительную роль играет также различие в химических свойствах взаимозамещающихся элементов.

#### Изоморфизм в катионной подрешетке

В сульфидах в качестве катионообразователей могут выступать элементы различных групп периодической системы. Рассмотрим некоторые особенности изоморфизма на отдельных примерах.

Изоморфизм в соединениях этого типа ( $ZnS$ ,  $CdS$  и  $HgS$ ) изучен далеко не одинаково. Наибольшее количество работ посвящено сфалериту, что вызвано, с одной стороны, большим разнообразием его свойств и состава, а с другой, — очевидно, тем, что этот широко распространенный минерал был предложен в качестве геотермометра. В отношении гринокита  $CdS$ , относительно малораспространенного минерала, имелись лишь отдельные данные. Катионные замещения в  $HgS$  еще сравнительно недавно (Минералы, 1960) считались недоказанными.

Взаимозамещения элементов подгруппы цинка.  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  имеют одинаковое строение электронных оболочек, а их соединения характеризуются одним из двух типов структур — вюртцитовым или сфалеритовым (исключение составляет киноварь, обладающая собственным типом структуры). В связи с этим взаимозамещения  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  вполне возможны. Действительно, как видно из табл. 3, существование взаимных твердых растворов сульфидов рассматриваемых элементов экспериментально доказано и подтверждается исследованием природных объектов. Однако обращает на себя внимание большая сложность изоморфных соотношений по сравнению с замещениями в анионной подрешетке. Так, несмотря на полную смесимость гексагональных модификаций  $ZnS$  и  $CdS$ , кубические модификации этих же соединений (сфалерит и хоулит), как показали эксперименты, смешиваются лишь в ограниченных пределах. Видимо, кубическая решетка оказывается более жесткой для приспособления к различию в размерах радиусов ионов  $Zn$  и  $Cd$ .

Интересные соотношения наблюдаются и в системе  $CdS$ - $HgS$  (хоулит-метациннабарит), где при сфалеритовом типе структур у крайних членов ряда соединения, отвечающие центральной его части, имеют структуру типа вюртцита. Это, возможно, обусловлено заметным понижением температуры перехода  $\alpha$  -  $\beta$ -модификаций при значительном количестве примесей.

Сведения о фазовых равновесиях  $HgS$ - $CdS$  и  $HgS$ - $ZnS$  на основе структуры киновари в литературе отсутствуют. Однако на искусственных образцах киновари с незначительными примесями  $Cd$  (выращены из газовой фазы) установлено закономерное уменьшение параметра  $c$  (при 1%  $Cd$   $c = 9,452 \text{ \AA}$ , при 3% —  $9,447 \text{ \AA}$ ; с чистой  $HgS$  —  $9,494 \text{ \AA}$ ) при постоянстве параметра  $a = 4,152 \text{ \AA}$  (Гиллер, Катинская, 1962 — по Саукову и др., 1972). Это позволило сделать вывод о существовании ограниченного замещения ртути кадмием в структуре киновари, который подтверждается появлением дополнительного максимума фоточувствительности в ближнем инфракрасном свете (Пашковский и др., 1962 — по Саукову и др., 1972). В природных образцах киновари кадмий обнаруживается реже, чем в метациннабарите, и его содержания порядка  $10^{-3}$  уже считаются повышенными (Сауков и др., 1972). Количество цинка в киновари обычно не превышает 1%, причем иногда в таких образцах отмечается вкрапленность сульфидов.

Замещения  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  элементами других групп. На этих замещениях наиболее сильно сказывается особенность ковалентной связи, определяющая полярность изоморфизма. Так, несмотря на широкую растворимость катионов других групп в халькогенидах подгруппы цинка, обратной растворимости  $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$  в соответствующих сульфидах не наблюдается. Причиной подобного явления служит строение электронных оболочек. Три рассматриваемых катиона 2б-подгруппы ( $Zn$ ,  $Cd$  и  $Hg$ ), как показывает изучение полупроводниковых свойств, способны образовывать ионно-ковалентную связь лишь за счет гибридизации  $s$ - и  $p$ -электронов валентной оболочки (Абрикосов и др., 1967). Эта связь, как говорилось выше, имеет тетраэдрическую конфигурацию  $sp^3$  и обуславливает координационное число 4 для данных катионов. Элементы же  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Mn$  и  $Ni$ , встречающиеся в виде изоморфных примесей в рассматриваемых халькогенидах, могут образовывать связи не только за счет  $s$ - и  $p$ -электронов внешних оболочек, но и при гибриди-

заци электронов  $a$ -орбит более глубокой оболочки  $N$ , которая у них остается не целиком заполненной. Поэтому кроме связи с конфигурацией  $sp^3$  (тетраэдрическая координация) они участвуют в связях  $d^2sp^3$ , обладающих октаэдрической конфигурацией (Паулинг, 1947). Последняя проявлена в собственных халькогенидах этих металлов с их координационным числом 6. Поскольку для элементов подгруппы цинка образование таких связей нехарактерно, они не могут входить в качестве существенных изоморфных примесей в халькогениды элементов переходных металлов.

Изоморфизм в сфалерите. Широкое вхождение железа в решетку сфалерита и вюрцита и отсутствие  $Zn$  в сульфидах железа достаточно известно и неоднократно обсуждалось в литературе (Минцер, 1964; Поваренных, 1964; Белов, Победимская, 1966; Победимская, Белов, 1966). Н.В.Белов и Е.А.Победимская объясняют образование координационного числа 4 у металлов первого большого периода их стремлением создать вокруг себя устойчивые оболочки типа инертных газов (например, криптона  $d^{10}s^2p^6$ ) или других устойчивых конфигураций (например,  $d^5s^2p^6$ ) путем заполнения  $d$ -орбит за счет донорно-акцепторного механизма.

Наиболее полно изоморфные замещения подобного рода изучены в обеих модификациях  $ZnS$  и особенно в сфалерите. Так, всесторонне исследованы системы  $ZnS-FeS$ ,  $ZnS-MnS$ ,  $ZnS-CoS$  и тройные системы на базе этих компонентов (Каллрид, 1959, 1966; Kröger, 1939 a, b), а также системы  $ZnS-Ga_2S_3$  и  $ZnS-In_2S_3$  (Малевский, 1967).

В этих системах обычно устанавливаются широкие области твердых растворов на основе  $ZnS$ . Как правило, они обладают вюрцитовым типом структуры выше точки полиморфного превращения ( $1020^\circ$ ) и сфалеритовым — ниже этой точки. Иногда в зависимости от количества примесей полиморфное превращение происходит при более низких температурах. Так, при содержании около 7%  $Ga$  его температура опускается до  $850^\circ$  (Малевский, 1967). Со стороны второго компонента системы, как и следовало ожидать, растворимость отсутствует. Эти исследования велись в основном при высоких температурах ( $600-1300^\circ$ ); при снижении температуры область смешимости уменьшалась. На основании подобных исследований (система  $ZnS-FeS$ ) Куллерудом было предложено использовать железо-содержащий сфалерит в качестве геологического термометра.

Детально исследовано изменение параметра решетки сфалерита в зависимости от содержания одного или нескольких элементов примесей. Однако до сих пор нет однозначности в данных разных авторов, и вопрос о связи параметра  $a$  сфалерита с его химическим составом по существу остается открытым (Сорокин и др., 1968).

В результате проведенных исследований было установлено изоморфное вхождение в сфалерит ряда элементов из разных групп периодической системы (табл. 4). В последние годы получены новые интересные данные. Так, на основе экспериментальных исследований системы  $Zn-Cu-S$  ранее считалось, что вхождение  $Cu$  в структуру сфалерита очень ограничено, так как даже при  $800^\circ$  в  $ZnS$  (сфалерите) растворялось менее 1% меди, а с понижением температуры ее растворимость еще более падала. Однако в одном из месторождений Чили недавно установлен гипергенный медистый сфалерит зонарного строения, в разных зонах которого, по данным электронного микрозондирования, содержание меди колеблется от 2-4 до 15% и связано обратной зависимостью с содержанием цинка (Clark, Sillitoe, 1970). Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что эти природные твердые растворы в системе  $Zn-Cu-S$  являются метастабильными.

Выявлены также некоторые интересные детали вхождения в сфалерит элементов разных групп; правда, некоторые из них в определенной мере остаются спорными. Обычно принималось, что примеси входят в структуру сфалерита только на место

Т а б л и ц а 3

Характеристика изоморфных замещений в халькогенидах подгруппы Zn

Система	Минеральные аналоги	Тип структуры твердого раствора	Синтетические продукты		Источник	Природные минералы	
			Характер изоморфизма	Изменение свойств		Проявление изоморфизма	Изменение свойств
ZnS-CdS	Вюртцит - гринокит	Вюртцита	Непрерывный	С увеличением CdS возрастают параметры элементарной ячейки, уменьшается удельное сопротивление, изменяется цвет монокристаллов (от белого до желтого)	Kröger, 1939a, б; Hurlbut, 1957; Витриховский, Мицецкая, 1960*; Кожина и др., 1965*	Cd в вюртците обычно ~1% (максимум до 3,5%) (Минералы, 1960); промежуточные члены с $\text{CaS}$ -41,5; 54,2; 57,6; 73-74% (Hurlbut et al., 1960; Бурьянова, 1960); Zn в гриноките до 6% (Аксенов и др., 1970) или до 7,8% (Бурьянова, 1960)	По мере повышения содержания Cd увеличиваются параметры элементарной ячейки, удельный вес и показатели преломления (Hurlbut, 1957; Бурьянова, 1960)
ZnS-CaS	Сфалерит - хоулит	Сфалерита	Ограниченный (пределы не указаны)	С увеличением CaS возрастает параметр элементарной ячейки	Каллриуд, 1959	Cd в сфалерите обычно < 0,8% (максимум до 2,5-3,5% в прибрамитах); данные по содержанию Zn в хоулите отсутствуют	С увеличением содержания Cd возрастает параметр элементарной ячейки (Цинцадзе, Швелашвили, 1960); при растворении сфалерита с 0,32% Cd в 10%

ZnS-HgS	Сфалерит - метациннабарит	Сфалерита	Непрерывный	С увеличением HgS возрастает параметр элементарной ячейки; изменяется дисперсия отражения	Kremheller et al., 1960*; Wachtel, 1960**; Сауков и др., 1972	Hg в сфалерите обычно < 0, n% (Сауков и др., 1972); промежуточные члены: сфалерит с 15,6% Hg (Васильев, Лаврентьев, 1969) и сфалерит с 25% Hg (Сауков и др., 1972); разновидности метациннабарита: гвадалкацарит и сауковит с содержанием Zn до 5% (Васильев, 1966)	См. статью Н.А.Озеровой и В.С.Груздева***
CdS-HgS	Хоулит - метациннабарит	Сфалерита или (в области от 43 до 60 мол.% HgS) вюртцита	С морфотропными переходами	Не указано	Kremheller et al., 1960*	Не описано	Не изучено

\* \* \* Данные приведены по Абрикосову и др., 1967.

\*\* \* Данные приведены по Саукову и др., 1972.

\*\*\* Н.А. Озерова, В.С. Груздева. Об изоморфизме в природных соединениях ряда ZnS-HgS. Наст. сб., стр.122.

HCl, Cd и Zn переходят в раствор в пропорциональных количествах

Т а б л и ц а 4

Изоморфные примеси элементов разных групп в сфалерите

Группа периодической системы	Катион-примесь	Что замещает-ся	Координационное число	Метод изучения	Источник
I	$\text{Cu}^{2+}$	Дырка	6	Анализ спектров поглощения искусственного сфалерита с примесью меди	Manning, 1966
III	Ga	Zn	4	Экспериментальное исследование системы $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-ZnS}$	Малевский, 1967
VII	$\text{Mn}^{2+}$	Zn	4	Экспериментальное изучение системы $\text{ZnS-MnS}$ (по мере возрастания количества $\text{MnS}$ линейно увеличивается параметр решетки $a$ )	Skinner, 1961, Куллеруд, 1966
	$\text{Fe}^{2+}$	Zn	4	Экспериментальное изучение системы $\text{FeS-ZnS}$ Определение параметра элементарной ячейки ( $a$ линейно увеличивается с возрастанием содержания $\text{FeS}$ )	Каллруд, 1959; Сорокин и др., 1968
VIII				Анализ спектров поглощения в видимой и в дальней ИК-областях спектра и мессбауэровских спектров; определение плотности	Slack et al., 1966, 1967; Боршаговский и др., 1968; Scott, 1971; Cabri, 1969
	$\text{Fe}^{3+}$	Дырка	6	Анализ спектров поглощения природного $\text{Fe}$ -содержащего сфалерита	Manning, 1966
	Co	Zn	4	Определение параметра элементарной ячейки ( $a$ искусственных $\text{Co}$ -содержащих сфалеритов уменьшается по формуле $a = 5,4093 - 0,00700 y$ , где $y$ - мол.% $\text{Co}$ )	Hall, 1961

цинка. Однако по спектрам поглощения установлено наличие  $\text{Cu}^{2+}$  (в искусственных образцах) и  $\text{Fe}^{3+}$  (в природном сфалерите) в октаэдрических пустотах (Manning, 1966). Причем впервые было доказано присутствие в сфалерите не только  $\text{Fe}^{2+}$ , замещающего цинк, но и  $\text{Fe}^{3+}$ . (Возможность вхождения  $\text{Fe}^{3+}$  в структуру сфалерита теоретически рассматривалась ранее Н.В.Беловым и Е.А.Победимской, но предполагалось его вхождение на место цинка.) В изученных образцах содержание  $\text{Fe}^{3+}$  составляло около 10% от всего количества железа. Последующими исследованиями синтетических образцов железосодержащего сфалерита методом Мессбауэра было определено, что количество  $\text{Fe}^{3+}$  в нем не превышает 5% (Scott, 1971) и даже (прецизионные измерения плотности) 2% (Cabri, 1969) от общего содержания железа в каждом из изученных образцов. Не исключено, что природный сфалерит может содержать большее количество  $\text{Fe}^{3+}$ , и отношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  будет колебаться в зависимости от внешних условий (в частности, от окислительно-восстановительного потенциала). Крупные ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , входя в пустоты сфалеритовой структуры, раздвигают ее, внося таким образом свой вклад в суммарное воздействие примесей на параметр решетки (Manning, 1966), что также, видимо, может быть одной из причин разноречивости сведений о характере влияния примесей железа на константы структуры.

С проблемой изоморфизма в сфалерите тесно связан вопрос о его окраске. Большинство исследователей считают, что коричневая (до черной) окраска сфалерита обусловлена изоморфным вхождением железа. Поэтому при простейшем рассмотрении считалось, что, чем более темная коричневая окраска у сфалерита, тем больше содержание в нем железа и тем более он высокотемпературен (исходя из представлений Куллера о сфалерите как геологическом термометре). Однако недавние исследования с помощью электронного микроскопа сфалеритов с зональным распределением коричневой окраски показали несовпадение этих зон с зонами максимального насыщения железом (Roedder, Dwornik, 1968). Маннинг, например, установив  $\text{Fe}^{3+}$  в пустотах сфалерита, считает именно это железо ответственным за темные коричневые окраски образцов. Такая трактовка представляется очень интересной; становится понятным, почему, например, широко известные друзы черного марматита из пустот теткинских скарнов, образовавшиеся в сильно окислительных условиях, содержат меньшее количество железа, чем более высокотемпературный сфалерит, развивающийся по скарновым минералам без видимого их разложения.

Таким образом, несмотря на большое количество работ, в вопросе о деталях изоморфных замещений в сфалерите остается еще много неясного. В связи с этим использование сфалерита в качестве геологического термометра, как уже справедливо указывалось в литературе (Шадлун, 1967), не может считаться надежным.

Изоморфизм в киновари. Возможность изоморфного вхождения элементов других групп в киноварь (полупроводник с очень небольшой шириной запрещенной зоны) в последние годы детально изучалась физиками. Исследования проводились на искусственных образцах, в состав которых в качестве примесей вводились в разных количествах (от 0,00n до 0,n%) Cu, Ag, Te, Ga, Ge, Sn, As, Se, V, P, Mn и Ni. Полученные результаты достаточно полно освещены в монографии А.А.Саукова, Н.Х.Айдиньян и Н.А.Озеровой (1972). Однако не все они в равной степени характеризуют пределы изоморфизма, так как содержание примеси металлов в шихте еще не указывает на равнозначное вхождение их в структуру киновари. Наиболее определенные данные получены в отношении примеси меди. Судя по значительному изменению параметров элементарной ячейки, наблюдающемуся до концентрации 0,1% Cu, и хорошо объясняемому теоретически изменению каталитической активности, а также падению проводимости при концентрациях не

выше 0,1%, Cu может рассматриваться как изоморфная примесь в киновари. В природных условиях содержание меди в киновари также не превышает этой величины (Сауков и др., 1972). При несколько более высоких ее количествах в киновари обычно наблюдаются включения медьсодержащих минералов.

Данные об остальных примесях можно рассматривать главным образом как качественные. Но и они свидетельствуют, что незначительные количества примесей (не больше десятых долей процента) входят в решетку искусственной киновари, видимо, замещая Hg. Изучение спектров поглощения природных образцов киновари, содержащих набор примесей, качественно подтверждает это (Демидова и др., 1972).

Интересно, что изменение содержаний небольших количеств примесей может существенно сказываться на облике кристаллов. Так, было показано (Мозгова, Демидова, 1963), что кристаллы киновари с примесями Sb, Mn, Pb и Ag обладают игольчатым длинностолбчатым обликом, тогда как уменьшение количества тех же примесей на порядок приводит к появлению изометрических ромбоэдрических кристаллов.

#### Соединения типа $A^4B^6$

К этим соединениям относится один из распространенных и промышленно важных минералов — галенит. Они обладают интересными фотоэлектрическими и выпрямительными свойствами, характеристике которых, а также методам получения соединений и исследованию фазовых равновесий посвящено очень много работ. За последние годы эта литература частично обобщена Н.Х.Абрикосовым с соавторами (1967).

Изоморфизм Pb-Sn. В качестве примера изовалентного изоморфизма рассмотрим систему PbS-SnS (минеральные аналоги — галенит и герценбергит.). Несмотря на принадлежность Pb и Sn к одной группе периодической системы, их сульфиды кристаллизуются в разных сингониях: PbS — в кубической (тип NaCl), а SnS в ромбической (тип искаженной структуры NaCl). Установлено, что при высоких температурах существует широкая область твердых растворов на основе сульфида олова (до 55 мол.% PbS; закалено при  $640^\circ$ ) и более узкая — на основе сульфида свинца (до 10 мол.% SnS; закалено при  $720^\circ$ ). При медленном охлаждении при  $540^\circ$  образуется соединение PbSnS<sub>2</sub>. При комнатной температуре на основе этого соединения установлена широкая область гомогенности — от 30 до 53% PbS и узкая область на основе PbS — около 10 мол.% SnS (Абрикосов и др., 1967). Это дает основание полагать, что отмечающиеся в природных образцах галенита незначительные примеси олова являются изоморфными.

Изоморфизм Pb и элементов других групп. Большой теоретический интерес представляют гетеровалентные замещения в галените, и в частности смесимость PbS с сульфидами полуметаллов, поскольку именно эта смесимость лежит в основе образования гомологических рядов обширной группы сложных сульфидов (сульфосолей) свинца. Изучение подобных изоморфных замещений может помочь выяснению соотношений между сложными сульфидными свинца в пределах изохимических групп.

В качестве примера рассмотрим систему AgSbS<sub>2</sub>-PbS. При ее исследовании в диапазоне до 50 мол.% PbS и температурах 250–650° установлен высокотемпературный ряд твердых растворов с неупорядоченной структурой типа NaCl (Верник, 1964). Было показано, что природные сложные сульфиды свинца и серебра — диафорит и фрейслербенит — представляют собой упорядоченные фазы этого ряда и находятся между собой в тесном структурном родстве. Сходные данные получены Дж. Верником, а позже и С.Н.Ненашевой (1972) для системы AgBiS<sub>2</sub>-PbS.

Из всех гетеровалентных замещений самое значительное внимание минералами уделялось изоморфизму свинца с серебром и висмутом. Это, вероятно, обусловлено тем, что галенит во многих месторождениях является основным промышленным носителем серебра и форма нахождения этого элемента имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Этому вопросу, обсуждаемому на протяжении десятилетий, посвящено большое количество работ, которые довольно полно обобщены А.А.Годовиковым (1965, 1972). Поскольку  $PbS$  и  $\alpha-AgBiS_2$  изоструктурны и при высоких температурах их смешимость доказана, естественно стремление исследователей искать в природных образцах галенита корреляционные зависимости между содержаниями  $Ag$  и  $Bi$ , соответствующие их соотношениям в шапбахите. Однако, как указывалось в сводках А.А.Годовикова, такая корреляция наблюдается не всегда. Ее отсутствие показано и в одной из работ, посвященной галениту из Швейцарских Альп (Graeser, 1971). В этом галените установлено высокое содержание  $Ag$  (до 3,9%) и  $Bi$  (до 3%) и наблюдается превышение содержания то одного, то другого компонента против формулы  $AgBiS_2$ ; гомогенность галенита подтверждена электронно-зондовым исследованием.

Таким образом, вопрос о соотношениях изоморфных примесей  $Ag$  и  $Bi$  в природном галените остается открытым, несмотря на большое количество экспериментальных работ, в том числе и по системам  $Ag_2S-PbS$  и  $Bi_2S_3-PbS$ .

Гораздо более четко в галените выявляются корреляционные зависимости для примесей  $Ag$  и  $Sb$ , отвечающие твердому раствору  $PbS-AgSbS_2$  (Годовиков, 1972; Добровольская и др., 1973). Однако они характерны лишь для определенного типа месторождений — полиметаллических со сложными сульфидами свинца, известных в Восточном Забайкалье и Румынии.

Количество изоморфной примеси  $Bi$  в галените может служить косвенным указателем относительных температур его образования. Так, уже давно известна приуроченность висмутсодержащих галенитов в скарнах Тетихе к ранним ассоциациям, а безвисмутовых — к поздним (Хетчиков, 1958; Мозгова, 1966). Отношение  $Bi:Sb$  использовалось в качестве индикатора типа сульфидных месторождений в Восточном Забайкалье, причем также указывалось, что галенит поздних генераций содержит больше сурьмы и меньше висмута (Панфилов, 1972). Это согласуется с данными о зависимости облика кристаллов галенита из месторождений разных типов США от состава примесей: наиболее низкотемпературные кристаллы кубического габитуса содержат и наибольшее количество примесей сурьмы (Marshall et al., 1961).

Недавно опубликованы данные по системе  $PbS-CdS$  (Bethke, Barton, 1971). Установлено, что при температурах 500–900° в  $PbS$  растворяется до 23,46%  $CdS$ ; с возрастанием содержания  $CdS$  изменяется объем элементарной ячейки, а трещины спайности по кубу постепенно заменяются "раковистыми" трещинами.

Изучение системы  $MnS-PbS$  показало, что при 870° растворимость  $MnS$  в  $PbS$  достигает 6 мол.%, а при 930° она уменьшается до 2 мол.% (Ванярхо и др., 1973). Это один из редких примеров обратной зависимости количества изоморфной примеси от температуры. Примеси  $Cd$  и  $Mn$  в галените и сфалерите свинцово-цинкового рудника "Дарвин" в Калифорнии использованы для определения температуры образования руд (Hall et al., 1971).

Несколько неожиданные данные получены в последние годы относительно изоморфного вхождения меди в галенит. Считалось, что ее содержание в галените не превышает десятых долей процента (Минералы, 1960). Этому соответствовали результаты исследования системы  $Cu-Pb-S$  (Craig, Kullerud, 1968), которые показали отсутствие значительной растворимости  $CuS$  в  $PbS$  при температурах около 200°. Электронно-зондовое изучение образцов гипергенных руд из рудни-

ка "Арко де Оро" в Чили (Clark, Sillitoe, 1971) позволило установить галениты с содержанием Cu от 4,5 до 11,5%, причем с возрастанием количества Cu уменьшается параметр элементарной ячейки и отражательная способность, а твердость возрастает (свидетельство существования метастабильных твердых растворов - медистого галенита).

#### Соединения типа $A^5B^6$

Изоморфизм As-Sc-Bi. Соединения этого типа в природе представлены антимонитом  $Sb_2S_3$ , висмутином  $Bi_2S_3$  и аурипигментом  $As_2S_3$ . Два первых относятся к ромбической сингонии, а последний - к моноклинной.  $Sb_2S_3$  и  $Bi_2S_3$  имеют один и тот же (антимонитовый) тип структуры, и различие объемов их элементарных ячеек составляет лишь 3,5%. Это позволяет предполагать существование между антимонитом и висмутином твердых растворов замещения.

Действительно, экспериментальные исследования системы  $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$  показали наличие полной смесимости в области температур от 200 до 800° как в твердом, так и в жидком состоянии (Vogel, Massanhausen, 1950 - по Абрикосову и др., 1967; Новоселова и др., 1971; Springer, Laflamme, 1971). Существование твердых растворов замещения подтверждено с помощью рентгеновского и термического анализом, измерением плотности и методом ЯКР. Г.Шпрингер и Дж.Лафлам показали, что, несмотря на большое сходство порошкограмм  $Sb_2S_3$  и  $Bi_2S_3$ , незначительное различие в величинах их элементарных ячеек обуславливает появление рефлексов от одинаковых плоскостей в несколько иных позициях. Соответствующие рефлекссы синтезированных членов ряда занимают промежуточное положение. Таким образом, была установлена линейная зависимость изменения межплоскостных расстояний от состава для линий порошкограмм - (231), (221), (301) и (311).

В ряду искусственных соединений этого типа в связи с вариациями состава изменялись и физические свойства. Введение, например, небольших количеств  $Sb_2S_3$  в решетку  $Bi_2S_3$  вызывало резкое уменьшение электропроводности и увеличение фотопроводимости (Абрикосов и др., 1967).

Существование природных твердых растворов  $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$  было подтверждено открытием К.Хайасе в 1955 г. хоробетсуита  $(Bi, Sb)_2S_3$ , в котором отношение  $Bi_2S_3:Sb_2S_3$  варьирует от 9 : 11 до 13 : 7 (Минералы, 1960). Исследование с помощью микронзонда большого числа образцов антимонита и висмутина из разных месторождений мира показало, что примесь сурьмы в висмутинах довольно обычна (до 42 мол.%  $Sb_2S_3$ , а с учетом данных Хайасе по хоробетсуиту - до 55 мол.%). В антимонитах же, как правило, висмут отсутствует. Это подтверждается и данными спектроскопического исследования 200 наших образцов антимонита из различных месторождений. Во всех случаях количество Bi в  $Sb_2S_3$  не превышало тысячных и сотых долей процента (Мозгова, Дудыкина, 1968).

Отсутствие в природе промежуточных минералов между хоробетсуитом и антимонитом, а также значительных изоморфных примесей висмута в антимоните, по мнению Г.Шпрингера (Springer, 1969), объясняется различиями в геологических условиях образования минералов: висмутовые минералы кристаллизуются на более ранних стадиях, и в период выпадения антимонита в рудообразующих растворах висмут уже не содержится, т.е. проявление изоморфизма регулируется внешними факторами. Однако, на наш взгляд, возможно и кристаллохимическое объяснение. Известно, что в  $Sb_2S_3$  связь более ковалентная, чем в  $Bi_2S_3$ . Если исходить из допущения об уменьшении изоморфной емкости соединений по мере увеличения ковалентной составляющей связи (Горюнова и др., 1955), то

можно полагать, что ниже  $200^{\circ}$  со стороны антимонита как более ковалентного соединения возникает разрыв смешимости, а это обуславливает отсутствие соответствующих твердых растворов в природе.

Изоморфизм между  $Sb_2S_3$  и  $As_2S_3$  ограничен, поскольку второй из них принадлежит к иному структурному типу. Очевидно, что, несмотря на сходное электронное строение атомов, преобладающее значение приобретает различие атомных радиусов ( $Sb^{3+} - 0,90 \text{ \AA}$ ,  $As^{3+} - 0,69 \text{ \AA}$ ). В то же время в природном антимоните почти постоянно отмечаются незначительные количества  $As$  (нередко до 0,1%). Изоморфный характер этой примеси доказан с помощью ЯКР — наблюдалось значительное расширение резонансной линии в образцах, богатых мышьяком (Пеньков и др., 1969).

Изоморфизм полуметаллов и металлов. Как уже упоминалось при описании соединений типа  $A^4B^6$ , смешимость сульфидов полуметаллов с сульфидами металлов представляет значительный интерес, поскольку дает начало различным изохимическим группам сложных сульфидов (сульфосолей). Подход к ним с учетом экспериментальных данных по исследованию этой смешимости может оказаться весьма плодотворным для понимания природы и классификации указанных сульфидов. Так, среди природных сложных сульфидов выделяются гомологические ряды структурно-родственных соединений, которые характеризуются одинаковым набором элементов и различаются их количественными соотношениями. Сопоставление с экспериментальными данными по соответствующим системам показывает, что подобные ряды отвечают интервалам состава, в пределах которых при повышенных температурах существуют твердые растворы. Поскольку такие ряды обладают характерными признаками упорядоченных фаз (закономерное дискретное изменение состава и строения, наличие структур распада и др.), их можно рассматривать как ряды соединений, возникающих в процессе распада твердых растворов при их упорядочении.

Наиболее детально изучен ряд висмутин-айкинита  $Bi_2S_3-PbCuBiS_3$ , упорядоченность в котором доказана наличием сверхструктур, а полная смешимость при высоких температурах установлена экспериментально (Moore, 1967; Welin, 1968; Бородаев и др., 1970; Springer, 1971; Бородаев, Мозгова, 1972).

Вхождение элементов других групп в структуру соединений типа  $A^5B^6$  уже неоднократно обсуждалось в литературе на примере  $Sb_2S_3$ . Так, было доказано (Мозгова, Дудыкина, 1968), что в природном антимоните наряду с  $As^{3+}$  почти постоянно присутствуют примеси  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Hg$  и  $Fe$ , количества которых не превышают десятых долей процента и несколько варьируют в зависимости от типа месторождений. Первоначально наличие подобных элементов связывалось с механическими примесями (Минералы, 1960). На основании измерений микротвердости было сделано предположение об их изоморфном характере (Мозгова, Дудыкина, 1968). Такой вывод был затем подтвержден при использовании метода ЯКР (Пеньков и др., 1969) и путем исследования диэлектрических свойств антимонита (Григас и др., 1973). В отношении изоморфной примеси ртути, влияние которой на величину отражения антимонита специально исследовалось, было найдено, что ее повышенные количества (0,1%) ощутимо сказываются на коэффициенте отражения этого минерала, но дисперсия отражения не меняется (Сауков и др., 1972).

#### Соединения типа $A^8B^6$

Изоморфизм элементов подгруппы железа. Рассмотрим один из самых распространенных и устойчивых рудных минералов — пирит, которому посвящено огромное число работ и все же изоморфные замещения в нем еще недостаточно хорошо изучены. Даже в последних монографиях, в которых излагаются результаты спе-

циальных исследований этого минерала, вопрос о формах вхождения в него большинства характерных элементов-примесей остается открытым. Б.Цамбел и И.Ярковский (Cambel, Jarkovsky, 1967), например, считают, что в изученных ими пиритах изоморфными примесями являются Co и отчасти Ni. Изоморфное вхождение данных элементов в структуру пирита в литературе обсуждается на протяжении уже более ста лет, с тех пор как в Канаде впервые были обнаружены кобальт- и никельсодержащий пириты (Klemm, 1962). К настоящему времени вхождение Co и Ni в пирит детально изучено как на природных, так и на искусственных объектах. Однако данные различных авторов разноречивы.

Как уже указывалось, в этом типе соединений связь железа с серой преимущественно ковалентная с октаэдрической конфигурацией  $3d^2 4s 4p^3$  (за счет участия d-орбит с главным квантовым числом, на единицу меньшим, чем у валентной оболочки). Образование подобной связи у железа хорошо объясняется тенденцией к приобретению им электронного строения типа инертного газа: у иона  $Fe^{2+}$  на внешней оболочке имеется 6 собственных электронов, и для получения электронного строения типа криптона (18 электронов) ему не хватает 6 пар электронов; эти электроны и предоставляются ему гантелью серы  $[:\ddot{S} : \ddot{S}:]$  при образовании октаэдрической гибридной связи  $3d^2 4s 4p^3$  (гантель имеет необобщенными 6 пар электронов) (Белов, Победимская, 1966). Такую же связь могут образовывать с серой и другие переходные металлы, в частности Co и Ni, что и обуславливает возможность пиритового типа структур у их сульфидов. Подобная связь в дисульфидах кобальта и никеля менее устойчива, так как после использования 3d-орбит для образования  $3d^2 4s 4p^3$ -связи у этих металлов на 3d-орбитах остаются лишние электроны (один у Co и два у Ni), которые могут выталкиваться на внешнюю нестабильную 4d-орбиту (или занимать одну из 3d-орбит с использованием их связей). Лишние электроны увеличивают размер ковалентного радиуса данных ионов по сравнению с  $Fe^{2+}$  приблизительно на 0,1 Å у  $Co^{2+}$  и на 0,18 Å у  $Ni^{2+}$  (Паулинг, 1947). Это, видимо, и объясняет большую устойчивость пирита и меньшую - дисульфидов кобальта и никеля.

Исходя из электронного строения Fe, Co и Ni, можно ожидать широкого изоморфизма между ними в структурах одного типа. Однако не исключено, что указанные выше различия могут порождать более сложные соотношения при изоморфизме, чем те, которые характерны для халькогенидов подгруппы цинка.

Проявление изоморфизма Fe, Co и Ni в природных дисульфидах с пиритовым типом структуры иллюстрируется существованием целой группы минералов с общим названием бравоит  $(Fe, Co, Ni)_2S_2$ . Крайними членами этой изоморфной серии являются пирит, катъерит  $CoS_2$  и ваэсит  $NiS_2$ . Впервые название бравоит было применено к ряду пирит - ваэсит, т.е. к никелистым пиритам (Klemm, 1962). В настоящее время граница между бравоитом и крайними членами изоморфной серии проводится условно. Было высказано предложение относить к крайним членам изоморфной серии соединения, содержащие от 100 до 80 мол.% соответствующего минерала (Vaughan, 1969).

Дискуссия о пределах смесимости в бравоите наиболее полно освещена Д.Клеммом (Klemm, 1962). Мнение об ограниченной смесимости в бравоитах, особенно между пиритом и ваэситом (Hagemann, 1941; Kalb, 1952; и др.), подтверждено экспериментальными исследованиями системы методом сухой плавки, при котором установлены большие поля несмесимости (Куллеруд, 1966; Klemm, 1962 и др.). По Клемму, полная смесимость  $FeS_2$  и  $CoS_2$  наступает лишь при  $700^\circ$ ; между  $FeS_2$  и  $NiS_2$  при тех же условиях остается разрыв - от 20 до 50 мол%  $NiS_2$ . С понижением температуры смесимость падает, и при  $400^\circ$  она почти отсутствует. На этом основании Клемм высказал соображение, что наблю-

дающиеся природные бравоиты, состав которых отвечает области несмесимости диаграммы, представляют микросмеси. Однако более поздние исследования с применением электронного зонда подтвердили существование в бравоитах гомогенных зон, отвечающих по составу области несмесимости фазовых диаграмм (Springer et al., 1964). Больше того, соединения аналогичного состава были получены из водных растворов сначала Кларком и Куллерудом (Clark, Varens, 1965), а затем Шпрингером с соавторами (Springer et al., 1964). Эти соединения рассматриваются указанными исследователями как метастабильные, поскольку выше температуры  $137^{\circ}$  они разлагаются на пирит и ваэсит.

В последние годы появились новые описания природных промежуточных членов группы (Bartolomé et al., 1971; Рудашевский, Сидоров, 1971, 1972). В частности, изучены с помощью микросзонда бравоиты с содержанием Co до 42,5% из Чибулумы (Медный пояс Южной Родезии). Как и для искусственных бравоитов, для них характерно линейное возрастание параметров решетки при увеличении содержания Co (Riley, 1965, 1968); показано закономерное изменение величин отражения и микротвердости в зависимости от состава зонарных кристаллов (Vaughan, 1969).

Большинство авторов, описывая бравоит, не рассматривают причин зонарного строения его выделений. Согласно Н.С.Рудашевскому и А.Ф.Сидорову (1971), оно объясняется различной адсорбцией ионов Ni и Co на поверхности растущего кристалла. На наш взгляд, более вероятной причиной является метастабильность твердых растворов в этой системе и их распад вследствие упорядочения. Видимо, неупорядоченное состояние (действительный изоморфизм) существует в узком интервале условий, при изменении которых (например, при понижении температуры) происходит распад вещества на ряд упорядоченных фаз, иногда очень близких, различающихся по составу и, очевидно, по степени порядка в структуре.

Изоморфизм железа и элементов других подгрупп. Из элементов других подгрупп почти постоянной примесью в пирите является медь. Еще сравнительно недавно М.Флейшер (Fleischer, 1955), рассмотрев 785 анализов пирита, отметил, что 75% образцов содержат больше  $1 \cdot 10^{-5}\%$  Cu, а 10% — больше 1% Cu (максимальная концентрация Cu около 6%), и высказал мнение, что эта примесь в большинстве случаев (если не всегда) обусловлена включениями медьсодержащих минералов. Такая точка зрения получила распространение.

Тем не менее имеются данные, указывающие на смесимость  $FeS_2$  и  $CuS_2$ . Так, в медьсодержащем пирите из Церро де Паско в Перу, по данным электронного микросондирования, количество изоморфной примеси меди достигает 1,4% (Einaudi, 1968), а в Нукудаму на о-вах Фиджи — 10% (Frenzel, Ottemann, 1967). Бравоитоподобные структуры таких пиритов обусловлены зонарным распределением меди. Открыт новый минерал — фукучилит — дисульфид меди и железа с пиритовым типом структуры и соотношением меди к железу 3 : 1 (Kajiwara, 1969) и около 1 : 1 (Shimasuki, Clark, 1970). С помощью электронного микросзонда показано, что вилламанинит, малоизученный дисульфид Cu, Ni, Co и Fe, неоднороден и состоит из фаз, которые могут рассматриваться как медистые бравоит и пирит<sup>1</sup> (Ypma et al., 1968). И, наконец, экспериментальным исследованием

<sup>1</sup> На этом основании предлагалось к вилламанинитам относить все Cu-содержащие минералы со структурой пирита с 25–75 мол.%  $CuS_2$  (Ypma et al., 1968). Однако Шимазуки и Кларк (Shimasuki, Clark, 1970) считают необходимым сохранить это название для четырехкомпонентных минералов (Fe, Co, Ni, Cu), а для ряда  $FeS_2$ - $CuS_2$  употреблять название фукучилит.

системы  $\text{FeS}_2\text{-CuS}_2$  выявлены твердые растворы, содержащие до 82 мол.%  $\text{CuS}_2$  при температуре  $100^\circ$  (Shimasuki, Clark, 1970); с повышением температуры растворимость  $\text{CuS}_2$  снижается до 67 мол.% при  $250^\circ$  и приблизительно до 10 мол.% - при  $275^\circ$  (выше  $250^\circ$  растворы становятся нестабильными). Для синтетических продуктов установлено линейное изменение параметра ячейки:  $a = 5,417 + 0,00403 x(A)$ , где  $x = \text{CuS}_2$  (мол.%) в пирите. Несколько варьируют и оптические свойства.

Таким образом, изоморфное вхождение меди в структуру пирита несомненно. Оно подтверждается и тем, что при высоких давлениях (20–65 кбар) удалось синтезировать дисульфид меди со структурой пирита (Munson, 1966, и др. - по Shimasuki, Clark, 1970). В пирите, как известно, катионы координированы шестью анионами. Ион же  $\text{Cu}^{2+}$  может находиться в октаэдрическом окружении, лишь вызывая его искажение - эффект Яна - Теллера (Оргел, 1964). Очевидно, это и обуславливает необходимость высоких давлений для синтеза. Д.Радклифф и Х.Мак-Суин (Radcliffe, McSween, 1969) высказали мнение, что положение меди в структуре пирита может стабилизироваться за счет частичного замещения серы мышьяком: в перуанских месторождениях медьсодержащий пирит приурочен к люцитовым участкам, а не к халькопиритовым. Те же авторы полагают, что  $\text{Cu}^{2+}$  легче входит в пирит при заметном содержании в нем кобальта и никеля, когда координационные октаэдры уже в значительной мере искажены (это, в частности, проявляется в оптической анизотропии минерала).

Еще один пример - изоморфное вхождение ртути в пирит, слагающий оолиты из Двухгорточных источников на Камчатке (Озерова и др., 1970). Этот пирит характеризуется уникально высоким содержанием ртути (2%) при равномерном ее распределении по зонам оолитов. Об изоморфном вхождении ртути в пирит свидетельствует увеличение параметра его элементарной ячейки ( $5,427 \text{ \AA}$ ) против эталона ( $5,416 \text{ \AA}$ ); параллельно происходит уменьшение величины отражения по всей области видимого спектра. Поскольку ртуть значительно отличается от железа по своему электронному строению и в сульфиде обычно находится в четверной (метациннабарит) или двойной (киноварь) координации, было бы интересно уточнить позицию ртути в структуре пирита.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы появилось значительное количество новых данных об изоморфизме в сульфиде. Этому во многом способствовало привлечение новых методов исследования, особенно локальных методов микроанализа. Как следует из приведенного обзора, при выборе метода изучения изоморфных примесей, а также интерпретации результатов необходимо учитывать специфику сульфидов, как минералов-полупроводников, обладающих преимущественно ковалентным типом связи. Эта специфика, с одной стороны, обуславливает особый тип зависимости характеристик минерала от изменения состава (например, отклонение от закона Вегарда для параметров элементарной ячейки), а с другой - позволяет использовать некоторые специальные методы исследования (например, изучение полупроводниковых свойств). Не все методы с одинаковой однозначностью могут свидетельствовать об изоморфном характере примеси, и наиболее определенные результаты получаются лишь при совместном использовании нескольких методов.

Данные по изоморфизму в анионной подрешетке сульфидов подтверждают мнение, что из кристаллохимических факторов, определяющих изоморфизм замещения в минералах, для сульфидов первостепенное значение приобретают координационное число и химическая связь, которые тесно связаны с электронным строением атомов. Характер изоморфных замещений в катионной подрешетке более сложен.

Например, обнаруживается зависимость степени совершенства изоморфизма металлов одной подгруппы от кристаллографической симметрии (соединения типа  $A^2B^6$ ). При смесимости сульфидов металлов разных групп периодической системы наглядно проявляется особенность ковалентной связи, вызывающая полярность изоморфизма.

Из гетеровалентных замещений в катионной подрешетке большой интерес представляет изоморфизм металлов с полуметаллами, поскольку он позволяет понять природу гомологических рядов сложных сульфидов (сульфосолей) и трактовать их как ряды упорядоченных фаз, возникающих при распаде высокотемпературных твердых растворов.

Сопоставление результатов экспериментального исследования систем и изоморфизма в природных объектах выявляет некоторые неожиданные факты. Так, в ряде систем методом сухой плавки установлена незначительная смесимость компонентов при высокой температуре и ее уменьшение при охлаждении. В то же время в природных сульфидах, по составу отвечающих этим системам и образовавшихся в низкотемпературных условиях, определено значительное количество примесей. Такие природные фазы рассматриваются как метастабильные твердые растворы, причем некоторые из них получены методом гидротермального синтеза. Подобные соотношения особенно характерны для примеси Cu (в галените и в пирите), а также для As и Sb в анионной и Hg - в катионной подрешетке пирита (зонарного). В других случаях, судя по результатам исследования систем, можно было бы ожидать широкого изоморфизма в природе (система  $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$ ), но в естественных объектах изоморфизм оказывается лишь довольно ограниченным. Высказывалось мнение, что причина этого заключена в геологических условиях образования минералов. Однако не исключено, что в первом и втором случаях играет роль электронное строение атомов.

Несомненно, что изоморфизм в сульфидах обладает рядом особенностей, детальное изучение которых представляет как научный, так и практический интерес.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- АБРИКОСОВ Н.Х., БАНКИНА В.Ф., ПОРЕЦКАЯ Л.В., СКУДНОВА Е.В., ШЕЛИМОВА Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., изд-во "Наука", 1967.
- АКСЕНОВ В.С., ИНИН В.Д., ЛИТВИНОВИЧ А.Н. Находка цинксодержащего гринокита в рудах Орловского месторождения на Рудном Алтае. - Труды ИГН АН КазССР, 1970, т.29.
- БЕЛОВ Н.В. Новые представления об изоморфных замещениях. Симпозиум по проблеме изоморфизма. Тезисы докладов. Изд-во ЛГУ, 1966.
- БЕЛОВ Н.В., ПОБЕДИМСКАЯ Е.А. Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. - Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1966, № 20, вып.3.
- БЕЛОЗЕРСКИЙ Г.Н., НЕМИЛОВ Ю.А., ТОМИЛОВ С.Б., ШВЕДЧИКОВ А.В. Эффект Мессбауэра в  $ZnS$ . - Физика твердого тела, 1966, т.8.
- БОРОДАЕВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н. Изучение микрорастаний сульфосолей с помощью электронного микронзонда. - Сб. "Вопросы однородности и неоднородности минералов". М., изд-во "Наука", 1972.
- БОРОДОВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой. - Сб. "Парагенезисы рудных минералов". М., изд-во "Наука", 1974.
- БОРОДАЕВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н., ВЯЛЬСОВ Л.Н. Изоморфный ряд висмутин-айкинит. - Вестник МГУ, геология, 1970, № 1.
- БОРШАГОВСКИЙ Б.В., МАРФУНИН А.С., МКРТЧЯН А.Р., СТУКАН Р.А., НАДЖАРЯН Г.Н. Исследование сульфидов железа при помощи гамма-резонансной мессбауэровской спектроскопии. - Изв. АН СССР. серия хим.. 1968, № 6.

- БУРЬЯНОВА Е.З. О минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы. - Геохимия, 1960, № 2.
- ВАНЯРХО В.Г., ЗЛОМАНОВ В.П., НОВОСЕЛОВА А.В., НОВОЖИЛОВ А.Ф. Исследование растворимости  $MnS$  в  $PbS$ . - Изв. АН СССР, неорганич. материалы, 1973, т.9, № 2.
- ВАСИЛЬЕВ В.И. Сауковит (Saukovite) - новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути. - Докл. АН СССР, 1966, т.168, № 1.
- ВАСИЛЬЕВ В.И., ЛАВРЕНТЬЕВ Ю.Г. Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита. - Докл. АН СССР, 1969, т.186, № 4.
- ВЕРНИК Дж.Х. Структурная природа систем  $AgSbS_2-PbS$ ,  $AgBiS_2-PbS$  и  $AgBiS_2-AgBiSe_2$ . - Сб. "Физика минералов". М., изд-во "Мир", 1964.
- ГОДОВИКОВ А.А. Минералы ряда висмутин-галенит. Новосибирск, изд-во "Наука", 1965.
- ГОДОВИКОВ А.А. Сульфосоли висмута. М., изд-во "Наука", 1972.
- ГОНЧАРОВ Г.Н., ОСТАНЕВИЧ Ю.М., ТОМИЛОВ С.Б. Исследование сульфидов железа с помощью эффекта Мессбауэра. - Изв. АН СССР, серия геол. 1970, № 8.
- ГОРЮНОВА Н.А., КОТОВИЧ В.А., ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ В.А. Рентгеновское исследование изоморфизма некоторых соединений галлия и цинка. - Докл. АН СССР, 1955, т.103, № 4.
- ГРИГАС И.П., ОРЛЮКАС А.С., МОЗГОВА Н.Н. Диэлектрические свойства антимонита. - Литовск. физ. сб., 1973, т.13, № 1.
- ДЕМИДОВА Н.Г., ПЛАТОНОВ А.Н., ТАРАШАН А.Н., БОНДАРЬ В.В. Об изоморфных замещениях в природной киновари по спектроскопическим данным. - Геохимия, 1972, № 2.
- ДОБРОВОЛЬСКАЯ М.Г., ШАДЛУН Т.Н., ДУДЬКИНА А.С., ЕСИКОВА Г.С., ВЯЛЬСОВ Л.Н. Особенности состава и некоторых свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1973, вып.22.
- ДБЯЧКОВА И.Б. Об изоморфизме минералов в системе  $Bi_2S_3-Bi_2Se_3$ . - Труды ИМГРЭ, 1960, вып.5.
- ЗОРИН Е.С., КОСТЯНКО И.Ф., КУДЕНКО А.А., ЛЕГОСТАЕВА А.Г. Изоморфизм  $Zn$  и  $Cd$ ,  $Zn$  и  $Ge$  в сфалерите в свете новых данных по месторождениям Каратау. - Вестник ЛГУ, 1967, № 6.
- ЗОТОВ А.В., ЛАПУТИНА И.П., ЧИЧАГОВ А.В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о. Кунашир (Курильские о-ва). - Геол. рудн. месторожд., 1972, № 1.
- КАВИЧ И.В., САВИЦКИЙ И.В., ИЛЬКИВ Г.И. Вхождение примесей в кристаллическую решетку сульфида ртути. - Ж. структ. хим. 1965, т.6, № 1.
- КАЛЛЕРУД Г. Система  $FeS-ZnS$  как геологический термометр. - Новости зарубежной геологии, вып.16. Л., изд. ВСЕГЕИ, 1959.
- КУЛЛЕРУД Г. Сульфидные системы как геологические термометры. - Сб. "Геохимические исследования". М., ИЛ, 1961.
- КУЛЛЕРУД Г. Обзор и оценка современных исследований сульфидных систем, имеющих геологическое значение. - Сб. "Проблемы эндогенных месторождений", вып.3. М., изд-во "Мир", 1966.
- ЛИТВИНОВИЧ А.Н. К изучению форм нахождения примесей в минералах химическим способом. - Труды ИГН АН КазССР, 1970, т.29.
- МАЛЕВСКИЙ А.Ю. Изучение пределов изоморфных замещений в системе  $ZnS-Ga_2S_3$ . - Сб. "Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов". М., изд-во "Наука", 1967.
- МАЛЕВСКИЙ А.Ю., ЧЖУН ЦЗЯ-ЖУН. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуrom в сульфидах ртути. - Сб. "Экспериментально-методические исследования рудных минералов". М., изд-во "Наука", 1965.
- МАРФУНИН А.С., МКРТЧЯН А.Р. Мессбауэровские спектры  $Fe^{57}$  в сульфидных минералах. - Геохимия, 1967, № 10.
- Минералы. Справочник, т.1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- МИНЦЕР Э.Ф. Кристаллохимические критерии изоморфизма в существенно ковалентных соединениях на примере сфалерита. - Геохимия, 1964, № 4.
- МИХЕЕВ В.И. Рентгенометрическое исследование естественных три- и диарсенидов. - Сб. "Кристаллография" (Труды Федоровской научной сессии, 1949). М., Металлургиздат, 1951.
- МИХЕЕВ В.И. Рентгенометрический определитель минералов. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1957, ч.86, вып.2.

- МОЗГОВА Н.Н. Об отражательной способности, микротвердости и термо-э.д.с. галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута. - Геол. рудн. месторожд., 1966, № 3.
- МОЗГОВА Н.Н., ДЕМИДОВА Н.Г. О кристаллах киновари Тибского месторождения (Кавказ). Зап. Всес. минерал. об-ва, 1963, ч.92, вып.3.
- МОЗГОВА Н.Н., ДУДЬКИНА А.С. О некоторых типоморфных особенностях антимонита. - Сб. "Типоморфизм минералов". М., изд-во "Наука", 1968.
- НЕНАШЕВА С.Н. Фазовая диаграмма системы  $Ag_2BiS_2-PbS$ . - Сб. "Экспериментальные исследования по минералогии" (1970-1971). Новосибирск, изд. ИГТ СО АН СССР, 1972.
- НОВОСЕЛОВА А.В., ПОПОВКИН Б.А., ГОСПОДИНОВ Г.Г., ОДИН И.Н., КРАВЧЕНКО Э.А. Изучение твердых растворов со структурой антимонита. - Сб. "Проблемы кристаллологии". Изд-во МГУ, 1971.
- ОЗЕРОВА Н.А., БОРОДАЕВ Ю.С., КИРСАНОВА Т.П., ДМИТРИЕВА М.Т., ВЯЛЬСОВ Л.Н. Ртутьсодержащий пирит из Двухгорточных термальных источников на Камчатке. - Геол.рудн. месторожд., 1970, т.12, № 1.
- ОРГЕЛ Л. Введение в химию переходных металлов (Теория поля лигандов). М., изд-во "Мир", 1964.
- ПАНФИЛОВ Р.В. Висмут-сурьмяное отношение в галенитах сульфидных месторождений Восточного Забайкалья. - Геохимия, 1972, № 7.
- ПАУЛИНГ Л. Природа химической связи. М., Изд-во хим. лит., 1947.
- ПЕНЬКОВ И.Н. Исследование особенностей химизма и структуры минералов методом ядерного квадрупольного резонанса. Автореф. докт. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР, 1970.
- ПЕНЬКОВ И.Н., САФИН И.А., МОЗГОВА Н.Н. Изучение форм нахождения примесей в антимоните методом ядерного квадрупольного резонанса. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 12.
- ПОБЕДИМСКАЯ Е.А., БЕЛОВ Н.В. Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. - Геохимия, 1966, № 2.
- ПОВАРЕННЫХ А.С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов. - Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1964, № 18, вып.2.
- ПОВАРЕННЫХ А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во "Наукова думка", 1966.
- ПРОХОРОВ В.Г. Пирит (К геохимии, минералогии, экономике и промышленному использованию). - Труды СНИИГИМС. Красноярск. книжн. изд-во, 1970.
- РУДАШЕВСКИЙ Н.С., СИДОРОВ А.Ф. Зональность пиритов, содержащих никель и кобальт. - Докл. АН СССР, 1971, т.201, № 2.
- РУДАШЕВСКИЙ Н.С., СИДОРОВ А.Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микронзондового рентгеноспектрального анализа. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1972, ч.101, вып.3.
- САУКОВ А.А., АЙДИНЬЯН Н.Х., ОЗЕРОВА Н.А. Очерки геохимии ртути. М., изд-во "Наука", 1972.
- СИНДЕЕВА Н.Д., ГОДОВИКОВ А.А. Об изоморфизме между серой и теллуром в галените. - Докл. АН СССР, 1959, т.127, № 2.
- СОРОКИН В.И., ГРУЗДЕВ В.С., ШОРЫГИН В.А. Изменение параметра  $a_0$  сфалерита, полученного в гидротермальных условиях, в зависимости от содержания в нем железа. - Сб. "Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий". М., изд-во "Наука", 1968.
- ТЕМИРБУЛАТОВА М.И. Применение избирательной растворимости для определения соотношения изоморфной и минеральной форм нахождения теллура в свинцовых рудах. - Вестник АН КазССР, 1971, № 1.
- ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ В.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- ХЕТЧИКОВ Л.Н. К вопросу о содержании висмута в галените. - Сообщ. Дальневост. филиала АН СССР, 1958, № 9.
- ЦИНЦАДЗЕ Г.В., ШВЕЛАШВИЛИ А.Е. О кристаллохимической природе кадмия в сфалеритах Грузии - Сообщ. АН ГрузССР, 1960, т. 23, 33.
- ШАДЛУН Т.Н. Некоторые результаты изучения состава сфалерита как "геотермометра". - Вестник ЛГУ, 1967, № 6.

- BARTOLOME P., KATEKESHA F., LÓPEZ RUIZ J. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa). - Mineral. Deposita, 1971, v. 6, N 3.
- BETHKE P.M., BARTON P.B. Sub-solidus relations in the system PbS-CdS. - Amer. Mineralogist, 1971, v. 56, N 11-12.
- BRANDENBERGER E. Röntgenographisch-analytische Chemie. Basel, 1945.
- BURKART-BAUMANN I., OTTEMANN J. Arsenführende Pyrite mit Bravoit-ähnlichen Strukturen. - Mineral. Deposita, 1971, v. 6, N 2.
- CABRI L.J. Density determinations: Accuracy and application to sphalerite stoichiometry. - Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 3-4.
- CAMBEL B., JARKOVSKÝ J. Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakai. Bratislava, Vydov. Slovenskej akad. vied., 1967.
- CLARK L.A. The Fe-As-S-system phase relations and applications pt. I, II. - Econ. Geol., 1960, v. 55, N 7, 8 (перевод в кн. "Проблемы эндогенных месторождений", вып. 3, "Мир", 1966)
- CLARK L.A., BARENS H.L. Metastable solid solution relations in the system  $FeS_2-CoS_2-NiS_2$  (Discussion). - Econ. Geol., 1965, v. 60, N 1.
- CLARK A., SILLITOE R. Cuprian sphalerite and probable copperzinc sulfide, Cachiynyo de Llampos, Copiapo, Chile. - Amer. Mineralogist, 1970, v. 55, N 5-6.
- CLARK A.H., SILLITOE R.H. Cuprian galena solid solution, Zapallar mining district, Atacama, Chile. - Amer. Mineralogist, 1971, v. 56, N 11-12.
- COLEMAN R.G. The natural occurrence of galenaclausthalite solid solution series. - Am. Miner., 1959, v. 44, N 1-2.
- CRAIG J.R., KULLERUD G. Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulfur system. - Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, N 1-2.
- EARLY J.W. Description and synthesis of the selenide minerals. - Amer. Mineralogist, 1950, v. 35, N 5-6.
- EINAUDI M.T. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru. - Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, N 9-10.
- FLEISCHER M. Minor elements in some sulfide minerals. - Econ. Geol., Fiftieth Anniversary volume, part II, 1955.
- FRENZEL G., OTTEMANN J. Eine Sulfidparagenese mit Kupferhaltigen Zonarphyrit von Nakundamū (Fiji). - Mineral. Deposita, 1967, v. 1.
- GRAESER S. Mineralogisch-geochemische Untersuchungen an Bleiglanz und Zinkblende. - Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1971, Bd. 51, N 2-3.
- HALL W.E. Unit-cell-edges of cobalt- and cobalt-iron-bearing sphalerites. - U.S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1961, N 424-B.
- HALL W.E., ROSE H.J., SIMON F. Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo County, California and its significance in geothermometry. - Econ. Geol., 1971, v. 66, N 4.
- HARRIS D., CABRI L., MURRAY E. An occurrence of a sulphur-bearing berzelianite. - Canad. Mineralogist, 1970, v. 10, pt 4.
- HAYASE K. Minerals of bismuthinite-stibnite series with special reference to horobetsuite from the Horobetsu Mine. - Mineral. J. Japan, 1955, v. 1.
- HEGEMANN F. Die isomorphen Beziehungen von Mn, Zn, Co, Ni und Cu zu Pyrit und Magnetkies. - Z. Kristallogr., 1941, Bd. 103.
- HURLBUT C.S. The wurtzite-greenockite series.-Amer. Mineralogist, 1957, v. 42, N 3-4.
- KAJIWARA Y. Fukuchilite  $Cu_2FeS_3$ , a new mineral from the Hanawa Mine, Akita Prefecture, Japan. - Mineral. J., Tokyo, 1969, v. 5, N 5.
- KALB G. Die Kristalltracht von Bravoit und Pyrit als Kriterium zur Beurteilung der Isomorphism. - Neues Jahrb. Mineral Monatsh., 1952, H. 2.
- KLEMM D. D. Untersuchungen über die Mischkristallbildung im Dreieckdiagramm  $FeS_2-CoS_2-NiS_2$  und ihre Beziehungen zum Aufbau der natürlichen "Bravoite". - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1962, H. 3-4.
- KRÖGER F.A. Solid solutions in the ternary system ZnS-CdS-MnS. - Z. Kristallogr., 1939a, A, Bd. 102.
- KRÖGER F.A. Formation of solid solution in the system zincsulfide - manganese sulfide. - Z. Krist., 1939b, A, Bd. 100.

- MANNING P.G. Cu (II) in octahedral sites in sphalerite. - *Canad. Mineralogist*, 1966, v. 8, pt 5.
- MARSHALL R., JOENSEM O. Crystal habit and trace element content of some galenas. - *Econ. Geol.*, 1961, v. 56, N 4.
- MOORE P.B. A classification of sulfosalt structures derived from the structure of aikinite. - *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, N 11-12.
- NEUHAUS A. Ueber die Arsenführung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit-Pyrite, Gelpyrite) von Wiesloch (Baden) und Deutsch-Bleischarley (O.S.). - *Metall und Erz*, 1942, H. 9.
- RADCLIFFE D., MCSWEEN H.Y. Copper zoning in pyrite from Cerro de Pasco, Peru: A discussion. - *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 7-8.
- RILEY J.F. An intermediate member of the binary system  $\text{FeS}_2$  (Pyrite) -  $\text{CoS}_2$  (cattierite). - *Amer. Mineralogist*, 1965, v. 50, N 7-8.
- RILEY J.F. The cobaltiferous pyrite series. - *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 1-2.
- ROEDDER E., DWORNIK E.J. Sphalerite colour banding: lack of correlation with iron content, Pine point, Northwest territories, Canada. - *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, N 9-10.
- SCOTT S.D. Mössbauer spectra of synthetic iron-bearing sphalerite. - *Canad. Mineralogist*, 1971, v. 10, pt 5.
- SHIMASUKI H., CLARK L.A. Synthetic  $\text{FeS}_2$ - $\text{CuS}_2$  solid solution and fukuchilite-like minerals. - *Canad. Mineralogist*, 1970, v. 10, pt 4.
- SIMPSON D.R. The binary system  $\text{PbS}$ - $\text{PbSe}$ . - *Econ. Geol.*, 1964, v. 59.
- SKINNER B.J. Unitcell edges of natural and synthetic sphalerites. - *Amer. Mineralogist*, 1961, v. 46, N 11-12.
- SKINNER B.J., BARTON P.B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. - *Amer. Mineralogist*, 1960, v. 45, N 5-6.
- SLACK G.A., HAM F.S., CHRENKO R.M. Optical absorption of  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) in cubic  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdTe}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . - *Phys. Rev.*, 1966, v. 152, N 1.
- SLACK G.A., ROBERTS S., HAM F.S. Far-infrared optical absorption of  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{ZnS}$ . - *Phys. Rev.*, 1967, v. 155, N 2.
- SPRINGER G. Naturally occurring compositions in the solid-solution series  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . - *Mineral. Mag.*, 1969, v. 37, N 286.
- SPRINGER G. The synthetic solid-solution series  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{BiCuPbS}_3$ . - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1971, H. 1.
- SPRINGER G., LAFLAMME J.H.G. The system  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . - *Canad. Mineralogist*, 1971, v. 10, pt 5.
- SPRINGER G., SCHACHNER-KORN D., LONG J.V.P. Metastable solid solution relations in the system  $\text{FeS}_2$ - $\text{CoS}_2$ - $\text{NiS}_2$ . - *Econ. Geol.*, 1964, v. 59.
- VAUGHAN O.J. Zonal variation in bravoite. - *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 7-8.
- WELIN E. Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth-bearing sulphosalts from Glaghammar, a revision. - *Arkiv mineral. och geol.*, 1968, v. 4, N 5.
- YPMA P.J.M., EVERS H.J., WOENSDREGT C.F. Mineralogy and geology of the Providencia mine (Leo'n, Spain) type-locality of villamaninite. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsch.*, 1968, N. 6.

*Т. Н. Шадлуи, Н. В. Тронева, В. Велчев*

### **МЫШЬЯКОВИСТЫЕ ПИРИТ И БРАВОИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЕДМОЧИСЛЕНИЦЫ**

В литературе довольно широко и неоднократно обсуждался вопрос об изоморфизме в системе  $\text{FeS}_2$ - $\text{CoS}_2$ - $\text{NiS}_2$ . Одним из распространенных природных соединений в этой системе являются никель- и кобальтсодержащий пирит и бравоит  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$ . До последнего времени отсутствовали данные о содержании в бравоите и пирите мышьяка наряду с кобальтом и никелем, хотя мышьяксодержа-

щие пириты без никеля и кобальта установлены в ряде золоторудных и свинцово-цинковых месторождений (Saager, Mihalik, 1967; Burkart-Baumann, Ottemann, 1971; Бородаев, Мозгова, 1974; Wells, Mullens, 1973). В месторождениях Кортес и Карлин (Невада), Церро де Паско (Перу), Джебель Халуф (Тунис), Михайловское (Вост.Забайкалье), Витватерсранд (Африка) содержание мышьяка в пирите в виде изоморфной примеси колеблется в весьма значительных пределах и достигает 7%. Имелось указание П.Рамдора (1962) на обычность содержания небольших количеств мышьяка в гелевых дисульфидах железа, в частности из Верхней Силезии (Польша) и Вислоха (Баден, ФРГ), однако количественные данные не приведены.

В свинцово-цинковом месторождении Церро де Паско, приуроченном к вулканическому жерлу (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971), мышьяксодержащий пирит обнаружен в виде сталактитов в пещере в ассоциации с тонкодисперсным свинцово-мышьяковым сульфидом. Для стратиформных свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах – Вислох, Мехерних и Маубах (ФРГ), Орел и Мархлевского в Верхней Силезии (Польша), Джебель Халуф (Тунис) – очень характерна ассоциация колломорфного мышьяксодержащего пирита с марказитом и сложными сульфидами свинца и мышьяка – иорданитом и грейтонитом, образующими значительные скопления в ассоциации со сфалеритом и галенитом. Для всех указанных выше месторождений характерны колломорфно-зональные агрегаты мышьяксодержащего пирита, аналогичные бравоитовым.

В золоторудных месторождениях Невады (Кортес и Карлин), где рудой являются пиритизированные глинисто-углистые доломитовые известняки, присутствует золотосодержащий мышьяксодержащий пирит (Wells, Mullens, 1973). Интересно, что наиболее высокое содержание мышьяка (до 4,8–7,1%) обнаружено в тонкодисперсном пирите, размеры зерен которого не превышают 5 мк и часто менее 1 мк. В более крупных зернах содержится лишь 0,8% As. Количество пирита в среднем в рудах составляет 1,5–2%, а золота 20 г/т. В еще более незначительном количестве в этих рудах присутствуют (в очень мелких зернах) сфалерит, арсенопирит, пирротин. Микросондом в мышьяксодержащем пирите установлено до 2500 г/т золота, до 0,56% сурьмы, до 0,28% ртути. К сожалению, неясно, проверялось ли присутствие в этом пирите кобальта и никеля. В тонкорассеянном пирите рудника Карлин по 8 определениям содержание As колеблется от 1,2 до 14,5% (возможно, частично за счет примеси арсенопирита).

Изучение мышьяксодержащего пирита из Михайловского месторождения в Восточном Забайкалье (Бородаев, Мозгова, 1974) показало, что изоморфизм мышьяка и серы может быть отнесен к прерывисто-непрерывному типу и зависит от проявления упорядочения в структуре пирита.

Изоморфный характер примеси мышьяка в пирите подтвержден измерением величины параметра кристаллической решетки, в частности рентгенометрическими данными А.Нейхауза (Neuhaus, 1942). И.Буркарт-Бауман и И.Оттеман (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971) установили отчетливое увеличение параметра  $a$  с увеличением содержания мышьяка в пирите из месторождения Джебель Халуф ( $a = 5,4369 \text{ \AA}$  при  $As = 3\%$  в отличие от  $a = 5,417 \text{ \AA}$  для чистого пирита). Как показал А.Нейхауз, при возрастании  $As$  до 6–7% параметр  $a$  увеличивается до  $5,453 \text{ \AA}$ .

В 1971 г. впервые появились в литературе сведения о содержании мышьяка в бравоите. В жильных серебряно-арсенидных месторождениях Силверфилд и Лангис в Онтарио (Petruk et al., 1971) были встречены руды с почковидно-колломорфными образованиями пирита-марказита, в ядрах и периферических каемках которых находился богатый кобальтом бравоит с содержанием мышьяка (по данным микросондового анализа) до 8,5%. В сростаниях пирита с марказитом установлено от 0,2 до 3% мышьяка.

Все изученные мышьяксодержащие пириты и бравоиты изотропны, независимо от количества в них мышьяка, кобальта и никеля. Величина отражения  $R$  падает по мере повышения содержания указанных элементов. Как показали измерения, при  $\lambda = 546$  нм  $R$  понижается с 54% для чистого пирита до 46% при максимальном содержании мышьяка 7% и полном отсутствии кобальта и никеля (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971).

Известно, что твердость микровдавливания обычных бравоитов без мышьяка уменьшается по сравнению с чистым пиритом на 35–40% (Vaughan, 1969). Можно предположить, что присутствие мышьяка в пиритах и бравоитах будет еще больше уменьшать твердость. Слишком малые размеры выделений минерала в большинстве случаев, как и в изученном нами примере, не позволяют произвести измерения.

Нами был исследован дисульфид железа из свинцово-цинкового месторождения Седмочисленицы в Болгарии, в котором при анализе на микрозонде было установлено высокое содержание кобальта, никеля и мышьяка. Руды этого месторождения были детально изучены Й. Минчевой-Стефановой (Minčeva-Stefanova, 1962, 1967).

Месторождение Седмочисленицы представляет собой ряд стратиформных залежей галенит-сфалеритовых руд в известняках и доломитах среднего триаса. Рудные тела имеют пласто- и линзообразную форму и сложены преимущественно густовкрапленными частично сплошными рудами с колломорфными и брекчиевидными текстурами. Для верхних горизонтов месторождения характерно преобладание сфалерита, и именно в таких рудах обнаружен бравоит. На более глубоких горизонтах залегают рудные тела, обогащенные халькопиритом, борнитом, с значительным количеством теннантита и сложными сульфидами меди, серебра, свинца, ртути.

Й. Минчева-Стефанова (1971) детально описывает взаимоотношения различных по составу зон в тонкозональных кристаллических агрегатах дисульфидов Fe, Co, Ni из сходного с Седмочисленицы месторождения Раков дол и приводит данные одного анализа на микрозонде для разновидности, названной ею бравоитом (см. табл. 1, анализ 5). Интересно, что в этом минерале установлено лишь 0,9% мышьяка при очень высоких содержаниях кобальта и никеля (соответственно 20,7 и 13,2%). Рассматривая состав бравоита из Седмочисленицы и отношение в нем Fe : Co : Ni, автор, однако, ничего не говорит о присутствии в нем As. Судя по описанию и микрофотографиям пирита с бравоитом, приведенным Й. Минчевой-Стефановой, нами был исследован тот же самый минерал.

Нами был изучен полированный шлиф, в котором ранее были обнаружены мельчайшие зерна кобальтсодержащего розового минерала, предположительно отнесенного к зигениту или линнеиту (Велчев, 1965). Руда в шлифе представлена сфалерит-галенит-карбонатным агрегатом с мелкими колломорфными выделениями дисульфида железа. Последние состоят либо из скоплений глобулярных частиц размером 7–10 мк, либо из колломорфно-зональных образований, имеющих в ширину не более 80–100 мк, либо из прожилковидных выделений (частично раздробленных) в массе галенита и сфалерита (рис. 1, см. приложение).

При большом увеличении в центре и на периферии почковидных образований дисульфида железа обнаруживается минерал, отличающийся от пирита розовато-сероватым цветом и более низким отражением. Как видно, минерал слагает ядра и тонкие каймы по краям почковидных выделений более светлого дисульфида. Ширина периферической каймы едва достигает 10 мк, участки розового минерала в ядре составляют в диаметре до 60 мк. Скопления глобулярных выделений этого же минерала можно видеть также среди карбоната и сфалерита в левом верхнем углу на рис. 2, а (см. приложение). Более светлые участки, кажущиеся обычным пиритом, даже при большом увеличении под микроскопом в отраженном свете

не обнаруживают какой-либо неоднородности. Однако при исследовании на микронзонде методом сканирования на снимке в поглощенных электронах (рис. 2,б) в указанных выше светлых участках выявляется тончайшая зональность с чередованием более темных зон шириной менее 1 мк и более светлых, ширина которых едва достигает 2 мк. Следует учитывать, что на снимке в поглощенных электронах самые светлые участки отвечают самым легким элементам, а самые темные — относительно наиболее тяжелым. В данном случае белые участки — кварц и карбонат, черные — сфалерит и галенит, а темно-серые — дисульфиды Fe, Co, Ni, As.

Изучение состава бравоитов и пиритов производилось на микроанализаторе MS-46 фирмы "Камека". Определение Fe, Co, Ni, S выполнялось по излучению  $K\alpha, \beta$  As — по КВ. Эталонами служили металлические Co и Ni, а также  $FeS_2$  и  $NiAs$  стехиометрических составов.

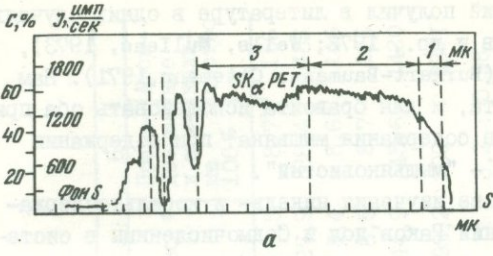
Расчет концентрации по измеренным относительным интенсивностям производился с помощью программы для ЭВМ БЭСМ-6 на языке "Алгол", составленной одним из авторов совместно с сотрудниками рентгеноспектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР (Тронева и др., 1972). Запись кривых распределения интенсивности по профилю производилась при скорости перемещения образца 7,8 мк/мин и скорости диаграммной ленты 12,2 мм/мин. Кривые были скоррелированы по As и по S (одновременно записывалось распределение Fe-As, Co-As, Ni-As и т.д.). Растровые изображения были получены в рентгеновском излучении названных элементов, а также Pb, Ca, Zn и в токе поглощенных электронов.

На рис. 2,в-е показано распределение Fe, S, As, Co. Распределение каждого из указанных элементов, а также Ni по линии длиной около 150 мк (рис. 3,а) отражено на кривых концентрации (см. рис. 3,а-д). Следует отметить, что при сканировании для уверенности в правильности определения мышьяка проверялось присутствие свинца (в участках с мышьяком его нет).

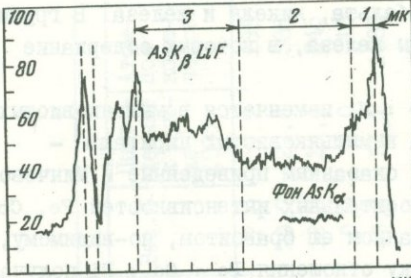
Сопоставление кривых концентраций (линейного сканирования) показывает четкое различие 3 основных зон (на рис. 3,а-д они отмечены вертикальными пунктирными линиями). Розоватый минерал с более низким отражением, располагающийся в периферической каемке [выделения дисульфидов (зона 1)] и в ядре (зона 3), в основном состоит из Co, Ni, S, As при резко пониженном содержании Fe (см. рис. 3,в). В светлой части (зона 2) основными компонентами являются Fe, S, As; здесь в ничтожном количестве присутствуют Co и Ni, кривые концентрации показывают почти фоновое содержание этих элементов. Совершенно отчетливо видна функциональная зависимость между содержаниями всех компонентов — повышению содержания Co и Ni соответствует резкое снижение содержания Fe, повышение концентрации As сопровождается понижением количества S. Данные микронзондового сканирования можно считать прямым доказательством изоморфизма как в катионной части — между железом, кобальтом и никелем, так и в анионной — между серой и мышьяком.

В табл. 1,2 представлены химические составы изученных нами мышьяковых разновидностей дисульфидов железа из месторождений Седмочисленицы (Болгария), Орел (Верхняя Силезия) и Межица (Югославия), полученные на микронзонде "Камека" в лаборатории микронзондового анализа ИГЕМ АН СССР, а также данные Й. Минчевой-Стефановой для месторождений Седмочисленицы и Раков дол (анализы лаборатории "BRGM" во Франции) и В. Петрук с сотрудниками (Petruk et al., 1971) для мышьяксодержащих бравоита и пирита из Силверфилда.

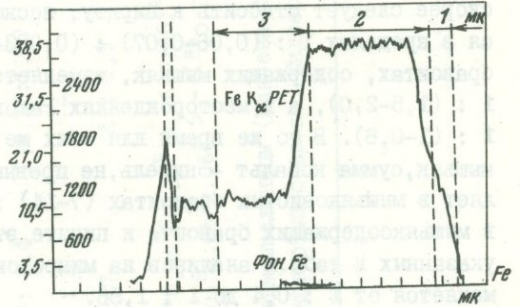
Поскольку под названием бравоит в литературе подразумевается обычно минерал состава  $(Fe, Co, Ni)_2S_2$  и отсутствует название для разновидности, содержащей мышьяк, мы полагаем, что дисульфид железа состава  $(Fe, Co, Ni)(S, As)_2$  можно называть мышьяковистым, или мышьяксодержащим, бравоитом по аналогии



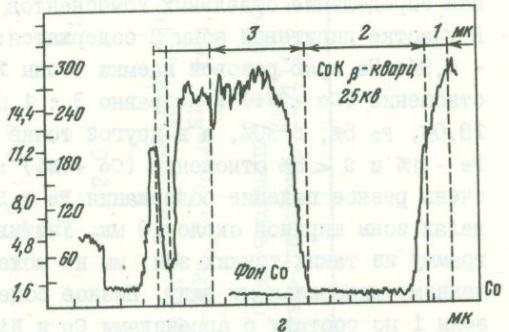
а



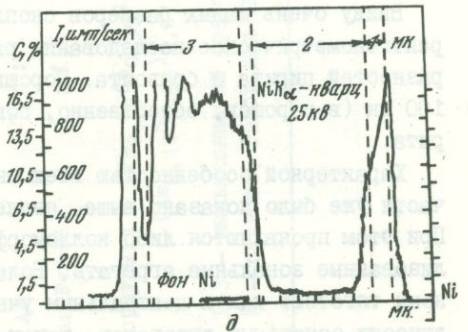
б



в



г



д

Р и с. 3. Кривые распределения элементов по профилю АБ, показанному на рис. 2

а - сера; б - мышьяк; в - железо; г - кобальт; д - никель

с содержащим мышьяк пиритом. Последний получил в литературе в одних случаях название "мышьяковистый пирит" (Зотов и др., 1972; Wells, Mullens, 1973), в других - "мышьяксодержащий пирит" (Burkart-Baumann, Ottemann, 1971). Нам кажется, что следовало бы и для пирита, и для бравоита использовать оба прилагательных в зависимости от пределов содержания мышьяка: при содержании до 1% "мышьяксодержащий", а свыше 1% - "мышьяковистый".

Й. Минчева-Стефанова (1971) на основе изучения никель- и кобальтсодержащих бравоитов и пирита из месторождений Раков дол и Седмочисленица в системе  $FeS_2-CoS_2-NiS_2$  предлагает выделять наряду с группой бравоитов серии соединений с разными пределами содержания кобальта, никеля и железа. В группу бравоитов предлагается включать дисульфиды железа, в которых содержание  $CoS_2$  и  $NiS_2$  составляет более 10 мол. %.

Как видно из табл. 1, отношение  $Fe : Co : Ni$  изменяется в мышьяковистых бравоитах в пределах  $1 : (1-3) : (1-2)$ , а в мышьяковистых пиритах -  $1 : (0,00-0,03) : (0,00-0,01)$ . В связи со сказанным приведенные Й. Минчевой-Стефановой (1971) данные по измерению относительных интенсивностей  $Fe, Co, Ni$  в минерале из руд Седмочисленица, названном ею бравоитом, по-видимому, скорее следует относить к пириту, поскольку отношения  $Fe : Co : Ni$  получаются в пределах  $1 : (0,06-0,07) : (0,003-0,35)$ . Отношение  $Co : (Fe + Ni)$  в бравоитах, содержащих мышьяк, изменяется в рудах Седмочисленица в пределах  $1 : (1,5-2,0)$ , а в месторождениях Раков дол и Силверфилд - в пределах  $1 : (1-0,6)$ . В то же время для этих же месторождений в пиритах, содержащих мышьяк, сумма кобальт + никель, не превышает 0,5-1,6%. Отношение  $S : As$  составляет в мышьяковистых бравоитах  $(7-14) : 1$ , в мышьяковистом пирите  $(22-39) : 1$ , в мышьяксодержащих бравоите и пирите это отношение  $\sim 130 : 1$ . По данным всех указанных в табл. 1 анализов на микрозонде, в бравоитах отношение  $Co : Ni$  изменяется от  $1 : 0,4$  до  $1 : 1,56$ .

Для описываемого образца из Седмочисленица помимо приведенных в табл. 1 количественных полных анализов было произведено еще приближенно количественное определение отдельных компонентов в разных точках выделения дисульфида. В участке пиритовой зоны 2 содержатся:  $As$  - от 2,5 до 5%,  $Co \sim 0,15\%$ ;  $Ni \sim 0,9\%$ . На краю розовой каемки (зоны 1), т.е.  $Co-Ni$ -зоны бравоита (см. рис. 3), отношение  $(Co + Ni) : As$  равно  $3 : 1$  при содержании  $As$  14%,  $Co$  17,5%,  $Ni$  18,0%,  $Fe$  5%,  $S$  30%, а в другой точке также из  $Co-Ni$ -зоны при содержании  $Fe \sim 1\%$  и  $S < 5\%$  отношение  $(Co + Ni) : As$  близко к  $1 : 2$ . Таким образом, очень резкое падение содержания  $Fe$  и  $S$  к периферии имеет место даже в пределах зоны шириной около 10 мк. Учитывая, что невозможно получить порошкограмму из таких тонких зон, мы не можем доказать их принадлежность к определенному минеральному виду. Низкое содержание  $S$  и  $Fe$  сближает краевую часть зоны 1 по составу с арсенидами  $Co$  и  $Ni$ . Однако низкое отражение и сероватозеленый оттенок характерны для бравоита.

Ввиду очень малых размеров скоплений и каемок невозможно было выполнить рентгенометрическое исследование отдельно мышьяксодержащих и мышьяковистых разновидностей пирита и бравоита. Порошкограмма одного из выделений размером 100 мк (в порошок, естественно, попали оба минерала) показала структуру пирита.

Характерной особенностью всех мышьяковистых пиритов и бравоитов, как отчасти уже было показано выше, является тонкозональное строение их выделений. При этом проявляются либо колломорфные микротекстуры, либо их перекристаллизованные зональные агрегаты. Более богатые мышьяком, кобальтом и никелем зоны тяготеют как к центральным участкам (ядрам) колломорфных или кристаллически-зональных агрегатов, так и к периферическим (краевые каемки). Шири-

Таблица 1

Химический состав мышьяковистых бравоитов по данным микрозондирования

Элемент	1*			2			3			4		5			6		
	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество
Fe	10	10,6	190	16,41	16,6	297	10,9	11,0	197	13	233	7,0	7,7	138	8,5	8,7	156
Co	15	16,0	272	14,52	14,7	250	15,9	16,1	273	15	255	20,7	22,8	385	27,9	28,4	483
Ni	13	13,9	237	11,96	12,1	206	15,6	15,8	269	15	256	13,2	14,4	245	8,4	8,6	146
As	13	13,8	184	9,49	9,6	128	8,2	8,3	111	-	-	0,9	1,0	13	8,5	8,7	116
S	43	45,7	1425	46,30	47,0	465	48,2	48,8	1525	-	-	49,3	54,1	1688	44,9	45,6	1420
Сумма	94	100,0	2308	98,68	100	2346	98,8	100	2375	-	-	91,1	100	2469	98,2	100	2321
Fe:Co:Ni	1 : 1,5 : 1,3			1 : 0,9 : 0,7			1 : 1,4 : 1,4			1:1,10:1,10		1 : 2,7 : 1,8			1 : 3,2 : 0,98		
S:As	7,7 : 1			13 : 1			13,7 : 1			-		130 : 1			12 : 1		
Co:(Fe+Ni)	1 : 1,5			1 : 2,0			1 : 1,7			1 : 1,9		1 : 1			1 : 0,6		

Формулы: 1 -  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,35}\text{Ni}_{0,31})_{0,91}(\text{As}_{0,24}\text{S}_{1,85})_{2,09}$ ; 2 -  $(\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,32}\text{Ni}_{0,26})_{0,96}(\text{As}_{0,16}\text{S}_{1,88})_{2,04}$ ; 3 -  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Co}_{0,34}\text{Ni}_{0,34})_{0,93}(\text{As}_{0,14}\text{S}_{1,93})_{2,07}$ ; 4 -  $(\text{Fe}_{0,17}\text{Co}_{0,47}\text{Ni}_{0,30})_{0,94}(\text{As}_{0,01}\text{S}_{2,05})_{2,06}$ ; 5 -  $(\text{Fe}_{0,20}\text{Co}_{0,62}\text{Ni}_{0,19})_{1,01}(\text{As}_{0,15}\text{S}_{1,84})_{1,99}$ .

\* 1-3 - мышьяковистый бравоит, Седмочисленицы; 4 - бравоит, Седмочисленицы (Минчева-Стефанова, 1971), частичный анализ; 5 - бравоит, Раков дол. (Минчева-Стефанова, 1971); 6 - мышьяковистый бравоит, Силверфилд, Онтарио (Petruk a. staff, 1971).

Таблица 2

Химический состав мышьяковистых и мышьяксодержащих пиритов по данным микронзондирования

Элемент	7*			8			9			10		11			12			
	Вес. %	Приведенные к сумме 100 %	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	Вес. %	Приведенные к сумме 100%	Атомное количество	
Fe	43,8	45,2	811	44,79	45,12	808	45,5	46,3	827	45,9 (выч.)	821	45,20	45,80	828	46,30	47,75	855	
Co	1,6	1,6	30	0,03	0,03	0,5	-	-	-	0,23	4,5	He обн.	-	-	He обн.	-	-	
Ni	-	-	-	0,50	0,50	8,5	-	-	-	0,46	7,5	0,02	0,02	0,3	He обн.	-	-	
As	3,0	3,1	40	4,06	4,08	54	0,2	0,2	3	0,88	11,6	5,14	5,20	69	1,51	1,55	21	
S	48,5	50,0	1561	40,90	50,27	1567	52,4	53,5	1670	52,5 (выч.)	1640	48,35	48,98	1530	49,21	50,70	1584	
Сумма	96,9	99,9	2442	99,28	100	2438	98,1	100	2500	99,97	2484,6	98,71	100	2427,3	97,02	100	2460	
Fe:Co:Ni	1 : 0,03			1 : 0,00 : 0,01			-			1:0,00:0,01			-			-		
S : As	39 : 1			29 : 1			-			136 : 1			22 : 1			75 : 1		
Co:(Fe+Ni)	1 : 27			1 : 152			-			-			-			-		
Формулы:	7 - (Fe <sub>0,99</sub> Co <sub>0,04</sub> ) <sub>1,03</sub> (As <sub>0,05</sub> S <sub>1,92</sub> ) <sub>1,57</sub> ; 8 - (Fe <sub>0,99</sub> Ni <sub>0,01</sub> ) <sub>1,00</sub> (As <sub>0,07</sub> S <sub>1,93</sub> ) <sub>2,00</sub> ; 9 - FeS <sub>2</sub> ; 11 - Fe <sub>1,02</sub> (As <sub>0,09</sub> S <sub>1,89</sub> ) <sub>1,98</sub> ; 12 - Fe <sub>1,04</sub> (As <sub>0,03</sub> S <sub>1,93</sub> ) <sub>1,96</sub>																	

\* 7 и 9 - мышьяковистый и мышьяксодержащий пирит, Лангис и Силверфильд, Онтарио (Petruk a. staff, 1971); 8 - мышьяковистый пирит, Седмочисленицы; 10 - мышьяксодержащий пирит, Витватерсранд (Saager, Mihalik, 1967); 11 - мышьяковистый пирит, Орел, Верхняя Силезия; 12 - мышьяковистый пирит, Межица, Югославия.

на отдельных зон обычно не превышает 10 мк, часто 1–5 мк. Характерно, что аналогичные соотношения были получены при гидротермальном синтезе зональных кристаллов размером 10 мк состава  $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}_2$  и  $(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$ , в которых наиболее обогащены никелем и кобальтом ядра и периферические зоны, ширина которых – доли микрон (Springer et al., 1964). Как в месторождении Седмочисленицы, так и в Верхней Силезии и в Межице мышьяковистый пирит также образует отдельные зоны шириной в несколько микрон, они могут не обнаруживаться в отраженном свете вследствие слишком малой разницы в величине отражения, но отчетливо выявляются при сканировании на микрозонде.

Материал микрозондовых анализов (в частности, концентрационные кривые) настолько четко доказывает изоморфизм мышьяка с серой (обратная корреляция) как в пирите, так и в бравоите, что нет необходимости специально останавливаться на этом. Недавно этот вопрос освещен был также в статье А.В.Зотова с соавторами (1972).

Следует, однако, коснуться условий образования мышьяковых разновидностей бравоита и пирита. В этом отношении очень показательна отмеченная выше их приуроченность к месторождениям определенного типа, а именно к стратиформным свинцово-цинковым и золоторудным, формирующимся на небольшой глубине и при невысоких температурах в карбонатных породах. Возможно, мышьяковистые разновидности близки по температурам образования к мышьяковистым пиритам вулканических областей, в частности к пиритам отложений современных термальных источников на о-ве Кунашир (Зотов и др., 1972); температура раствора, из которого отлагался мышьяковистый пирит, не превышала 30–50°C. Весьма характерно, что в месторождениях более высокотемпературных и более глубинных, к которым можно отнести Ховуаксинское с кобальт-никель-арсенидными рудами, бравоит не содержит мышьяка (Рудашевский, Сидоров, 1972).

Как полагают А.В.Зотов и его соавторы (1972), для образования мышьяковистого пирита нужны условия более восстановительные, чем для образования чисто мышьяковых сульфидов; мышьяк должен находиться в растворе в анионной форме.

Вместе с тем присутствие мышьяка или его отсутствие в пирите можно считать индикатором глубинности образования минеральных ассоциаций. В близповерхностных условиях или на небольшой глубине будет образовываться мышьяковистый пирит, на большей глубине он должен смениться арсенопиритом, а в случае присутствия меди – энаргитом и теннантитом. По-видимому, следует проанализировать на мышьяк пириты месторождений различных групп, чтобы подтвердить это положение. Косвенным подтверждением содержания мышьяка в пирите может служить наблюдаемая в ряде колчеданных месторождений перекристаллизация пирита с образованием метакристаллов арсенопирита; высвобождение мышьяка из пирита происходит при воздействии более поздних растворов. Очевидно, не случайно в неметаморфизованных вулканогенных колчеданных месторождениях, преимущественно являющихся близповерхностными, арсенопирит обычно отсутствует, а в метаморфизованных их представителях обычны метакристаллы этого минерала.

В месторождении Седмочисленицы мышьяковистые бравоит и пирит находятся в стратиграфически более высоких горизонтах и представляют более поздние минералы, образуя почки и каемки на сфалерите и галените. Это подтверждает все сказанное выше о возможных условиях образования рассматриваемых дисульфидов.

Таким образом, для образования мышьяковых разновидностей бравоита и пирита необходим комплекс условий: 1) повышенное содержание  $\text{As}$  в растворах, что подтверждается ассоциацией с грейтонитом и иорданитом; 2) возможность обра-

зования гелей, о чем свидетельствуют коллоидные текстуры гелевых и тонкодисперсных дисульфидов, резкое пересыщение растворов вследствие резкого падения давления и температуры в близповерхностных условиях или вследствие смещения ювенильных и вадозных вод; 3) колебания окислительно-восстановительного потенциала и pH, о чем свидетельствует ассоциация пирита с марказитом.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БОРОДАЕВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой. - Сб. "Парагенезисы рудных минералов". Л., изд-во "Наука", 1974.
- ВЕЛЧЕВ В. За формата на намиране на кобальта в нашите руди. - Рудодобив и металургия, 1965, № 1.
- ЗОТОВ А.В., ЛАПУТИНА И.П., ЧИЧАГОВ А.В. Мышьяковистый пирит из термальных источников о.Кунашир. - Геол.рудн.месторожд., 1972, № 5.
- МИНЧЕВА-СТЕФАНОВА Й. Върху алпидските полиметални орудявания тип Седмочисленици в Западна Стара Планина. - Изв. на Геолог.инст. на БАН, 1962, 10.
- МИНЧЕВА-СТЕФАНОВА Й. Междинни членове от тойната система  $FeS_2-NiS_2-CoS_2$  в находищата тип Седмочисленици. - Изв. на Геолог. инст., сер. геол. - минер., петрогр., 1971, XX.
- РАМДОР П. Рудные минералы и их сростания. М. ИЛ, 1962.
- РУДАШЕВСКИЙ Н.С., СИДОРОВ А.Ф. Изучение тонкой зональности минералов методом микрозондового рентгеноспектрального анализа. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1972, ч.101, вып.3.
- ТРОНЕВА Н.В., ОРЛОВ Е.М., ЦЕПИН А.И., ИГОБМАЕВ Ш.Х. Дисперсионный анализ результатов текущих измерений при массовых исследованиях состава минералов с помощью электронного зонда. - Сб. "Аппаратура и методы рентгеновского анализа", вып. 21. Л., СКЕРА, 1972.
- BURKART-BAUMANN I., OTTEMANN J. Arsenführende Pyrite mit Bravoit-ähnlichen Strukturen. - Mineral Deposita, 1971, v. 6, N 2.
- MINČEVA-STĚPHANOVA J. The genesis of the stratoform lead-zinc ore deposits of the Sedmochislenski type in Bulgaria. - Ec. Geol. Monogr., 1967, v. 3.
- NEUHAUS A. Über die Arsenführung der dichten Schwefelkiese von Wiesloch (Baden) und Deutsch-Bleischarley (O.S.). - Metall und Erz, 1942, Bd. 39, H. 9.
- PETRUK W., STAFF. Characteristics of the sulphides: Bravoite. In the book: "The silver-arsenide deposits of the Cobalt-Gondwana region, Intario". - Canad. Mineralogist, 1971, v. II, pt. I.
- SAAGER R., MIHALIK P. Two varieties of pyrite from the Basal Reef of the Witwatersrand system. - Econ. Geol., 1967, v. 62, N 5.
- SPRINGER G., SCHACHNER-KORN D., LONG J.V.P. Metastable solid solution relations in the system  $FeS_2-COS_2-NiS_2$ . - Econ. Geol., 1964, v. 59, N 3.
- VAUGHAN D.J. Zonal variation in bravoite. - Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 7-8.
- WELLS J.D., MULLENS Th.E. Gold-bearing arsenian pyrite determined by microprobe analysis, Cortez and Carlin Gold Mines, Nevada. - Econ. Geol., 1973, v. 68, N 2.

*Н. А. Озерова, В. С. Груздев*

#### ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ РЯДА $ZnS-HgS$

До недавнего времени известные содержания ртути в природных образцах сфалерита не превышали 1% (Минералы, 1960). Даже в сфалерите ртутных месторождений содержания ртути, определяемые химическими методами, оценивались как десятые доли процента. Использование рентгеноспектрального микроанализа

с помощью электронного зонда расширило существующие представления. В.И.Васильев и Ю.Г.Лаврентьев в 1969 г. обнаружили микровыделения сфалерита, содержащего в среднем 15,6% Hg (максимально 19,0%), в Белоосиповском месторождении (Кузнецкий Алатау); тем самым был доказан факт заметного изоморфизма Zn-Hg в природных сфалеритах. Изоморфное замещение Hg → Zn (до 4,23% Zn) в кубической модификации HgS было отмечено ранее (Минералы, 1960); эта разновидность HgS известна под названием гвадалкацарита. Кроме того, В.И.Васильевым (1966) обнаружена новая кадмий- и цинксодержащая разновидность HgS - сауковит (3,10% Zn). Что касается синтезированных образцов, то благодаря исследованиям Вахтеля (Wachtel, 1960) и Кремхеллера с соавторами (Kremheller et al., 1960) в настоящее время известен непрерывный ряд твердых растворов ZnS-HgS с кубической структурой. В этом ряду установлено линейное изменение размеров элементарной ячейки, согласующееся с правилом Вегарда.

Нами предпринята попытка уточнения пределов изоморфной смесимости природных соединений ряда ZnS-HgS. С этой целью исследовались состав и некоторые свойства ртутьсодержащих сфалеритов и цинксодержащих метациннабаритов и использовались экспериментальные данные. Состав минералов изучался с помощью рентгеноспектрального микроанализа (приборы MS-46 и JXA-5) и химическими методами (Сауков и др., 1972).

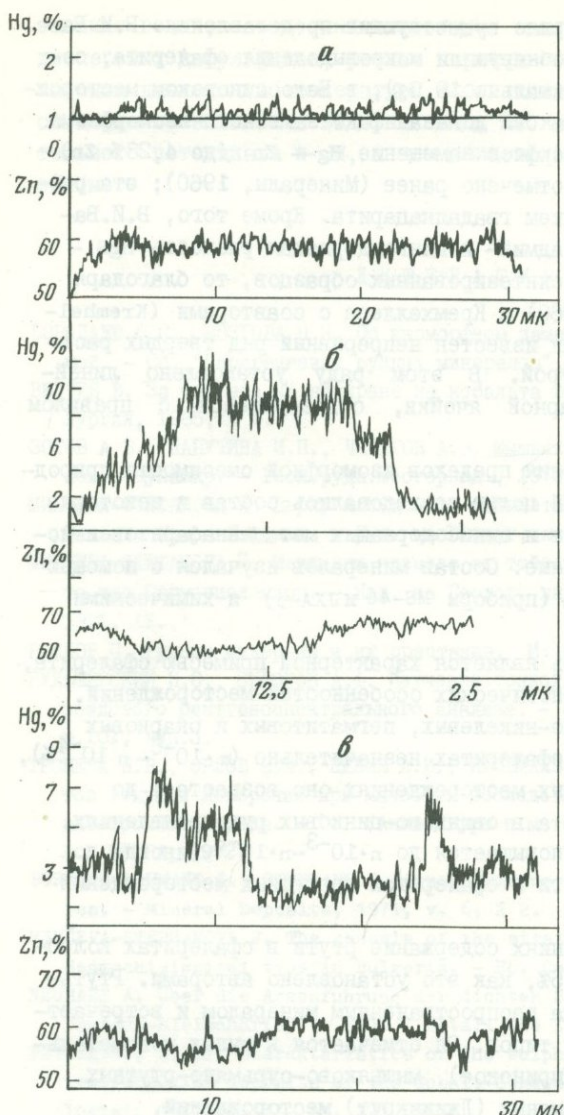
Ртутьсодержащие сфалериты. Ртуть является характерной примесью сфалерита, концентрация которой зависит от генетических особенностей месторождений. Если в кимберлитовых трубках, медно-никелевых, пегматитовых и скарновых месторождениях содержание ртути в сфалеритах незначительно ( $n \cdot 10^{-6}$  -  $n \cdot 10^{-4}$ %), то в колчеданных и свинцово-цинковых месторождениях оно возрастает до  $n \cdot 10^{-5}$  -  $n \cdot 10^{-3}$ % (редко до  $n \cdot 10^{-2}$ %), а в свинцово-цинковых рудопрооявлениях, генетически связанных с ртутными, повышается до  $n \cdot 10^{-3}$  -  $n \cdot 10^{-2}$  (иногда до 0, n%). Наибольшая концентрация ртути в сфалеритах нертутных месторождений обычно не превышает 0, n%.

В собственно ртутных месторождениях содержание ртути в сфалеритах колеблется от сотых долей процента до 35%, как это установлено авторами. Ртутьсодержащий сфалерит является весьма распространенным минералом и встречается в ртутных месторождениях разных типов. Он отмечается в рудах монометаллических ртутных (Сахалинское, Догдо, Кыринское), мышьяково-сурьмяно-ртутных (Гал-Хая, Хайдаркан) и ртутно-сурьмяных (Джизжикрут) месторождений.

В ртутных месторождениях установлены три основные разновидности сфалерита

К первой относится сфалерит свинцово-цинкового этапа минерализации, образовавшийся ранее ртутных минералов и, как правило, пространственно не связанный с ртутными рудами. Он сопровождается галенитом, халькопиритом, пиритом, марказитом, пирротинном. Содержание ртути в таком сфалерите измеряется первыми сотыми долями процента. Пример - сфалерит Хайдарканского месторождения в Средней Азии (участок Шор-Булак), содержащий 0,03% ртути. Распределена она в этом сфалерите, по-видимому, довольно равномерно, поскольку концентраций ртути с содержанием 0,2-0,3% и выше в объеме 1 м<sup>3</sup> (чувствительность рентгено-спектрального микроанализа) установлено не было.

Вторая и третья разновидности сфалерита наблюдаются в собственно ртутных рудах. Вторая разновидность сфалерита образует совместно с киноварью прожилки, скопления и друзовые скопления. Таков, например, сфалерит месторождений Хайдаркан, Джизжикрут (Средняя Азия). Содержание ртути в двух пробах из Джизжикрута, определенное химическим методом, составляет 0,55 и 0,67%. С помощью микрозонда доказана чрезвычайная неоднородность ее распределения - от 0,22 до 12,3%, а в ряде зерен ртуть не обнаружена при чувствительности



Р и с. 1. Распределение Zn и Hg в трех зернах сфалерита из месторождения Джижикрут;

$Hg_{\text{сред}} - 0,6\%$

определения 0,2% (табл. 1.) Характер распределения ртути в этом сфалерите показан на рис.1. В некоторых зернах ее содержание низкое и довольно равномерное; среднее для одного из зерен - 0,22% (см.рис. 1,а). Однако более характерно контрастное распределение ртути; иногда ее обогащены центральные части зерен (см.рис. 1,б), но чаще ее распределение весьма закономерно (см. рис. 1,в и рис. 2 - приложение). Содержание ртути коррелируется с содержанием цинка.

Подобное распределение ртути в зернах сфалерита при близкой средней концентрации (0,24%) наблюдалось ранее на синтезированном образце (Озерова и др., 1972). Пределы ее содержаний составляли 0,1-5,9% (см. табл. 1, рис. 3 - приложение), при этом зерна с низким содержанием ртути (0,1%) также характеризовались довольно равномерным ее распределением.

Третья, наиболее богатая ртутью разновидность сфалерита

встречается в виде очень тонкой (размером в  $0,00n-0, n$  мм и менее) неравномерной вкрапленности среди выделений киновари или по контакту ее зерен (месторождения Гал-Хая, Кыра и Догдо в Якутии, Хайдаркан и др.). В редких случаях она образует изолированные зональные кристаллики размером в  $0, n$  мм; на Сахалинском месторождении (Северный Кавказ) они наблюдаются в диккитовых прожилках в ассоциации с киноварью, швацитом, метациннабаритом, антимонитом, цинкенимом, пиритом, халькопиритом и другими минералами. Ранее такой сфалерит был обнаружен В.И.Васильевым в Белоосиповском месторождении (Кузнецкий Алатау).

Для этой разновидности сфалерита характерна чрезвычайная изменчивость содержаний ртути даже на участке в несколько микрон. Очень показателен в этом отношении сфалерит из месторождения Гал-Хая, в котором содержание ртути изменяется в пределах 8,86-35% (см. табл.1, рис.4) и находится в обратной зависимости от содержания цинка. В сфалерите из этого месторождения установлены самые высокие из известных концентраций ртути - до 35,0% (21 мол. %). Зерна сфалерита очень мелкие (5-10 мк, редко 20 мк) и встречаются в кварц-

Т а б л и ц а 1

Содержание Hg и Zn в сфалеритах по данным рентгеноспектрального микроанализа\*

Образец	Hg <sub>сред</sub> (химическое определение), %	Участок микрозондирования	Элемент, %		Рисунок
			Hg	Zn	
1	2	3	4	5	6
Синтезированный	0,24	Несколько зерен	0,1-0,2 (редко до 1)	Не опр.	Рис.3
		Зерно	1,2-5,9	65,5-62,2	
Джигирут, образец 1	0,55-0,67 (2)**	Зерно 1	2,0 (4)	61,3	Рис.1,б
			4,0 (4)	60,0	
			6,2	55,7	
		Зерно 2	9,3	54,6	
			10,7	55,4	
			1,8 (2)	60,8	
		Зерно 3	4,2 (2)	60,0	
			6,6	56,05	
			6,7 (3)	57,5	
			8,8 (2)	57,4	
			3,7 (3)	60,1	
		Зерно 4	4,8 (2)	60,1	
			0,53	62,5	
			1,7 (2)	60,8	
			3,6 (3)	59,8	
7,7 (3)	57,5				
Зерно 5	0,25		63,0		
	2,2 (5)		61,3		
	4,4 (3)	59,7			
	5,8 (5)	59,0			
	9,3 (2)	55,9			
Джигирут, образец 2	То же	Зерно 1	0,22(12)	62,4	Рис.1,а
			2,2	61,6	
		Зерно 2	3,4	63,2	
			4,9	58,3	
			6,7	58,8	
		Зерно 3	1,1	62,2	Рис.1,в
			3,4	60,2	
			5,6	59,5	
		Зерно 4	8,9	58,2	
			6,7	59,3	
Зерно 5	5,6-12,3	59,3-55,6	Рис.2		
Зерно 6	2,2-12,3	60,8-55,0			
Десятки зерен	Не обн.	Не опр.			
Джигирут, образец 3	Не опр.	Зерно 1	19,85	"	
		То же	22,04	"	

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Сахалинское	Не опр.	Зерно 1			Рис. 6
		край	25,4	42,4	
		середина	8,1	54,9	
		край	25,4	42,4	
		Зерно 2			
		край	18,0	46,2	
		середина	8,6	54,4	
		край	19,8	46,0	
		Зерно 3			
		край	26,5	Не опр.	
		середина	9,0	"	
Хайдарканское	Не опр.	Зерно	32,28	42,80	
Кыринское	Не опр.	Зерно	16,44	55,92	
Догдинское	Не опр.	Зерно	22,03	49,68	
			22,18	48,97	
			24,29	47,65	
			27,70	44,73	
Гал-Хая	Не опр.	Зерно 1 (5)	20,69-29,58	49,31-43,54	
		Зерно 2	20,04-35,04	48,68-40,64	
		Зерно 3	21,41	44,80	
		Зерно 4	17,21	49,42	
		Зерно 5 (4)	19,00-32,07	52,25-42,05	
		Зерно 6 (2)	18,64	48,15	
		Зерно 7 (2)	14,83-20,21	52,3-48,67	
		Зерно 8 (2)	18,14-31,55	49,63-39,49	
		Зерно 9 (2)	20,81	48,70	
		Зерно 10 (2)	17,35	47,01	
		Зерно 11	17,77	Не опр.	
			17,80	"	
			18,95	"	
		Зерно 12	31,09	41,63	
			31,44	40,03	
		Зерно 13	8,86	Не опр.	
			19,10	"	
Зерно 14	светлый участок	13,48	"		
	темный участок	10,49	"		
Зерно 15	светлый участок	21,27	50,49		
	то же	22,99	48,63		
	темный участок	15,13	53,34		
Зерно 16	светлый участок	23,18	Не опр.		
	темный участок	16,25	"		
Зерно 17	светлый участок	16,43	"		
	темный участок	9,78	"		

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
		Зерно 18			
		светлый участок	21,87	Не опр.	
		то же	27,75	"	
		темный участок	14,00	"	
Белоосипов- ское	Не опр.	Зерно			
		светлый участок	14,29	"	
		темный участок	9,44	"	

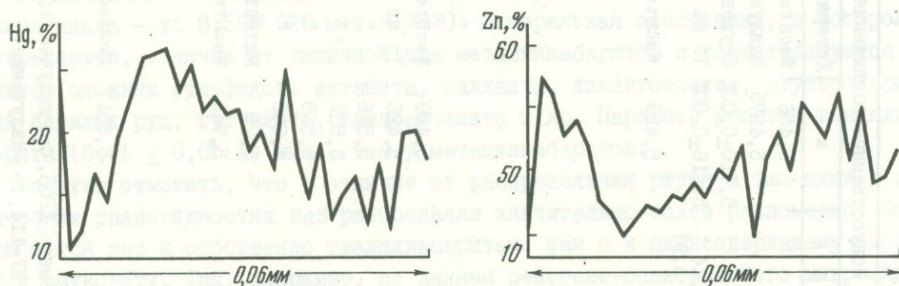
\* Распределение Hg и Zn изучалось на микроанализаторах JXA-5 и "Камека"; анализ выполнен по характеристическому рентгеновскому излучению  $HgL_{\alpha_1}$  и  $ZnK_{\alpha_1}$ .

\*\* В скобках показано число определений.

кальцитовых прожилках в ассоциации с киноварью; характер их выделений в прожилках показан на рис.5 (см. приложение).

В зональных кристаллах сфалерита этой разновидности из Сахалинского месторождения центральные части характеризуются пониженным и довольно равномерным распределением ртути (8-9%), а краевые резко обогащены этим элементом (до 26,5%) и соответственно обеднены цинком (см. табл.1, рис.6).

Изоморфное вхождение ртути в сфалерит подтверждается и изменением параметров его кристаллической решетки (табл.2) даже при ее среднем содержании в десятые доли процента. Это отмечено для синтезированного сфалерита и для одного из образцов из Джижикрута. Для богатых ртутью сфалеритов (8-35% Hg) параметры решетки изменяются в очень широких пределах в связи с ее неоднородным распределением даже в отдельных зернах. Значения  $a$  находятся в пределах 5,418-5,492 Å. На рентгенограммах таких сфалеритов отдельные рефлексы представлены широкими линиями, исключающими возможность разрешения  $\alpha$ -дублета. Лишь для зональных кристаллов из Сахалинского месторождения на порошкограмме в области больших углов отчетливо фиксируются рефлексы, отвечающие двум разновидностям сфалерита с различным содержанием ртути:  $a_1 = 5,431$  Å



Р и с. 4. Распределение Zn и Hg в зерне сфалерита из месторождения Гал-Хая (по данным 32 анализов)

Таблица 2

Параметры решетки соединений ряда  $ZnS-HgS$  (кубическая сингония) в зависимости от содержания в них ртути, Å

Искусственные соединения			Природные образцы		
Hg, %	a	Литературный источник	Hg, %	a	Литературный источник, месторождение
0	5,406	Wachtel, 1960	0	5,407	Berry, Thompson, 1962 (сфалерит)
0	5,4075	Шадун, Дмитриева, 1966			
0	5,410±0,001	Сауков и др., 1972			
Сред. 0,24 (от 0,1 до 5,9)	5,416±0,001	То же	Сред. 0,6 (от 0,2 до 12,3)	5,418±0,002	Джижикрут* (сфалерит)
9,8	5,429	Wachtel, 1960	11,1-19,0	5,455	Васильев, Лаврентьев, 1969 (Hg-сфалерит)
			8,1-26,5	$a_1 = 5,431 \pm 0,002$	Сахалинское** (Hg-сфалерит)
				$a_2 = 5,465 \pm 0,004$	
			8,86-35,04	(5,442-5,463)±0,008	Гал-Хая** (Hg-сфалерит)
				(5,444-5,462)±0,003	
				(5,452-5,474)±0,003	
				$a_{\text{сред}} = 5,463 \pm 0,003$	
			16,44	(5,468-5,492)±0,003	Кыринское** (Hg-сфалерит)
26,78	5,469	Wachtel, 1960		$a_{\text{сред}} = 5,472 \pm 0,003$	
32,26	5,486	То же	22,03-27,70	$a_{\text{сред}} = 5,477 \pm 0,007$	Догдо** (Hg-сфалерит)
38,24	5,516	"			
43,63	5,532	"			
52,98	5,569	"			
67,4	5,665	"			
73,62	5,79	Михеев, 1957	Не опр.	5,71 ±0,01	Хайдаркан*** (гвадалкасарит, Zn - 8,56%)
78,05	5,745	Wachtel, 1960	67,45	5,799±0,001	Васильев, 1966 (сауковит, Cd - 11,72; Zn - 3,10%)
			81,46	5,83 ±0,008	Васильев, 1963 (гвадалкасарит, Zn - 2,69%)
			Не опр.	5,84 ±0,01	Балгикакчан*** (метациннабарит, Zn - 1,81%)
			Не опр.	5,84 ±0,01	Гал-Хая*** (метациннабарит, Zn - 0,25%)
86,21	5,8517	Swanson et al., 1955	86,21	5,847	Berry, Thompson, 1962 (метациннабарит)

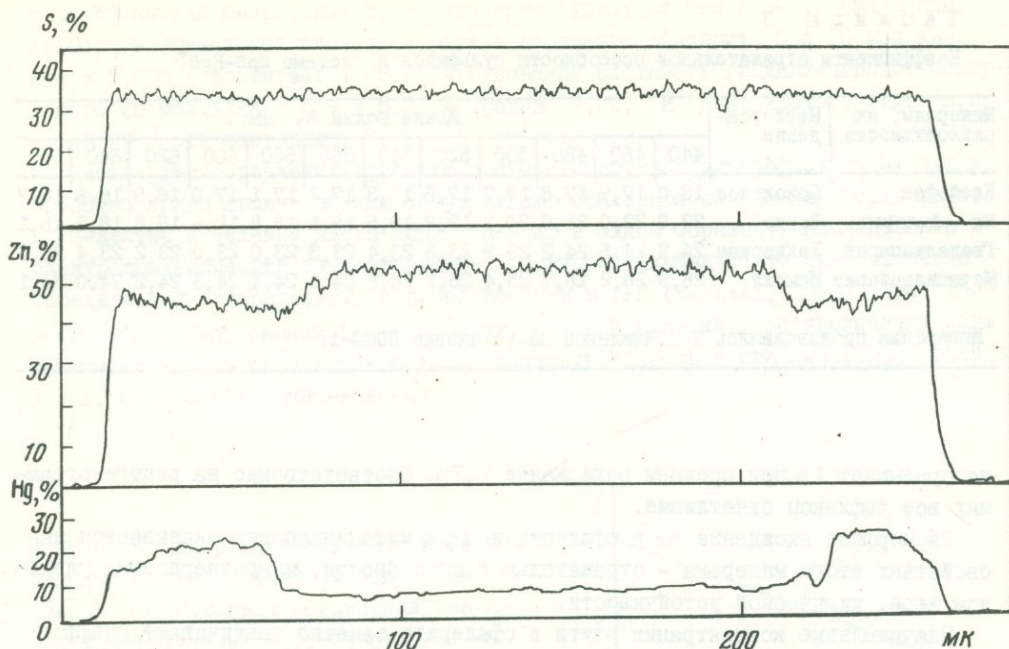
\* Дифрактометр ДРОН, Си -излучение; в качестве стандарта использовался кремний.

\*\* Камера РКУ-114, Fe -излучение;

\*\*\* Камера РКД-57, Fe -излучение;

То же

"



Р и с. 6. Распределение Hg, Zn и S в зерне сфалерита из Сахалинского месторождения

и  $a_2 = 5,465 \text{ \AA}$ . Рентгенометрические данные для природных сфалеритов находятся в согласии с данными для синтезированных образцов (см. табл.2).

Цинксодержащие метациннабариты. Метациннабарит в небольших количествах установлен в большинстве ртутных месторождений. Обычно он содержит десятые доли процента цинка, реже первые проценты (до 4,23%).

Нами изучался метациннабарит из ртутных месторождений Гал-Хая, Балгикакчан, Звездочка, Догдо (Якутия), Хайдаркан, Чаувай, Джижикрут (Средняя Азия), Сахалинское (Северный Кавказ), Большой Шаян (Закарпатье), Первенец (Чукотка), Терлиг-Хая (Тува), Исмаил и Гениша (Алжир). В этих месторождениях он встречается в ассоциации с кинovarью, иногда с ртутьсодержащими сфалеритами (Гал-Хая, Догдо, Хайдаркан, Сахалинское). В метациннабарите большинства месторождений, кроме Хайдаркана, содержание цинка не превышает 3%. Параметр решетки ( $a = 5,83+5,85 \text{ \AA}$ ) аналогичен таковому метациннабаритов и гвадалкацаритов (Минералы, 1960; Berry, Thompson, 1962; Swanson et al., 1955).

Гвадалкацарит из Хайдаркана выделяется чрезвычайно высокими концентрациями цинка - до 8,56% (26 мол.% ZnS). Минеральная ассоциация, в которой он встречается, отлична от типичной для метациннабаритов и характеризуется развитием сложных сульфидов: акташита, галхайта, ливингстонита, ртутьсодержащих блеклых руд, гечелита, вакабашилита и др. Параметр решетки гвадалкацарита ( $5,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) ниже, чем у метациннабаритов.

Следует отметить, что в отличие от распределения ртути в ZnS цинк в кубических разновидностях HgS распределен значительно более равномерно. Это относится как к собственно гвадалкацаритам, так и к цинксодержавшему онофриту и сауковиту. Так, например, по данным рентгено-спектрального микроанализа, содержание цинка в онофрите из месторождения Кульджук (Средняя Азия) изменяется в пределах 0,2-2% при среднем содержании 1,3%, а в образце сауковита из месторождения Уланду (Горный Алтай) различие в содержании цинка

Таблица 3

Коэффициенты отражательной способности сульфидов в системе ZnS-HgS\*

Минералы, их разновидности	Месторождение	Длина волны $\lambda$ , нм											
		440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
Клейофан	Сокольное	18,0	17,9	17,8	17,7	17,6	17,3	17,2	17,1	17,0	16,9	16,8	16,7
Hg-сфалерит	Догдо	22,9	22,0	21,0	20,3	19,9	19,5	19,1	18,8	18,6	18,5	18,2	18,1
Гвадалкапарит	Хайдаркан	24,9	24,6	24,2	23,9	23,6	23,4	23,3	23,0	23,0	23,2	23,4	23,6
Метациннабарит	Исмаил	26,9	26,2	25,7	25,4	25,1	24,8	24,6	24,4	24,3	24,2	24,0	24,1

\* Измерения производились Т.Н.Чвилёвой на установке ПООС-1.

не превышает 1% при среднем содержании 2,7%. Соответственно на рентгенограммах все рефлексы отчетливые.

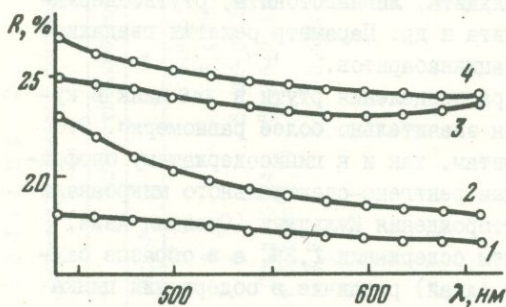
Изоморфное вхождение Hg в сфалерит и Zn в метациннабарит сказывается на свойствах этого минерала - отражательной способности, микротвердости, удельном весе, химической устойчивости.

Значительные концентрации ртути в сфалерите заметно увеличивают коэффициент отражательной способности, а присутствие цинка в метациннабарите снижает эту величину (табл.3, рис.7). Для ртутьсодержащего сфалерита вследствие контрастного распределения в нем ртути различие в отражательной способности фиксируется даже при наблюдении в отраженном свете (см.табл.2), но особенно хорошо заметно в токе поглощенных электронов (рис.8, см. приложение). Для гвадалкапарита вследствие довольно равномерного распределения в нем цинка такая зависимость в пределах одного образца визуально не отмечается, но отчетливо выявляется при сопоставлении коэффициентов отражательной способности цинксодержащих разновидностей и чистого метациннабарита (см. табл.3).

Исследования синтетических соединений в системе ZnS-HgS (Kremheller et al., 1960) показали, что присутствие значительных количеств ртути в кристаллической решетке ZnS приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (рис.9).

Изменение величины микротвердости ZnS в зависимости от содержания ртути было отмечено ранее для синтезированного образца (Сауков и др., 1972). Показано, что в синтезированном сфалерите без ртути значения микротвердости составляют 169,4-193,8 кгс/мм<sup>2</sup>, а в искусственно полученном образце с неравномерным распределением ртути (0,1-5,9%) величины микротвердости варьируют в широких пределах - от 139,2 до 341,5 кгс/мм<sup>2</sup>.

Удельный вес изучавшихся ртутьсодержащих сфалеритов точно определить не удалось, однако установлено, что они тонут в жидкости Клеричи (уд.вес 4,25),



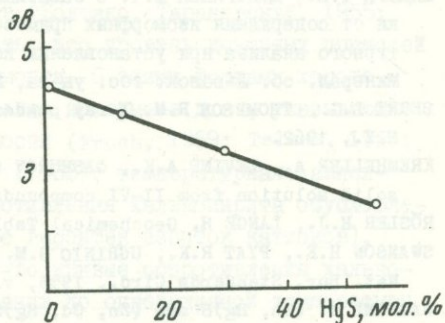
Р и с. 7. Спектры отражения сульфидов системы ZnS-HgS

1 - клейофан; 2 - ртутьсодержащий сфалерит; 3 - гвадалкапарит; 4 - метациннабарит

в то время как безртутные сфалериты имеют удельный вес 3,9–4,1 (Минералы, 1960). Рентгеновская плотность ртутьсодержащего сфалерита при 20 мол.% HgS и  $a = 5,495 \text{ \AA}$  достигает 4,98. Рентгеновская плотность гвадалкапарита, содержащего 25 мол.% ZnS, с  $a = 5,73 \text{ \AA}$  равна 7,02, а для чистого HgS при  $a = 5,85 \text{ \AA}$  она составляет 7,72.

Часть ртутьсодержащих сфалеритов люминесцирует в ультрафиолетовых лучах. Особенно яркую люминесценцию обнаруживают сфалериты из Гал-Хая (оранжевые, ярко-желтые и зеленые цвета люминесценции в одном образце). Исследования электролюминесценции синтезированных образцов показали, что цвет свечения определяется относительным количеством HgS в ZnS (Wachtel, 1963). При отношении ZnS : HgS, равном 100 : 1, цвет свечения зеленый, при увеличении концентрации HgS он сдвигается в длинноволновую область и при ZnS : HgS, равном 3 : 1, становится темно-красным.

Р и с. 9. Диаграмма зависимости ширины запрещенной зоны (эВ) от содержания Hg для синтезированных соединений ZnS-HgS (по Krehmeller et al., 1960)



Полученные данные значительно расширяют известные пределы изоморфизма в природных соединениях ряда сфалерит – метациннабарит. Максимальное содержание ртути в ZnS составляет 35% (21 мол.%), а цинка в HgS – 8,56% (25 мол.%). Однако полный ряд твердых растворов ZnS-HgS, полученных экспериментальным путем, в природных образованиях неизвестен.

Изоморфное вхождение ртути в сфалерит и цинка в метациннабарит установлено по четкой обратной корреляции содержаний ртути и цинка и по изменению параметров кристаллической решетки. Вхождение Hg в ZnS и Zn в HgS влияет на оптические характеристики, удельный вес, микротвердость, электролюминесценцию этих соединений.

Ртутьсодержащий сфалерит и метациннабарит являются весьма распространенными минералами ртутных месторождений, но встречаются в незначительных количествах. Наиболее богатые цинком метациннабариты отмечаются в комплексных ртутно-сурьмяных месторождениях в ассоциации со сложными сульфидами ртути, меди, сурьмы и мышьяка.

Авторы признательны за помощь и содействие в работе: И.В.Губанову, В.Ю.Волгину, В.И.Васильеву, В.И.Степанову – за представление образцов сфалерита, Г.Н.Муравицкой, И.П.Лапутиной, А.К.Гапееву и Э.М.Спиридонову – за исследование на рентгеновском микроанализаторе, Г.А.Сидоренко – за ряд расчетов параметров решетки и Т.Н.Чвилевой – за измерения коэффициентов отражательной способности.

- ВАСИЛЬЕВ В.И. О находке цинксодержащей разновидности метациннабарита - гвадалка-  
царита в ртутных рудах Горного Алтая. - Докл. АН СССР, 1963, т.153, № 3.
- ВАСИЛЬЕВ В.И. Сауковит (Saukovite) - новый цинк-кадмийсодержащий сульфид ртути. -  
Докл. АН СССР, 1966, т.168, № 1.
- ВАСИЛЬЕВ В.И., ЛАВРЕНТЬЕВ Ю.Г. Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита. -  
Докл. АН СССР, 1969, т.186, № 4.
- Минералы, т.1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- МИХЕЕВ В.И. Рентгенометрический определитель минералов, М., Гостеолтехиздат, 1957.
- ОЗЕРОВА Н.А., АЙДИНЬЯН Н.Х., ВЯЛЬСОВ Л.Н., ЛАПУТИНА И.П. Примесь ртути как типо-  
морфный признак некоторых минералов. - Сб. "Типоморфизм минералов и его практи-  
ческое значение". М., изд-во "Недра", 1972.
- САУКОВ А.А., АЙДИНЬЯН Н.Х., ОЗЕРОВА Н.А. Очерки геохимии ртути. М., изд-во "Наука",  
1972.
- ШАДЛУН Т.Н., ДМИТРИЕВА М.Т. О зависимости размеров параметра кристаллической решет-  
ки от содержания изоморфных примесей и возможности использования рентгенострук-  
турного анализа при установлении количества изоморфного железа в сфалерите. -  
Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1966, № 22, вып.2.
- BERRY L.G., THOMPSON R.M. X-ray powder data for ore minerals, the Peacock atlas.  
N.Y., 1962.
- KREMHELLER A., LEVINE A.K., GASHUROV G. Hydrothermal preparation of two-component  
solid solution from II-VI compounds. - J. Electrochem. Soc., 1960, v. 107, N 1.
- RÜSLER H.J., LANGE H. Geochemical Tables. Leipzig, 1972.
- SWANSON H.E., FYAT R.K., UGRINIC G.M. Standard X-ray diffraction powder patterns.-  
Nat. Bur. Standards Circ., 1955, v. 14, N 539.
- WACHTEL A. (Zn, Hg)S and (Zn, Cd, Hg)S electroluminescent phosphors. - J. Electro-  
chem. Soc., 1960, v. 107, N 8.
- WACHTEL A. Electroluminescent phosphor. Westinghouse Electric Corp. Патент США  
30399972 от 19.06 1962 г. Реферат. журн. "Химия", 1963, № 20.

*М. И. Новгородова, Е. В. Розова*

### К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОПИРИТА ОТ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Известно, что электрические характеристики минералов-полупроводников зависят от примесей, изменяющих структуру кристалла. Благодаря высокой чувствительности электрических свойств к изменениям химического состава минерала удается уловить влияние примесей, содержащихся в ничтожных количествах, а также повысить точность оценки стехиометрических соотношений основных элементов. Так, например, в арсенипирите избыток мышьяка обуславливает дырочный тип проводимости и положительный знак термо-э.д.с., избыток серы - электронный тип проводимости и отрицательный знак термо-э.д.с. (Зарембо, Розова, 1971). Установлено, что электрические свойства пирита и галенита связаны как с наличием в них примесей [As, Co и Ni в пирите (Розова, 1969), Ag и Bi в галените (Горбатов, 1957)], так и с колебаниями в их составе отношений металла и серы (Куделя, Князев, 1969). В пирротине основным поставщиком носителей тока являются вакансии ("дырки"), обусловленные дефицитом железа, что определяет его положительный знак и низкую величину термо-э.д.с. (Касьянов и др., 1970).

В данной статье делается попытка связать вариации электрических свойств халькопирита (термо-э.д.с. и удельного электрического сопротивления) с изменениями его химического состава. Полученные результаты позволяют высказать некоторые суждения об изоморфных примесях и характере стехиометрических соотношений основных компонентов.

Халькопирит по своим электрическим характеристикам относится к полупроводниковым соединениям. Его валентная зона составлена  $sp^3$ -связями (Frueh, 1959; Teranische, 1961), ширина запрещенной зоны, по экспериментальным данным, близка к 0,5 эв (Goodman, Douglas, 1954; Болтакс, Тарановский, 1955; Teranische, 1961). Есть сведения о том, что нижний край зоны проводимости в халькопирите находится в центре зоны Бриллюэна и не вырожден (Гашимзаде, 1963). Температурная зависимость электросопротивления в халькопирите показывает очень небольшую энергию активации его донорных примесей и очень высокую энергию активации примесей-акцепторов (Болтакс, Тарановский, 1955; Frueh, 1959). Следовательно, можно заключить, что уровень донорных примесей в халькопирите лежит близ дна зоны проводимости. С этими фактами хорошо увязываются результаты измерений эффекта Холла и термо-э.д.с., указывающие на наличие в халькопирите  $n$ -типа проводимости (Frueh, 1959; Telkes, 1950; и др.). По Б.И.Болтаксу и Н.Н.Тарановскому (1955), температурная зависимость термо-э.д.с. и удельного электросопротивления халькопирита обусловлена высокой концентрацией примесей (наиболее вероятен избыток катионов).

Из серии опытов (Frueh, 1959) следует, что кривые сопротивления халькопирита воспроизводятся при нагреве и остывании до определенной температуры ( $300^\circ$ ). При более высоких температурах происходят частичная диссоциация, потеря серы и соответствующее отклонение от стехиометрии состава минерала. Известно, что нестехиометрическое соединение с добавочными донорами в виде избытка катионов более устойчиво и энергетически выгодно при низком давлении паров серы и средних температурах (Ормонт, 1968). Дж.Фру (Frueh, 1959) указал также, что в атмосфере свободной серы диссоциация происходит при более низком уровне тепловой энергии, чем это свойственно полупроводникам, обладающим относительно большим энергетическим разрывом между валентной зоной и зоной проводимости.

Отклонения от стехиометрии в сторону дефицита серы впервые были обнаружены Г.Мервином и Р.Ломбардом (Mervin, Lombard, 1937) у халькопирита, синтезированного при температурах выше  $550^\circ$ . Позднее Р.Янд и Дж.Куллеруд (Yund, Kullerud, 1966) показали, что дефицит серы проявляется в образцах халькопирита, синтезированных в широком интервале температур (от  $200$  до  $770^\circ$ ), и предложили выражать состав минерала формулой  $CuFeS_{2-x}$ . Экспериментально (Piekoszewski et al., 1967) доказано, что избыток серы в структуре халькопирита невозможен: при максимальном насыщении серой отношение  $Me : S$  в формуле не поднималось выше  $1 : 2$  и лишь возникала дополнительная фаза пирита.

В исследованиях, посвященных изучению электрических свойств минералов-полупроводников, халькопириту уделялось недостаточное внимание. В ранних работах зарубежных исследователей (Telkes, 1950; Eisenmann, 1952) приведены результаты измерения термо-э.д.с. и электропроводности для единичных образцов. Более полные сведения о термо-э.д.с. халькопиритов содержатся в работе В.К.Кудели и Г.И.Князева (1969), изучавших халькопириты из ряда золото-свинцово-цинковых и медно-колчеданных месторождений. По их данным, подавляющее большинство изученных халькопиритов характеризуется электронным типом проводимости (отрицательным знаком термо-э.д.с.). Величина термо-э.д.с. изменяется в пределах от  $-60$  до  $-800$  мкв/град. Г.И.Князев (1967) в осадочных

рудах Удоканского месторождения обнаружил халькопирит с положительным знаком термо-э.д.с.

Причины значительных колебаний электрических свойств халькопирита ранее не обсуждались.

Нами были исследованы халькопириты из разных минеральных ассоциаций большой группы месторождений различных генетических типов с разным составом руд: золоторудных, золото-свинцово-цинковых и золото-серебряных (Кочкарское, Дарасунское, Березовское, Отанчинское, Архарлинское), медноколчеданных и колчедано-свинцово-цинковых (Гайское, им. 50-летия Октября, Юбилейное, Шекарабулак, Маканская группа, Озерное, Кацагское), медно-никелевых (Чайское, отдельные образцы из Талнахского месторождения и из Монче-Тундры). Всего изучено 160 образцов, произведено более 15 000 замеров термо-э.д.с. и около 200 измерений удельного электрического сопротивления. Почти во всех образцах были определены примеси с помощью химического, спектрального количественного и полуколичественного анализов. Халькопириты медноколчеданных месторождений (Гайского, им. 50-летия Октября и Маканской группы) изучались более детально (Новгородова, 1972).

Определение величины термо-э.д.с. производилось на установке, изготовленной в ЦНИГРИ по принципиальной схеме Г.А.Горбатова (1955); в качестве измерительного прибора использован стрелочный ламповый микровольтметр постоянного тока типа НЗ73-1.

При измерениях у одного из контактов образца поддерживалась постоянная (комнатная) температура, другой контакт нагревался, выдерживалась разность температур ( $\Delta T$ ) порядка  $70^\circ$ . Коэффициент термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) вычислялся по формуле  $\Delta U/\Delta T$  мкв/град, где  $\Delta U$  - регистрируемая величина разности потенциалов между холодным и горячим контактами образца. В каждой мономинеральной пробе термо-э.д.с. измерялась в 100 или более зернах, вычислялись коэффициенты термо-э.д.с.  $\alpha$  (мкв/град). По полученным данным строились кривые распределения, и для сопоставления использовались модальные величины  $\alpha$ . В том случае, если халькопирит одной пробы по значениям термо-э.д.с. был существенно неоднороден, зерна, отличающиеся по  $\alpha$ , группировались и в дальнейшем исследовались раздельно, как указано в таблице.

Удельное электросопротивление  $\rho$  халькопирита измерялось в полированных шлифах на четырехэлектродной установке переменного тока низкой частоты (порядка 250 гц), собранной в ЦНИГРИ П.С.Бернштейном и Е.В.Розовой (1970). Принятая методика позволяла исследовать зерна размером не менее 0,5 мм. Измерения  $\rho$  проведены в полированных шлифах - не менее чем в 10 зернах в каждом.

Результаты измерений  $\alpha$  и  $\rho$  халькопиритов, а также элементы-примеси в них приведены в таблице.

подавляющее большинство изученных образцов халькопирита характеризуется отрицательным знаком термо-э.д.с. Общий интервал изменчивости коэффициента термо-э.д.с.  $\alpha$  - от -10 до -1000 мкв/град, модальных величин  $\alpha$  - от -60 до -940 мкв/град, удельного электрического сопротивления - от  $10^{-3}$  до 10 ом.см. Для халькопиритов из различных месторождений характерна четкая связь термо-э.д.с. и удельного электрического сопротивления: с увеличением абсолютного значения коэффициента термо-э.д.с. от -200 до -940 мкв/град  $\rho$  увеличивается от  $3 \cdot 10^{-3}$  до 4 ом.см (рис.1), что свойственно типичным полупроводникам.

Положительный знак термо-э.д.с. отмечался только у некоторых образцов халькопирита ранней генерации из Отанчинского золото-серебряного месторождения; поскольку изученные образцы взяты из поверхностных выработок в пределах зоны окисления, причиной появления аномальных электрических характе-

Электрические свойства халькопиритов

Месторождение	Минеральная ассоциация	Термо-э.д.с. $\alpha$ , мкв/град		Удельное электросопротивление $\rho$ , ом·см	Содержание элементов-примесей, %					
		$\alpha_{mod}$	Общий интервал изменений $\alpha$		Pb	Zn	Co	Ni	Ag	As
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Золоторудные и золото-свинцово-цинковые месторождения										
Дарасунское (коллекция Д.А.Тимофеевского)	Галенит-сфалеритовая	-700	-(600+850)	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Золото-халькопирит-бурнонитовая (с пирротином)	-(500+600)	-(300+700)	$(1-3) \cdot 10^{-2}$	0,007	0,2	-	-	0,007	-
		-(600+700)	-(450+850)	$3 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	0,007	0,2	-	-	0,007	-
Кочкарское (коллекция Л.В.Михайловой, Н.В.Ершовой и Е.В.Розовой)	Халькопирит-пирротин-сфалеритовая (с пиритом, блеклой рудой и золотом)	-(450+500)	-(300+600)	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$	0,02	0,3	0,01	0,05	0,02	-
Березовское (коллекция Л.В.Михайловой)	Халькопирит-галенит-айкинит-блеклорудная с золотом	-(400+650)	-(150+800)	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$	0,05	0,1	-	-	0,001	-
Оганчинское (коллекция Ю.Н.Щепотьева)	Сфалерит-галенит-халькопиритовая	-(600+650)	-(300+750)	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	0,7	0,3	0,0015	0,0015	0,007	-
		150+200	-700+250	3-10	0,015	0,07	0,007	0,003	0,015	-
Архардинское (коллекция А.М.Гребенчинова)	Пирит-кварцевая	-(100+600)	-(50+650)	$(5-10) \cdot 10^{-2}$	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Адуляр-кварцевая с пиритом	-(600+650)	-(200+800)	$(1-3) \cdot 10^{-1}$	0,3	0,015	-	-	0,03	-
		-(200+300)	-(150-500)	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	>1,0	1,0	-	0,0015	0,07	-
	Галенит-сфалерит-кварцевая с пиритом, халькопиритом, пирротином	-(350+450)	-(300+600)	1-3	0,7	0,15	-	-	0,03	-

(продолжение таблицы)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Колчеданные и колчеданно-свинцово-цинковые месторождения										
Юбилейное (коллекция С.Б.Тавве)	Халькопирит-сфалерит-галенитовая с карбонатом и кварцем	-(750+800) -(800+900)	-(300+1000) -(300+1000)	$1 \cdot 10^{-1}$ $1 \cdot 10^{-1}$	0,02 0,006	0,1 0,06	0,01 0,01	0,01 0,02	0,0006 0,0003	0,1 0,1
	Халькопирит-пирит-пирротиновая (со сфалеритом, галенитом и арсенопиритом)	-(500+550)	-(300+800)	$(2-7) \cdot 10^{-2}$	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Гайское (коллекция М.И.Новгородовой)	Пирит-халькопиритовая Сфалерит-галенит-блеклорудная Халькопирит-борнитовая	-820 -(600+840) -(600+750)	-(500+1000) -(460+940) -(450+960)	$5 \cdot 10^{-1}$ $3,5 \cdot 10^{-2}$ $3,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$ 0,02 0,05 0,001	0,003 0,05 0,7	0,002 0,001 -	0,0005 0,0001 0,0002	0,002 0,005 0,07
Маканское (коллекция М.И.Новгородовой)	Халькопирит-сфалеритовая	-(600+800)	-(500+900)	$5 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-2}$	0,005	1,0	0,001	0,0001	0,03	0,005
Им. 50-летия Октября (коллекция М.И.Новгородовой)	Пирротин-халькопиритовая	-(300+700)	-(200+780)	$2-3 \cdot 10^{-3}$	0,001	0,02	0,005	0,0001	0,01	0,001
Кацдагское (коллекция В.И.Романовой)	Пирротин-сфалерит-халькопирит-галенитовая	-(380+420)	-(250+500)	$1-5 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,7	0,01	0,003	0,005	-

## Свинцово-цинковые месторождения

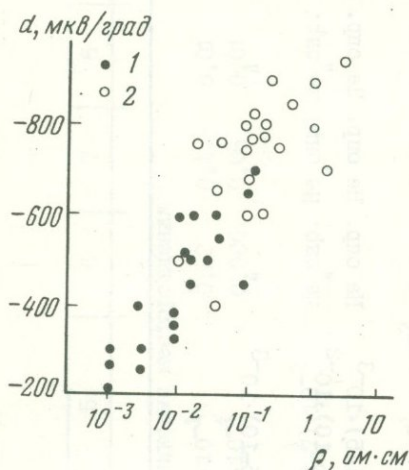
Месторождения Садонского рудного района - Казат, Архаз, Даган, Даргавс, Ханикош	Кварц-пиритовая с арсенопиритом	-(400+500)	-(100+650)	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
	Кварц-галенит-сфалерит-пиритовая с халькопиритом и пирротином	-(350+550)	-(150+700)	"	"	"	"	"	"	"
(коллекции М.М.Константинова, В.И.Романова, Е.М.Некрасова)	Карбонат-галенит-халькопирит-сфалерит-пиритовая	-(550+650)	500+800	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Среднее (коллекция И.В.Исакович)	Халькопирит-галенит-блеклорудная	-(500+550)	-(350+650)	$1 \cdot 10^{-2}$ $2 \cdot 10^{-1}$	1,0 0,15	1,0	0,003 -	0,003 0,001	0,007 0,007	- -
		-(550+620)	-(450+700)	$2 \cdot 10^{-1}$ 3						

## Медно-никелевые месторождения

Чайское (коллекция А.В.Касьянова, Е.В.Баташева)	Пирротин-халькопирит-кубанитовая	-(300+350)	-(200+450)	$(1-10) \cdot 10^{-3}$	0,007	0,15	0,15	0,7	0,007	-
	Пирит-пирротин-халькопиритовая	-(350+450)	-(400+550)	$(1-10) \cdot 10^{-2}$	0,003	0,15	0,07	0,7	0,007	-
Талнахское (коллекция Л.Г.Гусевой)	Пирротин-халькопиритовая	-(200+250)	-(100+350)	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
		-(600+650)	-(500+700)	$(5-10) \cdot 10^{-2}$	"	"	"	"	"	"
Монче-Тундра (коллекция Т.П.Ждановой)	Пирротин-халькопиритовая	-(300+350)	-(250+400)	$(5-10) \cdot 10^{-3}$	"	"	"	"	"	"

ристик может явиться поверхностная адсорбция кислорода, выступающего, вероятно, в роли акцепторной примеси. Это предположение кажется тем более верным, что случаи, когда отдельные зерна халькопирита целиком имели дырочную проводимость, крайне редки: чаще узкие области с положительным знаком термо-э.д.с. располагаются по краям зерен халькопирита или вдоль трещин в них.

При анализе изменчивости электрических свойств халькопирита надо иметь в виду, что по широкому спектру примесей его следует отнести к сложнелегированным полупроводникам, а в последних, как известно (Иоффе, 1957), электрические свойства определяются той примесью, которая количественно преобладает.



Р и с. 1. Отношение  $\rho/\alpha$  халькопиритов в парагенезисах с пирротинном (1) и пиритом (2)

Прежде всего бросается в глаза явная зависимость электрических характеристик халькопирита от типа парагенетических ассоциаций минерала. Величины коэффициентов термо-э.д.с. и электросопротивления в халькопирите из парагенезисов с пирротинном всегда заметно ниже, чем у халькопирита, ассоциирующего с пиритом, сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами, кварцем и карбонатом (см. таблицу и рис.1).

Ранее было установлено, что стехиометрия природного халькопирита находится в прямой зависимости от характера минеральных парагенезисов (Новгородова, 1972). Так, халькопирит Гайского медноколчеданного месторождения, полностью насыщенный серой, ассоциируется с количественно преобладающим пиритом. Для этого халькопирита установлены наиболее высокие коэффициенты термо-э.д.с. с модальными значениями от  $-820$  до  $-960$  мкВ/град. Относительно низкие величины термо-э.д.с. и удельного сопротивления установлены для халькопиритов, ассоциирующихся с пирротинном в метаморфизованных медноколчеданных рудах месторождения им. 50-летия Октября. Модальные величины коэффициентов термо-э.д.с. ( $-340$ – $660$  мкВ/град) соответствуют  $\sim 8$ – $9$  ат. % недостатка серы в этих халькопиритах. Уместно предположить, что еще более низкие величины коэффициентов термо-э.д.с. и электросопротивления (от  $-200$ – $450$  до  $-650$  мкВ/град и от  $1$ – $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1$ – $10 \cdot 10^{-2}$  Ом·см соответственно), свойственные халькопиритам из медно-никелевых руд в гипербазитовых интрузивах Чайского, Талнахского и одного из месторождений Монче-Тундры (см. таблицу), отражают колебания в стехиометрии халькопирита, связанные с дефицитом серы в его составе.

Отмеченные зависимости отчетливо прослеживаются на примере халькопиритов Дарасунского месторождения. Так, халькопирит из золото-халькопирит-бурнонитовой минеральной ассоциации в участках рудных жил с интенсивной пирротиновой минерализацией обладает пониженными величинами термо-э.д.с. и удельного

сопротивления ( $\alpha = -550$  мкв/град,  $\rho = 10^{-2}$  ом·см) по сравнению с халькопиритом из беспирротиновых участков ( $\alpha = -700$  мкв/град,  $\rho = 5 \cdot 10^{-2}$  ом·см). По данным спектральных анализов, состав и количество примесей в этих халькопиритах одинаковы (см. таблицу).

Таким образом, халькопириты в парагенезисе с пирротинном отличаются пониженными коэффициентами термо-э.д.с. (-200-700 мкв/град) и низким удельным электросопротивлением ( $10^{-3} - 10^{-1}$  ом·см), что свидетельствует о значительной концентрации донорной примеси. Предполагается, что существенное влияние на их электрические свойства оказывает нарушение стехиометрических соотношений основных компонентов в составе халькопирита. Отклонения содержания Cu и Fe в халькопиритах колчеданных месторождений составляют  $\pm 2-3\%$ , а содержание S всегда меньше, причем дефицит достигает 1,3%, что соответствует 3-9 ат.% (Новгородова, 1972).

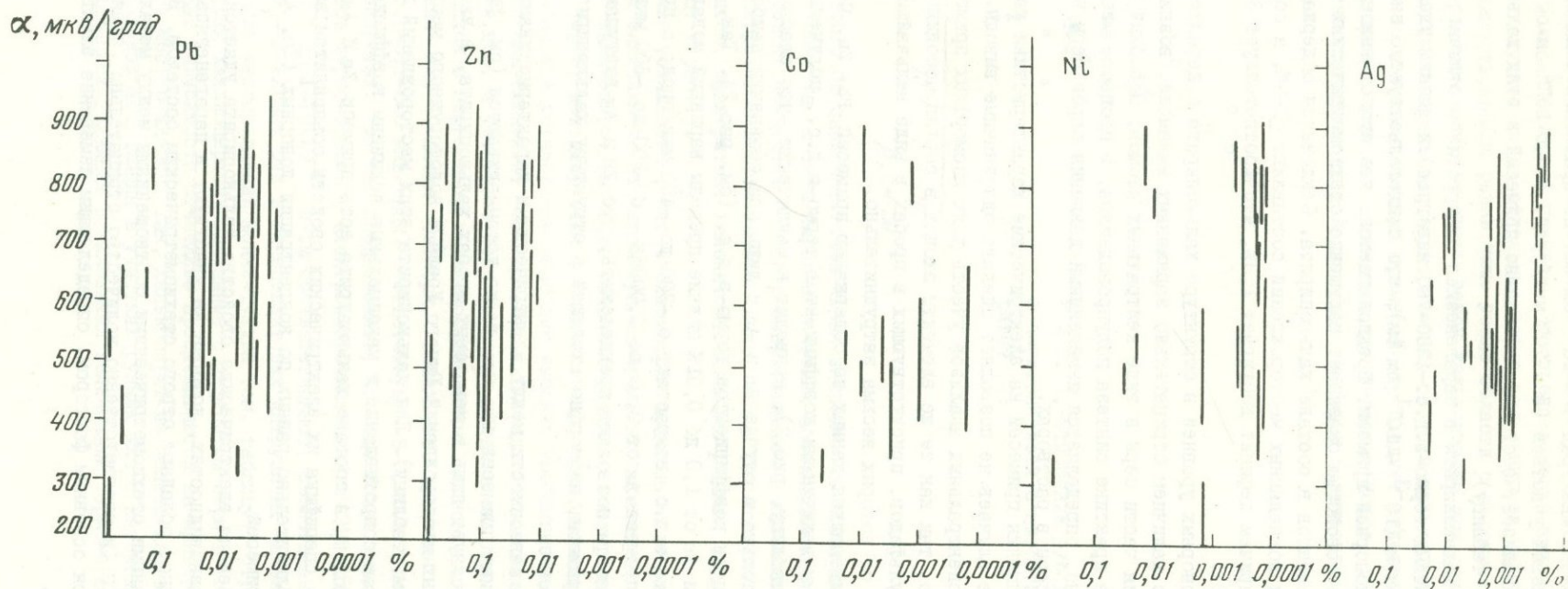
Формирование донорных уровней в структуре халькопирита с дефицитом серы возможно в связи с наличием отрицательно заряженных вакансий, возникших вследствие удаления части серы в виде нейтральных атомов. Подобный механизм, широко известный в практике синтеза полупроводников, в процессе минералообразования, вероятно, определяется изменениями давления паров серы и концентрации сульфидной серы в растворах.

Исследование влияния примесей на электрические характеристики халькопирита в большинстве случаев не позволяет сделать однозначные выводы. По данным химических и спектральных анализов учесть долю изоморфных примесей практически невозможно, так как те же элементы входят в состав ассоциирующихся с халькопиритом сульфидов, присутствующих в пробах в виде мельчайших включений, освободиться от которых весьма затруднительно.

Сопоставление имеющихся данных по содержанию примесей Pb, Zn, Co, Ni, Ag, As с модальными величинами коэффициентов термо-э.д.с., полученных для тех же проб (см. таблицу, рис.2), приводит к заключению, что слабая корреляция намечается только в случае Zn и Ag и лишь при сравнении наиболее низких модальных величин коэффициентов термо-э.д.с. (см. рис.2). Так, при уменьшении примеси Zn от 1,0 до 0,01% нижние пределы вариаций модальных коэффициентов термо-э.д.с. возрастают с -200 до -450 мкв/град, а при уменьшении количества примеси Ag от 0,03 до 0,0005% - с -200 до -600 мкв/град. Отмеченные зависимости позволяют предположить, что Zn и Ag выступают в качестве донорной примеси, изоморфно входящей в структуру халькопирита, очевидно, с замещением Cu.

Корреляционные зависимости между электрическими характеристиками халькопирита и содержанием примесей Pb, Co, Ni не устанавливаются (см. рис.2). Примесь As присутствует лишь в некоторых пробах халькопирита, в частности из медноколчеданных месторождений Южного Урала и золоторудного месторождения Юбилейного (см. таблицу). Для халькопирита этих месторождений характерны высокое удельное сопротивление и максимальные величины коэффициентов термо-э.д.с. Поскольку в составе халькопирита есть примеси Zn и Ag, можно предположить, что специфика их электрических свойств объясняется взаимной компенсацией приблизительно равных по концентрации донорных (Zn, Ag) и акцепторных (As) примесей.

Влияние примесей на электрические свойства халькопирита удается уловить лишь в тех его разновидностях, которые не участвуют в парагенезисах с пирротинном и, очевидно, обладают строго стехиометрическим составом. В халькопиритах с нарушенными стехиометрическими соотношениями между металлами и серой дефицит серы (и соответственно количество отрицательно заряженных вакансий) является основным фактором, определяющим изменение электрических свойств минерала.



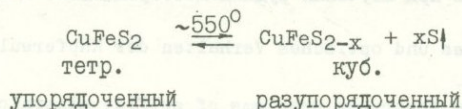
Р и с. 2. Зависимость коэффициентов термо-э.д.с. ( $\alpha$ , мкВ/град) от содержаний примесей Pb, Zn, Co, Ni, Ag (по данным табл. 1)

ЛИТЕРАТУРА

- БЕРНШТЕЙН П.С., РОЗОВА Е.В. Установка и методика измерения удельного электрического сопротивления рудных минералов в полированных шлифах под микроскопом. - Труды ЦНИГРИ, 1970, вып.93.
- БОЛТАКС Б.И., ТАРАНОВСКИЙ Н.Н. Электрические свойства халькопирита. Влияние поверхностной обработки на выпрямляющие свойства кристаллов. - Ж. техн. физ., 1955, т.25, вып.3.
- ГАШИМЗАДЕ Ф.М. Зонная структура полупроводниковых соединений типа  $AB_2C_2^{IVV}$  со структурой халькопирита. - Физика твердого тела, 1963, т.5, вып.4.
- ГОРБАТОВ Г.А. Прибор для измерения термоэлектродвижущей силы электропроводящих минералов. - Бюлл. научно-техн. информации, МГУОН СССР, 1955, № 2 (19).
- ГОРБАТОВ Г.А. Термоэлектрические свойства пирита и галенита и возможная их связь с температурой минералообразования. - Сб. "Методы исследования минерального сырья". М., Госгеолтехиздат, 1957.
- ЗАРЕМБО Ю.Г., РОЗОВА Е.В. Электрические свойства пирита и арсенопирита золоторудного месторождения Мурунтау. - Труды ЦНИГРИ, 1971, вып.96.
- ИОФЕ А.Ф. Физика полупроводников. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- КАСЬЯНОВ А.В., БОЧЕК Л.И., РОЗОВА Е.В. Исследование некоторых физических свойств устойчивых минеральных фаз в системе  $FeS-Fe_7S_8$  с целью их диагностики. - Труды ЦНИГРИ, 1970, вып.93.
- КНЯЗЕВ Г.И. Термоэлектродвижущая сила халькопиритов. - Докл. АН УССР, серия Б, 1967, № 9.
- КУДЕЛЯ В.К., КНЯЗЕВ Г.И. Полупроводниковые свойства галенитов и пиритов как критерий рудообразования. Киев, изд-во "Наукова думка", 1969.
- НОВГОРОДОВА М.И. Типоморфные особенности халькопирита из медноколчеданных месторождений Южного Урала и Северных Мугоджар. - Сб. "Типоморфизм минералов и его практическое значение". М., изд-во "Недра", 1972.
- ОРМОНТ Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., изд-во "Высшая школа", 1968.
- РОЗОВА Е.В. Об использовании коэффициента термоэлектродвижущих сил некоторых минералов полупроводников при изучении рудных месторождений. - Труды ЦНИГРИ, 1969, вып.86. ч.II.
- EISENMANN L. Electric and optical behavior of copper sulfides. - Ann. Phys., 1952, Bd. 10, N 1-2.
- FRUEN J. The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy, part 2: the resistivity of chalcopyrite. - Amer. Mineralogist, 1959, v. 44, N 910.
- GOODMAN Ph., DOUGLAS A. New semiconductor compounds of diamond type structure. - Physica, 1954, v. 20, N 2 (1107).
- MERVIN H.E., LOMBARD R.H. The system Cu-Fe-S. - Econ. Geol., 1937, v. 32.
- PIEKOSZEWSKI I., SUWALSKI J., LIGENZA S. Mössbauer effect study in chalcopyrite. - Physica status solidi, 1967, v. 32.
- TELKES M. Thermoelectric power and electrical resistivity of minerals. - Amer. Mineralogist, 1950, v. 35, N 7-8.
- TERANISHE T. Magnetic and electric properties chalcopyrite. - J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, N 10.
- YUND R.A., KULLERUD G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S-system. - J. Petr., 1966, v. 7, N3.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНОЙ ПРИМЕСИ ZnS НА ТЕМПЕРАТУРУ  
ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХАЛЬКОПИРИТЕ

Предположение о возможном существовании в природе высокотемпературной модификации халькопирита было впервые высказано в 1934 г. Н. и М. Бюргерами (N. Buerger, M. Buerger, 1934). С тех пор фазовое превращение в халькопирите многократно отмечалось по кривым ДТА различными исследователями (Merwin, Lombard, 1937; Hiller, Probsthain, 1956; Donnay, Kullerud, 1958; Yund, Kullerud, 1966). Значения температуры превращения хорошо совпадают в разных работах и колеблются около  $550^{\circ}$ , несколько более высокая температура ( $557^{\circ}$ ) дается по результатам калориметрических измерений (Pankratz, King, 1970). Высокотемпературная фаза со времени Мервина и Ломбарда, известная в литературе под названием промежуточного твердого раствора (iss-фаза), характеризуется сфалеритоподобной гранецентрированной кубической ячейкой и неупорядоченным распределением Cu и Fe (Frueh, 1958; Donnay, Kullerud, 1958; Cabri, 1973). Если сам факт превращения и характер высокотемпературной фазы установлены достаточно определенно, то о природе этого превращения суждения противоречивы. Ранее состав халькопирита и высокотемпературной фазы предполагался одинаковым, а само превращение мыслилось как переход порядок - беспорядок (Frueh, 1958; Donnay, Kullerud, 1958). Однако в настоящее время установлено, что состав халькопирита и iss-фазы на линии Cu-Fe не совпадают (Yund, Kullerud, 1966; Cabri, 1973). Маклин и др. (MacLean et al., 1972) пришли к заключению, что халькопирит инконгруэнтно разлагается выше  $557^{\circ}$  на iss-фазу, пирит и газовую фазу. Этот вывод, основанный, по-видимому, на неверной интерпретации экспериментальных данных, противоречит результатам экспериментов, частично изложенным в другой работе автора (Воробьев, 1974). Не разбирая здесь этих результатов, будем считать, что превращение, фиксируемое в халькопирите дифференциальным термическим анализом, описывается реакцией



При достаточном парциальном давлении S и очень медленном охлаждении эта реакция является обратимой и может быть классифицирована как переход порядок - беспорядок с изменением состава.

В настоящей работе рассмотрено влияние изоморфной примеси ZnS на температуру этого перехода. Изучение предпринято с учетом того обстоятельства, что этот переход, фиксируемый в рудах по двойникам превращения (Воробьев, 1969), может представлять интерес для геологической термометрии. В высокотемпературных халькопиритах звездочки сфалерита - обычное явление. Можно предполагать, что изоморфная примесь ZnS, обособляющаяся при охлаждении в виде таких звездочек, способна до некоторой степени стабилизировать высокотемпературную модификацию халькопирита и снизить температуру превращения. Такое предположение было высказано И. Будько и Э. Кулаговым (1963), хотя отнеслось оно, по-видимому, к талнахиту, а не к iss-фазе.

Ниже излагаются результаты экспериментального определения растворимости ZnS в халькопирите при  $500^{\circ}$  (несколько ниже температуры превращения) и результаты проверки влияния изоморфной примеси ZnS на температуру превращения в халькопирите.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Халькопириты с содержанием  $ZnS$  от 0 до 80 мол. % были синтезированы из высокочистых  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $S$  и  $Zn$ . Смеси карбонильного железа, свежеприготовленных медных и цинковых опилок и серы брикетировались, запаивались в вакуумированные ампулы и помещались в муфельную печь. Образцы нагревались до  $\sim 600^\circ$  и выдерживались при такой температуре одни сутки, после чего температура повышалась до  $1100^\circ$  и образцы выдерживались при этой температуре (намного превышающей  $875^\circ$  – температуру плавления халькопирита) в течение 12 час с тем, чтобы перемешивание в расплаве прошло достаточно полно (об этом свидетельствуют совершенно равномерные в каждой буле структуры распада твердого раствора). Затем температура была медленно ( $\sim 10^\circ$  в 1 час) понижена до  $800^\circ$ . Особо медленно (за 12 час) проходилась интервал вблизи точки кристаллизации ( $900-850^\circ$ ).

Для того чтобы избежать образования пирита в результате неравновесной сульфуризации при охлаждении булы, образцы вместо дальнейшего медленного охлаждения до  $500^\circ$  закаливались с  $800^\circ$  в холодной воде. Внутренние стенки всех ампул были покрыты обильным налетом серы, количество которой было точно определено по разнице весов исходной таблетки и полученной сульфидной булы состава  $(Cu, Fe, Zn)_2S_{2-x}$ . Каждая буля быстро растиралась в порошок, который после добавления потеряннного количества серы до состава  $(Cu, Fe, Zn)_2S_2$  вновь запаивался в вакуумированную ампулу. Приготовленные таким путем образцы помещались в печь и выдерживались 8 суток при  $500^\circ \pm 10^\circ$ , после чего были закалены в ледяной воде. Как показано в предыдущей работе (Воробьев, 1974), такая процедура – сульфуризация порошка, а не монолитной булы – ниже температуры превращения позволяет получить стехиометрический халькопирит, практически не содержащий пирита.

Идентификация фаз производилась в шлифах под микроскопом. Кроме того, для всех составов были получены порошкограммы в камере с  $D = 143,3$  мм.

Температуры превращения определялись по положению эндотермических пиков на кривых ДТА. Запись кривых производилась в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР В.А. Дунаевским и Н.Т. Ивановой на венгерском дериватографе MOM при скорости нагревания  $10^\circ$  в 1 мин. Точность определения температуры эндотермических эффектов  $\pm 10^\circ$ . Для того чтобы избежать влияния окисления и десульфуризации на процесс превращения, образцы помещались в специально изготовленные запаиваемые вакуумированные тигли из кварцевого стекла, в которых на протяжении всего опыта образец находился в равновесии со своей газовой фазой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов суммированы в табл.1. Минераграфическое изучение показало, что только три образца – чистый  $CuFeS_2$  и  $CuFeS_2$  с  $\sim 1$  и  $\sim 2$  мол. %  $ZnS$  – представлены (при увеличении до 2000) гомогенным халькопиритом. Аншлифы всех остальных образцов обнаруживают однообразные сростания халькопирита и сфалерита. Следует заметить, что, несмотря на принятые предосторожности, пирит все же образуется в ходе сульфуризации. В образцах с содержанием  $ZnS$  5 и 10% его количество составляет 0,5–1%, в остальных 0,1–0,001%. В дальнейшем все образцы будут рассматриваться как двухфазные.

Результаты микроскопического изучения показывают, как следует из табл.1, что только составы с  $\sim 1$  и  $\sim 2$  мол. %  $ZnS$  являются гомогенными. При содержании в шихте 3 мол. %  $ZnS$  появляются отчетливые структуры распада твердого раствора (рис. 1 – см. приложение). Сфалерит образует самостоятельные тела, являющиеся остатками  $Zn$ -содержащей *iss*-матрицы. Халькопирит, количественно

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментов

Содержание в исходной шихте ZnS, мол. %	Продукты синтеза	Температура превращения халькопирита, °C
0	Гомогенный халькопирит	565
0,99	То же	555
1,97	"	552
2,91	Халькопирит + сфалерит (в структуре распада твердого раствора)	-
3,85	То же	550
4,76	"	547
5	"	550
10	Халькопирит + сфалерит (в структуре распада твердого раствора и в крупных выделениях)	545
15	То же	547
20	"	540
30	"	545
40	"	550
60	Сфалерит (в крупных зернах и в структуре распада твердого раствора) + халькопирит	548
70	То же	550
80	"	540

преобладающий в большинстве образцов, во всех случаях представлен линзовидными выделениями из твердого раствора. Во всех опытах отчетливо устанавливаются халькопиритовые выделения двух родов: 1) более крупные, присутствующие уже в продуктах закалки с  $800^{\circ}$  и оконтуривающие крупные клетки обогащенной цинком матрицы; 2) многочисленные мелкие выделения, являющиеся результатом распада при  $500^{\circ}$  внутри крупных клеток обогащенной цинком матрицы; между этими выделениями остается чисто сфалеритовая матрица, морфологически весьма сходная со сфалеритовыми звездочками в природном халькопирите<sup>1</sup>.

Достижение равновесия в условиях эксперимента (8 суток при  $500^{\circ}$ ) было проконтролировано дополнительными опытами. Дубликаты составов с 5 и 30 мол. % ZnS выдерживались при  $500^{\circ} \pm 10^{\circ}$  в течение месяца, после чего были закалены. Сравнение порошкограмм полученных продуктов с порошкограммами тех же составов после 8-суточной выдержки показало их полную идентичность. Отношение интенсивностей линий (111) сфалерита и (112) халькопирита<sup>2</sup> осталось без изменения — это означает, что дополнительного количества сфалерита при продолжительном нагреве из халькопирита не выделилось. В шлифах под микроскопом

<sup>1</sup> В ряде случаев, особенно в составах с 5 и 10 мол. % ZnS, наблюдались сфалеритовые звездочки, совершенно идентичные природным. Это обстоятельство, а также обязательное наличие вокруг природных звездочек халькопиритовых выделений в двойниковой ориентировке позволяют предположить, что сфалеритовые звездочки в природном халькопирите также являются остатками матрицы после выделения халькопирита.

<sup>2</sup> Интенсивности измерялись на микрофотометре.

Т а б л и ц а 2

Межплоскостные расстояния синтетического халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  без примеси  $\text{ZnS}$  (1) и образца с 70%  $\text{CuFeS}_2$  и 30%  $\text{ZnS}$  (2)

I	1		2	I	1		2
	hkl	$d_{\alpha/n}$	$d_{\alpha/n}$		hkl	$d_{\alpha/n}$	$d_{\alpha/n}$
10	112	3,05	3,05	1	224	1,523	1,522
4	200	2,65	2,65	3	400	1,323	1,324
1	004	2,62	-	2	008	1,301	1,304
5	220	1,876	1,875	3	332	1,215	1,215
8	204	1,859	1,860	5	316	1,205	1,207
6	132	1,596	1,596	5	424	1,077	1,078
4	116	1,577	1,579	3	228	1,069	1,069

Камера ВРС-3,  $D = 143,3$  мм;  $d = 0,3$  мм;  $\text{FeK}_{\alpha}$ -излучение.

видно незначительное укрупнение халькопиритовых выделений (рис.2 - см. приложение).

В составах с большим содержанием  $\text{ZnS}$  (начиная с 40 мол.%), сфалерит не только присутствует в структурах распада, но и образует самостоятельные округлые мономинеральные зерна, обособившиеся при температурах выше  $500^{\circ}$ . Эти зерна насыщены обильными эмульсионными выделениями халькопирита.

Поскольку образец с ~ 2 мол.%  $\text{ZnS}$  совершенно гомогенный, а в образце с ~ 3 мол.%  $\text{ZnS}$  появляется сфалерит, предел растворимости  $\text{ZnS}$  в  $\text{CuFeS}_2$  при  $500^{\circ}$  находится между 2 и 3 мол.%<sup>1</sup>. Этот результат согласуется с данными Г.Донней и Г.Куллеруда (Donnay, Kullerud, 1958), которые нашли, что в разупорядоченной высокотемпературной  $\text{CuFeS}_2$  фазе растворимость  $\text{ZnS}$  при  $600^{\circ}$  менее 10%. В хорошем согласии с полученным значением находятся и анализы природных халькопиритов, в которых суммарное содержание  $\text{ZnS}$  с учетом сфалеритовых звездочек не выходит за пределы 1 мол.% (Минералы, т.1, 1960).

Порошкограммы, полученные для всех синтезированных образцов в камере 143,3 мм, обнаруживают только линии халькопирита и сфалерита. Интенсивность сфалеритовых линий увеличивается, а халькопиритовых уменьшается по мере увеличения содержания в шихте  $\text{ZnS}$ . Однако величины межплоскостных расстояний у образцов халькопирита одинаковы и совпадают с таковыми для чистого халькопирита (табл.2).

Простейший расчет, сделанный в предположении линейного увеличения параметров элементарной ячейки халькопирита по мере возрастания содержания  $\text{ZnS}$ , показывает, что лишь при содержании 5-7% изоморфного  $\text{ZnS}$  различия в межплоскостных расстояниях будут заметны (при ошибке в определении  $d$  в области задних углов  $\pm 0,003 \text{ \AA}$ ). Отсутствие каких-либо различий в межплоскостных расстояниях означает, что изоморфная примесь  $\text{ZnS}$  во всех синтезированных халькопиритах не выходит за пределы растворимости, найденной при микроскопическом изучении (< 3%).

<sup>1</sup> Старшим научным сотрудником лаборатории рентгеноспектрального анализа ИГЕМ АН СССР Н.В.Тронева были предприняты попытки количественного определения  $\text{ZnS}$  в халькопирите неомогенных составов. Однако вследствие тонкости описанных халькопирит-сфалеритовых сростаний эти попытки оказались неудачными.

Температура превращения для всех синтезированных составов приведена в табл.1. За исключением чистого  $\text{CuFeS}_2$ , для которого она оказалась аномально высокой, отклонения находятся в пределах аналитической ошибки ( $\pm 10^\circ$ ). Полученные данные позволяют заключить, что изоморфная примесь  $\text{ZnS}$  не влияет на температуру превращения в халькопирите, по-видимому, вследствие малой растворимости  $\text{ZnS}$  в халькопирите вблизи точки превращения.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БУДЬКО И.А., КУЛАГОВ Э.А. Природный кубический халькопирит. - Докл. АН СССР, 1963, т.152, № 2.
- ВОРОБЬЕВ Ю.К. Двойники превращения в халькопирите. - Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 6.
- ВОРОБЬЕВ Ю.К. О метасоматическом глобулярном пирите в типогенных рудах. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1974, вып.23.
- Минералы, т.1, М., Изд-во АН СССР, 1960.
- BUERGER N.W., BUERGER M.J. Crystallographic relations between cubanite segregations plates, chalcopryrite matrix and secondary chalcopryrite twins. - Amer. Mineralogist, 1934, v. 19, N 7.
- CABRI L.J. New data on the phase relations in the Cu-Fe-S-system. - Econ. Geol., 1973, v. 68, N 4.
- DONNAY G., KULLERUD G. High-temperature chalcopryrite. - Year book Carnegie Inst. Washington, 1958, v. 57.
- FRUEN A.J. Some applications of X-ray crystallography to geologic thermometry. - J. Geol., 1958, v. 66, N 2.
- HILLER J.E., PROBSTHAIN K. Termische und röntgenographische Untersuchungen an Kupferkies. - Z. Kristallogr., 1956, Bd. 108.
- MACLEAN W.H., CABRI L.J., GILL J.E. Exsolution products in heated chalcopryrite. - Canad. J. Earth. Sci., 1972, v. 9, N 12.
- MERWIN H.E., LOMBARD R.H. The system Cu-Fe-S. - Econ. Geol., 1937, v. 32.
- PANKRATZ L.B., KING E.G. High-temperature enthalpies and entropies of chalcopryrite and bornite. - U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1970, N 7435.
- YUND R.A., KULLERUD G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S-system. - J. Petrol., 1966, v. 7, N 3.

*И. П. Лапутина, А. Д. Генкин*

#### О МИНЕРАЛАХ РЯДА БРЭГГИТ-ВЫСОЦКИТ

Бреггит - редкий сульфид платины, палладия и никеля - впервые был обнаружен Ф.Бэннистером (Bannister, Hey, 1932) в платиновом концентрате из руд рифа Меренского (Южно-Африканская Республика). Проведя рентгеновское исследование отдельных кристаллических зерен остатка после обработки платинового концентрата царской водкой, Бэннистер установил, что большая часть их относится к купериту ( $\text{PtS}$ ), а часть - значительно отличается от него. Контролируя рентгеновским методом каждый кристаллик, Бэннистер отобрал 10 мг минерала, состав которого, по данным химического анализа, соответствовал формуле  $(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni})\text{S}$  с отношением  $\text{Pt} : \text{Pd} : \text{Ni} = 4,53 : 2,23 : 1$ . Этот новый минерал, впервые определенный с помощью рентгеновского метода, был назван бреггитом в честь Бреггов (отца и сына) - создателей рентгеновского метода исследования кристаллического вещества.

Бреггит отличается по составу и структуре от куперита. Синтетическим структурным аналогом его является сульфид палладия PdS.

Значительно позже в медно-никелевых рудах Норильского месторождения был установлен сульфид палладия и никеля  $(Pd, Ni)_2S$  - высокоцит (Генкин, Звягинцев, 1962), изоструктурный с бреггитом.

После открытия бреггита в 1932 г. и высокоцита в 1962 г. данные о составе бреггита из ЮАР, определенном на электронном микронзонде -  $(Pt_{0,64}Pd_{0,27}Ni_{0,14})S_{1,00}$  - упоминаются в работе Л.Кабри (Cabri, 1972).

При изучении медно-никелевых руд Талнахского месторождения нам впервые удалось обнаружить и диагностировать методом локального рентгеноспектрального анализа минералы ряда бреггит - высокоцит с переменным соотношением платины, палладия и никеля. При описании этих минералов мы относим к высокоциту конечный член ряда, почти лишенный платины.

Бреггит встречен в прожилково-вкрапленных борнит-миллерит-халькопиритовых и миллерит-халькопиритовых рудах в верхнем экзоконтакте Талнахского интрузива. Во вкрапленных рудах бреггит образует отдельные зерна и сростания с куперитом, выполняя совместно с халькопиритом и миллеритом промежутки между зернами пироксена (рис.1 - см. приложение) в ангидрит-пироксеновых породах. В борнит-миллерит-халькопиритовых прожилках хорошо образованные кристаллики бреггита размером до 0,2-1,0 мм (рис.2 - см. приложение) обнаружены вдоль зальбанда. В этих прожилках бреггит ассоциируется с высокоцитом и различными теллуридами палладия, серебра, свинца и висмута.

В отраженном свете бреггит серовато-белый. Двухотражение отсутствует. В скрещенных николях слабо анизотропный. Рентгенограмма однородного зерна близка рентгенограмме бреггита из ЮАР (табл.1).

Количественный анализ бреггита, высокоцита, куперита и распределение элементов в этих минералах изучены на электронном зонде MS-46 "Камека". Предварительно проведен качественный анализ. Содержание платины, никеля и меди определялось по линиям  $PtL_{\alpha_1}$ ,  $NiK_{\alpha_1}$ ,  $CuK_{\alpha_1}$  в первом порядке отражения на кристаллах-анализаторах LiF и кварце (1011) в режиме 25 и 20 кв,  $2 \cdot 10^{-8}$  а. Палладий, серебро и сера анализировались при ускоряющем напряжении 20 и 10 кв по линии  $PdL_{\alpha_1}$ ,  $AgL_{\beta_1}$ ,  $SK_{\alpha_1}$  с кристаллом-анализатором PET. Детектор - проточный пропорциональный счетчик. В качестве эталонов использовались чистые металлы и природный пирит. Расчет поправочных коэффициентов выполнен на ЭВМ (Коваленкер и др., 1972).

Изучение качественных картин распределения элементов при сканировании электронного луча по поверхности зерен бреггита позволило выявить зональное строение некоторых оптически однородных зерен минерала (рис.3 - см. приложение). Четкие границы зон особенно хорошо видны на фотографии сканирования в поглощенных электронах и в рентгеновском излучении  $PdL_{\alpha_1}$  и  $PtL_{\alpha_1}$ .

Концентрация элементов бреггита (каждой зоны), куперита и высокоцита рассчитывалась как среднее значение содержаний, измеренных в 15-20 точках. В табл.2 приведены составы изученных минералов: обособленных незональных зерен бреггита (анализ 5), однородного бреггита (анализ 4), бреггита в сростании с куперитом (анализ 3), а также зонального бреггита (анализы 6 и 7), ассоциирующегося с высокоцитом (анализ 8), и высокоцита (анализ 9).

Состав талнахских и других бреггитов (см. табл.2) изменяется в широких пределах. Содержание платины (%) варьирует от 31,5 до 58,2, палладия - от 18,1 до 38,5, никеля - от 4,7 до 8,3. Отношение Pt : Pd : Ni в разных образцах минерала изменяется от 4,53 : 2,23 : 1 до 1,14 : 2,6 : 1. Интересно отметить, что во всех проанализированных бреггитах отношение Pd : Ni при-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния бреггита из Талнахского месторождения

Талнахское место- рождение		ЮАР**		Талнахское место- рождение		ЮАР**	
I	d <sub>α</sub>	I	d <sub>α</sub>	I	d <sub>α</sub>	I	d <sub>α</sub>
-	-	I	4,58	1	1,541	0,5	1,547
-	-	0,5	3,75	-	-	0,5	1,506
1	3,17	0,5	3,21	-	-	0,5	1,463
6	2,92	3	2,93	3	1,422	3	1,423
10	2,85	10	2,86	3	1,397	2	1,391
-	-	0,5	2,66	1	1,380	0,5	1,375
7	2,63	3	2,64	-	-	0,5	1,207
1	2,14	1	2,16	-	-	0,5	1,202
-	-	1	2,01	1	1,191	2	1,187
5	1,857	3	1,852	-	-	0,5	1,166
2	1,805	1	1,807	1	1,139	2	1,139
2	1,771	1	1,771	1	1,127	1	1,126
-	-	1	1,731	1	1,077	1	1,075
3	1,712	2	1,713	3	1,036	2	1,037
1	1,640	1	1,642	-	-	0,5	0,982
1	1,592	2	1,595	-	-	1	0,961

\* Данные авторов.

\*\* Berry, Thompson, 1962.

Таблица 2

Химический состав бреггита, высокоцита и куперита

Ана- лиз	Обра- зец	Минерал	Элементы, %							Сумма	Формула	
			Pt	Pd	Ni	Cu	Fe	Ag	S			
1	-	Бреггит* (Bannister, Hey, 1932)	58,2**	18,1	4,7	-	-	-	-	19,0	-	(Pt <sub>0,59</sub> Pd <sub>0,29</sub> Ni <sub>0,13</sub> ) <sub>1,01</sub> S
2	-	Куперит* (Bannister, Hey, 1932)	85,6	-	0,1	-	-	-	-	14,3	-	Pt <sub>0,98</sub> S
3	9114	Куперит	80,3	2,5	1,5	-	-	0,4	15,0	99,7	(Pt <sub>0,88</sub> Pd <sub>0,05</sub> Ni <sub>0,05</sub> ) <sub>0,98</sub> S	
4	9114	Бреггит	31,5	38,5	8,3	0,3	-	0,2	21,5	100,3	(Pd <sub>0,54</sub> Pt <sub>0,24</sub> Ni <sub>0,21</sub> ) <sub>0,99</sub> S	
5	9114	"	56,0	19,5	6,0	-	-	0,3	18,5	100,3	(Pt <sub>0,50</sub> Pd <sub>0,32</sub> Ni <sub>0,18</sub> ) <sub>1,00</sub> S	
6	9037	"	54,7	21,5	6,3	-	-	-	18,8	101,3	(Pt <sub>0,48</sub> Pd <sub>0,35</sub> Ni <sub>0,18</sub> ) <sub>1,01</sub> S	
7	9037	"	45,3	26,2	7,5	-	-	-	20,2	99,2	(Pd <sub>0,39</sub> Pt <sub>0,37</sub> Ni <sub>0,20</sub> ) <sub>0,96</sub> S	
8	9037	Высоцит	0,3	63,1	10,6	0,7	-	-	25,2	99,9	(Pd <sub>0,75</sub> Ni <sub>0,23</sub> Cu <sub>0,01</sub> ) <sub>0,99</sub> S	
9	9629	"	0,4	62,5	11,6	-	0,3	-	25,4	100,2	(Pd <sub>0,74</sub> Ni <sub>0,25</sub> ) <sub>0,99</sub> S	

\* Результаты получены химическим весовым анализом.

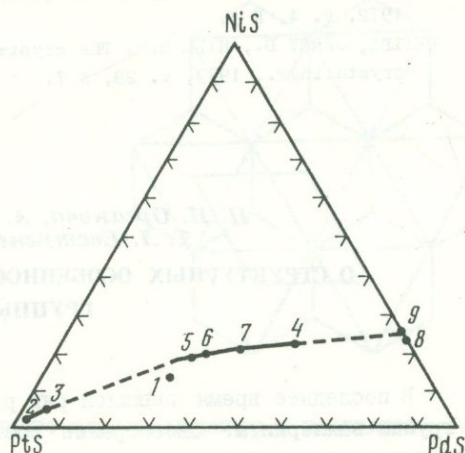
\*\* Данные в бреггите вычислены по разности от 100%

мерно постоянно и близко к 2, за исключением анализа 4 с наибольшим количеством палладия (2,55 : 1), а в высокоците оно составляет 3 : 1.

На диаграмме PtS-PdS-NiS (рис.4) нанесены составы изученных минералов. Точки составов от куперита к высококиту образуют закономерный ряд, в котором остаются незаполненными области концентраций, примыкающие к составам куперита и высокоцита. Изоструктурность высокоцита и брэггита и широкие вариации составов брэггита дают основание предполагать неограниченную смесимость в системе (Pt,Pd,Ni)S-(Pd,Ni)S. Отсутствие брэггитов с очень высоким содержанием платины и низкое содержание палладия и никеля в природных куперитах, по-видимому, объясняются особенностями кристаллических структур куперита и

Р и с. 4. Состав брэггитов, высокоцитов и куперитов в системе PtS - PdS - NiS (мол.%)

1 - брэггит из ЮАР; 2 - куперит из ЮАР (Bannister, Hey, 1932); 3 - куперит из Талнахского месторождения; 4 - 7 - брэггиты из Талнахского месторождения; 8, 9 - высокоциты из Талнахского месторождения



брэггита. Точные данные о пределах изоморфной смесимости в ряду PtS-(Pt,Pd,Ni)S могут быть получены при изучении синтетических фаз системы Pd-Pt-Ni-S в области разрыва. Вариации соотношений Pt/Pd (от 0,44 до 2,0) и Pt/Ni (от 1,14 до 4,4) и постоянство отношения Pd/Ni в ряду брэггит - высокоцит, очевидно, обусловлены частично упорядоченным расположением катионов в структуре брэггита (Childs et al., 1973). Катионы находятся в различно искаженных плоских квадратах из атомов серы и располагаются по трем кристаллографически независимым положениям 2d, 2e и 4j. Положения типа 2d заняты только атомами палладия, атомы платины и никеля неупорядоченно располагаются в позициях 2e и 4j. В этом заключается основное отличие структуры брэггита от структуры куперита, характеризующейся вдвое меньшей подрешеткой.

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты. Впервые обнаружены и проанализированы минералы ряда брэггит - высокоцит. Установлено, что брэггит является минералом переменного состава с широким изоморфным замещением Pt, Pd и Ni. Состав минералов изменяется от брэггита, богатого платиной (Pt/Pd = 2,0) до брэггита с преобладающим палладием (Pt/Pd = 0,44). Содержание никеля в минералах закономерно возрастает по мере увеличения в них количества палладия. Наибольших значений оно достигает в высокоците. Брэггиты с высоким содержанием палладия и высокоцит характерны для руд Норильских месторождений. Особенностью состава талнахских брэггитов, высокоцита и куперита является содержание небольших количеств серебра и меди.

Зональное строение кристаллических зерен брэггита с существенным изменением содержания платины и палладия в отдельных зонах и нарастание брэггита на куперит обусловлены более ранней кристаллизацией разновидностей, обогащенных платиной, и последующей кристаллизацией фаз с увеличивающимся содержанием палладия и никеля.

- ГЕНКИН А.Д., ЗВЯГИНЦЕВ О.Е. Высокит - новый сульфид палладия и никеля. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1962, ч.91, вып.6.
- КОВАЛЕНКЕР В.А., ЛАПУТИНА И.П., ВЯЛЬСОВ Л.Н., ГЕНКИН А.Д., ЕВСТИГНЕЕВА Т.Л. Минералы теллура в сульфидных медно-никелевых рудах Талнахского и Октябрьского месторождений (Норильский район). - Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 11.
- BANNISTER F.A., HEY M.H. Determination of minerals in platinum concentrates from the Trasvaal by X-ray methods. - Mineral. Mag., 1932, v. 23, N 138.
- BERRY L.G., THOMPSON R.M. X-Ray powder data for ore minerals: The Peacock Atlas. - Mem. Geol. Soc. America, 1962, v. 85.
- CABRI L.J. The mineralogy of the platinum-group elements. - Mineral Sci. Engr., 1972, v. 4, N 3.
- CHILDS, JERRY D., HILL S.R. The crystal structure of braggite (Pt,Pd,Ni)S. - Acta crystallogr., 1973, v. 29, N 7.

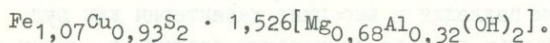
*Н. И. Органова, А. Д. Генкин, А. Л. Дмитрик,  
Т. Л. Евстигнеева, И. П. Лапутина*

### О СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ И ИЗОМОРФИЗМЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВАЛЛЕРИИТА

В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению минералов группы валлериита. Своеобразие состава, кристаллическая структура, условия нахождения в природе, а также их широкое развитие в некоторых типах медно-никелевых руд привлекают внимание исследователей. История изучения валлериита приводилась ранее (Генкин, Вяльсов, 1967). Здесь же мы остановимся лишь на более поздних публикациях, имеющих отношение к рассматриваемым нами вопросам.

Началом изучения изоморфизма в валлериите следует считать работу Х.Эванса и Р.Альмана (Evans, Allmann, 1968), посвященную расшифровке его структуры на образце из Лулекопа (Южная Африка). Авторами установлено, что в минерале закономерно чередуются в направлении оси с слои сульфида меди и железа (рис.1) с бруситоподобными слоями (рис.2).

Для наглядности на рис.1 изображены только тетраэдры, обращенные вершинами к читателю, и только один зачерненный тетраэдр, обращенный в другую сторону. Выделена элементарная ячейка. Поскольку анионы в каждом из слоев образуют плотнейшую упаковку, а их ионные радиусы значительно отличаются, различаются две подрешетки: гидрокисная (бруситовая) и сульфидная, т.е. в пределах одного кристалла сосуществуют разноименные и пронизывающие друг друга решетки с разной метрикой. Для сульфидной подрешетки пространственная группа  $R\bar{3}m$ ,  $a = 3,792 \text{ \AA}$ ,  $c = 34,10 \text{ \AA}$ ; для бруситовой -  $R\bar{3}m$ ,  $a = 3,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,37 \text{ \AA}$ . Формула

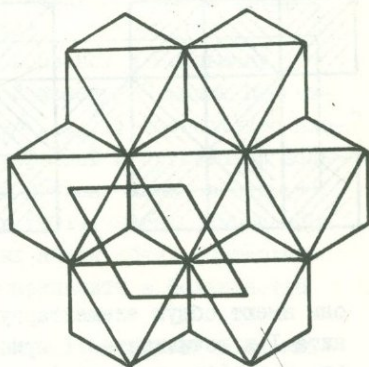
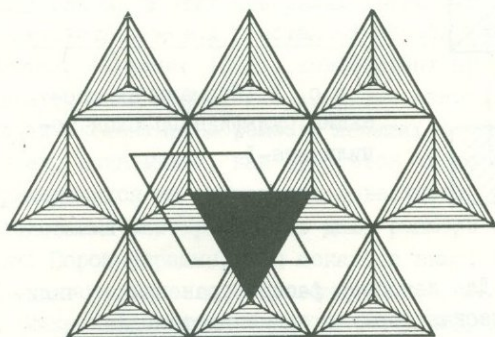


Дробное значение коэффициента при "бруситовой молекуле" отражает несоответствие ионных радиусов серы и гидроксила.

В природе валлериит встречается, как правило, в дисперсном состоянии, часто в мелких выделениях. Вследствие этого основными методами его исследования являются микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый (метод Дебая)

анализы. В работе Г.Шпрингера (Springer, 1968) содержатся данные о составе валлериитов из разных месторождений, полученные методом электронного микроскопа. Пересчет анализов на кристаллохимическую формулу показал, что: 1) отношение  $Cu : Fe$  в сульфидной части мало отличается от стехиометрического 1 : 1 (чаще Fe преобладает над Cu); 2) в гидроокисной части присутствуют Mg и Al; Mg и Fe или Mg, Al и Fe; 3) коэффициент при "бруситовой молекуле" колеблется от 1,56 до 1,7.

Д.Херрис и Д.Воган (Harris, Vaughan, 1972) описали валлериит, содержащий только железо в бруситовой компоненте, и привели проиндцированную порошкограмму минерала.

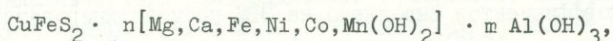


Р и с. 1. Нормальная проекция сульфидного слоя валлериита в полиэдрах. Выделена элементарная ячейка

Р и с. 2. Нормальная проекция бруситового слоя валлериита. Выделена элементарная ячейка

К неожиданному выводу о неправильности структурной модели валлериита, предложенной Эвансом и Альманом, пришли японские авторы (Iiishi et al., 1970; Takeno, 1970-1971), синтезировавшие минерал с Mg, Al и Cr в гидроокисной части. Этот вывод связан с неудачей попыток получения валлериита с коэффициентом при "бруситовой молекуле", близким к 1,5, - всегда его значение получалось более высоким, около 2.

В статье Э.Шота с соавторами (Shot et al., 1972) сделан обзор опубликованных работ о валлериите и на их основе для него предложена формула



где  $n$  колеблется от 1,14 до 2,33, а  $m$  - от 0 до 0,5.

Недавно описан (Nuhma et al., 1973) новый валлериитоподобный минерал хаапалаит с формулой

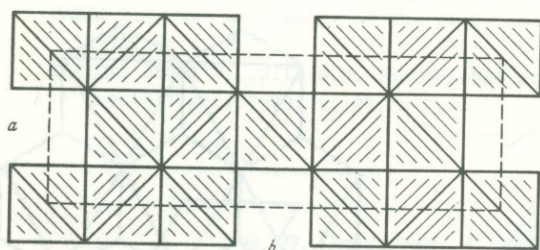


и параметрами гексагональной элементарной ячейки  $a = 3,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 34,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Существует также валлериит, в котором сульфидная подрешетка не трехслойная, а однослойная с пространственной группой  $R\bar{3}m$  (Органова и др., 1973 б).

Обзор работ по валлериитам был бы неполным без упоминания о точилините - также содержащем в пределах одного кристалла сульфидную и гидроокисную ком-

поненты (Органова и др., 1971). Состав сульфидной части -  $Fe_{1-x}S$  ( $x$  всегда  $> 0$ ), гидроокисной -  $(Mg, Fe)(OH)_2$ . Однако структура сульфидного слоя отличается от валлериитовой: тетраэдры из атомов серы расположены по квадратному мотиву и лежат не на основаниях (см. рис.1), как в валлериите, а на боковых ребрах (рис. 3). "Прародителем" такого расположения атомов в сульфидных слоях является макинавит  $FeS$ . Вакансии в сульфидном слое располагаются упорядоченно и неодинаково в разных точилинитах (Органова и др., 1971; Organova et al., 1974). Другим отличием точилинита от валлериита является взаимное приспособление сульфидных и гидроокисных слоев, в результате чего



Р и с. 3. Нормальная проекция сульфидного слоя точилинита-I

они имеют общую элементарную ячейку. Для наиболее распространенных точилинита-I и точилинита-II кристаллохимическая формула записывается как  $6Fe_{1-x}S \cdot 5[(Mg, Fe)(OH)_2]$  или, для удобства сравнения с валлериитом,  $2Fe_{1-x}S \cdot 1,67[(Mg, Fe)(OH)_2]$ .

Из краткого изложения опубликованных данных по валлерииту видно, что в нем устанавливаются значительные колебания: а) в содержании "бруситовой молекулы", что выражается в вариациях коэффициента при ней; б) в составе гидроокисной составляющей; в) в соотношении железа и меди в "сульфидной молекуле".

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СУЛЬФИД-ГИДРООКИСНЫХ МИНЕРАЛОВ

**Микрорентгеноспектральный анализ.** Количественный анализ валлериитов выполнен на электронном микронзонде MS-46D при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда  $i_0 = 20$  нА по К-серии рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовались  $CuFeS_2$ ,  $FeS_2$ , металлический Ni и гомогенный пироп следующего состава(%) :  $MgO - 19,96$ ,  $Al_2O_3 - 23,41$ ,  $SiO_2 - 42,69$ ,  $CaO - 4,17$ ,  $TiO_2 - 0,12$ ,  $MnO - 0,16$ ,  $FeO - 9,75$  (сумма 100,26%).

Введение поправочных коэффициентов выполнено на ЭВМ по модифицированной программе Г.Шпрингера (Springer, 1967) с использованием значений массовых коэффициентов поглощения из таблиц К.Хейнриха (Heinrich, 1966), поправки на атомный номер по П.Данкамбу и С.Риду (Duncumb, Reed, 1968) и на характеристическую флуоресценцию - по С.Риду (Reed, 1965). При расчете результатов микронзондового анализа валлериитов (Springer, 1968) связывают серу со всей медью и недостающим до стехиометрического состава  $CuFeS_2$  железом, в "бруситовую молекулу" включают оставшиеся металлы для получения формулы  $Me(OH)_2$ , расчетным путем определяя коэффициент при "бруситовой молекуле".

Правильность процедуры проверяется по сумме содержания элементов вместе с рассчитанным содержанием воды. Если сумма отличается от 100% на величину, не превышающую ошибку эксперимента, расчет считается правильным.

**Рентгенографический метод.** Рентгенографический анализ, хотя и является необходимым и решающим методом диагностики валлериитов, при исследовании

этой группы сульфид-гидроокисных минералов обладает ограничениями. Большая рассеивающая способность атомов сульфидной части структуры приводит к тому, что практически все линии порошкограмм валлериита принадлежат к сульфидной подрешетке, а бруситовая составляющая структуры в них не проявляется. Это хорошо видно на порошкограмме валлериита из Лулекопа (табл.1), кристаллы которого Эванс и Альман использовали для расшифровки структуры минерала. По порошкограмме определяются только параметры сульфидной подрешетки, размер ячейки бруситовой компоненты остается неизвестным.

Другой трудностью рентгеновского изучения валлериитов является возможность ошибочного индцирования порошкограммы точилинита в валлериитовой ячейке (и наоборот) вследствие близости расстояний между соседними сульфидными слоями в этих минералах (Organova et al., 1974).

Расчетный метод кристаллохимических формул. По Х.Эвансу и Р.Альману (Evans, Allmann, 1968), коэффициент при "бруситовой молекуле" можно рассчитывать, зная  $a_{\text{сульф}}$  и  $a_{\text{брусит}}$  по отношению  $(a_{\text{сульф}}/a_{\text{брусит}})^2$ : соотношение площадей элементарных ромбов, лежащих в основании сульфидной и бруситовой подъячеек, показывает, как относится число гидроксидов к числу анионов серы, приходящихся на одинаковую поверхность в плоскости (001). Однако только исследования монокристаллов дают размеры элементарных ячеек обеих составляющих. Порошкограммы, как показано выше, позволяют определить в большинстве случаев только  $a$  и  $c$  сульфидной подрешетки.

Микродифракционный метод. Микродифракция значительно расширяет возможности изучения сульфид-гидроокисных минералов (Organova и др., 1971, 1973 а, б; Organova et al., 1974). Их слоистая структура позволяет приготовить препараты, годные для получения снимков от микромонокристаллов в электронном микроскопе. При этом по расположению и интенсивности рефлексов на точечной электронограмме можно (Organova et al., 1974): 1) отличить валлериит с гексагональной симметрией сдвоенных точек от точилинита с ромбической симметрией; 2) отличить друг от друга разновидности точилинита; 3) определить размеры элементарных ячеек в плоскости слоя (при этом для валлериита определяются  $a_{\text{сульф}}$  и  $a_{\text{брусит}}$ ); 4) в ряде случаев провести диагностику примесей. С использованием микродифракции появляется реальная возможность рассчитать коэффициент при "бруситовой молекуле" для валлериитов (и точилинитов).

Подтверждением этого может служить работа Н.Органовой и др. (1971), в которой показано, что все изучавшиеся точилиниты содержали примесь рентгеноаморфного гиббсита  $Al(OH)_3$ . В кристаллохимической формуле (пересчет химических анализов двух разновидностей точилинита) коэффициенты при "бруситовой молекуле" равны 1,82 и 2,11, что значительно больше теоретического значения (1,67). Анализ был пересчитан с учетом примеси  $Al(OH)_3$ , зафиксированной микродифракцией.

В результате кристаллохимическая формула оказалась в полном соответствии со структурой, при содержании примеси в одном случае 2,5, в другом — 8 вес. %.

Наиболее существенным недостатком микродифракционного метода в применении к точилиниту и валлерииту является невозможность установить истинное количественное соотношение между фиксируемыми кристаллическими фазами, так как состав исследуемого объекта не всегда точно отражен в препарате. Способ приготовления образца для просмотра под электронным микроскопом не обеспечивает полного соответствия объекта и препарата.

Таблица 1

Дебаегранмы валлериитов

Шведский валлериит, Кавельторп			Валлериит из сплошных талнахитовых руд, Октябрьское месторождение				Валлериит из прожилково-вкрапленных халькопиритовых руд, Талнах			
I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	hkl <sub>сп</sub>	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	hkl <sub>сп</sub>
10	11,3	001	9	11,38	003		10	11,3	003	
-	-		2	7,24a			-	-		
10	5,62	002	10	5,69	006		10	5,65	006	
6	3,76	003	8	3,79	009		8	3,81	009	
8	3,27	100	9	3,26	101		9	3,24	101	
4ш	3,13	101	2	3,15					102	
-	-		6	3,05			4	3,05	104	
-	-		1	2,95	10 $\bar{5}$		3	2,98	10 $\bar{5}$	
6	2,84	004	2	2,845	00.12		7	2,86	00.12	
-	-	102	2	2,770a*		100	1	2,78		100
-	-		2	2,674a		101	-	-		
-	-		1	2,592	10 $\bar{8}$		3	2,62	10 $\bar{8}$	
3	2,53	103	-	-			-	-		
-	-		4	2,486a		102	-	-		
1	2,34		1	2,359	10.10		4	2,37	10.10	
5	2,27	005	6	2,269	00.15		5	2,29	00.15	
-	-		-	-	10.1 $\bar{1}$		-	-		
-	-		-	-			-	-		
-	-		5	2,142a			-	-		
4ш	2,09	$\beta$	5	2,049	10.13		4	2,063	10.13	
-	2,06		-	-			-	-		
-	-		1	1,958	10.1 $\bar{4}$	104	1	1,974	10.1 $\bar{4}$	
-	-		-	-			-	-		
8	1,894	006	7	1,897	00.18		9	1,903	00.18	
-	-	110	-	-			-	-		
7	1,867	105	7	1,869ш	113		8	1,870	113	
-	-		-	-	116		-	-		
2	1,795	112	1	1,790	10.16a	105	4	1,792	116	
-	-		-	-			-	-		
-	-		-	-			-	-		
2	1,694	113	-	-			1	1,705	119	
3ш	1,645	106	-	-	20 $\bar{1}$		-	-		
-	-	007	-	-	202		-	-		
-	1,622	201	4	1,630	00.21		4	1,636	00.21	
-	-		5	1,600	204	110	1	1,602	205	
-	-		-	-	205		-	-		
2	1,571	202	2	1,577ш	10.19		1	1,577	207	
-	-		-	-	11.12		-	-		
-	-		-	-	207		-	-		
4	1,536	-	-	-			3	1,549	208	
1	1,483	203	1	1,476	20.10		-	-		

\* а - отражение от бруситовой компоненты.

Образец из прожилково-вкрапленных пирротиновых руд Талнаха					Валлериит из Лулекопа (ASTM)					Точилиниты					
										изометричный		игольчатый			
I	$d_{\alpha\bar{A}}$	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl	I	$d_{\alpha\bar{A}}$	hkl
10	11,34	100	11,40	003	9	10,68	6	10,7	001						
-	-		-		-	-		-	-						
10	5,70	100	5,71	006	>10	5,34	>10	5,35	002						
4	3,79	50	3,80	009	4	3,57	2ш	3,58	13 $\bar{1}$						
8	3,21	60	3,27	101	-	-	1ш	3,27							
-	-	50	3,23	10 $\bar{2}$	-	-	-	-							
-	-	20	3,07	104	-	-	-	-							
8	2,95	10	2,958	10 $\bar{5}$	-	-	-	-							
6	2,87	50	2,846	00.12	-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		3	2,68	2ш	2,67	20 $\bar{1}$ , 13 $\bar{3}$						
-	-	10	2,604	10 $\bar{8}$	4	2,60	2р	2,56	15 $\bar{1}$						
1	2,54	-	-		-	-	-	-							
1	2,47	-	-		-	-	-	-							
1	2,36	20	2,346	10.10	2ш	2,30	2	2,33	202						
2	2,30	20	2,259	00.15	-	-	-	-							
-	-	-	-	10.1 $\bar{1}$	-	-	-	-							
1	2,24	-	-		6ш	2,20	9	2,24	20 $\bar{3}$ , 13 $\bar{2}$						
3	2,13	-	-		2	2,14	1р	2,13	15 $\bar{3}$ , 06 $\bar{3}$						
5	2,05	20	2,041	10.13	5ш	2,04	6ш	2,03	203						
-	-	-	-		-	-	-	-							
4	1,961	-	-		-	-	-	-							
4	1,925	-	-		-	-	-	-							
-	-	50	1,885	00.18	-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
7ш	1,870	50	1,860	113	7ш	1,845	7ш	1,864	204, 261, 064						
-	1,838	-	-		-	-	-	-							
-	-	10	1,780	10.16	3	1,788	3	1,801	006						
-	-	-	-	116	-	-	-	-							
8	1,769	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		4	1,722	2	1,718	205						
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	10	1,629	00.21	3ш	1,619	4	1,623	205						
2	1,606	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		-	-	-	-							
-	-	-	-		4	1,562	0.10.0								
2	1,542	10	1,526	208	5ш	1,537	2	1,544	0.10.1						
-	-	-	-		-	-	-	-							

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Объектами настоящего исследования послужили минералы группы валлериита из норильских медно-никелевых руд и валлериит из месторождения Кавельторп в Швеции<sup>1</sup>. Изучение минералов проводилось по следующей схеме: 1) на электронном зонде определялся их состав (табл.2); 2) методом Дебая - Шерера снимались порошковые образцы-"столбиков" (см.табл.1); 3) в камере РКУ-114 с металлическим кремнием в качестве внутреннего стандарта получались порошковые образцы для определения размеров элементарных ячеек сульфидной составляющей; 4) по точечным электронограммам валлериитов рассчитывались размеры элементарных ячеек бруситовой компоненты, при этом а и с сульфидной составляющей использовались в качестве эталона (табл.3); 5) по результатам микрорентгеноспектрального анализа производился расчет кристаллохимических формул валлериитов

Т а б л и ц а 2

Состав валлериитов (по данным электронного микрозондирования)

Элемент	Кавельторп	Октябрьское месторождение*	Талнах		
			Халькопиритовые руды	пирротиновые руды	
				1-й анализ	2-й анализ
Cu	18,6	20,0	23,64	9,0	9,0
Fe	29,5	43,8	22,0	33,5	35,5
S	23,3	20,3	22,8	26,3	23,3
Mg	11,5	-	11,15	11,15	10,4
Al	-	-	0,88	0,52	0,52

\* Соответствует минералу, описанному Д.Харрисом с соавторами (Harris et al., 1970).

с учетом: а) коэффициента при "бруситовой молекуле" и б) фазового состава (см..табл.3).

### Валлериит из Кавельторпа

представлен вкрапленными выделениями в серпентине и других минералах в сростании с халькопиритом, кубанитом, сфалеритом и магнетитом.

Точечная электронограмма шведского валлериита показана на рис.4 (см. приложение). Она представляет собой сечение (hko) обратной решетки. Рефлексы образуют двоянный гексагональный узор. Ближайший к первичному пучку электронов и более интенсивный из них соответствует отражениям

от сульфидной компоненты минерала, более отдаленный от центра снимка и менее интенсивный - отражениям от бруситовой составляющей.

На рис.5 (см. приложение) изображен другой тип дифракционной картины: рефлексы располагаются по псевдогексагональному мотиву. Снимок почти тождествен картине, часто наблюдающейся в точиллинитах. Доказано (Органова и др., 1971), что она принадлежит гиббситу  $Al(OH)_3$  (съемка эталонного гиббсита и пересчет химического анализа не оставляли сомнения в правильности такого вывода). Однако шведский валлериит не содержит алюминия (см. табл.2). Близкую к  $Al(OH)_3$  структуру могло бы иметь соединение с формулой  $Fe(OH)_3$ , хотя до сих пор оно не известно в природе и не получено в лаборатории<sup>2</sup>.

Пересчет анализа на электронном микрозонде с использованием коэффициента 1,51 при "бруситовой молекуле" (см.табл.3) приводит к следующему составу образца:  $Cu_{0,81}Fe_{1,19}S_{2 \cdot 1,51}Mg_{0,89}Fe_{0,11}(OH)_2 + 0,099Fe(OH)_3$ .

Содержание  $Fe(OH)_3$ , исходя из этой формулы, составляет 4,7%. Г.Шпрингер (Springer, 1968), по данным микрозондового анализа, получил для этого валлериита формулу  $Cu_{0,81}Fe_{1,19}S_{2 \cdot 1,56}Mg_{0,83}Fe_{0,17}(OH)_2$ . Различия в формуле

<sup>1</sup> Образец получен из Минералогического музея АН СССР.

<sup>2</sup> Возможно, что это связано с рентгеноаморфным состоянием  $Fe(OH)_3$ .

Т а б л и ц а 3

Кристаллохимические формулы и размеры элементарных ячеек валлериитов

Образец	a, Å		c, Å	Формула
	суль- фид- ная ком- по- нента	бру- сито- вая ком- по- нента		
Валлериит из Лулекопа (Evans, All- mann, 1968)	3,792	3,07	34,10	$Fe_{1,07}Cu_{0,93}S_2 \cdot 1,526[Mg_{0,68}Al_{0,32}(OH)_2]$
Валлериит из Кавельторпа (Springer, 1968)	3,787	3,08	34,11	$Fe_{1,19}Cu_{0,81}S_2 \cdot 1,51[Mg_{0,89}Fe_{0,11}(OH)_2]$
Валлериит из сплошных тал- нахитовых руд (Harris et al., 1970)	3,778	3,20	34,147	$Fe_{1,005}Cu_{0,995}S_2 \cdot 1,37[Fe(OH)_2]$
Валлериит из прожилково- вкрапленных халькопирито- вых руд	3,785	3,08	34,13	$Fe_{0,953}Cu_{1,047}S_2 \cdot 1,51[Mg_{0,885}Fe_{0,145}(OH)_2]$
Валлериит из прожилково- вкрапленных пирротиновых руд*	3,73	3,12	34,4	$(Fe, Cu)S_2 \cdot 1,43[(Mg, Fe)(OH)_2]$
Хаапалаит из Восточной Фин- ляндии (Nuhma et al., 1973)	3,641	-	34,02	$Fe_{1,26}Ni_{0,74}S_2 \cdot 1,61[Mg_{0,84}Fe_{0,16}(OH)_2]$

\* Немономинеральность образца, а также размытость линий на его порошкограмме не позволили измерить параметры элементарной ячейки с той же точностью, как для других образцов.

касаются ее бруситовой части и связаны, как указано выше, с присутствием примеси  $Fe(OH)_3$ .

Другой редкий тип точечных электронограмм показан на рис.6 (см. приложение). Дифракционная картина содержит внутри первого гексагона, характерного для сульфидной компоненты обычного валлериита, гексагон меньшего размера. Кроме того, появляются дополнительные более слабые рефлексы несulfидной компоненты, что связано с увеличением размеров ячейки бруситовой составляющей в  $\sqrt{3}$  раз. В этом случае можно предполагать упорядоченное размещение атомов по октаэдрам, что подтверждается не только исчезновением внутренних рефлексов под действием электронного пучка на одном из кристаллов, но и измерением интенсивностей рефлексов (Органова, 1972). Показано, что при параметре бруситовой составляющей описываемой разновидности ( $a_{бр} = 5,34 \text{ Å}$ ) атомы Fe всегда располагаются в одном из трех структурных положений металла.

Валлериит из сплошных талнахитовых руд (Октябрьское месторождение, образец 2088) образует прожилки в талнахите и кубаните (рис.7 - см.приложение)

и замещает кубанит и магнетит. Особенностью этого валлериита является отсутствие в нем магния (см. табл.2). Как мы уже указывали, валлериит такого состава впервые был обнаружен канадскими исследователями (Harris et al., 1970) в образце талнахитовых руд из Норильского месторождения, полученного из Ленинградского горного музея. Точечные электронограммы образца валлериита 2088 представлены на рис.8 (см. приложение). Сравнение с соответствующим снимком шведского валлериита показывает, что при сохранении общей схемы в расположении рефлексов между ними существует и разница: на втором снимке система бруситовых отражений оказывается интенсивней и более удаленной от центра снимка. Это связано с чисто Fe-"бруситовой" компонентой данного образца. Измерения привели к  $a = 3,20 \text{ \AA}$ , тогда как  $a$  для  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  равняется  $3,28 \text{ \AA}$  (Feitknecht et al., 1950). Возможными причинами могут быть или сжатие сетки октаэдров в плоскости слоя с двухвалентным железом или трехвалентное состояние части железа в бруситовой компоненте минерала. Значение коэффициента при "бруситовой молекуле" - 1,37. Еще одной особенностью валлериита в образце из сплошных талнахитовых руд является заметный на всех микродифракционных снимках от разных микромонокристаллов поворот сульфидной подрешетки относительно бруситовой на угол  $2-3^\circ$ , что обычно не наблюдается у большинства других образцов. Встречаются кристаллы-примеси с псевдогексагональной симметрией (см. рис.5).

Пересчет данных микрозондового анализа с известным коэффициентом при бруситовой молекуле приводит к формуле

$\text{Cu}_{0,995}\text{Fe}_{1,005}\text{S}_2 \cdot 1,37[\text{Fe}(\text{OH})_2] + 0,1\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  
 содержание добавочного компонента - 4,2%. В работе Харриса с соавторами (Harris et al., 1970) формула этого же валлериита имеет вид:  
 $\text{Cu}_{0,995}\text{Fe}_{1,005}\text{S}_2[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ .

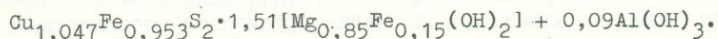
От некоторых кристаллов под электронным микроскопом получается представленная на рис.9 (см. Приложение) дифракционная картина (назовем эту фазу фазой I.). Рефлексы располагаются по гексагональному мотиву. Предположив, что действительная симметрия фазы ромбоэдрическая, получаем  $a_{\text{текс}} = 4,28 \text{ \AA}$ . Обращение к порошкограмме (см. табл.2, Октябрьское месторождение) обнаруживает наличие дополнительных линий. Часть из них можно проиндексировать в бруситовой подъячейке валлериита<sup>1</sup>. Однако некоторые линии остаются "свободными", среди них выделяется линия с  $d = 2,14 \text{ \AA}$  ( $l = 5$ ). Эту линию можно отождествлять с ближайшим к первичному пучку электронов отражением (110) на рис.9. Аналогичную картину дает дифракция электронов в кальците, но у него  $a_{\text{текс}} = 4,99 \text{ \AA}$  (у сидерита  $\text{FeCO}_3$   $a_{\text{текс}} = 4,68 \text{ \AA}$ ). Почти такие же снимки приведены и в работе Н.Органовой (Organova et al., 1974) для "валлериитоподобного минерала" типа I, изученного ранее (Harris, Vaughan, 1972). Трудно сделать сколько-нибудь обоснованные выводы о составе этой фазы, однако значительное сходство ее точечных электронограмм с кальцитовыми в совокупности с химическим составом образца позволяет думать, что она имеет гибридную структуру, в которой слои сульфида Fe и Cu (а может быть, только Fe или Cu) чередуются со слоями  $\text{FeCO}_3$ .

Если предположение о принадлежности линии порошкограммы с  $d = 2,14 \text{ \AA}$  фазе I верно, количество последней должно быть достаточным, чтобы повлиять на пересчет данных микрозондовых анализов на кристаллохимическую формулу. Однако хорошо согласующийся со всеми данными вывод, учитывающий только валле-

<sup>1</sup> В данном случае появление отражений от бруситовой подъячейки, обозначенных в табл.1 буквой а, связано с составом бруситовой компоненты (ионы железа рассеивают рентгеновские лучи значительно сильнее, чем ионы магния).

риитовую и псевдогексагональную компоненты, может найти объяснение и при содержании сульфидной и несульфидной составляющих в фазе I примерно в тех же соотношениях, что и в валлериите.

Валлериит из прожилково-вкрапленных халькопиритовых руд Талнахского месторождения образовался путем замещения халькопирита (рис.10 - см.приложение) и представлен большей частью мелкозернистыми агрегатами. Более крупные зерна валлериита размером в десятые доли миллиметра наблюдаются местами в секущих прожилках халькопирита. Этот валлериит по составу (см. табл.2) близок к шведскому. Однако его дебаеграмма индифицируется в ромбоэдрической ячейке (см.табл.1). Сравнение с ромбоэдрическим валлериитом из Лулекопа показывает некоторую разницу в распределении интенсивностей, что следует, по-видимому, связать с изменением состава бруситового слоя и его влиянием на сульфидную составляющую. Пересчет данных микронзондового анализа с учетом содержания примеси псевдогексагональной фазы и параметров ячеек приводит к следующей формуле:



В отличие от шведского талнахский валлериит в своей сульфидной части имеет избыток Cu по отношению к Fe. "Бруситовые" составляющие минералов близки. Примесная псевдогексагональная фаза имеет существенно алюминиевый состав.

Минералы группы сульфид-гидроокислов в прожилково-вкрапленных пирротиновых рудах Талнахского месторождения замещают пирротин (рис.11 - см. приложение). Наблюдаются структуры различных стадий замещения вплоть до полного исчезновения пирротина и возникновения на его месте валлериитовых, валлериит-магнетитовых и валлериит-пиритовых агрегатов. На этом образце получено наибольшее разнообразие дифракционных картин. Кроме валлериита (рис.12 - см.приложение), в котором бруситовый слой содержит железо и магний ( $a_{\text{ор}} = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $k = 1,43$ ), в образце обнаружены: 1) псевдогексагональная фаза (см. рис.5); 2) точилинит-I, или изометричный точилинит (рис.13 - см. приложение), на снимке видна ромбическая симметрия расположения рефлексов (Органова и др., 1972, 1973а); 3) точилинит-II с дополнительной по сравнению с точилинитом-I "псевдоквадратной" системой рефлексов (рис.14 - см.приложение); 4) фаза-I, аналогичная изображенной на рис.9; 5) брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (рис.15 - см.приложение); 6) впервые встреченная фаза-II с точечной электрограммой, представленной на рис.16 (см. приложение).

Следует подчеркнуть, что в основном образец состоит из валлериита и точилинита<sup>1</sup> (в табл.1 помещена порошковая диаграмма валлериита с небольшой примесью точилинита). Все остальные компоненты, кроме  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , содержатся в ничтожных количествах, не влияющих на состав образца.

Снимок фазы-II (см.рис.16) можно интерпретировать как результат дифракции от переслаивания сульфидных слоев гексагональной симметрии с гидроокисными слоями, симметрия которых также близка к гексагональной. Сложный фазовый состав образца не позволяет надежно истолковать результаты микронзондового исследования (см.табл.2). Однако малое по сравнению с обычным валлериитом содержание Cu объясняется не только наличием не содержащих меди точилинитов, но и, по-видимому, существенно железистым составом сульфидной компоненты минерала, для которой измеренное значение  $a_{\text{сульф}}$  меньше обычного.

<sup>1</sup> Это подтверждено порошковыми диаграммами вещества, взятого из разных мест одного шлифа и из разных шлифов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты кристаллохимических формул и параметры элементарных ячеек валлериитов<sup>1</sup> (см. табл. 3) показывают, что изменение размеров элементарной ячейки их сульфидной составляющей, как правило, невелико. Исключением является образец из прожилково-вкрапленных пирротиновых руд Талнахского месторождения, в сульфидной части которого много железа, ( $a_{\text{сульф}}$  изменяется не более чем на 0,06 Å, т.е. на 1,6%).

Колебания  $c_{\text{сульф}}$  составляют 0,3 Å, т.е. порядка 1%. Чтобы проследить более тщательно колебания в составе сульфидной компоненты валлериита, можно привлечь литературные данные, так как именно на эту часть кристаллохимической формулы не влияет метод ее расчета. Результаты настоящей работы (без учета упомянутого выше валлериита), а также данные Г. Шпрингера (Springer, 1968) показывают, что содержание железа в сульфидной молекуле изменяется от 0,95 до 1,19, а меди — от 0,81 до 1,047, причем чаще наблюдается избыток Fe, чем Cu.

Область колебаний размеров элементарной ячейки бруситовой составляющей валлериита в рассмотренных нами образцах  $a_{\text{ор}}$  — от 3,07 Å (образец Эванса и Альмана) до 3,20 Å (образец из сплошных талнахитовых руд), т.е.  $\Delta a_{\text{ор}} = 0,13$  Å, что отвечает 4%. Из табл. 3 видно, что пределы замещения магния на другие катионы в бруситовом слое изменяются от 1 (Harris et al., 1970) до 1/3 от общего количества (Evans, Allmann, 1968).

Изменение коэффициента при бруситовой молекуле происходит в интервале от 1,37 (талнахский валлериит) до 1,52 (африканский валлериит с  $\text{Al}^{3+}$  в бруситовом слое). Не исключено, что в случае обнаружения в природе или получения синтетических валлериитов с другим составом гидроокисного слоя пределы колебаний коэффициента при бруситовой молекуле расширятся, например у валлериита с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в качестве несulfидной компоненты.

В литературе отмечалось (Evans, Allmann, 1968), что в структуре брусита трехвалентный алюминий не замещает двухвалентный магний. Однако известны замещения двухвалентного магния и двухвалентного железа алюминием в брусите и амакините с формулой  $\text{Fe}_{0,73}\text{Mg}_{0,224}\text{Mn}_{0,046}(\text{OH})_2$  (Козлов, Левшов, 1962).

Замещение магния алюминием в бруситовых слоях наблюдается и в других гидридных минералах, в частности в кенените



Присутствие  $\text{Al}^{3+}$  в бруситовом слое вызывает избыток положительного заряда, который требует компенсации в небруситовой компоненте. В кенените с явно ионным характером связей в обеих подрешетках избыточный отрицательный заряд в он-слоях обеспечивается одновалентным натрием в хлорной подрешетке.

Сложнее объяснить баланс валентностей в сульфид-гидроокисных структурах. Действительно, для образца из Лулекопа с составом бруситового слоя  $\text{Mg}_{0,68}\text{Al}_{0,32}(\text{OH})_2$  положительный заряд в бруситовой составляющей несомненен; подробно вопрос о компенсации заряда в этом случае рассмотрен Р. Альманом (Allmann, 1971). Она требует такого же по величине и обратного по знаку заряда в сульфидной части. Однако механизм образования избытка отрицательного заряда не поддается однозначному толкованию вследствие смешанного характера связей между атомами металлов и S. Замещение магния на железо наблюдается в минерале съегрените  $8[\text{Mg}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}(\text{OH})_2][\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ , в котором Fe находится в трехвалентном состоянии.

Для сульфид-гидроокисных структур в случае, когда бруситовые слои, кроме магния, содержат железо, вопрос об их заряде неоднозначен (Shot et al.,

<sup>1</sup> Данные авторов и литературные данные.

1972): по структурным данным и химическому составу его решить невозможно. В точилинитах (Органова и др., 1971) содержание железа в бруситовом слое составляет около 1/3 (для точилинита-I, точилинита-II). Вместе с тем вакансии в сульфидном слое минерала должны создать в нем отрицательный заряд. Следует предположить, что в бруситовом слое содержится как  $Fe^{2+}$ , так и  $Fe^{3+}$ , из них  $Fe^{3+}$  в точилините-I распределяется упорядоченно по октаэдрам бруситового слоя.

Как распределены заряды в большинстве валлериитов, сказать трудно. Как правило (см. табл. 3), Fe в небольших количествах замещает Mg, а корреляции между изменением его содержания и суммарным составом слоев обнаружить не удалось. Сравнение близких по составу шведского валлериита и образца из прожилково-вкрапленных халькопиритовых руд показывает, что при различном содержании Fe в бруситовом слое ( $\Delta Fe_{бр} = 0,03$ ) содержание Fe в сульфидном слое изменяется больше ( $\Delta Fe_{сульф} = 0,24$ ). Если в первом случае наблюдается избыток железа по сравнению с медью, то во втором - меди больше. Вопрос о валентности Fe в валлериите, очевидно, можно решить с помощью метода Мессбауэра.

### ВЫВОДЫ

Особенности состава изучавшихся валлериитов связаны с условиями их нахождения и прежде всего с составом тех минералов, с которыми они ассоциируются. "Железистый" валлериит обнаружен в сплошных талнахитовых рудах, не содержащих магния; "магнезиальный" - в прожилково-вкрапленных рудах среди богатых магнием метасоматитов; смесь валлериита и точилинита образовалась путем замещения пирротина.

В валлериитах проявлен изоморфизм как в сульфидной, так и в бруситовой частях структуры. При этом изменение состава гидроокисной части влияет на значение коэффициента при бруситовой молекуле. При триоктаэдрическом характере бруситового слоя, предполагающем полное заполнение октаэдров в нем, трудно ожидать большого отклонения величин коэффициента от 1,3-1,55. Поэтому формула валлериита должна иметь вид  $(Fe, Cu)S_2 \cdot n[Mg, Fe, Al(OH)_2]$  при  $n = 1,3-1,55$ . Для заключения о соотношениях между замещающими друг друга атомами необходимо знать, какие примеси присутствуют в образце. Диагностика примесей затруднительна вследствие их малого количества, тесного сращения с собственно валлериитом, а также их рентгеноаморфного характера. Преодолеть все эти трудности при известном химическом составе и наличии порошкограмм помогает применение микрофракционного метода.

При сопоставлении литературных данных с результатами настоящего исследования можно сделать вывод о неправильной интерпретации в ряде случаев данных химических анализов валлериита. Для дальнейшей конкретизации проявлений изоморфизма в этой группе минералов необходимо провести детальное исследование большого количества образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

- ГЕНКИН А.Д., ВЯЛЬСОВ Л.Н. О валлериите и макинавите и условиях их нахождения в рудах. - Геол. рудн. месторожд., 1967, № 2.  
КОЗЛОВ И.Т., ЛЕВШОВ П.П. Амакинит - новый минерал из группы брусита-пиррохрита. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1962, ч.91, вып.1.  
ОРГАНОВА Н.И. Дифракционное изучение гибридных минералов с сульфидной компонентой. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1972.

- ОРГАНОВА Н.И., ГЕНКИН А.Д., ДРИЦ В.А., ДМИТРИК А.Л., КУЗЬМИНА О.В. Точилинит - новый сульфид - гидроокисел железа и магния. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1971, ч.100, вып.4.
- ОРГАНОВА Н.И., ДРИЦ В.А., ДМИТРИК А.Л. Структурное изучение точилинита-I. Изометрическая разновидность. - Кристаллография, 1972, т.17, вып.4.
- ОРГАНОВА Н.И., ДРИЦ В.А. ДМИТРИК А.Л. Структурное изучение точилинита-II. Игольчатая разновидность. Необычные дифракционные картины. - Кристаллография, 1973а, т.18, вып.5.
- ОРГАНОВА Н.И., ДРИЦ В.А., ДМИТРИК А.Л. Об однослойном вальериите. - Докл. АН СССР, 1973б, т.212, № 1.
- ALLMANN R. Das Bindungsprinzip der Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen.-Fortschr.Mineral., 1971, Bd. 48, N 1.
- DUNCUMB P., REED S.J.B. Quantitative electron probe microanalysis, NBS, Spec.Publ., 1968, v. 198.
- EVANS H.T.JR., ALLMANN R. The crystal structure and crystal chemistry of valleriite. - Z.Kristallogr., 1968, Bd. 127, H. 1-4.
- FEITKNECHT W., KELLER G. Über die dunkelgrünen Hydroxidverbindungen des Eisens. - Z.anorg. Chem., 1950, Bd. 262.
- HARRIS D.C., CABRI L.J., STEWART J.M. Valleriite-type mineral from Norilsk, Western Siberia. - Amer.Mineralogist, 1970, v. 55, N 11-12.
- HARRIS D.C., VAUGHAN D.J. Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new data on valleriite. - Amer. Mineralogist, 1972, v. 57, N 7-8.
- HEINRICH K.F.J. The electron microprobe. N.Y., John Willey, 1966.
- HUHMA M., VUORELAINEN I., HÄKLI T.A., PAPUNEN H. Haapalaite a new nicekl-iron sulfide of the valleriite type from East Finland. - Bull. Geol. Soc. Finland, 1973, v. 45, N 1.
- IIISHI K., TOMISAKA T., KATO T., TAKENO S. Synthesis of valleriite. - Amer. Mineralogist, 1970, v. 55, N 11-12.
- ORGANOVA N.I., DRITZ V.A., DMITRIK A.L. Selected area. Electron differaction study of a type II "valleriite-like" mineral. - Amer. Mineralogist, 1974, v.59, N 1-2.
- REED S.J.B. Characteristic fluorescence corrections in electron probe microanalysis. - Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, N 11.
- SHOT E.H., OTTEMANN J., OMENETTO P. Some new observations on mackinavite and valleriite.-Rend.Soc. ital. miner. e. petrol., 1972, v. 28, N 1.
- SPRINGER G. Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl Mikroanalyse. - Fortschr. Mineral., 1967, Bd. 45, N 1.
- SPRINGER G. Electron-probe analyses of Mackinavite and valleriite. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1968, H. 8.
- TAKENO S. Valleriite syntheses. - Carnegie Inst. Annual Rept. Direct. Washington, 1970-1971.

**М. Г. Добровольская, А. И. Цепин, Л. Н. Вьяльсов,  
И. П. Илутин, И. В. Муравьева, Г. В. Басова, Г. П. Беляевская**  
**ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ, МЕДИ В ДЖЕРФИШЕРИТЕ**

Джерфшперит, обнаруженный сравнительно недавно и относящийся к калийсо-держажим сульфидам железа и меди, является минералом переменного состава. Он встречается как в метеоритах (Fuchs, 1966, El Goresy et al., 1971), так и в земных образованиях (Генкин и др., 1969; Соколова и др., 1971; Цепин и др., 1972, Добровольская и др., 1975; Конев и др., 1972).

Из каменных метеоритов джерфшперит найден в энстатитовых хондритах, ахондритах и октаэдритах, в которых он ассоциируется с троилитом, камаситом и

графитом. Очень небольшие зерна джерфшерита также обнаружены в массивных выделениях графита. Между зернами джерфшерита и троилита установлены мелкие зерна халькопирротина с включениями макинавита.

В пегматитах щелочных пород Хибинского массива джерфшерит встречается среди пироксена, нефелина, калиевого полевого шпата, апатита и ассоциируется с пирротинном, халькопирритом, кубанитом, макинавитом, редко со сфалеритом. Для этой ассоциации характерно присутствие расвумита — калийсодержащего сульфида железа, а также двух калиевых сульфидов сложного состава (Соколова и др., 1971).

В кимберлитах Якутии джерфшерит распространен шире по сравнению с другими сульфидами и обнаружен почти во всех известных трубках (Добровольская и др., 1975). Он образует небольшие по размерам выделения (редко до 2 мм) в гранат-пироксеновых породах, крупных желваках ильменита и в кимберлите (рис. 1 — см. приложение). Джерфшерит встречается в сростаниях с пентландитом, халькопирритом, кубанитом, пирротинном. В некоторых случаях с ним ассоциируются точилит, грейгит, макинавит, валлериитоподобный минерал, самородная медь и самородное никельсодержащее железо.

А.А.Коневым (Конев и др., 1972) джерфшерит найден в волластонит-гранат-мелилитовых скарнах Тажерана (Западная Сибирь) и кальцифирах щелочных сиенитов, где он ассоциируется с пирротинном, троилитом, графитом, железистым монтичеллитом, куспидином, иногда с перовскитом.

Приведенные данные свидетельствуют об образовании минерала в различных условиях и парагенезисах, что, несомненно, оказало существенное влияние на его химический состав. Как видно из табл. 1, джерфшерит из метеоритов и скарнов Тажерана характеризуется низким содержанием меди и никеля, талнахский и хибинский — высоким содержанием меди, но низким — никеля, а для якутского джерфшерита типичны значительные количества никеля и варьирующие — меди. Это позволяет относить его к минералам переменного состава и считать калийсодержащим сульфидом не только железа и меди, но и никеля.

Рассматривая химические анализы (табл. 1, 2), можно видеть, что при сравнительно постоянном содержании серы и калия заметно варьирует содержание железа, меди и никеля, особенно в образцах из различных месторождений СССР, в частности из кимберлитов Якутии (табл. 2). Характерной особенностью джерфшерита является присутствие хлора, до 1,8% — в образцах из каменных метеоритов.

В джерфшерите из метеоритов сумма катионов всегда ниже, чем в его образцах различных месторождений СССР, а основным металлом в нем является железо (в среднем 50%). Содержание железа в хибинском, талнахском и якутском джерфшерите заметно ниже (от 36 до 46%, в среднем 40%). Недостаток железа компенсируется в одних случаях (Хибинский массив и Талнахское месторождение) повышенным содержанием меди (до 15,5%), в других (например, кимберлиты Якутии) — никеля (от 11 до 20%). Как правило, высокие содержания указанных элементов взаимоисключают друг друга, вследствие чего для Хибинского массива типична медьсодержащая разность джерфшерита, а для Якутии — никельсодержащая. Только в одном случае (анализ 8, табл. 2) в образце из трубки "Обнаженная" отмечено наряду с высоким содержанием никеля (до 12%) и относительно высокое содержание меди (до 8%); 24 анализа джерфшерита из кимберлитов показали значительные вариации в содержании никеля — от 10,8 до 19,8% (среднее — ~13,5%) при отношении Ni:Fe=1:2, редко 1:4.

Микроскопическое и рентгеноспектральное исследования джерфшерита показали, что в большинстве случаев никель, медь и хлор равномерно распределяются по площади зерен (рис. 2 — см. приложение) и содержание их, как правило, посто-

Т а б л и ц а 1

Химический состав джерфшерита из каменных метеоритов и различных месторождений СССР, %

Элемент	Метеориты						Месторождения				
	Сант-Маркс (Fuchs, 1966)	Бишоп-вилл	Пена-Бланка	Спрингс	Сант-Маркс	Толука	Талнах (Генкин и др., 1969)	Хибинский массив (Соколова и др., 1971)		Якутия (Петшин и др., 1972)	Тажеран, Сибирь (Конев и др., 1972)
	El Coresy et al., 1971							1	2		
K	8,7	9,0	10,6	10,9	10,1	9,9	8,25	8,55	9,27	8,93	9,0
Na	0,3	-	-	0,3	0,8	-	-	0,55	0,44	-	0,1
Fe	50,7	49,3	51,9	50,4	50,0	50,1	43,5	42,05	40,60	37,44	47,24
Ni	0,8	2,69	1,4	0,7	1,6	4,2	1,5	-	-	19,8	3,4
Cu	4,2	0,05	1,3	1,4	3,6	1,1	15,5	11,80	11,62	0,24	3,88
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,7
Mg	-	-	-	-	-	-	-	1,56	1,76	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-
S	33,8	35,2	32,6	32,7	32,2	33,6	33,5	33,66	33,7	31,95	33,53
Cl	1,0	1,12	1,8	1,5	1,4	1,7	-	1,4	-	1,28	0,93
Сумма	99,5	97,36	99,6	97,9	99,7	100,6	102,25	99,66	97,39	99,86	98,78
а, Å	10,34						10,46		10,41	10,26	10,35

Анализы табл. 1 и 2, за исключением образцов из Хибин, выполнены с помощью микрозонда.

Т а б л и ц а 2

Химический состав джерфшерита из кимберлитов Якутии, %

Элемент	Номер анализа									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni	19,80	19,14	15,63	12,82	16,5	12,2	14,7	11,8	10,95	11,99
Fe	37,44	36,67	40,16	41,58	38,2	43,2	41,5	37,3	45,31	37,53
S	31,95	33,39	32,32	32,81	30,3	34,8	32,1	29,8	33,37	29,75
Cl	1,28	1,28	1,28	1,28	1,30	0,84	1,30	0,73	He	0,97
K	8,93	9,19	8,89	9,07	8,20	8,9	8,9	8,3	7,66	6,86
Cu	0,24	0,21	0,44	0,43	3,6	2,0	1,7	7,8	0,08	7,03
Co	0,22	0,20	0,11	0,03	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,86	100,08	98,83	98,02	98,1	101,94	100,2	95,73	97,51	94,27

1 - 4 - трубка "Удачная-Восточная"; 5, 6, 9 - ильменитовые желваки, трубка "Удачная-Восточная"; 7 - трубка "Мир"; 8, 10 - трубка "Обнаженная".

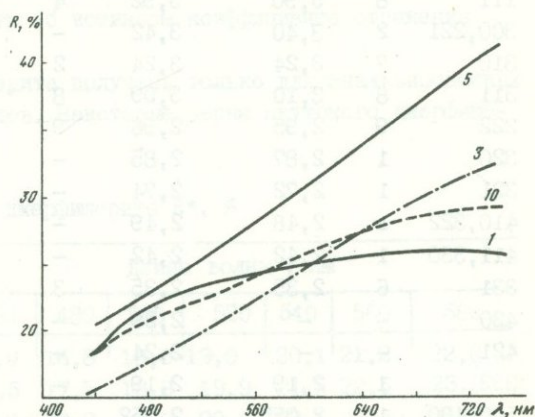
Условия анализа: микроанализатор MS-46 "Камека", рабочее напряжение  $U_0 = 20$  кв, ток образца  $I = 20$  нА, размер зонда 1-2 мк. Аналитическими линиями служили:  $KK_{\alpha}$ ,  $NiK_{\alpha}$ ,  $FeK_{\alpha}$ ,  $SK_{\alpha}$ ,  $CuK_{\alpha}$ ,  $CoK_{\alpha}$ ,  $CaK_{\alpha}$ ,  $MgK_{\alpha}$ .

Эталонны: К - расвумит, анортотлаз, джерфшерит (хибинский, 1), Ni, Fe, Co, Cu - чистые металлы, S - пирит, расвумит, джерфшерит, Ca-CaF<sub>2</sub>, Mg-MgO.

янное. В таких участках устанавливается корреляционная зависимость между содержанием, с одной стороны, железа и никеля, а с другой – железа и меди, серы и хлора. Это позволяет высказать предположение, что никель, медь, кобальт и хлор являются изоморфными примесями (металлы замещают железо, а сера замещается хлором).

Однако иногда на растровых изображениях (рис. 3 – см. приложение) отчетливо видно неравномерное распределение никеля и меди по площади зерна джерфшерита. Химические анализы свидетельствуют об относительном увеличении количества меди в краевой части отдельных зерен джерфшерита по сравнению

Р и с. 4. Спектры отражения джерфшерита с различным содержанием никеля и меди; номера кривых даны в соответствии с номерами образцов в табл. 4.



с центральной, но в том и другом случаях обнаруживается калий. Наблюдаются также участки в джерфшерите, в которых высокое содержание никеля и меди обусловлено мелкими включениями пентландита и халькопирита, образующими сложные сростания с джерфшеритом, иногда плохо различимые под микроскопом. Такие участки легко распознаются на поверхности зерен джерфшерита сканированием, так как в них нет калия.

Изоморфизм железо – никель и железо – медь в джерфшерите подтверждается изменением физических и оптических свойств минерала в зависимости от его состава. Прямым доказательством изоморфного замещения железа никелем или медью служит изменение параметра элементарной ячейки. Рентгенометрические данные показывают, что для разных образцов главные межплоскостные расстояния заметно различаются. Для якутских никельсодержащих образцов (табл. 3) характерно закономерное уменьшение межплоскостных расстояний, поэтому а джерфшерита из трубок "Удачная-Восточная" и "Мир" –  $10,26 \text{ \AA}$  (см. табл. 1 и 3) и несколько меньше по сравнению с а джерфшерита из метеорита –  $10,34 \text{ \AA}$  (Fuchs, 1966), скарнов Тажерана –  $10,35 \text{ \AA}$  (Конев и др., 1972), Талнахского месторождения и Хибинского массива – соответственно  $10,46$  и  $10,41 \text{ \AA}$  (Генкин и др., 1969; Соколова и др., 1971). Это дает основание полагать, что никель уменьшает, а медь увеличивает размеры элементарной ячейки. Таким образом, величина параметра а джерфшерита является функцией содержания не только железа, но главным образом изоморфных примесей – никеля и меди. Изоморфное вхождение этих элементов также сказывается на изменении некоторых физических свойств джерфшерита, например отражении и микротвердости.

В результате проведенных измерений величин отражения джерфшерита из кимберлитов Якутии установлено, что кривые дисперсии R однотипны с плавным подъемом в сторону длинноволновой области спектра (рис. 4).

Спектры отражения джерфшерита с различным содержанием никеля и меди, приведенные на рис. 4, и величины R (табл. 4) показывают, что оптические свой-

Таблица 3

Результаты расчета дебаграмм джерфшерита\*

hkl	Анализ 7** трубка "Мир"			Анализ 8, трубка "Обнаженная"***		Анализ 3, трубка "Удачная-Восточная"		Метеорит Сант-Маркс (Fuchs, 1966)	
	I	d/n	d/n <sub>ВУЧ</sub>	I	d/n	I	d/n	I	d/n
100	10	10,20	10,26	-	-	9	10,20	5	10,34
110	2	7,28	7,26	-	-	2	7,28	3	7,31
111	8	5,90	5,92	4	5,90	5	5,93	5	5,97
300,221	2	3,40	3,42	-	-	2	3,41	1	3,45
310	7	3,24	3,24	2	3,23	7	3,24	4	3,269
311	8	3,10	3,09	8	3,11	8	3,09	5	3,118
222	9	2,95	2,96	9	2,95	10	2,96	7	2,985
320	1	2,87	2,85	-	-	1	2,83	1	2,868
321	1	2,72	2,74	-	-	1	2,73	1	2,764
410,322	1	2,48	2,49	-	-	2	2,49	2	2,508
411,330	1	2,42	2,42	-	-	1	2,42	1	2,437
331	6	2,35	2,35	3	2,35	9	2,35	6	2,372
420	-	-	2,29	-	-	1	2,30	1	2,322
421	-	-	2,24	-	-	1	2,24	-	-
332	1	2,19	2,19	-	-	1	2,17	1	2,204
500,430	1	2,055	2,052	-	-	3	2,056	-	-
510,431	2	2,011	2,012	-	-	3	2,004	1	2,028
511,333	2	1,973	1,975	-	-	3	1,973	2	1,99
520,432	1	1,903	1,905	-	-	-	-	-	-
440	10	1,815	1,814	10	1,823	10	1,810	10	1,828
530,433	1	1,760	1,760	-	-	1	1,755	1	1,773
622	2	1,546	1,547	-	-	-	-	1	1,559
630,542	1	1,531	1,530	-	-	-	-	-	-
710,550	-	-	1,451	-	-	-	-	1	1,448
731,553	1	1,338	1,336	-	-	1	1,335	1	1,346
800	1	1,281	1,282	-	-	2	1,281	1	1,293
733	1	1,250	1,253	-	-	2	1,248	-	-
844	6	1,046	1,047	-	-	4	1,043	-	-
933,771	-	-	1,031	-	-	1	1,029	-	-
a, Å	10,26±0,01			10,26±0,01					

\* Съемка дебаграмм джерфшерита из Якутии проведена Г.В.Басовой (камера РКД-57,3; неотфильтрованное Fe-излучение). Расчеты выполнены И.В.Муравьевой.

\*\* Номера анализов соответствуют табл. 2.

\*\*\* Вследствие использования небольшого количества вещества на дебаграмме получились только основные линии.

ства минерала существенно меняются в зависимости от количества примесей никеля и меди, причем повышенное содержание никеля приводит к резкому возрастанию R, особенно в длинноволновой части спектра. Так, у образцов с содержанием никеля до 16,5% величина отражения при  $\lambda = 740$  нм составляет 41%. У медистых же образцов R при той же длине волны снижается до 26%. Содержание никеля до 2% практически не сказывается на величине R, но разница между  $R_{480}$  и  $R_{680}$  возрастает.

Вариации содержания никеля и меди соответственно в пределах 12-14% и 2-7% обуславливают значения R для  $\lambda=740$  нм в пределах 27-30,5% и большую величину  $R^1$ , которая достигает 9-13%. Однако необходимо отметить, что при указанном содержании никеля и меди изменение оптических свойств носит более сложный характер. К сожалению, отсутствие образцов джерфшерита с содержанием никеля 3-10% не позволяет более четко проследить изменение формы спектров отражения и абсолютных значений R. Нарушение закономерностей в изменении величины отражения джерфшерита отмечается тогда, когда в образцах присутствует в заметных количествах никель и медь. Возможно, что в таких случаях изменение R связано с субмикроскопическими включениями пентландита или халькопирита, которые не позволяют судить об истинном коэффициенте отражения джерфшерита.

Данные по микротвердости джерфшерита получены только для анализированных хибинских и частично якутских образцов. Некоторые зерна якутского джерфше-

Т а б л и ц а 4

Дисперсия коэффициента отражения джерфшерита R\*, %

Анализ**	Содержание, %		Длина волны, нм							
	Ni	Cu	440	460	480	500	520	540	560	580
8	11,8	7,8	15,0	16,0	16,8	18,0	19,0	20,1	21,2	22,0
3	15,63	0,44	15,5	16,5	17,5	18,8	19,9	21,5	22,5	23,8
6	12,2	2,0	15,8	17,0	16,2	19,8	20,8	22,1	23,5	24,5
7	14,7	1,7	17,0	18,2	18,9	19,4	21,1	21,8	22,7	23,8
10	11,99	7,03	18,5	20,0	20,8	21,7	22,5	23,6	24,2	25,2
5	16,5	3,6	20,5	21,5	23,0	24,0	25,5	27,0	28,0	29,5
Хибинский (1)	-	11,8	18,6	20,3	21,6	22,7	23,4	23,9	24,2	24,6
Талнахский	1,5	15,5	17,8	18,3	19,7	20,8	21,5	22,5	23,0	23,8

Т а б л и ц а 4 (окончание)

Анализ	Содержание, %		Длина волны, нм							
	Ni	Cu	600	620	640	660	680	700	720	740
8	11,8	7,8	23,0	23,8	24,5	25,5	26,0	26,8	27,2	27,5
3	15,63	0,44	25,0	26,0	27,5	28,9	29,8	30,8	31,7	32,5
6	12,2	2,0	25,7	26,5	27,5	28,7	29,3	30,0	30,2	30,5
7	14,7	1,7	24,2	26,1	26,1	27,0	27,6	28,0	29,0	29,1
10	11,99	7,03	26,0	26,8	27,5	28,0	28,5	29,0	29,2	29,3
5	16,5	3,6	31,0	32,5	34,0	35,8	37,0	38,3	40,0	41,0
Хибинский (1)	-	11,8	24,9	25,2	25,3	25,5	25,7	25,8	25,9	26,0
Талнахский	1,5	15,5	24,0	24,5	25,0	26,5	25,8	26,0	26,0	26,0

\* Значения R получены на микроспектрофотометре "Пиор" с автоматической регистрацией; объектив 3в фирмы Лейтц (ФРГ); эффективная апертура 0,1; спектральная чистота излучения 30 Å; опорные эталоны - кремний и карборунд.

\*\* Номера анализов даны в соответствии с табл. 2.

<sup>1</sup>R - крутизна спектра отражения;  $F = R_{480} - R_{680}$ .

Т а б л и ц а 5

Микротвердость джерфшерита  $H^*$ , кгс/мм<sup>2</sup>

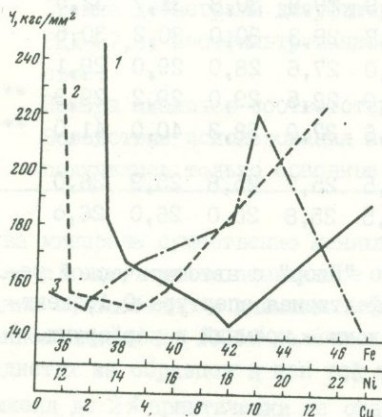
Образец **	Количество замеров	$H_{min}$	$H_{max}$	$H_{средн}$	Содержание, %			а, $\mu$
					Fe	Ni	Cu	
Хибинский								
(1)	45	136,6	152,8	144,7	42,1	-	11,8	10,46
7	18	139,9	158,8	149,5	41,5	14,7	1,7	10,26
6	18	133,3	162,8	154,5	43,2	12,2	2,0	-
3	12	148,8	160,8	156,3	40,2	15,63	0,4	-
5	15	143,2	179,4	166,9	38,2	16,5	3,6	-
10	18	172,1	189,2	181,9	37,5	11,99	7,0	-
8	18	198,4	258,0	220,6	37,3	11,8	7,8	-

\* Условия измерения: прибор ПМТ-3, тарирован по NaCl,  $P = 5$  г,  $H_{NaCl} \sim 21$  кгс/мм<sup>2</sup>, нагрузка 20 г, время опускания и вдавливания алмазной пирамидки 10 с.

\*\* Номера образцов соответствуют табл. 2.

рита настолько малы, что ни анализировать их, ни измерять их микротвердость невозможно. Однако проведенные исследования позволили выявить определенную зависимость величины микротвердости от состава джерфшерита.

Наименьшая величина микротвердости  $H$  (144,7 кгс/мм<sup>2</sup>) определена для хибинского джерфшерита (табл. 5), содержащего 11,8% Cu. Якутский джерфшерит с 16,5% Ni и 3,6% Cu имеет микротвердость 166,9 кгс/мм<sup>2</sup>. Относительно высокая микротвердость - 181,9 и 220,6 кгс/мм<sup>2</sup> - установлена для образцов с повышенным содержанием никеля и меди (см. табл. 5). Причина резкого увеличения  $H$  джерфшерита, содержащего никель и медь, неясна. Возможно, что сказывается влияние механических примесей, например пентландита, не исключена также большая ошибка измерения в связи с малыми размерами зерен. Тем не менее даже ограниченные данные по микротвердости джерфшерита позволяют говорить о том, что величина микротвердости прямо пропорциональна содержанию железа и никеля и обратно пропорциональна содержанию меди (рис. 5). Эти результаты хорошо согласуются с размерами элементарной ячейки. Действительно, медьсодержащая разность джерфшерита характеризуется меньшей величиной микротвердости (см. табл. 5) и большим параметром  $a$ ; никельсодержащая разность, наоборот, имеет большую величину микротвердости и меньший параметр  $a$ .



Р и с. 5. Зависимость микротвердости джерфшерита из кимберлитов Якутии от содержания в нем железа (1), никеля (2) и меди (3)

Таким образом, джерфшерит относится к минералам переменного состава с различным содержанием главных компонентов: железа, меди и никеля. При малом содержании меди железо и никель коррелируют так же отчетливо, как отчетлива корреляция железа и меди при малых количествах никеля. Изоморфизм между железом, никелем и медью возможен и в тех случаях, когда содержание никеля и меди варьирует в пределах 3-4%. Если же никель и медь присутствуют в больших количествах, как в образцах якутского джерфшерита (Ni - 12%, Cu - 8%), то изоморфизм между железом и этими элементами, по-видимому, ограничен. Высокое содержание никеля и меди, очевидно, обусловлено присутствием в джерфшерите таких минеральных примесей, как пентландит и халькопирит.

Все это указывает на то, что в природе, вероятно, отсутствует непрерывный изоморфный ряд медь-никельсодержащего джерфшерита. Существует метеоритный джерфшерит с ограниченным изоморфизмом между железом, медью и никелем и две его разновидности: медьсодержащая (до 3-4% Ni) и никельсодержащая (не более 3% Cu).

Физические и оптические свойства джерфшерита (параметр элементарной ячейки, коэффициент отражения и микротвердость) являются функцией содержания меди и никеля.

Два образца из Якутии (обр. 8 и 10, табл. 2, 4, 5) являются исключением как по спектрам отражения, так и по величине микротвердости. Возможно, высокое содержание в них никеля (до 12%) и меди (до 7-8%) обусловлено образованием тонких сростаний джерфшерита с халькопиритом или сростаниями медьсодержащей и никельсодержащей разновидностей джерфшерита, что вызывает отмеченные отклонения.

В целом для джерфшерита типичны попарные корреляционные связи (Fe-Cu; Fe-Ni), изоморфизм Fe-Ni-Cu ограничен, в изученных образцах между медью и никелем он полностью отсутствует. По-видимому, этим и объясняется существование в природе трех разновидностей джерфшерита: метеоритной (метеориты, скарны Тажерана), в которой главным компонентом является железо; медьсодержащей (Хибинский массив и Талнахское месторождение); никельсодержащей (якутские кимберлиты).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- ГЕНКИН А.Д., ТРОНЕВА Н.В., ЖУРАВЛЕВ Н.Н. Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди - джерфшерита. - Геол. рудн. месторожд., 1969, № 5.
- ДОБРОВОЛЬСКАЯ М.Г., ЦЕПИН А.И., ИЛУПИН И.П., ПОНОМАРЕНКО А.И. Джерфшерит из кимберлитов Якутии. - Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л., изд-во "Наука", 1975.
- содержащий сульфид в кимберлитах Якутии. - Зап. Всес. минерал. об-ва (в печати).
- КОНЕВ А.А., АФОНИН В.П., ПЕРФИЛЬЕВА Л.В., УЩАПОВСКАЯ З.Ф. Джерфшерит из скарнов Тажерана. - Сб. "Вопросы минералогии горных пород и руд Восточной Сибири". Иркутск. Изд. Ин-та геохимии СО АН СССР, 1972.
- СОКОЛОВА М.Н., ДОБРОВОЛЬСКАЯ М.Г., ОРТАНОВА Н.И., КАЗАКОВА М.Е., ВАСИЛЬЕВА Г.Л. О находке и распространении джерфшерита в пегматитах Хибинского массива. - Геол. рудн. месторожд., 1971, № 2.
- ЦЕПИН А.И., ДОБРОВОЛЬСКАЯ М.Г., ПОНОМАРЕНКО А.И., ИЛУПИН И.П. Первая находка джерфшерита в кимберлитах Якутии. - Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1971 г. М., 1972.
- EL GORESY A., GRÖGLER N., OTTEMANN W.J. Djerfisherite composition in Bishopvill, Pena Blanca Springs, St. Marks and Toluca Meteorites. - Chem. Erde, 1971, Bd. 30, N. 1-4.
- FUCHS L.H. Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide - a new mineral from enstatite chondrites. - Science, 1966, v. 153, N 3752.

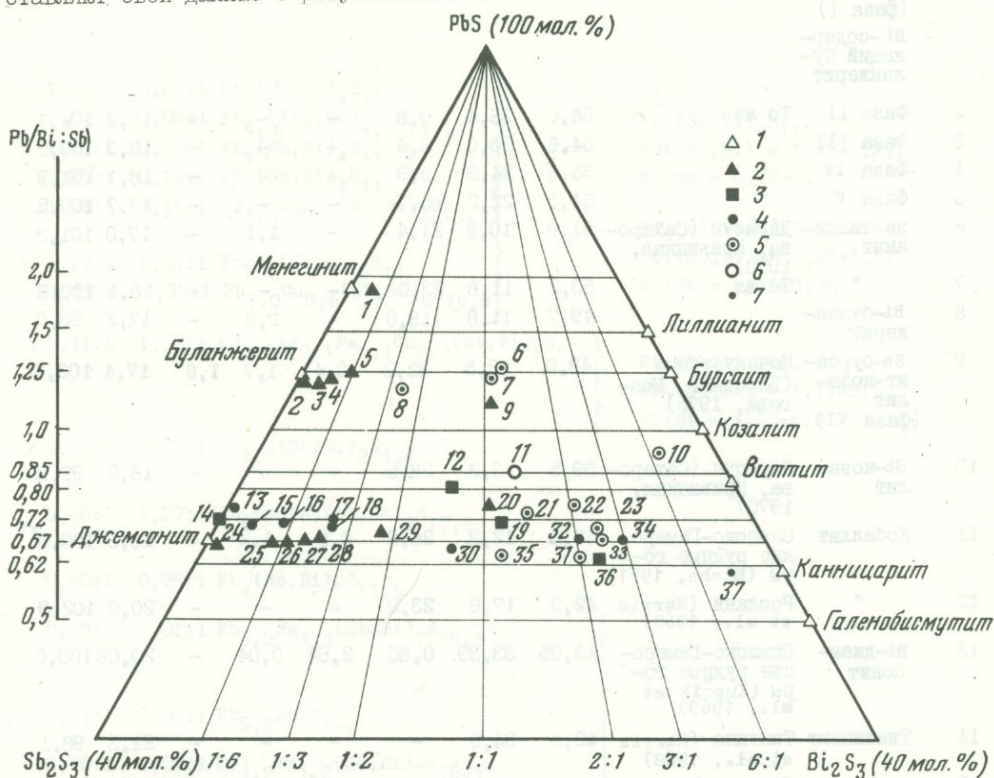
## ГРУППА СУРЬМЯНО-ВИСМУТОВЫХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ (СУЛЬФОСОЛЕЙ) СВИНЦА

Еще сравнительно недавно считалось, что сульфосоли, содержащие переменные количества разных полуметаллов, представляют собой исключение. Это положение служило обоснованием вывода об ограниченности или отсутствии изоморфных замещений между полуметаллами в сложных сульфидах (Костов, 1957), включая сульфиды системы Pb-Sb-Bi-S. Единственным достоверным минеральным видом в этой группе признавался кобеллит, который принимался за минерал постоянного состава, хотя формула его разными исследователями писалась по-разному. Два других минерала с тем же набором элементов - висмутовый джемсонит (сахароваит) и рецбаниит - считались недостаточно изученными и мало достоверными (Минералы, 1960), но постоянство их состава также подразумевалось (Костов, 1957). На основании химических анализов отмечались висмутсодержащие разновидности сульфантимонитов свинца (например, буланжерит с содержанием висмута до 5,3%, Чвилева, Новороссова, 1965) или сульфовисмутитов с повышенным (до 5,3%) количеством сурьмы (Годовиков, 1965, 1971). Однако изоморфное вхождение подчиненного полуметалла не могло считаться доказанным, особенно при учете склонности сложных сульфидов к микрорастаниям.

А.А.Годовиков на основании критического рассмотрения опубликованных данных химических анализов кобеллита пришел к выводу, что под этим названием описан целый ряд близких минералов, которые предложил рассматривать как семейство кобеллитов. Он отнес к этому семейству и висмутовый джемсонит на том основании, что новые образцы минерала из места первой находки (месторождение Устарсай) давали порошокотграммы кобеллитового типа.

В последние годы использование электронного микроскопа действительно показало, что в рассматриваемой системе существует достаточно большой набор природных соединений с варьирующим соотношением сурьмы и висмута (рис. 1). Так, Харрисом с соавторами (Harris et al., 1968) при повторном изучении кобеллитов из месторождений Швеции и Канады с помощью локального рентгеноспектрального анализатора установлены четыре природных соединения, для которых предложена общая формула  $5\text{PbS} \cdot 4(\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3$ , хотя, судя по результатам анализов, отношение Pb:(Bi, Sb) у отдельных членов группы меняется от 1:1,61 до 1:1,24. Количества сурьмы и висмута в этих соединениях широко варьируют: от чисто сурьмяного члена, которому дано название тинтинаит, до кобеллита с отношением Bi:Sb=2:1 (два промежуточных члена имеют соотношения Bi:Sb 1:1 и 0,8:1). Все минералы ряда кристаллизуются, по данным указанных авторов, в ромбической сингонии (пр. группы Pnm или Pmm) и характеризуются одинаковым типом порошокотграмм, хорошо соответствующих порошокотграмме кобеллита (Nuffield, 1948). Минералы имеют почти постоянные параметры ячейки  $b$  (33,97-34,08 Å) и  $c$  (4,02-4,04 Å), а параметр  $a$  по мере возрастания содержания висмута несколько увеличивается (от 22,30 Å у тинтинаита до 22,62 Å у кобеллита). Параллельно растет и плотность минералов (от 5,45 до 6,51). Харрис с соавторами считают, что эти соединения образуют серию твердых растворов и условно могут быть разделены по соотношению висмута к сурьме на тинтинаиты - сурьмянистые члены (отношение Bi:Sb до 1:1) и кобеллиты - висмутовые члены; всю серию они называют кобеллитовой. Железо локальными анализами в кобеллитах не установлено (исключение составляет кобеллит из Хвены с 0,6% Fe). На этом основании в указанную выше формулу кобеллитовой серии железо не введено.

Семь соединений того же качественного состава обнаружены с помощью электронного зонда В.Купчиком с соавторами (Kurčik et al., 1969) при исследовании химизма висмутовых сульфосолей из месторождений Спишско-Гемерских рудных гор (Чехословакия). По отношению Pb:Bi:Sb они близки к кобеллитам, описанным Харрисом с соавторами. Однако четыре из этих соединений содержат железо в количествах, близких к содержанию его в джемсоните (около 2,5%); они названы висмутовыми джемсонитами. В остальных трех минералах имеются лишь следы железа, они условно отнесены к "рецибианитам". К сожалению, авторы не сопоставляют свои данные с результатами канадских исследователей и не приводят



Р и с. 1. Диаграмма составов системы  $PbS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$

1 - теоретические составы; 2 - по Бородаеву и Мозговой (1975); 3 - по Harris et al. (1968); 4 - по Kurčik et al. (1969); 5 - по Сахаровой, Кривицкой (1970); 6 - по Mische (1971); 7 - по Еремину и др. (1973). Цифры около точек - номера анализов по табл. 1

рентгеновских характеристик изученных веществ. Поэтому определение указанных железосодержащих минералов как висмутовых джемсонитов не представляется достаточно обоснованным.

Десять соединений выявлены при использовании электронного микронзонда М.С.Сахаровой (Сахарова, Кривицкая, 1970) в рудах Дарасуна и Среднего Голготая. По отношению свинца к сумме полуметаллов и по типу порошкограмм М.С.Сахарова выделяет среди них кобеллиты, сурьмянистые лиллианиты и сурьмянистый козалилит. Одно соединение, наиболее богатое сурьмой, по порошкограмме заметно отличается от сульфовисмутитов свинца. М.С.Сахарова условно отнесла его к висмутовым буланжеритам, хотя указала, что по порошкограмме минерал отличен как от буланжерита, так и от тинтинаита.

Состав сложных сульфидов Sb, Bi и Pb по данным электронно-зондового анализа

Анализ	Минерал	Месторождение	Pb	Sb	Bi	Fe	Cu	Ag	S	Сумма
1	2	3	4	6	6	7	8	9	10	11
1	Bi-содержащий мегнинит (фаза I)	Почечуевское (Бородаев, Мозгова, 1975)	60,2	20,2	2,8	-	1,0	-	17,4	101,6
2	Фаза II	То же	56,0	26,4	0,8	-	-	-	18,2	101,4
3	Фаза III	"	54,6	25,0	2,6	-	-	-	18,3	100,5
4	Фаза IV	"	55,6	24,3	3,9	-	-	-	18,1	101,9
5	Фаза V	"	54,9	22,2	5,7	-	-	-	17,7	100,5
6	Sb-лиллианит	Дарасун (Сахарова, Кривицкая, 1970)	51,0	10,8	21,4	-	1,1	-	17,0	101,3
7	"	То же	50,2	11,8	23,0	-	-	-	15,8	100,8
8	Bi-буланжерит	"	49,7	11,8	18,0	-	1,9	-	17,2	98,0
9	Sb-бурсаит-козалит (фаза VI)	Почечуевское (Бородаев, Мозгова, 1975)	48,0	12,5	22,2	0,4	1,7	1,6	17,4	103,8
10	Sb-козалит	Дарасун (Сахарова, Кривицкая, 1970)	39,5	3,3	38,5	-	-	-	18,0	99,3
11	Кобеллит	Спишско-Гемерские рудные горы (Miehe, 1971)	40,6	12,3	26,8	0,8	1,2	-	18,3	100,0**
12	"	Росланд (Harris et al., 1968)	42,3	17,6	23,0	-	-	-	20,0	102,9
13	Bi-джерсонит	Спишско-Гемерские рудные горы (Kurcik et al., 1969)	43,05	33,39	0,80	2,64	0,04	-	20,08	100,0
14	Тинтинаит	Тинтина (Harris et al., 1968)	42,3	34,5	-	-	-	-	21,3	98,1
15	Bi-джерсонит	Спишско-Гемерские рудные горы (Kurcik et al., 1969)	41,56	32,55	3,85	2,77	-	-	19,28	100,01
16	Bi-джерсонит	Спишско-Гемерские рудные горы (Kurcik et al., 1969)	40,78	29,85	6,98	2,60	0,03	-	19,67	99,9
17	"	То же	40,12	25,94	12,03	2,51	-	0,12	19,38	100,1
18	"	"	39,38	25,86	12,51	2,51	0,01	0,14	19,59	100,0
19	Кобеллит	Рзлей (Harris et al., 1968)	38,0	15,0	28,5	-	-	-	18,0	99,5
20	Сахароваит (фаза XIII)	Почечуевское (Бородаев, Мозгова, 1975)	38,6	15,9	26,4	1,1	1,7	0,6	18,4	102,7
21	Кобеллит	Дарасун (Сахарова, Кривицкая, 1970)	38,0	13,0	30,0	-	-	-	18,2	99,2
22	"	То же	36,7	9,6	32,8	1,0	1,2	-	18,5	99,8
23	Bi-джерсонит	"	37,3	9,5	38,5	-	-	-	11,8	97,1

\* Сера - по данным расчета.

\*\* Значения рассчитаны из формулы  $12PbS \cdot (Sb_{0,44}Bi_{0,56})_2S_3 \cdot 2(Cu_{0,56}Fe_{0,44})$ .

Pb (Sb+Bi)	Bi Sb	Формула*	Обобщенная формула и колебания отношений металлов
12	13	14	15
1,62:1	0,08:1	$Pb_{13}Cu_{0,7}(Sb,Bi)_9S_{25,7}$	
1,22:1	0,02:1	$Pb_5(Sb,Bi)_4S_{11}$	$Pb_5(Sb,Bi)_4S_{11}$ , $Pb:(Sb,Bi) = 1,21+1,26$ , $Bi:Sb = 0,02+0,15$
1,21:1	0,06:1	$Pb_{4,9}(Sb,Bi)_4,1S_{11,1}$	
1,23:1	0,09:1	$Pb_5(Sb,Bi)_4S_{11}$	
1,26:1	0,15:1	$Pb_5(Sb,Bi)_4S_{11}$	
1,29:1	1,15:1	$Pb_{3,9}Cu_{0,3}(Sb,Bi)_3S_{13,1}$	
1,17:1	1,14:1	$Pb_{7,0}(Sb,Bi)_6S_{16}$	$Pb_{3,5}(Sb,Bi)_3S_8$ , $Pb:(Sb,Bi) = 1,29+1,17$ , $Bi:Sb = 1,15+0,38$
1,17:1	0,38:1	$Pb_{7,0}Cu_{0,6}(Sb,Bi)_6S_{16,6}$	
1,11:1	1,03:1	$Pb_{2,2}Ag_{0,1}Fe_{0,1}Cu_{0,3}(Sb,Bi)_2S_{5,6}$	$Pb_2(Sb,Bi)_2S_5$ , $Pb:(Sb,Bi) = 1,11+0,9$ , $Bi:Sb = 1,03+6,8$
0,90:1	6,80:1	$Pb_{1,8}(Sb,Bi)_2S_{4,8}$	
0,85:1	1,27:1	$Pb_6(CuFe)(Sb,Bi)_7S_{17,5}$	
0,80:1	0,76:1	$Pb_4(Sb,Bi)_5S_{11,5}$	
0,75:1	0,01:1	$Pb_{5,2}Fe_{1,2}(Sb,Bi)_7S_{16,8}$	$Pb_5(Sb,Bi)_7S_{15,5}$ , $Pb:(Sb,Bi) = 0,69+0,75$ , $Bi:Sb = 0,01+2,36$
0,74:1	0,00:1	$Pb_{5,2}Sb_7S_{15,7}$	
0,70:1	0,07:1	$Pb_{4,9}Fe_{1,2}(Sb,Bi)_7S_{16,5}$	
0,71:1	0,14:1	$Pb_{5,0}(Fe,Cu)_{1,2}(Sb,Bi)_7S_{16,7}$	
0,71:1	0,27:1	$(Pb,Ag)_5,0Fe_{1,2}(Sb,Bi)_7S_{16,7}$	
0,70:1	0,28:1	$(Pb,Ag)_4,9Fe_{1,2}(Sb,Bi)_7S_{16,5}$	
0,71:1	1,11:1	$Pb_5(Sb,Bi)_7S_{15,5}$	
0,73:1	0,97:1	$(Pb,Ag)_5,2(Fe,Cu)_{1,3}(Sb,Bi)_7S_{16,9}$	
0,73:1	1,35:1	$Pb_{5,1}(Sb,Bi)_7S_{15,6}$	
0,75:1	1,99:1	$Pb_{5,2}(Cu,Fe)_{1,0}(Sb,Bi)_7S_{16,8}$	
0,69:1	2,36:1	$Pb_{4,8}(Sb,Bi)_7S_{15,3}$	

Таблица (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24	Фаза VII	Почекуевское (Бородаев, Мозгова, 1975)	43,2	38,2	0,9	0,2	-	-	20,0	102,5
25	Фаза VIII	То же	40,7	31,8	7,5	2,5	-	-	20,2	102,5
26	Фаза IX	"	40,4	30,9	8,6	2,4	-	-	20,3	102,6
27	Фаза X	"	39,7	28,7	10,6	2,5	-	-	20,0	101,5
28	Фаза XI	"	39,5	27,4	12,0	2,3	-	-	19,7	100,9
29	Фаза XII	"	39,0	23,0	17,7	2,5	0,8	-	19,5	102,5
30	"Рецбани-ит"	Пипс Гемерен (Kursik et al., 1969)	36,22	18,49	24,71	0,07	2,70	-	17,77	99,96
31	Кобеллит	Ср.Голготай (Сахарова, Кривицкая, 1970)	34,6	10,9	34,7	-	1,5	-	19,0	100,7
32	"Рецбани-ит"	Спишско-Гемерские рудные горы (Kursik et al., 1969)	34,66	10,18	34,96	1,06	0,93	-	17,82	99,61
33	Кобеллит	Дарасун (Сахарова, Кривицкая, 1970)	36,8	9,7	31,8	-	1,3	-	18,6	98,2
34	"Рецбани-ит"	Спишско-Гемерские рудные горы (Kursik et al., 1969)	34,16	7,74	38,73	0,59	1,79	-	17,19	100,2
35	Кобеллит	Ср.Голготай (Сахарова, Кривицкая, 1970)	34,0	14,9	28,6	-	1,2	-	20,6	99,3
36	"	Хвена (Harris et al., 1968)	33,2	9,6	37,6	0,6	1,0	0,5	18,6	101,1
37	"Минерал типа рецбаниита"	Стрежанское (Еремин и др., 1971)	31,2	2,6	48,7	1,8	2,0	0,6	14,1	101,1

Наконец, 13 игольчатых сульфидов, содержащих в своем составе главным образом Pb, Bi, Sb и S, установлены при исследовании свинцово-цинковых руд Почекуевского месторождения Кличкинской группы (Восточное Забайкалье) (Бородаев, Мозгова, 1975). По соотношению Pb:(Sb, Bi) и по наличию второстепенных элементов среди этих сульфидов, с одной стороны, различаются висмутовые разновидности менегинита (Bi - 2,8%), буланжерита (Bi - от 0,9 до 5,7%) и джемсонита (Bi - от 0,9 до 17,7%), а с другой - сурьмянистый козалит - бурсаит (Sb - 12,5%). Выделение названных сложных сульфидов подтверждено порошкограммами. Кроме того, родственный джемсониту минерал, характеризующийся большим содержанием Bi (26,4%) и несколькими иными соотношениями компонентов, условно отнесен к сахароваитам на основании сходства их порошкограмм.

Таким образом, вопреки существовавшему ранее мнению о чрезвычайной редкости сульфосолей с двумя полуметаллами данные локальных методов анализа говорят о наличии в системе Pb-Bi-Sb-S значительного числа соединений с сурьмой и висмутом. Сопоставление их химического состава (таблица и рис. 1) и рентгеновских характеристик (рис. 2-4) показало, что в этой системе существует по крайней мере три ряда природных соединений, структурно-родственных сульфoантимонитам свинца, каждый из которых характеризуется определенным типом порошкограмм. Это ряды висмутовых буланжеритов, висмутовых джемсонитов и кобеллитов. Можно предполагать существование и четвертого ряда - висмутовых менегинитов, однако подтвердить его пока не удалось из-за недостатка материала для порошкограмм.

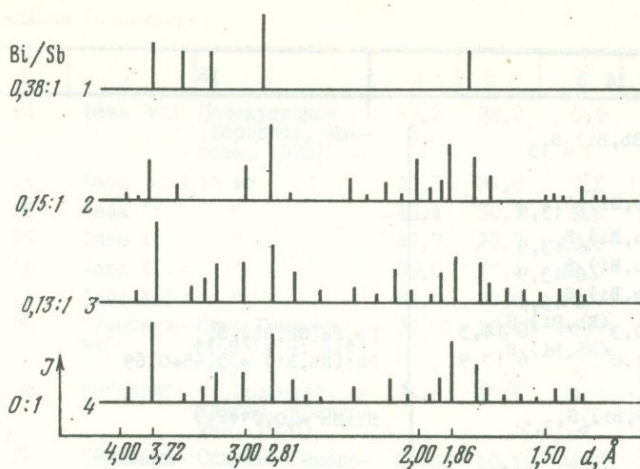
Ряд висмутового джемсонита по составу очень близок ряду кобеллитов-тинитов. Наличие железа, очевидно, не может служить отличительным признаком

12	13	14	15	
0,66:1	0,01:1	$Pb_{4,0}Fe_{0,1}(Sb,Bi)_6S_{13}$	$Pb_4Fe(Sb,Bi)_6S_{14}$ $Pb:(Sb,Bi) = 0,65+0,69$	
0,66:1	0,01:1	$Pb_{4,0}Fe_{0,9}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,66:1	0,16:1	$Pb_{4,0}Fe_{0,9}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,67:1	0,21:1	$Pb_{4,0}Fe_{0,9}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,67:1	0,25:1	$Pb_{4,1}Fe_{0,9}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,69:1	0,45:1	$Pb_{4,1}Fe_{1,0}Cu_{0,3}(Sb,Bi)_6S_{14,3}$		
0,65:1	0,78:1	$Pb_{3,9}(Cu,Fe)_{1,0}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,65:1	1,85:1	$Pb_{3,9}Cu_{0,6}(Sb,Bi)_6S_{13,5}$		$Bi:Sb = 0,01+2,9$
0,67:1	2,00:1	$Pb_{4,0}(Cu,Fe)_{0,8}(Sb,Bi)_6S_{13,8}$		
0,66:1	2,39:1	$Pb_{4,0}Cu_{0,6}(Sb,Bi)_6S_{13,6}$		
0,66:1	2,92:1	$Pb_{4,0}(Cu,Fe)_{0,9}(Sb,Bi)_6S_{13,9}$		
0,63:1	1,12:1	$Pb_{1,9}Cu_{0,2}(Sb,Bi)_3S_{6,6}$	$((Pb,Ag)(Cu,Fe))_2(Sb,Bi)_3S_{6,5}$ $Pb:(Sb,Bi) = 0,59+0,63; Bi :$ $Sb = 1,1+10,9$	
0,62:1	2,28:1	$(Pb,Ag)_{1,9}(Cu,Fe)_{0,3}(Sb,Bi)_3S_{6,8}$		
0,59:1	10,88:1	$(Pb,Ag)_{1,8}(Cu,Fe)_{0,8}(Sb,Bi)_3S_{7,1}$		

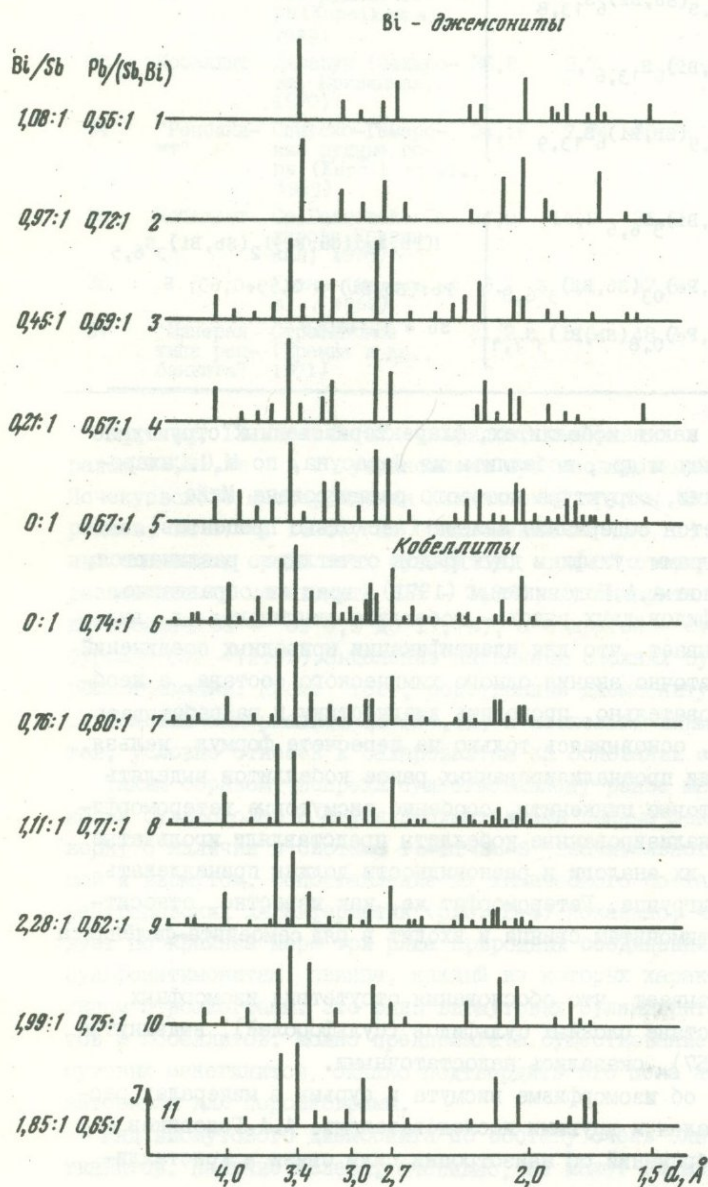
висмутовых джемсонитов, так как в кобеллитах, охарактеризованных структурно [кобеллит из Хвены, по Харрису и др., кобеллиты из Дарасуна, по М.С.Сахаровой, и кобеллит из Чехословакии, структура которого расшифрована Мийе (Miehe, 1971)], также отмечается содержание железа (несколько процентов). Однако по характеру порошкограмм сульфиды двух рядов отчетливо различаются, и их объединение, предложенное А.А.Годовиковым (1971), вряд ли оправданно. Близость по составу сульфидов двух рядов - кобеллита-тинтинита и висмутовых джемсонитов - показывает, что для идентификации природных соединений в системе Pb-Bi-Sb-S недостаточно знания одного химического состава, а необходимы порошкограммы. Следовательно, проводить диагностику и разрабатывать номенклатуру этих минералов, основываясь только на пересчете формул, нельзя. Так, вряд ли правомочно среди проанализированных ранее кобеллитов выделять по кислотному остатку висмутовые цинкенины, особенно висмутовые гетероморфиты (Годовиков, 1971). Все анализированные кобеллиты представляли игольчатые минералы, и, следовательно, их аналоги и разновидности должны принадлежать к той же морфологической подгруппе. Гетероморфит же, как известно, относится к пластинчатым сульфоантимонитам свинца и входит в ряд семсейта-флелёппита (Мозгова, Бородаев, 1973).

Изложенный материал показывает, что обоснования отсутствия изоморфных замещений полуметаллов в составе сложных сульфидов (сульфосолей), выдвинутые в свое время И.Костовым (1957), оказались недостаточными.

В последнее время вопрос об изоморфизме висмута и сурьмы в минералах рассматриваемой системы поднимался и другими исследователями. А.А.Годовиков (1971), исходя из общих соображений об анизотропии силы связи в кристалли-



Р и с. 2. Штрихдиаграммы висмутовых буланжеритов с разным отношением  $Bi:Sb$   
 1 - анализ 8 по таблице;  
 2 - анализ 5; 3 -  $Bi$ -буланжерит (Чвилева, Новороссова, 1965); 4 - буланжерит (Berry, Thompson, 1962)

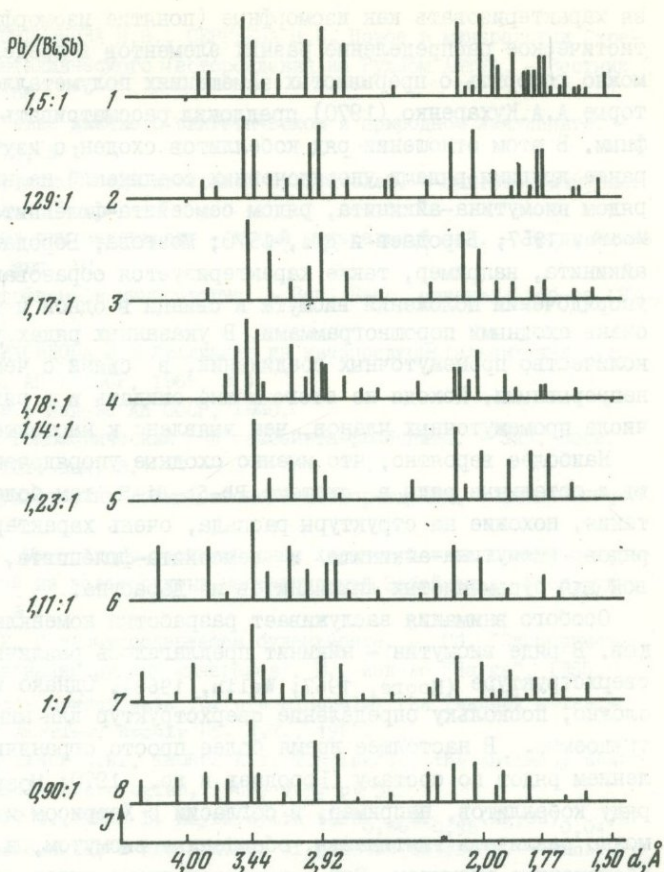


Р и с. 3. Штрихдиаграммы висмутовых джемсонитов и кобеллитов с разным отношением  $Bi:Sb$  и  $Pb:(Sb, Bi)$

1 - сахароваит (Сахарова, 1955); 2 - анализ 20 по таблице; 3 - анализ 29; 4 - анализ 28; 5 - джемсонит (Berry, Thompson, 1962); 6 - анализ 14 по таблице; 7 - анализ 12; 8 - анализ 19; 9 - анализ 36; 10 - анализ 22; 11 - анализ 31

Р и с. 4. Штрихдиаграммы сурьмосодержащих сульфовисмутитов с разными отношением Pb:(Bi,Sb)

1 - лиллианит (Кляхин, Дмитриева, 1968); 2 - анализ 6 по таблице; 3 - анализ 7; 4 - бурсаит (Klominsky et al., 1971); 5 - лиллианит (Малахов и др., 1968); 6 - анализ 9 по таблице; 7 - козалиит (Berry, Thompson, 1962); 8 - анализ 10 по таблице



ческих решетках, высказал мнение об отсутствии непрерывного изоморфизма между полуметаллами в сульфовисмутитах и сульфоантимонитах свинца. Харрис с соавторами (Harris et al., 1968), установив незначительные изменения одного из параметров элементарной ячейки изученных кобеллитов при большом сходстве порошкограмм, сделали вывод об изоморфизме висмута и сурьмы, но его характер не детализировали. Выполненная Мийе (Miehe, 1971) расшифровка структур одного из членов ряда кобеллитов выявила наличие в нем сверхструктуры по  $c$  ( $c = 2c'$ ), обусловленной упорядоченностью в распределении сурьмы и висмута; для этого вещества характерно некоторое понижение симметрии (пр. группа изменяется от  $Pn3m$  кобеллита до  $Pn3m$ ). Линии, соответствующие сверхструктуре, на порошкограмме получены при значительной передержке при съемке.

Наличие сверхструктуры (удвоение параметра по  $c$ ), согласно Мийе, связано с тем, что в двух положениях системы точек, занимаемой полуметаллами, отношение сурьмы к висмуту равно 1:1, тогда как в остальных позициях это отношение меньше. Поскольку, судя по близости порошкограмм, структура сохраняется одинаковой для всего кобеллитового ряда, а отношение  $Sb:Bi$  варьирует, в других членах можно ожидать появления сверхструктур иного порядка. Отсутствие линий, соответствующих этим сверхструктурам, на порошкограммах кобеллитов, изученных Харрисом с соавторами, видимо, связано с тем, что они снимались в обычных условиях, а, как показал опыт Мийе, для их выявления требуются значительные передержки.

Таким образом, поскольку распределение сурьмы и висмута в структуре кобеллитов частично упорядоченное, строго говоря, подобные замещения нель-

зя характеризовать как изоморфные (понятие изоморфизма подразумевает статистическое распределение разных элементов в пределах одной системы точек); можно говорить о прерывистых замещениях полуметаллов с упорядочением, которые А.А.Кухаренко (1970) предложил рассматривать как примыкающие к изоморфным. В этом отношении ряд кобеллитов сходен с изученными и описанными ранее другими рядами упорядоченных соединений из числа сложных сульфидов: рядом висмутитина-айкинита, рядом семсейита-филёппита и др. (Welin, 1968; Moore, 1967; Бородаев и др., 1970; Мозгова, Бородаев, 1973). Ряд висмутитина-айкинита, например, также характеризуется образованием сверхструктур при упорядочении положений висмута и свинца в одной и той же системе точек и очень сходными порошкограммами. В указанных рядах установлено значительное количество промежуточных соединений, в связи с чем они являются прерывисто-непрерывными. Исходя из этого можно ожидать и в ряду кобеллитов большего числа промежуточных членов, чем выявлено к настоящему времени.

Наиболее вероятно, что именно сходные упорядоченные соединения составляют и остальные ряды в системе Pb-Sb-Bi-S, тем более что закономерные сростания, похожие на структуры распада, очень характерные для гомологических рядов висмутитина-айкинита и семсейита-филёппита, установлены М.С.Сахаровой для сурьмянистых лиллианитов из Дарасуна.

Особого внимания заслуживает разработка номенклатуры гомологических рядов. В ряде висмутитин-айкинит предлагалось различать отдельные члены по сверхструктуре (Moore, 1967; Welin, 1968). Однако их разграничение довольно сложно, поскольку определение сверхструктур для минералов низших сингоний трудоемко. В настоящее время более просто ограничиваться условным подразделением рядов по составу (Бородаев и др., 1970; Мозгова, Бородаев, 1973). В ряду кобеллитов, например, в согласии с Харрисом и др. (Harris et al., 1968) можно различать тинтиниты, обедненные висмутом, и собственно кобеллиты - обогащенные висмутом. Ряд висмутовых джемсонитов можно подразделить на собственно висмутовые джемсониты с содержанием висмута до 17% и отношением  $Bi:Sb = 1:2$  и более висмутистые члены, за которыми можно закрепить название сахароваиты. Это название было предложено И.Костовым (1959) для первого природного соединения из ряда висмутовых джемсонитов, обнаруженного М.С.Сахаровой и содержащего значительные количества Bi. Номенклатуру остальных рядов, видимо, можно уточнить после их пополнения новыми членами с большим содержанием второго полуметалла. Пока члены этих рядов именуют просто как разновидности сульфоантимонитов или сульфовисмутитов.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что, каковы бы ни были принципы номенклатуры, выделять в качестве самостоятельных минеральных видов каждый член таких рядов не следует. Самое главное при находке новых соединений этой системы - установить их принадлежность к определенному гомологическому ряду, поскольку это дает возможность прокорректировать, а в некоторых случаях и предсказать отдельные их свойства.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БОРОДАЕВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н. О висмут-сурьмяных сульфосолях свинца Почкуевского месторождения (Вост. Забайкалье). - Геол. рудн. месторожд., 1975, № 2.
- БОРОДАЕВ Ю.С., МОЗГОВА Н.Н., ВЯЛБСОВ Л.Н. Изоморфный ряд висмутитин-айкинит. - Вестник МГУ, Геология, 1970, № 1.
- ГОДОВИКОВ А.А. Минералы ряда висмутитин-галенит. Новосибирск, изд-во "Наука", 1965.
- ГОДОВИКОВ А.А. К систематике свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей. - Сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии", т. 6. Новосибирск, изд-во "Наука", 1971.

- ЕРЕМИН Н.И., ОКРУТИН В.М., ПОЗДНЯКОВА Н.В., СЕРГЕЕВА Н.Е. Новое в минералогии Стрельцовского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае. - Вестник МГУ, Геология, 1973, № 3, 58.
- КЛЯХИН В.А., ДМИТРИЕВА М.Т. Новые данные о синтетическом и природном лиллианите. - Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 1.
- КОСТОВ И. К вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 3.
- КОСТОВ И. Висмутовый джемсонит или сахароваит - новый минеральный вид. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1959, вып. 10.
- КУХАРЕНКО А.А. Проблемы изоморфизма в минералогии. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1970, вып. 2.
- МАЛАХОВ А.А., НАЗИРОВА Р., ЛИХОЙЦОВА И.И. Лиллианит из кварцредкометалльных жил рудопроявления Чавата. - Докл. АН УзбССР, 1968, № 4.
- Минералы. Справочник, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- МОЗГОВА Н.Н., БОРОДАЕВ Ю.С. Гомологический ряд семсейита-филлшита. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1973, ч. 101, вып. 3.
- САХАРОВА М.С. О висмутовых сульфосолях Устарасайского месторождения. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1955, вып. 7.
- САХАРОВА М.С., КРИВИЦКАЯ Н.Н. Минералого-геохимическая характеристика свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей из золоторудных месторождений Забайкалья. - Геол. рудн. месторожд., 1970, т. 12, № 4.
- ЧВИЛЕВА Т.Н., НОВОРОССОВА Л.Е. О висмутсодержащем буланжерите. - Сб. "Экспериментально-методические исследования рудных минералов". М., изд-во "Наука", 1965.
- BERRY L.G., THOMPSON R.M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas. - The Geological Society of America, Memoir 85. N.Y., 1962.
- HARRIS D.C., JAMBOR J.L., LACHANCE G.R., THORPE A.I. Tintinaite, the antimony analogue of kobellite. - Canad. Mineralogist, 1968, v.9, pt 3.
- KLOMINSKÝ J., RIEDER M., KIEPFT C., MRÁZ L. Heyrovskýite  $6(\text{Pb}_{0,86}\text{Bi}_{0,98}(\text{Ag,Cu})_{0,04})\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$  from Hůrky, Czechoslovakia, a new mineral of genetic interest. - Miner. deposits, 1971, v. 6, N 2.
- KURČIK V., SCHNEIDER A., VARČEK C. Chemismus von einigen Bi-Sulfosalzen aus dem Zips-Gömören Erzgebirge (CSSR). - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1969, N 10.
- MIENE G. Crystal structure of kobellite. - Nature Phys. Sci., 1971, v. 231.
- MOORE P.B. A classification of sulfosalts structure derived from the structure of aikinite. - Amer. Mineralogist, 1967, v. 52, N 11-12.
- NUFFIELD E.W. Observations on kobellite. - Univ. Toronto Stud., Geol. Ser., 1948, v. 52.
- WELIN E. Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Bismuth-bearing sulfosalts from Gladhammar, a revision. - Arkiv mineral och geol., 1968, Bd. 4, N 5.

*В. А. Дриц, Б. Б. Звягин, С. В. Соболева*

### О ВАРИАЦИЯХ СТЕПЕНИ И ПОРЯДКА ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В ТЕТРАЭДРАХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Слоистые силикаты характеризуются значительным разнообразием изоморфных замещений. Это связано прежде всего с тем, что их слои образованы из в какой-то мере независимых двумерных структурных элементов (октаэдрических и тетраэдрических сеток), степень геометрического соответствия которых варьирует в некоторых пределах. Изоморфные замещения, с одной стороны, расширяют возможности достижения лучшего геометрического соответствия этих элементов, а с другой — обусловленные ими геометрические и электрические эффекты в одних сетках могут компенсироваться замещениями в других сетках или в промежутках между слоями. Конкретные формы изоморфных замещений зависят как от кристаллической структуры вещества, так и от химизма и термодинамических параметров среды, а также от формы существования и миграции ионов, участвующих в процессах замещения.

К настоящему времени накоплен значительный фактический материал о пределах и типах изоморфных замещений в октаэдрах, тетраэдрах и межслоевых промежутках разных слоистых силикатов. Построены многочисленные графики и диаграммы, выражающие химические пределы существования определенных структурных типов, а также зависимости структурно-химических формул от условий образования минералов, связь размеров элементарных ячеек и ряда других свойств с изоморфными замещениями (Cipriani et al., 1971; Deer et al., 1962; Foster, 1956, 1962; Albee, 1962; Коссовская, Дриц, 1971; Капезинская, 1965). Сделанные выводы основаны преимущественно на результатах химических анализов, и поэтому такие характеристики изоморфизма, как закономерности распределения изоморфных атомов по возможным положениям в структуре и вызываемые ими искажения, не освещены. Дополнительную информацию об изоморфизме слоистых силикатов стало возможным получить лишь в последние годы после выполнения полных определений кристаллических структур ряда слоистых силикатов.

В данной статье делается попытка, во-первых, осмыслить со структурных позиций масштабы изоморфных замещений для разных слоистых силикатов, а во-вторых, проанализировать имеющиеся структурные данные о характере распределения изоморфных атомов. Эта задача многоплановая и обширная, поэтому целесообразно пока ограничиться одним из наиболее интересных частных случаев изоморфных замещений в тетраэдрах, который может быть рассмотрен с наибольшей определенностью.

Как известно, замещения в тетраэдрах слоистых силикатов не очень разнообразны. В основном происходят замещения Si на Al, значительно реже отмечаются замещения Si на Fe<sup>3+</sup>. Указанные замещения обуславливают увеличение среднего размера тетраэдров и возникновение отрицательного заряда слоев. Увеличение расстояний от тетраэдрических катионов до анионов T-O может быть согласовано с содержанием основных структурных особенностей слоистого силиката благодаря двум эффектам: увеличению угла дитригонального разворота основа-

ний тетраэдров и вытягиванию тетраэдров по нормали к слоям. При ограничениях в реализации этих двух эффектов оно вызывает увеличение периодов  $a$  и  $b$ .

Для компенсации зарядов у разных структур существуют разные возможности и ограничения. Легче всего она может осуществляться в структурах, допускающих вхождение межслоевых атомов. У структур из трехэтажных (2:1) и двухэтажных (1:1) слоев, непосредственно связанных друг с другом, имеются различия в этом отношении для диоктаэдрических и триоктаэдрических силикатов. В триоктаэдрических слоях отрицательный заряд тетраэдрических сеток может компенсироваться замещениями в октаэдрической сетке двухвалентных атомов  $R^{2+}$  на трехвалентные  $R^{3+}$ . В диоктаэдрических слоях для этого потребовались бы замещения  $R^{3+}$  на  $R^{4+}$  или внедрение в пустые октаэдры  $R^+$ . Первая возможность практически нереальна из-за отсутствия подходящих элементов (за исключением, может быть,  $Ti^{4+}$ , вхождение которого в структуру слоистых силикатов однозначно еще не доказано), вторая возможность может удовлетворяться Li, но при этом слои перестают быть строго диоктаэдрическими, а, кроме того, Li в подобных структурах не встречается.

Практически изоморфные замещения в тетраэдрах реализуются в триоктаэдрических слоистых силикатах только из двухэтажных слоев (серпентины, бертьеринны, амезиты, кронштедтиты), тогда как в тальках они могут быть только очень незначительными.

Диоктаэдрические минералы из двухэтажных слоев (каолинит, дикиит, накрит, галлуазит) отличаются ярко выраженным постоянством и однородностью химического состава, причем это касается не только тетраэдрических сеток, что вполне оправдано приведенными выше соображениями, но и октаэдров, хотя замещение  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$ , казалось бы, могло быть вполне допустимым, так как это не нарушает электрической нейтральности слоев. Подобное же положение справедливо для пирофиллитов, хотя совсем недавно Ф.В. Чухров с соавторами (1972) установили существование его чисто железистого аналога с атомами  $Fe^{3+}$  вместо Al в октаэдрах, являющегося Fe-аналогом Al-пирофиллита. Не исключено, что однородность состава диоктаэдрических слоистых силикатов имеет более общую причину. Она может быть обусловлена генетическими факторами, например неизменным отсутствием доступных для формирования слоев катионов  $Fe^{3+}$  в условиях кристаллизации каолинитов или энергетической неустойчивостью диоктаэдрических двухэтажных слоев, в которых  $Fe^{3+}$  частично или полностью замещает Al. Не случайно соединение  $Al(OH)_3$  (минералы гиббсит, байерит, нордстрандит) не имеет аналога  $Fe(OH)_3$ . У других окислов - гидроксидов Al есть  $Fe^{3+}$  аналоги (диаспор-гётит, бёмит-лепидокрокит, корунд-гематит), однако существование промежуточных форм, в которых изоморфно сочетались бы Al и Fe, является весьма проблематичным.

Таким образом, те закономерности, которые в полной мере проявляются в соединениях, где единственными катионами являются Al или  $Fe^{3+}$ , как будто сохраняют в какой-то мере свою силу и при вхождении в структуру атомов Si, причем в тем большей степени, чем меньшая доля структуры связана с атомами Si. Так, в каолинитах сетка октаэдров Al-(O,OH) сочетается только с одной сеткой тетраэдров Si-O (одна ее поверхность образована целиком гидроксилами), а в пирофиллите эта сетка заключена между двумя тетраэдрическими и обе ее поверхности составлены атомами O и гидроксилами OH в отношении 2:1. Таким образом, слоевой структурный элемент гиббсита в более явной и менее измененной форме представлен в структурах каолинитовых минералов, что может быть поставлено в соответствие с отмеченными обстоятельствами.

В тех случаях, когда компенсация отрицательного заряда слоев может осуществляться и за счет межслоевого вещества (межслоевых катионов, одноэтаж-

ных гидроксидных слоев), возможен широкий диапазон значений степени изоморфного замещения в тетраэдрах. Ярким примером этого могут служить слюды, в которых степень замещения изменяется от нуля в полилитиионите  $KLi_2Al[Si_4O_{10}](OH)_2$  до 3/4 в ксантофиллите  $CaMg_2Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ . И в этом случае триоктаэдрические разновидности могут отличаться высокими значениями степени замещения в тетраэдрах за счет избыточного положительного заряда в октаэдрической сетке, который возникает при замене атомов  $R^{2+}$  на  $R^{3+}$ . У диоктаэдрических разновидностей изоморфные замещения в тетраэдрах ограничены меньшими пределами: приблизительно от нуля (в селадоните, отрицательный заряд слоев которого компенсируется главным образом замещениями  $R^{3+}$  на  $R^{2+}$  в октаэдрах) до 1/2 (в маргарите). Чаще всего реализуется степень замещения около 1/4 (в типичных мусковитах).

В монтмориллонитах при слабых силах взаимодействия между слоями степень замещения в тетраэдрах по необходимости должна быть небольшой; в обычных диоктаэдрических монтмориллонитах она практически равна нулю. Замещения порядка 1/12 характерны для бейделлита и возможны также для нонтронита и триоктаэдрических монтмориллонитов.

В хлоритах, как правило, степень замещения в тетраэдрах несколько превышает 1/4, обуславливая отрицательный заряд трехэтажных слоев, компенсируемый в основном положительным зарядом одноэтажных слоев. Классический пример представляет клинохлор  $Mg_2Al(OH)_3Mg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$ , в котором избыточные заряды одноэтажных и трехэтажных слоев, обусловленные соответственно замещениями Mg на Al и Si на Al, имеют заряды +1 и -1.

Как отмечалось, успехи структурного анализа принесли дополнительную возможность характеристики изоморфных замещений закономерностями распределения равноименных атомов. В табл. 1 приведены полученные в результате структурных исследований данные о распределении различных катионов (Т) по тетраэдрам, кристаллографическая независимость которых в общем случае ограничивается лишь неизменно соблюдаемым условием базоцентрированности слоистых силикатов.

Различия в заселении тетраэдров обнаруживаются по величине межатомных расстояний Т-О. Как установили А.Смит и С.Бейли (Smith, Bailey, 1963), для слоистых силикатов средние расстояния чистых Si-, Al- и  $Fe^{3+}$ -тетраэдров соответственно равны 1,62; 1,77 и 1,86 Å, а при переменном составе  $Si_{1-x-y}Al_xFe_y^{3+}$  соблюдается линейное правило аддитивности  $(T-O) = 1,62(1-x-y) + 1,77x + 1,86y$ . Позднее было показано (Дриц, 1974), что для диоктаэдрических слоистых силикатов следует использовать в качестве исходных значений 1,61 и 1,75 Å. Это положение иллюстрируется табл. 2, в которой сопоставлены вычисленные и экспериментальные значения Т-О для разных слоистых силикатов.

Как видно из табл. 1, в большинстве слюд модификации 1М тетраэдры равноценны и заселяются статистически одинаково. Это вполне естественно при пространственной симметрии  $C2/m$ , которая возможна, если отдельные слои имеют плоскость симметрии  $m$ , делающую все тетраэдры при их статистическом распределении в среднем эквивалентными друг другу. В действительности наличие у отдельных слоев плоскостей  $m$  надежно было установлено лишь в Fe-флогопите и Fe-анните, в которых Fe-тетраэдры по своим размерам и рассеивающей способности более заметно отличаются от Si-тетраэдров, чем присутствующие в других структурах Al-тетраэдры. Как показало уточнение структуры диоктаэдрической слюды 1М (Сидоренко и др.; 1975), упорядоченное распределение изоморфных замещений Si на Al в тетраэдрах возможно и для модификаций 1М. Оно достигается ценой исчезновения плоскостей  $m$  и центров  $\bar{1}$  в слоях и понижения симметрии до  $C2$ .

Т а б л и ц а 1

Состав и размеры кристаллографически назависимых тетраэдров слоистых силикатов

Минерал и его формула	Политип и просторанственная группа	Состав тетраэдров (Т)	Расстояние Т-О, А
1	2	3	4
Fe-флогопит (Steinfink, 1962) $KMg_3[Si_3Fe^{3+}_2O_{10}](OH)_2$		$Si_{0,75}Fe_{0,25}$	1,68
Фтор-флогопит (Takeda, Donnay, 1966) $K_{0,95}Mg_{2,80}Li_{0,20}[Si_{3,25}Al_{0,75}O_{10}]F_2$		$Si_{0,8}Al_{0,2}$	1,65
Fe-аннит (Donnay et al., 1964) $KFe_3^{2+}[Si_3Fe^{3+}_2O_{10}](OH)_2$	1M C2/m	$Si_{0,75}Fe_{0,25}$	1,69
Полилититонит (Takeda, Burnham, 1969) $KAlLi_2[Si_4O_{10}]F_2$		Si	1,62
Железистый биотит (Terpikin et al., 1969) $K_{0,9}(Fe_{2,31}^{2+}Mg_{0,28}Al_{0,28}Ti_{0,1}Li_{0,04}) \cdot [Si_{2,7}Al_{1,3}O_{10}](OH)_2$		$Si_{0,7}Al_{0,3}$	1,665
Диоктаэдрическая слюда (Сидоренко и др., 1975) $K_{0,68}[Al_{1,83}Fe_{0,03}^{3+}Fe_{0,04}^{2+}Mg_{0,13}] \cdot [Si_{3,51}Al_{0,49}O_{10}]O_{0,13} \cdot (OH)_{1,87}$	1M C2	$Si_{0,96}Al_{0,04}$ $Si_{0,83}Al_{0,17}$	1,615 1,643
Мусковит (Güven, 1971) $K_{0,86}Na_{0,1}Al_{1,9}(Mg, Fe^{2+})_{0,1} \cdot [Si_{3,02}Al_{0,98}O_{10}](OH)_2$		$Si_{0,75}Al_{0,25}$	1,643
Фенгит (Güven, 1967) $K_{0,87}Na_{0,10}Al_{1,43}Mg_{0,5}Fe_{0,1} \cdot [Si_{3,4}Al_{0,6}O_{10}](OH)_2$	2M <sub>1</sub>	$Si_{0,9}Al_{0,1}$	1,622
Маргарит (Takeuchi, 1966) $CaAl_2[Si_2Al_2O_{10}](OH)_2$	C2/c	$Si_{0,8}Al_{0,2}$ $Si_{0,5}Al_{0,5}$	1,633 1,694
Диоктаэдрическая слюда (Zhoukhlisov et al., 1973) $K_{0,7}Al_{1,94}[Si_{3,5}Al_{0,5}O_{10}](OH)_2$		Si	1,619
Лепидолит (Takeda et al., 1971) $K_{0,87}Na_{0,12}Al_{1,4}Fe_{0,07}^{2+}Li_{1,05} \cdot [Si_{3,4}Al_{0,6}O_{10}](F, OH)_2$	2M <sub>2</sub> C2/c	$Si_{0,75}Al_{0,25}$ $Si_{0,9}Al_{0,1}$ $Si_{0,8}Al_{0,2}$	1,653 1,622 1,633
Лепидолит (Sartori et al., 1973) $K_{0,88}Na_{0,12}(Al_{0,63}Li_{0,37})(Li_{0,95}Al_{0,05}) \cdot [Si_{3,36}Al_{0,64}O_{10}](OH, F)_2$		$Si_{0,84}Al_{0,16}$	1,628
Мусковит (Güven, Burnham, 1967) $K_{0,90}Na_{0,06}(Ca, Ba)_{0,02}Al_{1,83}Mg_{0,09} \cdot (Fe, Ti)_{0,1}[Si_{3,1}Al_{0,9}O_{10}](OH)_2$	3T P3 <sub>1</sub> 2	Si $Si_{0,55}Al_{0,45}$	1,603 1,671
Cr-хлорит (Brown, Bailey, 1963) $Mg_{5,0}Fe_{0,1}Cr_{0,7}Al_{0,2}[Si_3AlO_{10}](OH)_8$	$ c'    \tau^+   c'_1  $ C1	$Si_{0,9}Al_{0,1}$ $Si_{0,57}Al_{0,43}$	1,636 1,685

Т а б л и ц а 1 (окончание)

1	2	3	4
Диоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972) $Al_{4,1}Fe_{0,05}Mg_{0,08}Li_{0,26} \cdot [Si_{3,14}Al_{0,86}O_{10}](OH)_8$	$ \sigma'_3  \tau + \tau -  \sigma'_3 $	Si	1,61
Прохлорит (Steinfink, 1961) $Mg_{2,6}Fe_{0,2}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}Al_{1,2}[Si_{2,2}Al_{1,8}O_{10}](OH)_8$	$\sigma_6 \tau_6 \sigma_6$ C2	$Si_{0,6}Al_{0,4}$ $Si_{0,8}Al_{0,2}$ $Si_{0,3}Al_{0,7}$	1,67 1,633 1,726
Mg-вермикулит (Shirozu, Bailey, 1966) $Mg_{0,5}(H_2O)_5Mg_{2,83}Al_{0,16}[Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}] \cdot (OH)_2$	$ \sigma'_6  \tau - \rho'_6  \tau +  \sigma $ C2/c	$Si_{0,86}Al_{0,14}$ $Si_{0,65}Al_{0,35}$	1,641 1,673
Дитриоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1973) $Al_{2,98}Mg_{1,95}Fe_{0,22}[Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}](OH)_8$	$\sigma_3 \tau_1 \tau_5 \sigma_3$ C2/c	Si $Si_{0,43}Al_{0,57}$	1,61 1,69

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и вычисленные средние значения T-O

Минералы	T-O, Å		
	эксп.	вычисл.	
		1*	2*
Диоктаэдрические			
Мусковит 2M <sub>1</sub> (Rothbauer, 1971)	1,644	1,647	1,657
Мусковит 2M <sub>1</sub> (Güven, 1967)	1,643	1,646	1,656
Мусковит 3T (Güven, Burnham, 1967)	1,635	1,640	1,653
Диоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1972)	1,643	1,641	1,654
Дитриоктаэдрический хлорит (Александрова и др., 1973)	1,654	1,650	1,663
Парагонит (Burnham, Radoslovich, 1964)	1,647	1,647	1,657
Маргарит (Takeuchi, 1966)	1,694	1,680	1,695
Фенгит (Güven, 1967)	1,628	1,631	1,641
Триоктаэдрические			
Fe-биотит (Terpikin et al., 1969)	1,665	1,656	1,667
Ксантафиллит (Takeuchi, 1966)	1,730	1,715	1,732
Li-слюда (Takeda, Donnay, 1966)	1,650	1,636	1,650
Mg-вермикулит (Shirozu, Bailey, 1966)	1,658	1,650	1,662
Fe-хлорит (Shirozu, Bailey, 1965)	1,670	1,655	1,669
Ст-хлорит (Brown, Bailey, 1963)	1,660	1,645	1,659
Прохлорит (Steinfink, 1961)	1,680	1,673	1,687
Полилитнионит (Takeda, Burnham, 1969)	1,618	1,610	1,620

\* Для исходных значений Si-O и Al-O, равных 1,61 и 1,75 Å.

\*\* То же, для 1,62 и 1,77 Å.

В диоктаэдрических слюдах с периодом повторяемости более чем в один слой существует по крайней мере кристаллографическая независимость каждых двух смежных тетраэдров. Однако, как видно из табл. 1, в действительности она не всегда реализуется. Объяснение этому можно найти с помощью кристаллохимических соображений с учетом ограничений, накладываемых симметрией. Если пространственная симметрия  $C2/c$ , то отдельные слои должны обязательно быть центросимметричными. Как показал Гювен (Güven, 1971), если симметрически независимые тетраэдры физически различны (отличаются степенью замещения Si на  $Fe^{3+}$  или Al), то некоторые ребра, общие для смежных октаэдров, имеют вершины, к которым одновременно примыкают тетраэдры с большей степенью замещения Si на Al или  $Fe^{3+}$ . Эти вершины, будучи валентно недосыщенными по сравнению с другими вершинами, стремятся разойтись на большее расстояние и не могут в достаточной степени экранировать электростатическое отталкивание сильных катионов (Al) смежных октаэдров. Такое положение может быть терпимо, если хотя бы в одном из октаэдров вследствие изоморфного замещения находится более слабый катион с большим радиусом (например, Mg) или один октаэдр по закону случая является вакантным. Тогда валентно недосыщенные атомы кислорода могут разойтись на большие расстояния. В противном случае смежные слои должны быть равноценными и все вершины O-октаэдров эквивалентными.

С этих позиций становится понятным отсутствие упорядоченности распределения изоморфных замещений в тетраэдрах в  $2M_1$  мусковите и маргарите. В фенгитте наблюдается некоторая тенденция к упорядоченности распределения этих замещений, очевидно, благодаря вхождению в октаэдры Mg. Следует отметить существование некоторых закономерностей в распределении замещений Si на Al в тетраэдрах структуры мусковита. Они выражаются в дифракционных эффектах диффузного рассеяния, обусловленных существованием доменов из Si- или Al-тетраэдров, ориентированных и чередующихся по определенному закону. Однако это уже эффекты иного масштаба и порядка (Gati-neau, Mering, 1966).

В слюдах модификации  $2M_2$  наблюдается разная степень неравноценности двух тетраэдров — от полной неэквивалентности (вероятно, связанной с вакантностью некоторых октаэдров) до полной эквивалентности. Увеличение беспорядка в тетраэдрических изоморфных замещениях можно поставить в соответствие с возрастанием содержания Li.

Наиболее естественным образом неравноценность тетраэдров выражена в структуре 3T мусковита, так как при ее симметрии  $P3_12$  слои могут и не иметь центров симметрии и вершины общих ребер октаэдров могут быть неодинаковы по степени валентного насыщения. И действительно, для слоев этой слюды установлена симметрия  $C2$ .

Практически у всех хлоритов, насколько можно судить по выполненным структурным исследованиям, имеется выраженная в большей или меньшей степени тенденция к упорядочению изоморфных замещений в тетраэдрах. Как правило, упорядочение сопровождается закономерным распределением изоморфных замещений в октаэдрах одноэтажных слоев; при этом источники отрицательных и положительных зарядов находятся на одних и тех же нормалях к слоям и, таким образом, обеспечивают баланс зарядов в структурах. Примечательно, что эта особенность наблюдается и в Mg-вермикулите, образовавшемся в результате выветривания флогопита, в котором первоначально была полная неупорядоченность в распределении изоморфных атомов в тетраэдрах. Возникшую в Mg-вермикулите неравномерность замещений можно рассматривать и как требование новой структуры, и одновременно как результат специфического процесса твердофазной диффузии катионов в особых физико-химических условиях.

Следует отметить, что изоморфизм в тетраэдрах сопровождается специфическими структурными эффектами. Так, можно считать, что сравнительно небольшая степень замещения Si на Al в тетраэдрах сделала возможным формирование слюд  $2M_2$ , в которых O, OH внутри слоев упакованы по кубическому закону, но поверхностные атомы кислорода смежных слоев непосредственно налагаются друг на друга. Увеличивающееся при этом отталкивание таких атомов компенсируется их большей валентной насыщенностью.

В случае упорядоченного замещения Si на Al в таких структурах, как 3T,  $2M_2$  (диоктаэдрическая слюда и однопакетный диоктаэдрический хлорит), наблюдается различное направление смещений катионов у физически различных тетраэдров по отношению к апикальным ( $O_a$ ) и базальным ( $O_{баз}$ ) анионам. Катионы Si-тетраэдров сближены с  $O_{баз}$ , тогда как катионы (Si, Al)-тетраэдров напротив, смещены к  $O_a$ . Соответственно в Si-тетраэдрах связи Si- $O_{баз}$  короче, чем Si- $O_a$ , а в (Si, Al)-тетраэдрах наблюдается обратное соотношение между соответствующими расстояниями катион - анион.

Укорачивание связей катиона с  $O_a$  в Al-содержащих тетраэдрах, по-видимому, связано с тем, что трехвалентные катионы должны в первую очередь обеспечить электронейтральность этих анионов, поскольку отрицательный заряд  $O_{баз}$  может быть скомпенсирован межслоевыми катионами или катионами одноэтажных слоев.

В структурах триоктаэдрических минералов соотношение длин связей T- $O_{баз}$  и T- $O_a$  определяется не только степенью и порядком замещения Si на Al в тетраэдрах, но также и распределением компенсирующих источников положительных зарядов, которые могут располагаться как в межслоях, так и в октаэдрах трехэтажных слоев. Например, в железистом биотите избыточный положительный заряд октаэдров трехэтажных слоев, компенсируя отрицательные валентности апикальных анионов, ослабляет связи последних с катионами (Si, Al)-тетраэдров. При этом оказывается, что T- $O_a > T-O_{баз}$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- АЛЕКСАНДРОВА В.А., ДРИЦ В.А., СОКОЛОВА Г.В. Структурные особенности однопакетного диоктаэдрического хлорита. - Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
- АЛЕКСАНДРОВА В.А., ДРИЦ В.А., СОКОЛОВА Г.В. Кристаллическая структура дитриоктаэдрического хлорита. - Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 1.
- ДРИЦ В.А. Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов. - Сб. "Физические методы изучения осадочных пород". М., изд-во "Наука", 1974.
- КАПЕЖИНСКАЯ К.Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М., изд-во "Наука", 1965.
- КОССОВСКАЯ А.Г., ДРИЦ В.А. Вопросы кристаллохимической и генетической классификации слюдистых минералов и ее минеральные индикаторы. М., изд-во "Наука", 1971.
- СИДОРЕНКО О.В., ЗВЯГИН Б.Б., СОБОЛЕВА С.В. Уточнение кристаллической структуры диоктаэдрической слюды 1M. - Кристаллография, 1975, т. 20, № 3.
- ЧУХРОВ Ф.В., ЗВЯГИН Б.Б., ЕРМИЛОВА Л.П., МОЛЕВА В.А. Феррипирофиллит - новый минерал. - Сб. авторефератов работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1971 г. М., 1972.
- ALBEE A.L. Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. - Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 7/8.
- BROWN B., BAILEY S.W. Chlorite polytypism: II. Crystal structure of one-layer Cr-chlorite. - Amer. Mineralogist, 1963, v. 48, N 1/2.
- BURNHAM C.W., RADOSLOVICH E.W. Crystal structure of coexisting muscovite and paragonite. Year Book Carnegie Inst. Washington, 1964.
- CIPRIANI C., SASSI F.P., SCOLARI A. Metamorphic white micas definition of paragenetic fields. - Schweiz. Mineral und Petrogr. Mitt., 1971, Bd. 51, N. 1.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZISSMAN J. Rock-forming minerals, v. III. Sheet silicates. London, Longmans, 1962.

- DONNAY G., DONNAY J.D., TAKEDA H. Trioctahedral one-layer micas: I. Crystal structure of a synthetic iron mica. - Acta crystallogr., 1964, v. 17, N 11.
- FOSTER M. Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. - U.S. Geol. Surv. Bull., 1956, 1036 D.
- FOSTER M. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. - Geol. Surv. Profess. Papers, 1962, 1414-A.
- GATINEAU L., MERING J. Relations order-disorder dans les substitution isomorphiques des mica. - Bull. Groupe France Arg., 1966, v. 18, N 14.
- GÜVEN N. The crystal structure of  $2M_1$ -phengite and  $2M_1$ -muscovite. - Year Book, Carnegie Inst. Washington, 1967.
- GÜVEN M. Structural factors controlling stacking sequences in dioctahedral micas. - Clays and Clay minerals, 1971, v. 19, N 3a.
- GÜVEN N., BURNHAM C.W. The crystal structure of  $3T$  muscovite. - Z.Kristallogr., 1967, Bd. 125, N 3.
- ROTHBAUER R. Untersuchung eines  $2M_1$ -Muskovitites mit Neutronenstrahlen. - Neues Jahrb. Mineral Monatsh., 1971, H.4.
- SARTORI F., FRANZINI M., MERLINO S. Crystal structure of a  $2M_2$ -lepidolite. - Acta crystallogr., 1973, B 29, N 6.
- SHIROZU H., BAILEY S.W. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. - Amer. Mineralogist, 1965, v. 50, N 7/8.
- SHIROZU H., BAILEY S.W. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. - Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N. 9/10.
- SMITH A., BAILEY S.W. The second review of Al-O and Si-O tetrahedral distance. - Acta crystallogr., 1963, v. 16, N 5.
- STEINFINK H. Accuracy in structure analysis of layer silicates; some further comments on the structure of prochlorite. - Acta crystallogr., 1961, v. 14, N 5.
- STEINFINK H. Crystal structure of a trioctahedral micas phlogopite. - Amer. Mineralogist, 1962, v. 47, N 7/8.
- TAKEDA H., DONNAY J.D.H. Crystal structure of a synthetic fluormica. - Acta crystallogr., 1966, b.20, N 6.
- TAKEDA H., BURNHAM C.W. Flour-polytinitite: a lithium mica with nearly hexagonal  $(Si_2O_5)^{2-}$  ring. - Mineral. J., 1969, v. 6, N 1/2.
- TAKEDA H., HAGA N., SADANAGA R. Structural investigation of polymorphic transition between  $2M_1$ - $1M$  lepidolite and  $2M_1$  muscovite. - Mineral. J., 1971, v. 6, N 4.
- TAKEUCHI Y. Structures of brittle micas. - Clays and Clay minerals, 1966, v. 25, N
- TEPIKIN V.E., DRITS V.A., ALEXANDROVA V.A. Crystal structure of iron biotite. Proc. Internat. Clay Conf., Tokyo, 1969, v. 1.
- ZHOUKHLISTOV A.P., ZVIYAGIN B.B., SOBOLEVA S.V., FEDOTOV A.F. The crystal structure of dioctahedral mica  $2M_2$  determined by high voltage electron diffraction. - Clays and Clay Minerals, 1973, v. 21, N 6.

## **И. Д. Борнеман-Старынкевич**

### **ЭВДИАЛИТ**

Нас интересовали рассеянные в тундре капли саамской крови, того замечательного камня Хибинских и Ловозерских тундр, имя которому эвдиалит, и нет ему равного во всем мире ...

А.Е.ФЕРСМАН. Воспоминание о камне.

Впервые полный анализ эвдиалита выполнен Штроемeyerом в 1818 г.; тогда было определено всего 6 катионов, и эвдиалиту приписана формула  $Na_2(Ca, Fe)_2 \cdot (Si, Zr)_5O_5$ . По мере накопления анализов (табл. 1) росло и число формул, предложенных для эвдиалита различными авторами (например, у Фекличева (1965) приведено 19 формул по данным 18 авторов с 1870 по 1960 г.).

Т а б л и ц а 1

Колебания состава эвдиалитов, вес. %

Компо- ненты	Неизменные			Изменение разности
	1929 г. (12 анализов)	1938 г. (23 анализа)	1973 г. (88 анализов)	1973 г. (8 анализов)
SiO <sub>2</sub>	45,7-51,8	45,2-51,8	43,4-52,2	25,8-53,0
TiO <sub>2</sub>	0,3- 1,5	0 - 1,5	0 - 4,0	0,2- 3,0
(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0- 2,4	0 - 3,5	0 - 3,7	0,1- 1,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,6	0 - 1,0	0 - 6,7	0 - 5,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0	0 - 0,7	0 - 2,9	0,2- 2,5
FeO	1,8- 7,3	1,8- 7,3	0 - 7,3	0 - 5,6
MgO	0 - 1,6	0 - 1,6	0 - 1,8	0 - 0,7
ZrO <sub>2</sub>	11,5-15,7	10,5-15,7	9,1-16,4	8,6-28,4
MnO	0,3- 3,0	0,3-11,1	0,2-11,1	0,5- 8,5
(Ca, Sr)O	9,0-12,3	3,5-14,3	3,5-15,9	3,3-14,3
Na <sub>2</sub> O	8,8-15,9	8,8-15,9	7,5-15,9	1,1-8,5
K <sub>2</sub> O	0 - 1,7	0 - 1,7	0 - 3,8	0,4- 6,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 - 5,2	0 - 5,2	0 - 8,2	0,3- 6,5
Cl	0,2- 0,9	0,2- 2,4	0 - 2,4	0 - 2,0
H <sub>2</sub> O	0,3- 3,1	0,3- 3,1	0 - 3,1	4,1- 9,0

Еще в 1929 г. Е.Е.Костылева констатировала, что все формулы (в то время - семь) не являются общими для эвдиалитового ряда в целом, а справедливы лишь в каждом отдельном случае для отдельных месторождений.

К.Госснер и Ф.Муссгнуг (Gossner, Mussgnug, 1930) и В.Захариасен (Zachariaesen, 1930) определили параметры элементарной ячейки эвдиалита и дали одинаковую формулу  $\text{Na}_4\text{CaFeZrSi}_6[\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})]_{19}$ . В 1938-1945 гг. по средним соотношениям элементов в 23 анализах, опубликованных до 1937 г. (Damour<sup>1</sup>, 1857; Lorenzen<sup>1</sup>, 1882; Rammelsberg<sup>1</sup>, 1886; Brögger<sup>1</sup>, 1890; Genth<sup>1</sup>, 1891; Kunitz<sup>1</sup>, 1936; Минералы Хибинских и Ловозерских тундр, 1937) со значительным колебанием содержаний компонентов (см. табл. 1), мною была рассчитана формула<sup>2</sup>  $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_8(\text{Zr}, \text{Fe})_4\text{Si}_{12}(\text{O}, \text{OH})_{36}] \cdot \text{NaCl}$ , сопоставимая, до некоторой степени, с удвоенной формулой Госснера; в 1958-1960 гг. по параметрам элементарной ячейки ( $v=1793 \text{ \AA}^3$ ) и удельному весу каждого образца были рассчитаны формулы на основании большого числа анализов (~50), в которых пределы колебаний состава значительно расширились (см. табл. 1). Результаты пересчетов вызвали недоумение: коэффициент при Si (в расчете на одну ромбоэдрическую ячейку) по большинству анализов оказался наиболее близким к 25, по некоторым - к 26 и в единичных случаях - к 24. Коэффициенты при группах А (Na, K, Ca, Sr, TR, Mn) и В (Zr, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn, Ti, Al, Nb, Ta) не были постоянными, и сложную формулу нельзя было "упростить", сократив на "число формульных единиц".

К формуле эвдиалита я вернулась через 10 лет, пытаясь уловить разницу между химическим составом оптически положительных эвдиалитов (+) и оптически отрицательных эвколитов (-). О принципах химического различия эвдиалитов(+),

<sup>1</sup> По Е.Е.Костылевой (1929).

<sup>2</sup> Докт. дисс. И.Д.Борнеман-Старынкевич (1945).

эвколитов (-) и мезодиалитов ( $\pm$ ) мнения авторов расходились: Костылева (1929, 1936, 1937), Adamson (1944), Zachariassen (1930) считали эвдиалит (+) натриевым, эвколит (-) кальциевым членом единого ряда. Некоторые авторы (Бородин, Назаренко, 1957; Бетехтин, 1951) считали эвколит (-) железистой разностью эвдиалита; другие (Фекличев, 1965; Боруцкий, 1968) указывали на отсутствие четкой зависимости между химическим составом и оптическим знаком.

Сопоставление данных многочисленных анализов показало, что содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в эвколитах (-) колеблется от 7,5 до 13,9% (среднее 11,6%), а в эвдиалитах (+) - от 8,7 до 15,9% (среднее 12,2%). Количество  $\text{CaO}$  в эвколитах меняется от 7,2 до 13,6% (среднее 10,8%), а в эвдиалитах от 7,0 до 15,9% (среднее 11,8%). Содержание железа ( $\text{FeO}$ ) в эвколитах - от 3,2 до 7,4% (среднее 4,9%), в эвдиалитах - от 4,3 до 7,3% (среднее 5,4%). Четкой зависимости оптического знака от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{FeO}$  не наблюдается. А и Г. Винчеллы (1953) указали на большое содержание в эвколитах (-) цериевых редких земель. Для проверки этого все известные мне 96 анализов были расположены в ряд по убыванию содержания суммы РЗЭ. Из них для 76 был известен оптический знак. Сопоставляя оптический знак с содержанием редких земель (до 1%, от 1 до 2,5% и  $>2,5\%$ ), мы видим (табл. 2), что с увеличением содержания РЗЭ увеличивается число образцов с оптическим знаком (-), т.е. эвколитов, и можно говорить о некоторой зависимости оптического знака от количества РЗЭ.

Т а б л и ц а 2  
Сопоставление оптического знака эвдиалитов с содержанием РЗЭ

$\Sigma \text{РЗЭ}, \%$	Число образцов			
	-	+	$\pm$	Всего
0-1	5	15	1	21
1-2,5	10	12	4	26
2,5-8,0	20	6	3	29
	35	33	8	76

По-видимому, указание Винчеллов подтверждается, тем более что с увеличением содержания РЗЭ меняется и их индивидуальный состав: возрастает количество церия и уменьшается иттрия, как это было показано для эвдиалитов из Хибинского массива (Варшал и др., 1967). $\Sigma$

Чтобы проследить, имеется ли разница между кристаллохимическими формулами, были взяты средние составы из 12 анализов эвдиалита (+) и из 20 анализов эвколита (-)<sup>1</sup>. Формулы, выведенные для этих средних составов, исходя из объема элементарной ячейки  $v=1793 \text{ \AA}^3$  и соответствующих удельных весов, получились следующими<sup>2</sup>: для эвдиалита (средний удельный вес 2,85) -  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{TR}, \text{Mn})_{19} \cdot (\text{Zr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Al})_6 \text{Si}_{25} \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{75}$ , для эвколита (средний удельный вес 3,00) -  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{TR}, \text{Mn})_{20} \cdot (\text{Zr}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Al})_7 \text{Si}_{25} \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{78}$  (табл. 3). Однако колебания в содержании многих окислов (см. табл. 1) во всех эвдиалитах настолько велики, что мы не имеем права брать средние значения из малого числа анализов [12 эвдиалитов (+) и 20 эвколитов (-)]. Поэтому приведенные средние составы и формулы не могут считаться достоверными, и вопрос о химическом различии эвдиалитов и эвколитов остается открытым.

Вернемся к многократным попыткам различных авторов установить единую, достаточно простую формулу для эвдиалитов. Объяснение факта вхождения в кристаллическую решетку переменных количеств избыточных катионов может быть пред-

<sup>1</sup> Не рассматривались устаревшие анализы, выполненные до 1937 г., и анализы эвдиалитов, загрязненных примесями посторонних минералов.

<sup>2</sup> Для Mn - в группе А; Если Mn в группе В, формула эвдиалита  $\text{A}_{18}\text{B}_7\text{Si}_{25}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{74-77}$  и эвколита  $\text{A}_{19}\text{B}_8\text{Si}_{25}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{76-78}$ .

Т а б л и ц а 3

Средний состав эвдиалита и эвколита

Эвдиалит (+) (из 12 анализов)				Эвколит (-) (из 20 анализов)			
КОМПОНЕНТ	процент	содержание	э. я.	КОМПОНЕНТ	процент	содержание	э. я.
SiO <sub>2</sub>	49,65	Si	25,0	SiO <sub>2</sub>	47,06	Si	24,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	Al	0,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	Al	0,4
TiO <sub>2</sub>	0,50	Ti	0,2	TiO <sub>2</sub>	0,31	Ti	0,2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,91	Nb	0,2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,99	Nb	0,5
FeO*	5,37	Fe	2,3	FeO	4,94	Fe	2,2
MgO	0,27	Mg	0,2	MgO	0,31	Mg	0,2
MnO	1,70	Mn	0,7	MnO	3,56	Mn	1,6
ZrO	11,95	Zr	2,9	ZrO <sub>2</sub>	12,78	Zr	3,3
		Гр.В	6,9			Гр.В	8,4
CaO	11,81	Ca	6,4	CaO	10,06	Ca	5,7
SrO	0,64	Sr	0,2	SrO	0,95	Sr	0,3
PЗ	0,49	PЗ	0,1	PЗ	3,21	TR	0,6
Na <sub>2</sub> O	11,30	Na	11,0	Na <sub>2</sub> O	11,19	Na	11,5
K <sub>2</sub> O	1,50	K	1,0	K <sub>2</sub> O	0,70	K	0,5
		Гр.А	18,7			Гр.А	18,6
		Σ кат.	50,6			Σ кат.	52,0
Cl	1,41	Cl	1,2	Cl	1,01	Cl	0,9
H <sub>2</sub> O	1,70	ОН	6,0	H <sub>2</sub> O	1,38	ОН	4,9
Σ	99,92	ОН, Cl	7,2	Σ	100,20	ОН, Cl	5,8
-O-Cl	-0,35			-O-Cl	-0,25		
Средний удельный вес			2,85				3,00

Табл. 5-8 № 1, 3, 6, 9, 25, 26, 35,  
37, 46, 54, 55Табл. 5-8 № 10-14, 17-24, 41-43, 48,  
53, 56, 58

\* Все железо пересчитано на FeO.

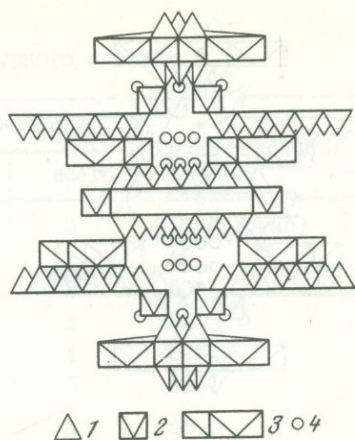
ложено только после расшифровки кристаллической структуры эвдиалита, считают Л.С.Бородин и Ц.П.Назаренко (1957). В.Г.Фекличев (1965) указывал, что к сожалению, структура эвдиалита до сих пор не расшифрована, и мы можем только догадываться, руководствуясь общими положениями, какое место в ней занимает тот или иной элемент. В работе Б.Е.Боруцкого с соавторами (1968) говорится, что структурное отличие барсановита<sup>1</sup> от прочих членов эвдиалит-эвколитового ряда станет ясным после расшифровки структур по крайней мере основных его представителей.

В 1971 г. структура эвдиалита была расшифрована (Гольшев и др., 1971, 1972; Giuseppetti, 1971), но надежда на получение единой простой кристаллохимической формулы для эвдиалита окончательно исчезла. Расшифрованная структура указала на принадлежность эвдиалита к ионообменникам, для которых характерно наличие цеолитового типа полостей различного объема; полости могут быть пустыми (каркас) или заполненными (все или часть из них) различными катионами. Привожу данные по Гольшеву и др. (1971, 1972). Основой структуры эвдиалита

<sup>1</sup> Авторы считают, что барсановит идентичен эвколиту.

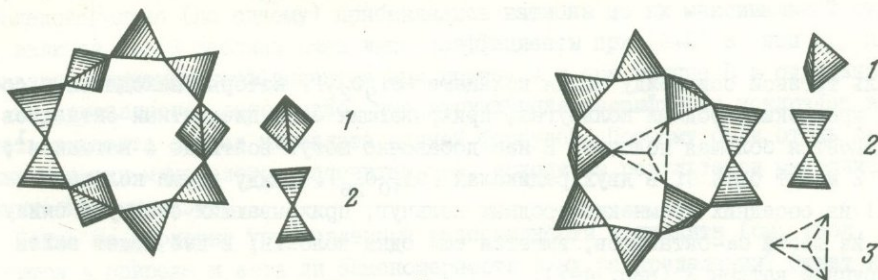
Р и с. 1. Гирлянда полостей вдоль тройной оси в структуре эвдиалитового каркаса

1 - Si-тетраэдры; 2 - Zr-октаэдры; 3 - Ca - октаэдры и Fe; 4 - Na



(как и структур других Zr-силикатов) можно считать слой из не связанных друг с другом октаэдров  $ZrO_6$ ; этот слой с двух сторон прикрывают кремнекислородные кольчуги (рис. 1). Бронированные трехслойные пакеты (Si-Zr-Si) проложены катионами (шестерные кольца Ca-октаэдров и одиночные четырехвершинники Fe). На период  $c \sim 30 \text{ \AA}$  приходится три таких Zr-Si-пакета. Ионы Na распределены по шести в слоях Zr-октаэдров и столько же в слоях кремнекислородных тетраэдров. Этим достигается полная нейтрализация и, можно думать, устойчивость эвдиалитового каркаса.

Особенностью кремнекислородной кольчуги следует считать впервые обнаруженные в эвдиалите девятимерные кольца  $[Si_9O_{27}]$ , чередующиеся с обычными тройными  $[Si_3O_9]$ . Формула каркаса  $Na_{12}Ca_6Zr_3Fe_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{24}(OH)_3]_2$ . Наличие в структуре необычных девятимерных колец  $[Si_9O_{27}]$ , по-видимому, является причиной цеолитоподобия эвдиалита: каждое из девятимерных кремнекислородных колец построено из групп  $[Si_2O_7]$  и трех объединяющих их в кольцо "ортотетраэдров"  $[SiO_4]$  (рис. 2); последние, поворачиваясь вокруг одного из своих ребер, образуют треугольную площадку - основание для дополнительных (в "боковых цепях") катионов. Значительная подвижность и меняющиеся наклоны "ортотетраэдров" позволяют приспособлять этот фрагмент к размещению катионов разных размеров (до  $\sim 1 \text{ \AA}$ , т.е. Na, Ca и PЗЭ); а максимальное сближение трех атомов из "ортотетраэдров" позволяет принять в серединную часть девятимерного кольца по дополнительному (десятому) атому Si (рис. 3). При этом кольца  $[Si_9O_{27}]$  трансформируются в плоский радикал  $[Si_{10}O_{28}]$  (рис. 3).

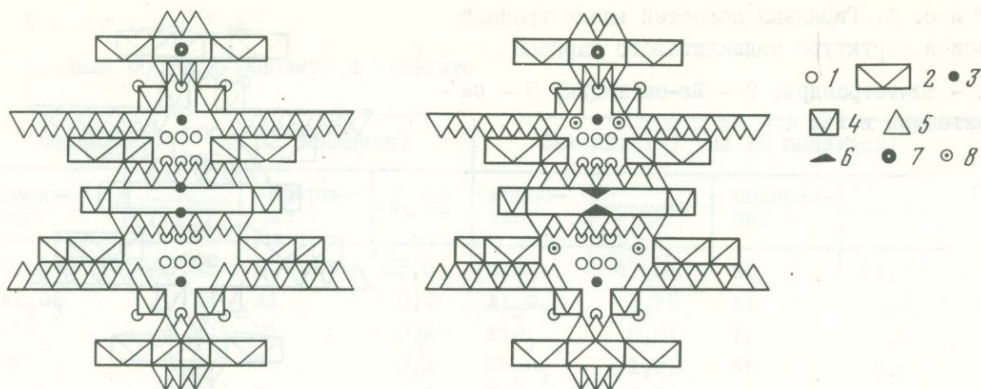


Р и с. 2. Девятимерное кольцо  $[Si_9O_{27}]$

1 - ортотетраэдр; 2 - диортогруппа  $Si_2O_7$

Р и с. 3. Плоский радикал  $[Si_{10}O_{28}]$

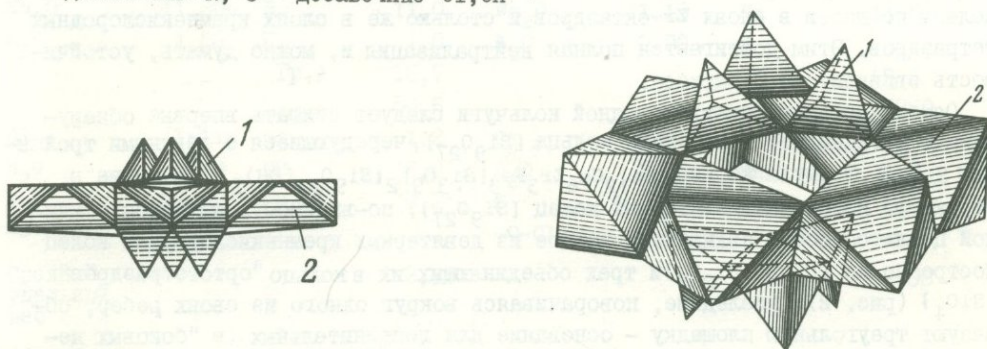
1 - ортотетраэдр; 2 - диортогруппа  $Si_2O_7$ ; 3 - дополнительный Si-тетраэдр



Р и с. 4. Гирлянда полостей (вдоль тройной оси) с добавочными ионами 2Na и 1K. Условные обозначения те же, что на рис. 5.

Р и с. 5. Гирлянда полостей (вдоль тройной оси) с добавочными ионами 2Na 1K, 2Si и 4(Cl,OH)

1 - Na; 2 - Ca(Fe); 3 - добавочный Na; 4 - Zr; 5 - Si; 6 - добавочный Si; 7 - добавочный K; 8 - добавочные Cl,OH



Р и с. 6. Тройные кольца  $[Si_3O_9]$ , прикрывающие сверху и снизу кольцо из Ca-октаэдров

1 - Si-тетраэдр; 2 - Ca-октаэдр

Р и с. 7. Полость внутри кольца из Ca-октаэдров, прикрытая сверху и снизу тройными кольцами  $[Si_3O_9]$ ; в полость может поместиться добавочный ион K

1 - Si-тетраэдр; 2 - Ca-октаэдр

Вдоль тройной оси между двумя кольцами  $[Si_9O_{27}]$ , которые находятся в соседних кремнекислородных кольчугах, прикрывающих слой дискретных октаэдров  $ZrO_6$ , имеется большая полость. В нее добавочно могут войти до 4 катионов<sup>1</sup>; из них 2 могут быть Si в двух радикалах  $[Si_{10}O_{28}]$ . Между двумя кольцами  $[Si_3O_9]$  из соседних кремнекислородных кольчуг, прикрывающих сверху и снизу кольцо из шести Ca-октаэдров, имеется еще одна полость; в нее может войти один крупный катион K (рис. 4-7).

Таким образом, в структуре эвдиалита вдоль каждой 3-й оси имеется гирлянда полостей разных размеров и конфигураций (см. рис. 1) для включения прочих компонентов; химический состав основного каркаса эвдиалитового цеолита

<sup>1</sup> Или 2Na и 2Cl.

Т а б л и ц а 4

Возможные формулы эвдиалита по данным структурного анализа

Формула*		Добавочные катионы			Сумма катионов
		A, B	Si	всего	
1. (A, B) <sub>24</sub>	Si <sub>24</sub> (O <sub>66</sub> OH <sub>6</sub> ) <sub>72</sub>	0	0	0	48 (каркас)
2. (A, B) <sub>25</sub>	То же	1	0	1	49
3. (A, B) <sub>26</sub>	"-	2	0	2	50
4. (A, B) <sub>27</sub>	"-	3	0	3	51
5. (A, B) <sub>28</sub>	"-	4	0	4	52
6. (A, B) <sub>29</sub>	"-	5	0	5	53
7. (A, B) <sub>24</sub>	Si <sub>25</sub> (O, OH) <sub>72+x</sub>	0	1	1	49
8. (A, B) <sub>25</sub>	То же	1	1	2	50
9. (A, B) <sub>26</sub>	"-	2	1	3	51
10. (A, B) <sub>27</sub>	"-	3	1	4	52**
11. (A, B) <sub>28</sub>	"-	4	1	5	53
12. (A, B) <sub>24</sub>	Si <sub>26</sub> (O, OH) <sub>72+x</sub>	0	2	2	50
13. (A, B) <sub>25</sub>	То же	1	2	3	51
14. (A, B) <sub>26</sub>	"-	2	2	4	52
15. (A, B) <sub>27</sub>	"-	3	2	5	53

\* В группу А входят Na, Ca и изоморфно замещающие их K, Sr, Ba, TR, Mn; в группу В - Zn, Fe и изоморфно замещающие их Mg, Mn, Ti, Nb, Ta, Al.

\*\* Структура эвдиалита расшифрована на образцах такого состава (Гольшев и др., 1971; Giuseppetti et al., 1971).

(ионообменника) в результате использования гирлянды пустот вдоль тройной оси может существенно усложняться "боковыми группами" (В.И.Вернадский), варьирующими вплоть до  $A_5X_{10}^1$ , причем из пяти добавочных катионов до двух могут быть атомами Si (Гольшев и др., 1971 и 1972) (см. рис. 4 и 5).

С учетом этих особенностей структуры нами были предложены возможные варианты формул эвдиалита: наиболее простая формула каркаса

$Na_{12}Ca_6Zr_3Fe_3[Si_3O_9I_2[Si_9O_{27}]_2]$  (упрощенно  $A_{18}B_6Si_{24}(O, OH)_{72}$ ) и формулы, усложненные добавочными катионами (максимум 5, из которых 2 могут быть Si).

В табл. 4 все формулы разбиты на 3 группы: без добавочного Si ( $Si_{24}$ ); с одним добавочным Si ( $Si_{25}$ ) и с двумя добавочными Si ( $Si_{26}$ ). В каждой группе последовательно (по одному) прибавлялись катионы до их максимальной суммы 5, включая Si. В таблице даны лишь коэффициенты при (A+B) и при Si, но не показаны вариации коэффициентов при группе А и при группе В в отдельности.

Из сказанного выше видно, что структурная расшифровка исключает возможность выразить состав эвдиалита единой формулой. Поэтому были столь бесплодными попытки минералогов рассчитать ее, исходя из результатов многочисленных химических анализов.

Какие же априорно установленные разновидности эвдиалита (см. табл. 4) имеются в природе и есть ли закономерности в их распределении? Ответ на этот вопрос поможет оценить справедливость широких выводов, основанных на изучении структуры лишь одного образца. На основе новых параметров элементарной ячейки ( $v = 1760 \text{ \AA}^3$ ) (Гольшев и др., 1971) и удельного веса каждого образца мы

<sup>1</sup> Где X это O, OH, Cl.

попытались дать формулы для имеющихся в литературе анализов и сравнить их с данными о структуре эвдиалита. В литературе имеются результаты 96 полных анализов эвдиалитов, в том числе 80 с определением удельного веса. Из этих 80 анализов не рассматриваются: 4 анализа водных эвдиалитов, которые часто сильно изменены и неизвестно, содержат ли они  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 анализа с примесями, куда входят  $\text{CO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 10 анализов из 22 "устаревших" (Раммельсберг, 1884–1886 гг. – 3 анализа; Гент, 1891 г.) – анализ; Куниц, Влодавец, Борнеман, 1936 г. – 6 анализов), поскольку в период их выполнения еще не были разработаны методы разделения Nb, Ta и Ti, плохо определялись Zr и PЗЭ, и в этих сочетаниях трудно определить и Al. Опущено также 6 анализов с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2,5\%$ : при таком содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  коэффициент при Al в формуле получается  $> 1$  и неясно, куда этот элемент включать – в тетраэдрическую координацию вместе с Si или в группу В. Исключены два анализа с высоким содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  (3,30 и 2,8%).

Значительная часть рассматриваемых анализов выполнена опытными аналитиками – специалистами по анализу хибинских минералов – Т.А.Буровой, З.И.Горощенко, Н.И.Забавниковой, М.Е.Казаковой, В.А.Молевой, Е.И.Успенской и др. Вместе с тем нет полной уверенности в том, что каждый анализ относится к вполне индивидуализированному представителю эвдиалитов, так как: 1) для всего их ряда характерно зональное строение (Костылева, 1929; Кузнецов и др., 1966), а анализов отдельных зон не имеется, хотя возможен их различный состав; 2) для эвдиалитов Хибин очень характерны матовые и полупрозрачные выделения, в которых содержатся пылевидные частицы, и нет уверенности, что они не принадлежат включениям иных фаз. Признавая некоторую долю неуверенности в чистоте материала, исследованного различными авторами, все же, после выше указанных исключений, мы рассчитали 55 анализов на основе объема элементарной ячейки  $v=1760 \text{ \AA}^3$  и удельного веса каждого образца и 5 анализов, для которых не был определен удельный вес, по предполагаемой сумме катионов (Борнеман–Старынкевич, 1964).

Атомные отношения рассчитывались делением процентного содержания на молекулярный вес окисла с последующим умножением на число атомов катиона в окисле. Результаты множились на коэффициент  $K = v \cdot d \cdot 0,006023$  (Борнеман–Старынкевич, 1964, 1971), где  $v$  – объем элементарной ячейки,  $d$  – удельный вес анализируемого образца. По новым данным,  $v = 1760 \text{ \AA}^3$  (Голышев и др., 1971),  $K = d \cdot 1760 \cdot 0,006023 = d \cdot 10,60$ . В некоторых случаях анализы рассчитывались по параметрам Госснера<sup>1</sup> (Gossner, Mussgnug, 1930):  $v=1790 \text{ \AA}^3$ ,  $K = d \cdot 10,8$ .

Не все коэффициенты при (A+B) и (Si, Al) близки к целочисленным; в таких случаях расчет формулы производился по сумме катионов, как расчет анализов, для которых неизвестен удельный вес; сумма атомных отношений катионов умножалась на коэффициент  $K = 10,6 \cdot d$ , и за сумму катионов принималось ближайшее целое число. Частное от деления суммы атомных отношений на это целое число служило "делителем" для атомного количества каждого компонента. При такой "поправке" сглаживались нецелочисленные значения коэффициентов.

Данные анализов и расчеты состава элементарной ячейки даны в табл. 5–8.<sup>2</sup> В табл. 9 приведены некоторые результаты пересчетов с обособлением формулы каркаса. Принимая во внимание "структурную" предпосылку о неизбежности коэффициентов в формуле "каркаса", мы выделяем его с соответствующими (воз-

<sup>1</sup> Точность определения параметров элементарной ячейки в 1971 г., несомненно, выше, чем в 1930 г.; однако не исключена возможность и некоторого изменения параметров для эвдиалитов с заполненными или незаполненными пустотами каркаса.

<sup>2</sup> Таблицы 5–9 помещены в конце книги

можными) изоморфными замещениями. Кроме того, в табл. 9 для каждой формулы эвдиалита выделены "добавочные катионы" (максимум 5): один крупный катион К с соответствующими возможными изоморфными замещениями  $K \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow TR \rightarrow Na$ ; максимум 2 добавочных катиона Si; максимум 4 добавочных катиона к группе  $(A_{18}B_6)_{24}$  при  $Si_{24}$  и соответственно максимум 3 и 2 добавочных катиона к группе  $(A_{18}B_6)_{24}$  при  $Si_{25}$  и  $Si_{26}$  (см. табл. 4).

Результаты пересчетов анализов табл. 5-8 показывают, что эвдиалит без добавочных катионов, "каркас"  $(Na_{12}Ca_6Zr_3Fe_3)_{24}Si_{24}(O,OH)_{72}$  до сих пор в природе не найден. Имеется один анализ, наиболее отвечающий составу чистого каркаса, с заполнением лишь "одной пустой полости для крупного катиона К (анализ 10 в табл. 5, формула 2 в табл. 4), но в этом анализе не хватает натрия до 12.

В недавно появившейся работе Отрошенко и др., (1973) показано на синтетическом силикате, что Na изоморфно замещается  $Mn^{2+}$ . В анализе 10 имеется как раз требуемый "излишек" Mn, который, очевидно, может дополнить Na до 12. В каркасной части обнаружены следующие изоморфные замещения в катионах  $[(Na, Mn, Ca)_{12}(Ca, TR, Mn, Na)_6]_{18}[Zr_3(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Mn, Ti, Nb, Ta, Al)_3]_6(Si, Al)_{24}$ ; Mn, если нет недостатка Fe (и он не дополняет группу  $[Zr_3Fe_3]_6$ ), отнесен к группе А, в которой он изоморфно замещает либо Na в группе  $(Na)_{12}$ , либо Ca в группе  $(Ca)_6$ .

По данным расшифровки структуры, в эвдиалите имеется полость для "добавочного" К или изоморфно замещающих его Sr и Ba. Из всех 60 рассчитанных анализов только в двух не имеется ни одного из этих элементов (анализ 44 из Бурпалы и 55 из Гренландии<sup>1</sup>); часто количества ионов К(Sr, Ba) не хватает до единицы; это можно объяснить и тем, что во многих образцах "крупные" ионы Sr и Ba не определялись. По ходу анализа они могли быть сочтены за Ca или в качестве нерастворимого сульфата попасть в остаток после удаления  $SiF_4$  и "загрязнить" цирконий или ниобий. При расчетах недостаток до единицы пополнился наиболее крупными ионами: PЗЭ или, в крайнем случае, Na (изоморфные замещения  $K \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow PЗЭ \rightarrow Na$ ).

Обнаруженная расшифровкой структуры большая полость между двумя кольцами  $[Si_9O_{27}]$  может менять размеры и вмещать катионы разной величины (от  $Si - 0,34 \text{ \AA}$  до Na, Ca, PЗЭ -  $1 \text{ \AA}$ ).

Расчетами обнаружены добавочные катионы не только в группе  $A_{18}$  (К и Na), но и в группе В (Zr, Fe), не упомянутые при описании структуры: коэффициент при группе  $[Zr_3Fe_3]_6$  часто оказывался  $> 6$ .

Без добавочных катионов (К, Na и Fe) к группе  $(A_{18}B_6)_{24}$  имеется 2 анализа (25 и 11); с одним добавочным катионом (А,В)  $_{25}$ -11 анализов; с двумя добавочными катионами (А,В)  $_{26}$ -13 анализов; с тремя добавочными катионами (А,В)  $_{27}$ -22 анализа; с четырьмя катионами (А,В)  $_{28}$ -10 анализов; с пятью добавочными катионами (А,В)  $_{29}$ - 2 анализа.

Образцы эвдиалитов, для которых была расшифрована структура (Голышев и др., 1971; Giuseppetti et al., 1971), относятся к наиболее распространенному типу с 4 "добавочными" катионами (из них один Si) -  $(AB)_{27}Si_{25}$ . "До-

<sup>1</sup> Анализ 55 Кристенсена (1905) послужил для определения параметров элементарной ячейки (Gossner, Mussgnug, 1930). По расчету этот эвдиалит представляет собой каркас с полностью заселенными полостями  $(A, B)_{27}Si_{26}(O, OH, Cl)_{78}$ ; остается предположить, что "полость одного крупного катиона" занята натрием вместо К. Кроме того, нет полной уверенности в том, что в анализах № 44 и 55 вообще определяется калий (сумма хлоридов щелочей рассчитана только на Na).

бавочные" катионы: в Хибинском – Na (анализ 6), в Гренландском Fe (анализ 60) (см. табл. 9). Кроме того, в этих эвдиалитах почти полностью отсутствует марганец (0,6 и 0,4% MnO), тогда как в большинстве других имеется > 2% MnO.

В наиболее близком к чистому "каркасу" эвдиалите (анализ 10) (только с одним "добавочным" крупным катионом K) и в анализах 7, 9, 11, 28, 35, 41, 53, 59 (тоже с "добавочным" крупным катионом K и с Si<sub>25</sub> и Si<sub>26</sub>) часть ионов Na замещена двухвалентными ионами Ca<sup>2+</sup> или Mn<sup>2+</sup> (см. табл. 5–8).

При изоморфном замещении (Mn, Ca)<sup>2+</sup> на Na становится возможной без изменения структуры каркаса эвдиалита обменная реакция эвдиалита с растворимыми в воде минералами, содой, натрофосфатом и виллиомитом, которыми изобилуют Хибинские и Ловозерские тундры. При этом один атом Mn<sup>2+</sup> (или Ca<sup>2+</sup>) заменяется на два атома Na<sup>+</sup> – в структуре один из атомов натрия изоморфно замещает Mn(Ca), второй поглощается эвдиалитовым ионообменником и заполняет полость каркаса подходящего для него размера.

Такой природный процесс мог бы объяснить многообразие формул эвдиалита с увеличивающимся числом катионов (см. табл. 4). Можно себе представить и "обратный" процесс – переход эвдиалита с заполненными полостями в каркас с пустыми полостями; вода вымывает поглощенный ионообменником "добавочный" натрий. Неясно, как можно себе представить процесс вхождения "добавочных" ионов Fe<sup>2+</sup> в каркас эвдиалита. Из 60 рассчитанных анализов в 24 участвует "добавочное" Fe. Только 3 отвечают эвдиалитам (+) (месторождения Бурпала, Тува). Для шести неизвестен оптический знак. Остальные 15 – эвколиты (-). Не являются ли эвколиты (-) с "добавочным" Fe и обладающие пьезоэффектом барсановитом, о котором ведется спор: новый ли это минерал или обычный эвколит? (Дорфман и др., 1963, 1965; Боруцкий и др., 1968). Структуры эвколита (-) и барсановита еще не расшифрованы, а "добавочный" катион Fe к группе [Zr<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>]<sub>6</sub> в описании структуры эвдиалита не упоминается. Может быть, после расшифровки структуры барсановита "добавочный" в эвдиалите катион Fe станет основным "каркасным" и барсановит вновь окажется самостоятельным минералом<sup>1</sup>, а "эвколитом" останется оптически отрицательный эвдиалит без добавочного железа. Все барсановиты, т.е. эвколиты с "добавочным Fe", имеют 53 катиона, а значит, все пустоты эвдиалитового каркаса в них заполнены.

Из 60 анализов лишь в 8 нет добавочного Si; в 34 анализах – один добавочный Si(Si<sub>25</sub>); в 18 анализах два добавочных Si(Si<sub>26</sub>). Изоморфные замещения Al → Si установлены в 19 эвдиалитах (Al<sup>IV</sup>-Al<sub>0,1</sub> - Al<sub>0,5</sub>). "Добавочные" атомы Si, может быть, являются результатом адсорбции ионообменником растворимых в воде силикатов щелочей. Структурно ион Si<sup>4+</sup> займет положенную ему позицию, образуя "сорорадикал" [Si<sub>10</sub>O<sub>28</sub>], а атомы Na (или K) займут свои места "добавочных" катионов группы А. Возможно их последующее вымывание водой.

Имеются ли какие-либо характерные особенности в составе эвдиалита для определенных месторождений? Это видно из табл. 5, 9.

Для хибинских эвдиалитов (табл. 5) имеется 24 анализа, в том числе с г. Кукисвумчорр (3), г. Юкспор (4) и г. Петреллуса (7). Все образцы с г. Кукисвумчорр и г. Юкспор<sup>2</sup> оказались эвдиалитами (+) без добавочных катионов в группе В с различным числом катионов в группе А и Si<sub>25-26</sub>. Обобщенная формула для них [A<sub>19-21</sub>B<sub>6</sub>]<sub>25-27</sub>Si<sub>25-26</sub>[O, OH, Cl]<sub>75-78</sub>.

Образцы с г. Петреллуса оказались эвколитами (-) с добавочными катионами в группах В и А и Si<sub>25-26</sub>. Для 4 образцов наблюдался пьезоэффект, для 2 уста-

<sup>1</sup> Например, анализы 17–23, 49, 56, 57 (см. табл. 5, 7–8).

<sup>2</sup> Структура расшифрована на образце 6 (Гольшев и др., 1971).

новлено его отсутствие. Обобщенная формула  $[A_{19-21}B_{7-8}^{126-28}Si_{25-26}^{10,OH,Cl}]_{77-78}$ .

Для всех хибинских образцов, кроме одного (анализ 14), характерны изоморфные замещения  $Mn \rightarrow Na$  или  $Ca \rightarrow Na$  в группе  $(Na)_{12}$ .

Из 16 анализов ловозерских эвдиалитов (см. табл. 6 и 9), в том числе 7 с г.Карнасурт, оптический знак известен только для 4: один - (+), один - ( $\pm$ ) и два - (-), закономерности в распределении добавочных катионов не установлены; обобщенная формула  $[A_{19-21}B_{6-7}^{125-28}Si_{25-26}^{10,OH,Cl}]_{76-78}$ . Изоморфных замещений в группе  $(Na)_{12}$  почти нет (за исключением одного образца с г.Карнасурт, анализ 28) и одного с г.Нинчурт (анализ 35).

По другим месторождениям СССР (см. табл. 7 и 9 - 13 анализов) имеются анализы эвдиалитов; из Северной Якутии и Ковдора, в которых нет изоморфных замещений в группе  $(Na)_{12}$ ; с Турьего Мыса, из Красноярского края (р.Кия) и Таласского хребта с изоморфным замещением  $Ca \rightarrow Na$  в группе  $(Na)_{12}$  и почти полным отсутствием  $Mn$ ; с Енисейского края с изоморфными замещениями  $Na \rightarrow Mn$  в группе  $(Na)_{12}$ ,  $Ca \rightarrow Mn$  в группе  $(Ca)_6$  и почти полным отсутствием хлора.

Анализ подобранного материала указывает на специфичность состава и формулы эвдиалита для каждого месторождения.

#### ВЫВОДЫ

Из табл. 5-9 видно, что выводы о закономерных изменениях химического состава и кристаллохимической формулы эвдиалита, основанные на расшифровке структуры лишь одного образца эвдиалитового "ионообменника", по-видимому, подтверждаются.

Однако следует иметь в виду следующие обстоятельства, ограничивающие значимость этого вывода.

1. Замещение  $Na \rightarrow Mn$  - лишь предположение. Марганец может быть отнесен как к группе А, так и к группе В; структура эвдиалита, содержащего  $Mn$ , не расшифровывалась.
2. Зональная структура эвдиалита делает сомнительной индивидуальность каждого анализируемого образца, пока нет анализов отдельных зон.
3. Не изучен состав пылевых включений, характерных для матовых эвдиалитов.
4. Присутствие  $Al$  может менять коэффициенты при группах  $[Zr_3Fe_3]_6$  и  $[Si, Al]$ .
5. Не расшифрованы структуры барсановита и эвколита (-).
6. Намечается специфика формул и изоморфных замещений в эвдиалитах из различных месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- АННЕНКОВА Г.А., МОЛЕВА В.А. О редкоземельном эвколите из Хибин. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- БЕТЕХТИН А.Г. Курс минералогии. М., Гостеолиздат, 1951.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Изоморфные замещения в некоторых титаносиликатах и фосфатах. Докт. дисс. М., 1945.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М., изд-во "Наука", 1964.
- БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. Расчет химических формул минералов по данным химического анализа. - Сб. "Методы химического анализа и состав минералов". М., изд-во "Наука", 1971 (см. другую статью И.Д. Борнеман-Старынкевич в наст. сб.).
- БОРОДИН Л.С., НАЗАРЕНКО И.П. Эвдиалит из щелочных пород Турьего Мыса и химическая формула эвдиалита. - Докл. АН СССР, 1957, т. 112, № 2.

- БОРУЦКИЙ Б.Е., ОРГАНОВА Н.И., РУДНИЦКАЯ Е.С. О месте барсановита в эвдиалит-эвколи-  
товом изоморфном ряду. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1968, ч. 97, вып. 4.
- БУССЕН И.В., САХАРОВ А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л., изд-во  
"Наука", 1972.
- ВАРШАЛ Г.М., БОРУЦКИЙ Б.Е., СОКОЛОВА М.Н., ШЛЮКОВА Э.В. О редких землях в минералах  
группы эвдиалита - эвколита Хибинского массива. - Сб. "Методы химического анали-  
за и химический состав минералов". М., изд-во "Наука", 1967.
- ВИНЧЕЛЛ А.Н., ВИНЧЕЛЛ Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953.
- ВЛАСОВ Н.А., КУЗЬМЕНКО М.В., ЕСЬКОВА Е.И. Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во  
АН СССР, 1959.
- ВОЛКОВА М.И., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Химические анализы минералов Кольского полуострова. 4  
Апатиты. Изд. Кольск. филиала АН СССР, 1970.
- ГОЛЬШЕВ В.М., СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. О кристаллической структуре эвдиалита. -  
Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 1.
- ГОЛЬШЕВ В.М., СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура эвдиалита. -  
Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 6.
- ДОРФМАН М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях г.Юкспор Хи-  
бинского массива. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1962.
- ДОРФМАН М.Д., ИЛЮХИН В.В., БУРОВА Т.А. Барсановит - новый минерал. - Докл. АН СССР,  
1963, т. 153, № 5.
- ДОРФМАН М.Д., ИЛЮХИН В.В., БУРОВА Т.А. Новые данные о барсановите. - Труды Минерал.  
музея АН СССР, 1965, вып. 16.
- КОЗЛОВА П.С. Эвдиалит из щелочных сиенитов Таласского хребта. - Труды Минерал. музея  
АН СССР, 1959, вып. 10.
- КОСТЫЛЕВА Е.Е. Изоморфный эвдиалит-эвколитовый ряд из Хибинских и Ловозерских  
тундр. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1929, т.3.
- КОСТЫЛЕВА Е.Е. Цирконосиликаты. - Минералогия Союза. Серия А, вып. 6. М., Изд-во  
АН СССР, 1936.
- КОСТЫЛЕВА Е.Е. Эвдиалит и эвколит. - Сб. "Минералы Хибинских и Ловозерских тундр".  
М.-Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- КУЗНЕЦОВ Е.А., АЛЕХИН Ю.В. Опыт определения химического состава эвдиалитов оптическим  
путем. - Вестник МГУ, 1966, № 1.
- КУХАРЕНКО А.А., ОРЛОВА М.П., БУЛАХ А.Г., БАГДАСАРОВ Э.А., РИМСКАЯ-КОРСАКОВА О.М.,  
НЕФЕДОВ Е.М., ИЛБИНСКИЙ Г.А., СЕРГЕЕВ А.С., АБАКУМОВА Н.Б. Каледонский комплекс  
ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной  
Карелии. М., изд-во "Недра", 1965.
- ОТРОШЕНКО Л.П., СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура Na-Mn -синтети-  
ческого силиката. - Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 4.
- ПОРТНОВ А.М. Эвдиалиты массива Бурпала и особенности распределения в них редкозе-  
мельных элементов. - Геохимия, 1964, № 9.
- СВЕШНИКОВА Е.В., БУРОВА Т.А. Минералы группы эвдиалита и катапелит из нефелиновых  
сиенитов Енисейского кряжа. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1965, вып. 16.
- СЕМЕНОВ Е.И. Минералогия щелочного массива Илймаусак (Южная Гренландия). М., изд-во  
"Наука", 1969.
- СЕМЕНОВ Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М., изд-во "Наука", 1972.
- СЛЕПНЕВ Ю.С. Ловчоррит-ринкитовые пегматиты. - Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 13.
- ТИХОНЕНКОВ И.П. Сб. "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких  
элементов", т.2. М., изд-во "Наука", 1966.
- ФЕКЛИЧЕВ В.Г. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиали-  
тов. - Сб. "Экспериментально- методические исследования рудных минералов". М.,  
изд-во "Наука", 1965.
- ФЕРСМАН А.Е. Саамская кровь. - Кн. "Воспоминания о камне". М., изд-во "Молодая гвар-  
дия", 1946.
- ХОМЯКОВ А.П. Эвдиалит с необычным составом лантаноидов. - Сб. "Минералогические ис-  
следования", вып. 2. М., изд. ИМГРЭ, 1972.
- ШЛЮКОВА Э.В. Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1970 г. М., 1971.

- ЯШИНА Р.М. О находке эвдиалита в щелочных породах юго-восточной Тувы. - Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3.
- ADAMSON O.J. The petrology of the Norra Kärr district, Geol. fören. i Stockholm, förhandl., 1944, N 437, Bd. 66, H. 2.
- GIUSEPPETTI G., MAZZI F., TADINI C. The crystal structure of Eudialyte. - Tscherma's mineral and petrogr. mitt., 1971, Bd. 16.
- GOSSNER K., Mussgnug F. Über die strukturelle und molekulare Einheit von Eudialyt. - Zbl. Mineral., Geol. und Paläontol., 1930, A, N 3.
- ZACHARIASEN W.H. Bemerkung zu der Arbeit von B.Gossner u. F.Mussgung: Über die strukturelle und molekulare Einheit von Eudialyt. - Zbl. Mineral., Geol. und Paläontol 1930, A, N 117.

**Н. И. Забавникова**

**О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АСТРОФИЛЛИТА И ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В НЕМ**

Титаносиликаты представляют многочисленную группу минералов сложного состава с широким проявлением изоморфных замещений. Несмотря на большое число работ, посвященных их изучению, "проблема цирконо-, титано-, ниобо-, танталосиликатов" (Бакакин, Белов, 1964) остается нерешенной: для большинства минералов группы не выяснены роль титана, его положение в решетке, координация, изоморфные замещения; не установлены точные химические формулы минералов, нет полного согласования их химического состава со структурными данными.

Это, в частности, относится и к астрофиллиту - титаносиликату  $K, Na, Fe$  и  $Mn$ , распространенному в породах и пегматитах щелочного комплекса - нефелиновых сиенитах и щелочных гранитах. К настоящему времени известно более 60 химических анализов астрофиллита, расшифрована его кристаллическая структура, установлено несколько членов изоморфной серии: куплетскит ( $Mn$ -разность), ниобофиллит, циркофиллит, цезийкуплетскит. Однако многочисленные анализы не дают постоянной стехиометрии элементов и не приводят к единой формуле астрофиллита.

Не перечисляя всех предложенных ранее формул и сославшись на авторов некоторых из них (Machatschky, 1930; Gossner, Reindl, 1934; Старинкевич-Борнман, 1936; Семенов, 1956, 1959, 1972; Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэн, 1963, 1964; Дудкин и др., 1964; Перчук, Зырянов, 1965; Woodrow, 1967; Ганзеев и др., 1969; Забавникова и др., 1973), укажем лишь, что в настоящее время принята формула, выведенная английским исследователем Уудроу (Woodrow, 1967) на основании изучения кристаллической структуры астрофиллита;  $(K, Na)_3(Fe, Mn)_7 \cdot Ti_2Si_3(O, OH)_{31}, z = 2$ .

Однако реальные анализы не всегда отвечают этой формуле, часто значительно от нее отклоняясь или вовсе ей не соответствуя. Причин этого может быть несколько. Прежде всего естественно, что разные анализы выполнены с различной степенью точности и на материале разной свежести и чистоты. Поскольку астрофиллит обладает почти столь же совершенной спайностью, как и слюда, между слоями его может содержаться большое количество посторонних примесей. Особенно часты из них иленики окислов железа и марганца, а также мелкие кристаллики эгирина, титаномagnetита и других минералов. Кроме того, анализ астрофиллита довольно специфичен из-за значительного содержания в нем титана и марганца, иногда ниобия и циркония, а также почти постоянного присутствия редких щелочей. Определение малого количества алюминия при большом содержании титана также затруднительно. Как и во всех слюдоподобных минера-

Т а б л и ц а 1

Данные анализов минералов группы астрофиллита

Элемент	Mg-астрофиллиты			Астрофиллиты				Куплетскиты		
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	38,94	37,54	39,01	35,41	35,10	35,47	35,27	33,53	34,66	35,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,30	1,21	0,42	2,05	2,02	2,28	1,92	2,59	2,28	1,39
TiO <sub>2</sub>	12,50	13,51	12,42	12,22	10,67	11,61	12,05	9,05	9,23	10,58
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,88	0,40	1,15	0,77	0,64	0,58	0,62	1,33	2,89	1,55
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,08	-	0,10	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,11	Не обн.	Не обн.	Не обн.	2,22	0,77	0,29	3,94	2,00	1,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	1,31	"	1,41	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1,31	0,93
FeO	22,46	17,60	18,89	27,41	28,24	27,71	26,36	20,81	12,74	10,14
MgO	5,81	6,04	6,03	2,31	1,50	1,59	1,73	0,18	0,87	0,68
Li <sub>2</sub> O**	0,0041	0,0048	0,0044	0,0128	0,0199	0,0276	0,0229	0,0151	0,027	0,0637
MnO	2,86	3,00	5,87	4,13	5,56	5,88	6,93	13,60	19,90	23,61
Na <sub>2</sub> O**	4,74	4,84	5,04	2,47	2,33	2,37	2,26	2,12	2,74	2,81
CaO	0,70	3,89	0,30	1,62	1,58	1,36	1,51	1,60	0,67	1,14
SrO***	-	-	0,003	0,045	0,05	0,075	0,098	-	-	-
K <sub>2</sub> O**	7,64	6,85	7,69	6,47	6,07	6,51	6,40	5,98	6,40	5,76
Rb <sub>2</sub> O**	0,17	0,0918	0,1240	0,294	0,2226	0,206	0,207	0,82	0,59	0,63
Cs <sub>2</sub> O**	0,012	0,0027	0,0053	0,0613	0,0426	0,0254	0,0345	0,116	0,099	0,131
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	0,38	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,30	Не обн.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,81	3,70	2,53	2,54	3,12	2,73	2,62	3,00	3,09	3,17
F****	0,34	0,45	1,30	1,36	1,24	1,28	1,35	1,17	0,94	1,21

-O=F <sub>2</sub>	0,14	0,20	0,55	0,57	0,52	0,54	0,57	0,49	0,39	0,51
Сумма	100,14	100,62	100,32	100,01	100,21	99,93	99,10	99,36	100,35	99,91
Уд.вес	3,26	3,21	3,171	3,314	3,341	3,350	3,352	3,367	3,362	3,360
Материал	М.Д.Дорфмана		О.Б.Дудкина		З.В.Шлюковой			Е.В.Свешниковой		
Место- рожде- ние	Хибинский массив							Енисейский кряж, Татарский массив		
	г.Кукисвумчорр		г.Кюспор	г.Эвеслог-чорр	Пирротиновое ущелье	г.Эвеслогчорр				
Краткая характеристика образца	Зеленовато-желтый игольчато-волокнистый		Золотисто-бронзовый мелкочешуйчатый	Красно-бурый призматический	Бурый пластинчатый			Темно-бурый пластинчатый		

\* 1-10 - номера анализов. Образец 2 содержит примесь эгирин-авгита и других минералов.

\*\* Аналитики С.И.Гундиенкова и Е.Л.Бородина; \*\*\* аналитик Г.Е.Каленчук; \*\*\*\* аналитик Т.А.Прилуцкая.

Т а б л и ц а 2

Расчет анализов на формулы

Анализ*	Группа А							Группа В				
	К	Rb	Cs	Ca	Sr	Na	Σ	Fe	Mn	Mg	Li	Σ
1	3,95		0,05	0,30	-	3,72	8,02	7,66	0,98	3,51	0,01	12,16
3	3,95	0,03	0,00	0,13	-	3,94	8,05	6,37	2,00	3,62	0,01	12,00
4	3,45	0,08	0,01	0,72	0,01	1,99	6,26	10,03	1,46	1,44	0,02	12,95
5	3,29	0,06	0,01	0,72	0,01	1,92	6,01	10,04	2,00	0,95	0,03	13,02
6	3,50	0,06	0,01	0,61	0,02	1,94	6,14	9,76	2,10	1,00	0,05	12,91
7	3,46		0,06	0,68	0,02	1,86	6,08	9,36	2,49	1,08	0,04	12,97
8	3,33	0,23	0,02	0,75	-	1,80	6,13	7,60	5,03	0,12	0,03	12,78
9	3,49	0,16	0,02	0,31	-	2,27	6,25	4,98	7,21	0,56	0,05	12,80
10	3,14	0,17	0,02	0,52	-	2,33	6,18	3,92	8,55	0,43	0,11	13,01

\* Анализ 2 нами не рассчитывался, так как материал содержал посторонние

лах, при растирании астрофиллита происходят окисление значительной части закисного железа и адсорбция воды (Забавникова, 1970). Эти особенности, видимо, не всегда учитывались. Наконец, как выяснилось при структурном изучении астрофиллита, его элементарная ячейка чрезвычайно велика: в объеме более  $1000 \text{ \AA}^3$  размещается свыше 100 атомов. Это также осложняет вывод правильных соотношений между отдельными элементами. Для минералов с такими большими элементарными ячейками формулу следует рассчитывать на всю ячейку, принимая  $z = 1$ , иначе легко допустить ошибку  $\pm 1$  атом.

На основании десяти новых анализов мы попытались уточнить формулу астрофиллита, а также выяснить, насколько это возможно из данных химии, изоморфные замещения в нем с учетом структуры минерала.

Нашим анализам предшествовали очень тщательный отбор материала и определение удельных весов. Для каждого анализа отбиралось не менее 1 г образца, что обеспечивало возможность повторных определений элементов различными методами и получение более надежных цифр. Схема анализа в общем виде охарактеризована нами ранее (Забавникова и др., 1973). Данные анализов содержатся в табл.1; в табл.2 приведен пересчет их на формулы.

Прежде чем сопоставлять результаты химических анализов, приведем краткое описание структуры астрофиллита по данным Уудроу (Woodrow, 1967), а также Пэн Чжи-чжуна и Ма Чжэ-Шэна (1963,1964).

Структура минерала слоистая, имеющая сходство со структурой триоктаэдрических слюд (рис.1). Слои соединены в трехслойные пакеты. Октаэдры центрального слоя, заполненные ионами Fe, Mg, Mn, образуют, по терминологии Н.В.Белова, "сердечник" или сплошную стенку, бесконечную в двух направлениях. С обеих сторон к этому слою примыкают "кольчуги" или сетки, образованные полиэдрами Si и Ti, причем Si-тетраэдры повернуты вершинами в сторону центрального слоя и соединены в цепочки состава  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , чередующиеся с рядами Ti-октаэдров (рис.2).

Эти трехслойные пакеты сочленяются между собой так, что Ti-октаэдры соседних пакетов, находясь друг над другом, имеют общий атом кислорода и образуют группы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , в которых часть кислорода, по-видимому, замещена на F или OH. На одном уровне с этими общими атомами кислорода располагаются и щелочные ионы - Na и K. Позиции их различны: Na имеет координацию 10, K - 13.

Группа Ti				Группа Si			Группа O			
Ti	Nb	Zr	Σ	Si	Al	Σ	OH	F	Орасч.	Σ
3,80	0,16	0,02	3,98	15,77	0,14	15,91	7,59	0,43	52,09	60,11
3,81	0,22	0,00	4,03	15,72	0,20	15,92	6,80	1,65	51,79	60,23
3,84	0,15	0,00	3,99	14,81	1,01	15,82	7,08	1,80	51,41	50,29
3,41	0,14	0,46	4,01	14,94	1,02	15,96	8,86	1,67	50,60	61,13
3,68	0,11	0,15	3,94	14,95	1,13	16,08	7,67	1,70	51,11	60,48
3,85	0,12	0,06	4,03	14,98	0,96	15,94	7,38	1,80	51,27	60,45
2,97	0,26	0,84	3,97	14,65	1,33	15,98	8,74	1,62	50,59	60,95
2,97	0,56	0,42	3,95	14,83	1,15	15,98	8,82	1,27	50,79	60,88
3,40	0,30	0,25	3,95	15,15	0,70	15,85	9,04	1,64	50,51	61,19

включения.

Атомы Ti в решетке астрофиллита занимают положения, отличные от таковых Fe (Mn), с которыми их нередко объединяют в одну изоморфную группу при расчете формул других минералов. Ti играет роль, до некоторой степени сходную с ролью Si, хотя и не тождественную ей.

Таким образом, каркас минерала составляют кремнекислородные и титанкислородные полиэдры, соединенные вершинами. Это, по-видимому, и есть сложный комплексный анион соединения. Кроме кислорода в него входят также группы OH и F. Катионную часть составляют сильные (K и Na) и более слабые (Fe, Mn и Mg) основания.

Структурные данные о роли Ti как аниона подтверждаются химическими анализами. Из их расчетов следует, что Ti замещается лишь ниобием и цирконием. Корреляции между титаном и элементами группы B (Fe, Mn, Mg) не наблюдается. Отсутствует и изоморфизм Si-Ti, который предполагается некоторыми исследователями. В наших образцах содержится от четырех до трех атомов Ti на ячейку.

В природе встречены редкие и интересные разновидности астрофиллита - куплетскита - их ниобиевый и циркониевый аналоги: ниобофиллит (Nickel et al., 1964) и циркофиллит (Капустин, 1972). Между астрофиллитом и ниобофиллитом, так же как между куплетскитом и циркофиллитом, вероятно, существует полная изоморфная смесимость, так как содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и ZrO<sub>2</sub> во всех известных анализах меняется от 0 до 14-15%. Однако максимальные количества того и другого элементов соответствуют лишь трем атомам на ячейку при наличии в ней четырех вакансий для Ti.

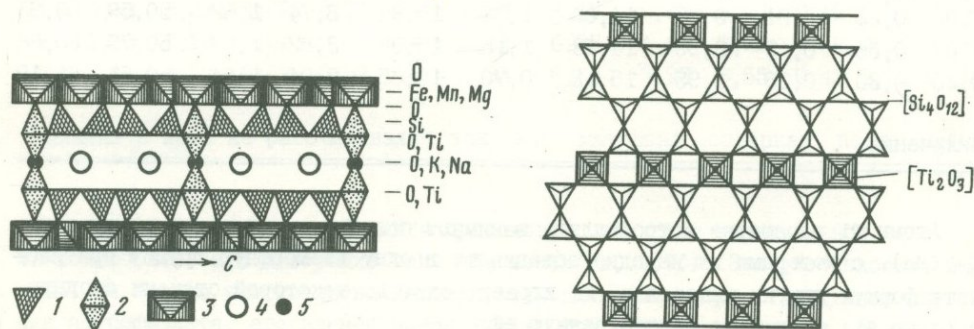
Si в астрофиллите и куплетските в небольшой степени замещается на Al (не более одного атома на ячейку).

Отношение Na:K в большинстве образцов астрофиллита - куплетскита близко к 4 : 2, что соответствует структурно-различным положениям, занимаемым этими элементами в решетке минерала. Количество атомов Na в свежих образцах астрофиллита всегда близко к двум, причем возможно частичное замещение его Ca. Изоморфизм K и Na, если и имеет место, то в очень слабой степени. Изучение ионообменных свойств астрофиллита (Челищев, 1972) подтвердило, что слабый обмен Na и K заметен лишь при высоких температурах. Редкие щелочи в исследованных нами образцах содержатся в сравнительно небольших количествах. Несколько обогащен ими, особенно рубидием, куплетскит. Однако описа-

ны разности астрофиллита и с большим содержанием  $Rb_2O$  и  $Cs_2O$  (Ганзеев и др., 1969; Ефимов и др., 1971). Rb и Cs замещают K; в цезий-куплетските Cs замещает три атома K из четырех.

Наиболее интересен и полнее представлен изоморфизм в группе В. В противоположность биотиту, в котором изоморфны Fe и Mg, в астрофиллите столь же неограниченно замещают друг друга Fe и Mn. Практически известны астрофиллиты почти без Mn (с 0,9% MnO, Бельков, 1962), в то время как безжелезистых куплетскитов не обнаружено, и минимальное содержание в них Fe все же значительно (5-7% FeO, Семенов, 1956).

$Fe^{3+}$  в свежих астрофиллитах, как правило, отсутствует, и его появление, по-видимому, свидетельствует о более поздних изменениях, так как оно часто



Р и с. 1. Структура астрофиллита в проекции вдоль оси а в установке Уудроу (по Пен Чжи-чжуну и Ма Чжэ-шэну)

1 - Si-тетраэдры; 2 - Ti-октаэдры; 3 - (Fe, Mn, Mg)-октаэдры; 4 - K; 5 - Na

Р и с. 2. Распределение слоев  $SiO_4$ -тетраэдров и  $TiO_6$ -октаэдров в астрофиллите (по Уудроу)

сопровождается повышением содержания в минерале воды и уменьшением содержания щелочей (Перчук, 1968; Семенов, 1972б).  $Fe^{3+}$  чаще появляется в куплетскитовых разностях.

Mg, входя в группу В, ведет себя иначе. Его максимально возможное количество - 2 атома на элементарную ячейку (~ 3% MgO). При большем его содержании (5-6%) решетка частично перестраивается, что сказывается на рентгенограммах, ИК-спектрах и электронно-дифракционных картинах Mg-астрофиллита. Освобождаются места для двух добавочных атомов Na, уменьшаются коэффициенты на единицу у группы В и на две единицы у ОН. Почти отсутствует Al. И хотя объем элементарной ячейки остается таким же, как и у собственно астрофиллита, что связано, по-видимому, с сохранением титан-кремнекислородного каркаса, количество и расположение атомов в ней несколько меняются.

Как уже отмечалось (Забавникова и др., 1973), удельный вес Mg-астрофиллита значительно ниже, растворимость его в кислотах слабее, оптические свойства иные. Морфологически он характеризуется мелкочешуйчатым или тонковолокнистым строением кристаллических агрегатов. По-видимому, Mg-астрофиллит является моноклинным в отличие от триклинного собственно астрофиллита.

В табл.3 приведены межплоскостные расстояния Mg-астрофиллита, астрофиллита и куплетскита. Между астрофиллитом и куплетскитом существенного различия ни в расстояниях, ни в интенсивностях линий практически нет. Mg-астрофил-

Т а б л и ц а 3

Межплоскостные расстояния астрофиллитов

Mg-астрофиллит (анализ 1)		Астрофиллит (анализ 5)		Куплетскит (анализ 9)		Mg-астрофиллит (анализ 1)		Астрофиллит (анализ 5)		Куплетскит (анализ 9)	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
3	13,03	-	-	-	-	6	1,701	-	-	-	-
9 расщ.	11,54	-	-	10	11,90	3	1,657	2	1,647	5	1,659
10	10,17	10	10,26		10,45	-	-	-	-	5	1,631
3	7,65	-	-		-	6	1,590	3	1,609	5ш	1,583
1	5,14	-	-		-	-	-	3	1,571	2	1,564
1	4,23	-	-	1 р.ш	4,40	3	1,547	2	1,545	-	-
-	-	3	4,07	1	4,08	5	1,522	-	-	-	-
7 дв.	3,81-3,78	1	3,81	1	3,90	6	1,462	-	-	-	-
2	3,56	1	3,68		-	1	1,452	-	-	5	1,447
10	3,41	10	3,47	10	3,54	-	-	4	1,426	5	1,413
-	-	1	3,22	3	3,27	9	1,401	4	1,401	1	1,390
4	3,10	2	3,01	2ш	3,05	4	1,375	1	1,372	1	1,351
4	2,90	2	2,83	2	2,85	4	1,330	1	1,340	2	1,326
4 дв.	2,81-2,79	2	2,73	4	2,79	2	1,300	3	1,307	2	1,295
-	-	7	2,61	7	2,67	6	1,277	1	1,282	0,5	1,273
9	2,56	4	2,55	7	2,59	2	1,250	1	1,259	-	-
2	2,45	2	2,45	3	2,50	2	1,233	-	-	-	-
2	2,36	1	2,38	3	2,40	3	1,185	2	1,191	1	1,205
5	2,27	3	2,27	4	2,30	1	1,168	-	-	-	-
4	2,19	3	2,21	3	2,25	1	1,156	2	1,149	1	1,150
1	2,08	6	2,08	6	2,11	4	1,136	-	-	-	-
9	2,04	1	2,04	1	2,05	2	1,097	2	1,109	1	1,119
1	2,01	-	-	0,5	2,03	5	1,088	-	-	-	-
1	1,982	-	-	-	-	2	1,081	-	-	1	1,079
2	1,908	1	1,894	1	1,925	3	1,070	-	-	-	-
-	-	-	-	7	1,768	3	1,061	-	-	-	-
-	-	7	1,754	4	1,761	2	1,041	-	-	-	-
1	1,745	2	1,743	-	-	9	1,022	1	1,027	-	-
8	1,731	-	-	-	-	9	1,013	1	1,018	1	1,013
								3	1,008	-	-

Условия съемки: Fe-излучение,  $2R = 57,3$  мм,  $d = 0,6$ .

лит существенно отличается от этих минералов, что подчеркивает его индивидуальность. В связи с этим Mg-астрофиллит следует рассматривать не как член изоморфной серии астрофиллита, а как самостоятельный минерал.

Отношение Fe : Mn : Mg характерно для каждого отдельного месторождения или типа пород. По нашим и приведенным в литературе данным можно указать характерный состав группы В рассматриваемых минералов:

гранитные породы

 $Fe_{12,5}Mn_{0,5}$ 

хибинские астрофиллиты

 $Fe_{10}Mn_2Mg$ 

куплетскиты Енисейского края

 $Fe_{7,5-4}Mn_{5-8,5}Mg_{0,5}$ 

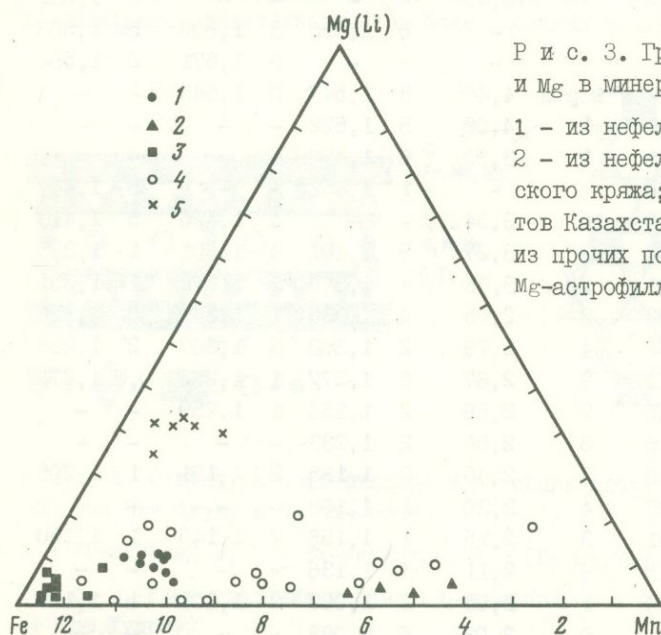
куплетскиты Ловозера

 $Fe_3Mn_9Mg$ 

Mg-астрофиллиты

 $Fe_{8-6}Mn_{1-2}Mg_{3-4}$

Графически колебания состава в группе В отражены на рис.3: на треугольной диаграмме с координатами Fe-Mn-Mg нанесены составы группы В всех известных астрофиллитов-куплетскитов в расчете на  $Fe + Mn + Mg = 13$ . Судя по этим данным, очевиден полный изоморфизм Fe-Mn и частичный (Fe,Mn)-Mg. Астрофиллиты из щелочных гранитов относятся к крайним железистым разностям, почти не содержащим Mn и Mg (меньше одного атома на ячейку). Куплетскиты Енисейского края также низкомагнезиальные. Астрофиллиты Хибин содержат от одного до двух атомов Mg и от двух до трех атомов Mn на ячейку. Составы их стабильны. Все Mg-астрофиллиты концентрируются в одной области диаграммы, обособленно от других минералов группы.



Р и с. 3. График содержания Fe, Mn и Mg в минералах группы астрофиллита

1 — из нефелиновых сиенитов Хибин; 2 — из нефелиновых сиенитов Енисейского края; 3 — из щелочных гранитов Казахстана и других районов; 4 — из прочих пород и месторождений; 5 — Mg-астрофиллиты

Пересчет имеющихся в литературе анализов астрофиллита и его изоморфных аналогов дал возможность установить, что среди минералов группы реально существуют соединения, наиболее близкие к крайним членам изоморфной серии:

астрофиллит	$K_4Na_2Fe_{13}Ti_4(Si_{15}Al)O_{50}(OH,F)_{11}$ ;
куплетскит	$K_4Na_2(Mn_9Fe_3Mg)Ti_4(Si_{15}Al)O_{50}(OH,F)_{11}$ ;
цезийкуплетскит	$(Cs_3K)Na_2(Mn_8Fe_5)(Ti_3Nb)Si_{16}O_{52}(OH,F)_9$ ;
циркофиллит	$K_4Na_2(Mn_7Fe_6)(Zr_3Ti)Si_{16}O_{51}(OH,F)_{10}$ ;
ниобофиллит	$K_4Na_2(Fe_9Mn_4)(Nb_3Ti)Si_{16}O_{54}(OH,F)_7$ .

Общая формула минералов группы астрофиллита с учетом структуры и изоморфных замещений имеет вид  $(K,Cs,Rb)_4(Na,Ca,Sr)_2(Fe,Mn,Mg,Li)_{13} \cdot (Ti,Nb,Ta,Zr)_4(Si,Al)_{16}(O,OH,F)_{61}$ .

Формула Mg-астрофиллита  $K_4Na_4(Fe,Mg,Mn)_{12}Ti_4Si_{16}O_{52}(OH,F)_8$ .

Ряд анализов астрофиллита из щелочных гранитов "не укладывается" в формулу, причем отклонения столь значительны, что коэффициенты при одних и тех же изоморфных группах различаются на 2, а иногда на 3 единицы. Исходя из этого некоторые исследователи считают астрофиллит из гранитных пород особой разновидностью этого минерала, а Л.Л.Перчук и В.Н.Зырянов (1965), основываясь на ряде анализов астрофиллита из щелочного гранита, предлагают необычную схему изоморфизма с крайними членами  $(K,Na)_4(Fe^{2+},Mn,Mg)_8(Ti,Zr)_2 \cdot [(OH,F)_4O_4] \{Si_8O_{12}\}_2$  и  $(Fe^{3+},Al)_8(Ti,Zr)_2[O]_0\{Si_8O_{12}\}_2$ .

К сожалению, авторами не указаны ни способ анализа, ни степень чистоты и свежести анализируемого материала. Между тем анализы неполные, не определены Nb, Zr, иногда Mg, за воду принята потеря при прокаливании, что недопустимо при большом содержании  $Fe^{2+}$ . В ряде анализов явно завышено количество  $SiO_2$ . Если считать, что избыток кремнекислоты относится к кварцу, с которым обычно тесно сростается астрофиллит в гранитных породах, и вычтуть его из данных анализов, соотношения остальных компонентов станут ближе к формульным и составы приблизятся к крайним Fe-членам изоморфной серии астрофиллита. Вызывает сомнение очень высокое содержание  $Al_2O_3$  (до 6%),  $Fe_2O_3$  (до 17%) и необычно малое количество щелочей.

В одном из таких образцов, переданном нам В.Н.Зыряновым, повторно определены щелочные элементы. Вместо  $Na_2O - 2,72\%$ ,  $K_2O - 3,65\%$  (Зырянов, 1969) мы получили  $Na_2O - 3,00\%$ ,  $K_2O - 5,47\%$ . К сожалению, недостаток материала не позволил проверить содержание Ti (слишком низкое) и Al (высокое), отношение  $H_2O^+ : H_2O^-$  и др. Вместе с тем анализы астрофиллита из щелочных гранитов, приведенные другими авторами (Бельков, 1962; Маракушев, 1966), хорошо укладываются в формулу, так что, по-видимому, нет оснований считать его отличным от прочих астрофиллитов, а с предложенными схемами изоморфизма вряд ли можно согласиться.

Выведенная нами формула астрофиллита несколько отличается от формулы Уудру, а именно: коэффициент при группе В равен 13 вместо 14 и соответственно общее число (O, OH, F) снижено с 62 до 61. Кристаллохимики считают, что слой Fe-Mn-Mg-октаэдров, содержащий максимум 14 катионов на ячейку, может быть дефицитным, т.е. содержать 13 и даже 12 катионов; минимально возможное их содержание неизвестно. Опубликованные анализы действительно имеют пределы колебаний коэффициента при группе В от 14 до 12. Для окончательного решения этого вопроса, по-видимому, необходим расчет энергии кристаллической решетки астрофиллита.

#### ВЫВОДЫ

1. На основании 10 оригинальных анализов минералов группы астрофиллита предложена формула минерала, несколько отличная от общепринятой.
2. Выявлены изоморфные замещения в минералах этой группы на основе известной структуры астрофиллита с учетом всех опубликованных анализов.
3. Еще одним анализом подтверждено существование Mg-астрофиллита как самостоятельного минерала группы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БАКАКИН В.В., БЕЛОВ Н.В. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов. - Геохимия, 1964, № 2.
- БЕЛКОВ И.В. Акцессорная минерализация щелочных гранитов Западных Кейв. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып.3. Л., Изд-во АН СССР, 1962.
- ВОЛКОВА М.И., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Химические анализы минералов Кольского полуострова. Апатиты. Изд. Кольского филиала АН СССР, 1970.
- ГАНЗЕЕВ А.А., ЕФИМОВ А.Ф., СЕМЕНОВА Н.Г. Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита. - Геохимия, 1969, № 3.
- ДУДИН О.Б., КОЗЫРЬЕВА Л.В., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.-Л., изд-во "Наука", 1964.
- ЕФИМОВ А.Ф., ДУСМАТОВ В.Д., ГАНЗЕЕВ А.А., КАТАЕВА З.Т. Цезий-куплетскит - новый минерал. - Докл. АН СССР, 1971, т.197, № 6.
- ЗАБАВНИКОВА Н.И. О формуле астрофиллита. Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР за 1969 г. М., 1970.

- ЗАБАВНИКОВА Н.И., ШЛЮКОВА З.В., ВЛАСОВА Е.В., ВРУБЛЕВСКАЯ З.В. Новые данные о минералах группы астрофиллита из пегматитов Хибинского массива. - Сб. "Минералы и парагенезисы минералов горных пород". Л., изд-во "Наука", 1973.
- ЗЫРЯНОВ В.Н. Петрология метасоматически измененных гранитоидов и щелочных пород Чингисуйской зоны. М., изд-во "Наука", 1969.
- КАПУСТИН Ю.Л. Циркофиллит-циркониевый аналог астрофиллита. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1972, ч.101, вып.4.
- МАРАКУШЕВ А.А., ТАРАРИН И.Д., ЗАЛИЩАК Б.Л. Минеральные фации кислотности - щелочности гранитоидов, бедных кальцием. - Сб. "Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность". М., изд-во "Наука", 1966.
- ПЕРЧУК Л.Л., ЗЫРЯНОВ В.Н. Минеральные фации щелочности астрофиллитовых пород. - Докл. АН СССР, 1965, т.162, № 3.
- ПЕРЧУК Л.Л. Вариации составов бедных кальцием Fe-Mg-Mn-минералов щелочных пород. - Сб. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". М., изд-во "Наука", 1968.
- ПЭН ЧЖИ-ЧЖУН, МА ЧЖЭ-ШЭН. Открытие новотипного ленточного кремнекислородного радикала (кристаллоструктурный анализ астрофиллита). - Scientia Sinica, 1963, v. 12, № 2.
- ПЭН ЧЖИ-ЧЖУН, МА ЧЖЭ-ШЭН. Кристаллическая структура триклинного мангано-астрофиллита. - Scientia Sinica, 1964, v. 13, № 7.
- СЕМЕНОВ Е.И. Кушлетскит - новый минерал группы астрофиллита. - Докл. АН СССР, 1956, т.108, № 5.
- СЕМЕНОВ Е.И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1959, вып.9.
- СЕМЕНОВ Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М., изд-во "Наука", 1972а.
- СЕМЕНОВ Е.И. Минералогические исследования, вып.2. М., изд. ИМПРЭ, 1972б.
- СТАРЫНКИВИЧ-БОРНЕМАН И.Д. Вывод и проверка химических формул нескольких хибинских титаносиликатов. - Сб. "Академику В.И.Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности", т.II. М., Изд-во АН СССР, 1936.
- ЧЕЛИЩЕВ Н.Ф. Ионнообменные свойства астрофиллитов в надкритических условиях. - Геохимия, 1972, № 7.
- GOSSNER B., REINDL E. Über die chemische Zusammensetzung titanhaltiger Silikate insbesondere von Astrophyllit.-Zbl.Mineral., Geol.,Paläontol., 1934, A, № 6.
- MACHATSCHKY F. Die Formel des Astrophyllites und seine Beziehungen zu den Glimmern.- Zbl. Mineral, Geol., Paläontol., 1930, A, N 6.
- NICKEL E.H., ROWLAND J.E., CHARETTE D.J. Niobophyllite - the niobium analogue of astrophyllite; a new mineral from Seal Lake, Labrador. - Canad. Mineralogist, 1964, v. 8, pt. I.
- WOODROW P.J. The crystal structure of astrophyllite. - Acta crystallogr., 1967, v. 22, N 5.

*Е. С. Рудницкая, Е. В. Власова*

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ИК-СПЕКТРЫ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

Титаносиликаты - группа природных соединений, число которых за последнее время значительно возросло (около 40) благодаря открытию целого ряда новых минералов; причем степень их изученности различна и зачастую недостаточна.

В существующих классификациях титаносиликаты, как правило, находятся в различных подгруппах силикатов, хотя по свойствам, составу и строению они заслуживают выделения в особую группу. Структурные работы последнего десятилетия свидетельствуют о том, что титаносиликаты являются типичными объектами "второй главы" кристаллохимии силикатов (Белов, 1967), так как в их строе-

нии постоянно принимают участие sdвоенные кремнекислородные группы  $Si_2O_7$  и октаэдры  $TiO_6$  - одиночные или сконденсированные в цепочки или колонки. Титан может играть двойственную роль, входя в состав как катионной части, так и анионного каркаса. Катионный состав титаносиликатов в большинстве случаев довольно сложен, потому что помимо катионов с небольшими размерами (Mg, Fe, Mn, Li) в них довольно часто присутствуют средние и крупные катионы (Na, Ca, TR, Ba, Sr, Nb, Zr).

Структуры ряда титаносиликатов уже расшифрованы, поэтому представлялось интересным рассмотреть влияние структурных особенностей и катионного состава этих минералов на их ИК-спектры.

Авторами были сняты ИК-спектры 30 минералов - практически всех титаносиликатов из месторождений Советского Союза. Данные по ИК-спектрам и основным элементам структуры изученных минералов приводятся в таблице. Для 16 титаносиликатов ИК-спектры приводятся в работе И.И.Плюсниной и Л.А.Зайцевой (1971), однако эти авторы не делают их сопоставления со структурами и рассматривают в основном вопрос о координации титана и влиянии на частоту колебаний связей  $Ti-O$ .

Анализ ИК-спектров показывает, что основная полоса валентных колебаний  $Si-O$  большинства титаносиликатов лежит в области  $1150-800\text{ см}^{-1}$  и представляет собой сочетание двух максимумов - высокочастотного, отличающегося меньшей шириной и интенсивностью и более простым строением, и низкочастотного, более широкого и интенсивного, обладающего часто тонкой структурой в виде дополнительных максимумов и ступеней. Наличие тонкой структуры на основной полосе титаносиликатов свидетельствует о низкой локальной симметрии кремнекислородных радикалов, что согласуется с симметрией элементарных ячеек в структурах, которые относятся к триклинной или моноклинной сингонии. На симметрию кремнекислородного радикала  $Si_2O_7$  или радикала более сложного вида и составляющих его тетраэдров  $SiO_4$  оказывает также влияние катионное окружение, которое может изменяться при изоморфных замещениях.

Изоморфизм в катионной части является преимущественно гетеровалентным. При замещении одного атома на другой меняется силовая постоянная и приведенная масса, что вызывает изменение частоты колебаний для данной пары атомов.

Увеличение координационного числа атомов приводит к увеличению межатомных расстояний и уменьшению прочности связи, а следовательно, к снижению частоты колебаний соответствующей связи.

Рассмотрение ИК-спектров титаносиликатов целесообразно начать со сфена  $CaTi[SiO_4]O$  (рис.1,а), хотя он, строго говоря, является силикатом титана, так как в его структуре имеются изолированные тетраэдры  $SiO_4$  и цепочки из  $TiO_6$ -октаэдров, соединенных вершинами. Цепочки образуют угол  $60^\circ$  с осью  $c$ , параллельно которой располагаются колонки из семи вершинников  $Ca$  (Белов, 1951). В ИК-спектре сфена основная полоса поглощения, имеющая на вершине два нечетко выраженных максимума  $930$  и  $870\text{ см}^{-1}$ , лежит в области валентных колебаний ортогрупп  $SiO_4$ . Раздвоение обусловлено небольшой разницей в расстояниях  $Si-O$  в тетраэдре  $SiO_4$ . Деформационные колебания этого радикала представлены полосой  $465-435\text{ см}^{-1}$ . Согласно данным А.Н.Лазарева (1968), валентные колебания связи  $Ti-O$  в октаэдрах  $TiO_6$  проявляются в области  $600-480\text{ см}^{-1}$ . Основываясь на этом, максимум  $565\text{ см}^{-1}$  следует отнести к колебаниям  $Ti-O$  в октаэдрах, связанных в цепочки.

При переходе к структурам, которые включают диортогруппы  $Si_2O_7$ , в ИК-спектре наблюдается расширение основной полосы и сдвиг ее центра тяжести к более высоким частотам.

Минерал и его формула	Элементы структуры		Отношение Ti/Si	Положение полос в спектре, см <sup>-1</sup>									
	SiO <sub>4</sub>	TiO <sub>6</sub>		5	6	7	8	9	10	11	12		
1	2	3	4										
Сфен CaTi(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	Изолированные тетраэдры SiO <sub>4</sub>	Цепочки	1:1			960	865				570	440	
Ловенит NaCa(Mg,Fe)(ZrTi)[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]O,F	Изолированные Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Изолированные	1:2		1065	(916)	865	сл.	(750)		(560)	450	
Вёлерит Ca <sub>2</sub> Na(Zr,Nb)[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](O,F) <sub>2</sub>	То же	Стенки			(1040)		860	с	760	(670)	555	475	
Сейдозерит Na <sub>4</sub> MnTi(Zr,Ti) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> (F,OH) <sub>2</sub>	"	"	1:2	1110	1010	950	808			685	580	485	
Ринкит Na <sub>2</sub> Ca(Ca,Ce) <sub>4</sub> (Ti,Nb)[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](O,F) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	"	"	1:2		(1030)	965	870		(760)	665	580	490	
Батисит (K,Na,Ba)(Ti,Nb) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Si <sub>2+2</sub> O <sub>12</sub> ]	"	Цепочки	1:2	(1170)	1060	(964)			767	640	(575)	(495)	
Щербаковит Na <sub>2</sub> BaTi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [Si <sub>2+2</sub> O <sub>12</sub> ]	(Si <sub>2+2</sub> O <sub>12</sub> ) <sub>∞</sub>	"	1:2	(1175)	1040	976			760	685	580	(465)	
Рамзаит Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>∞</sub> цепочки	Колонки	1:1	1100	1030	990			700	650	547	493	
Виноградовит NaTi <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] <sub>4</sub> ·nH <sub>2</sub> O	(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ) цепочки и двойные цепочки	Колонки	1:2	(1160)	(1000)	976	840			695		(460)	
Лейкосфенит Na <sub>4</sub> BaTi[B <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>28</sub> ]·O <sub>2</sub>	Цепочка из Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TiO <sub>11</sub> изолированные двойные октаэдры				1070	980	880		787	663	595	495
						1040					558	470	438

Тинаксит NaK <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ti[Si <sub>7</sub> O <sub>19</sub> ]OH	Ленты (Si <sub>7</sub> O <sub>19</sub> )	Колонки в стенках	1:7	1110	1065	973			730	680	530	465
					(1000)	940				655	515	435
						(910)				635		415
Лабунцовит [K,Na,Ba(H <sub>3</sub> O)] <sub>3</sub> (Ti,Nb,Fe) <sub>2</sub> ·[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O			1:2		1075	(975)			770	675	580	450
					1050	930						
					1015							
Ненадкевичит (Na,Ca)(Nb,Ti)[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·2H <sub>2</sub> O			1:2	(1100)	(1040)	955			760	675	580	455
						930						
Мурманит Na <sub>2</sub> MnTi[Ti <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ][Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) изолированные в стенках	Стенки и сетки	3:4	1120	1045	900			705	625	555	455
					1010	955					565	475
Бета-ломоносовит Na <sub>2</sub> MnTi[Ti <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O(OH) <sub>5</sub> ]·[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> [Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	То же	То же	3:4	1200	1100	935			790		545	435
					1030							
Ломоносовит Na <sub>2</sub> MnTi[Ti <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ]·[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> [Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) между Si-Ti-слоями Na и P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Слои	3:4		1060с	930	870		760	590	590	470
					1025		835			560с	560с	435
					1000							
Иннаэлит Na <sub>2</sub> (Ca,Na)Ti(TiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> ·Ba <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) и в сетках	Стенки и сетки	3:4	1180	1075	960	870			635	580	460
					1120	1006	930	835		615	555	
Куплетский (K,Na) <sub>3</sub> (Mn,Fe) <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>2</sub> ·(O,OH,F) <sub>7</sub>			1:4		1035	940				650	565	450
						905						(415)
Астрофиллит (K,Na) <sub>3</sub> (Fe,Mn) <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>2</sub> (O,OH,F) <sub>7</sub>	Цепочки из (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) в слоях с Ti	Слой, Ti смещен из центра октаэдра	1:4	1050	1050	950				658	570	465
						935						430
												413
Mg-астрофиллит (K,Na) <sub>3</sub> (Fe,Mn) <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sub>2</sub> (O,OH,F) <sub>7</sub>	То же	То же				1053	950	810		693	578	463
							903			656		430

## Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Бафертисит $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	То же	То же	1:2	1055 1022	1055 1022	930	875		690	580 515	440
Окспорит $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mg})[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$	Предположительно $(\text{Si}_2\text{O}_7)$		1:3	1102	1065 1035	940	880		660 635	580 525	460 453
Тундрит $(\text{Na}, \text{K})_3(\text{TR}, \text{Ca})_4(\text{Ti}, \text{Nb})_2[\text{SiO}_4]_2(\text{CO}_3)_3\text{O}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{SiO}_4)$ изолированные	$\text{TiO}_6$ зигзагообразные колонки	1:1		1070сл. 1060	950 905	855	720	692 645	557 508	470
Лампрофиллит $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{TiFeTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$	$(\text{Si}_2\text{O}_7)$ изолированные в слоях с Ti	Ti в 5-вершинниках в слоях	1:1		1035	955	875			560	462 412
Ва-лампрофиллит $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{TiFeTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4$	То же	То же	1:1		1055	950	890			555	410 462
Фресноит $\text{BaTiSi}_2\text{O}_8$	$(\text{Si}_2\text{O}_7)$ в слоях с Ti	Ti в 5-вершинниках	1:2		1032	970 905	845		565	585	493
Нептунит $(\text{K}, \text{Na}_2\text{Li})(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	Перекрещивающиеся пироксеновые цепочки	Колонки из октаэдров	1:4	1115 1090	1050 1040 1015 1000	970 945 930 905	890 870 857 840 825	750	670 655 640	585 555 537	493 465 445 435 415
Энигматит $\text{Na}_4(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_{10}\text{Ti}_2[(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{40}]$	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ Цепочки	Слои	1:6		1040 1000	945 925	860 830	740 720	690 655	540	575 440 435
Пенквилксит $\text{Na}_2(\text{Ti}_{0,83}\text{Zr}_{0,16}\text{Nb}_{0,02})[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$			1:4	1175	1090	985 963 940		790 720	680 665 605	590	483 438 415

Подобные изменения обнаруживаются в ИК-спектрах ринкита  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Ca}, \text{Ce})_4 \cdot (\text{Ti}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{O}, \text{F})_2\text{F}_2$ , ловенита  $\text{NaCa}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Zr}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}, \text{F}$ , вёлерита  $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Zr}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})_2$ , сейдозерита  $\text{Na}_4\text{MnTi}(\text{Zr}, \text{Ti})_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{F}, \text{OH})_2$  (см. рис. 1, б-д), структура которых характеризуется наличием изолированных групп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , заключенных между сплошными стенками из октаэдров  $\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Na}$ , и лент из чередующихся октаэдров  $\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Na}$  в сейдозерите (Симонов, Белов, 1959),  $\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Nb}$  в ринките (Симонов, Белов, 1967) и ловените (Симонов, Белов, 1960) или  $\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Na}$  в вёлерите (Шибалева, Белов, 1962).

Основная полоса в спектре этих минералов лежит в интервале  $1150-800 \text{ см}^{-1}$ , вид ее определяется колебаниями аниона  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Можно выделить два основных максимума: первый — более высокочастотный, узкий и второй — с меньшей частотой, обычно имеющий тонкую структуру в виде дополнительных пиков, которая хорошо проявляется в спектрах вёлерита и сейдозерита и слабо — у ловенита и ринкита. Более низкочастотный максимум совпадает у всех минералов, однако у ловенита и вёлерита низкочастотное плечо полосы значительно расширено по сравнению с таковым в спектре сейдозерита. По-видимому, в этом сказывается влияние более тяжелых атомов  $\text{Zr}, \text{Nb}$ , входящих в состав вёлерита. Достаточно большая частота (больше  $1100 \text{ см}^{-1}$ ) первого максимума, соответствующего антисимметричным колебаниям  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , свидетельствует о значительной величине угла  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  между тетраэдрами (Лазарев, 1968). Максимум в области  $700-650 \text{ см}^{-1}$ , характерный для диортогрупп, проявлен очень слабо (перегиб у сейдозерита и ловенита, ступенька у вёлерита), что, по-видимому, связано также с сильным распрямлением диортогрупп. Пока не установлено, с чем связана полоса  $760 \text{ см}^{-1}$ , интенсивная у вёлерита и слабая у ловенита.

Структура минералов группы батисита — щербаковита  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_{2+2}^{\text{O}}]_{12}]_{\infty}$  ( $\text{K}, \text{Na}, \text{Ba}$ )( $\text{Ti}, \text{Nb}$ ) $_{2\text{O}_2}[\text{Si}_{2+2}^{\text{O}}]_{12}]_{\infty}$  характеризуется большей полимеризацией октаэдров титана и диортогрупп кремния (Никитин, Белов, 1962). Первые связаны друг с другом через вершины в цепочки ( $\text{TiO}_5$ ), параллельно оси  $z$ . Вторые образуют цепи с формулой  $[\text{Si}_{2+2}^{\text{O}}]_{12}]_{\infty}$  из групп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , смещенных друг относительно друга на ребро тетраэдра. Изоморфные замещения затрагивают катионы и отражаются схемой  $\text{NaBaTi} \rightleftharpoons \text{KNb}$  (Соколова и др., 1964).

Инфракрасные спектры щербаковита и батисита близки по общей конфигурации (рис. 2, а, б). Выделяется группа интенсивных полос в области  $1115-940 \text{ см}^{-1}$  с несколько лучшим разрешением у батисита. Согласно А.Н.Лазареву (1968), они отвечают валентным антисимметричным колебаниям связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  в цепочках. Полоса поглощения  $640 \text{ см}^{-1}$  скорее всего определяется симметричными колебаниями связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Уширение низкочастотного плеча на полосе  $980-940 \text{ см}^{-1}$  в спектре щербаковита можно связать с замещением части  $\text{Ti}$  на  $\text{Nb}$ . В области, которая указывается для колебаний связей  $\text{Ti}-\text{O}$  в октаэдрах, у обоих минералов имеется максимум  $573-530 \text{ см}^{-1}$ , раздвоение которого, возможно, связано с искажением октаэдра. Частота, соответствующая колебаниям  $\text{Nb}-\text{O}$ , видимо, должна быть ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ , так как у  $\text{Nb}$  атомный вес (93) почти в два раза больше, чем у  $\text{Ti}$  (48). Интенсивная полоса в области  $800-700 \text{ см}^{-1}$  ( $760-710 \text{ см}^{-1}$ ) в обоих ИК-спектрах характерна для минералов с кольцами из кремнекислородных тетраэдров. Кроме того, в спектре двух минералов четко проявляются общие максимумы, соответствующие деформационным колебаниям связи  $\text{Si}-\text{O}$  в тетраэдрах ( $430 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, изоморфное изменение состава катионов достаточно четко отражается в ИК-спектрах.

Возрастающая полимеризация структурных единиц приводит к усложнению кремнекислородных цепочек и образованию колонок из октаэдров  $\text{TiO}_6$ .

В следующую подгруппу титаносиликатов на основании сходства ИК-спектров и некоторых общих черт основных структурных элементов нами отне-

сены рамзаит, виноградит, лейкофенит, тинаксит, лабунцовит и ненадкевичит (рис.3).

В рамзаите  $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_3\text{O}_3$  (рис.3,а) представлен простейший случай полимеризации тетраэдров  $\text{SiO}_4$  в цепочки пироксенового типа и октаэдров  $\text{TiO}_6$  в колонки брукитового типа, в которых октаэдры соединяются по ребрам (Белов, Беляев, 1949). ИК-спектр рамзаита отличается от спектра ромбических пироксенов более расчлененным характером максимумов на кривой, а от ИК-спектров других членов рассматриваемой подгруппы недостаточно четким разделением двух основных максимумов главной полосы. Это наблюдается у всех титаносиликатов с цепочками, соединенными в ленты (ленты можно представить как полимеризованные диортогруппы  $\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

ИК-спектр рамзаита содержит ряд максимумов:  $1100\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания  $\text{Si-O-Si}$ ,  $1030, 1005\text{ см}^{-1}$  —  $\text{O-Si-O}$ ,  $990, 940$  и  $910\text{ см}^{-1}$  — валентные колебания  $\text{Si-O}$  в деформированных тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ . Так как октаэдры  $\text{TiO}_6$  в рам-

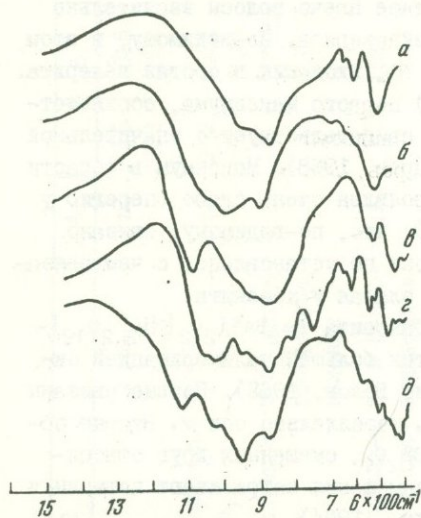


Рис. 1

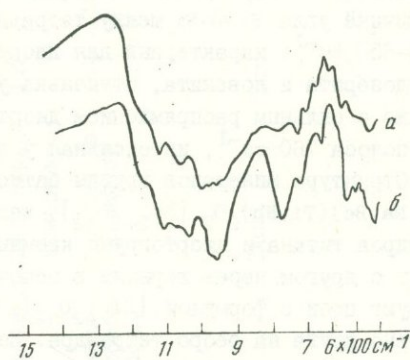


Рис. 2

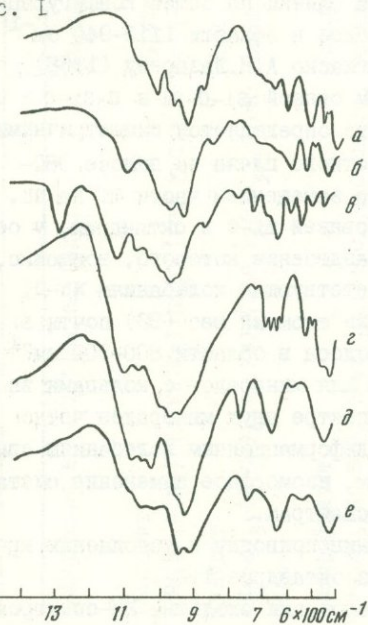


Рис. 3

Р и с. 1. ИК-спектры сфена (а), ринкита (б), ловенита (в), вёлерита (г), сейдозерита (д)

Р и с. 2. ИК-спектры шербаковита (а), батисита (б)

Р и с. 3. ИК-спектры рамзаита (а), виноградовита (б), лейкофенита (в), тинаксита (г), лабунцовита (д), ненадкевичита (е)

зайте сочленены по ребру, частота колебаний связи Ti-O понижается и соответствующий максимум лежит у  $547 \text{ см}^{-1}$ .

В структуре виноградита  $\text{Na}_4\text{Ti}_4[\text{Si}_2\text{O}_6]_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеются колонки из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров, ленты, образованные двойными пироксеновыми цепочками, и изолированные пироксеновые цепочки (Расцветаева и др., 1967). Таким образом, структура виноградита отличается совместным существованием одиночных пироксеновых цепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$  и лент  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$ . Однако следует заметить, что такое сложное построение структуры не ведет к значительному усложнению ИК-спектра (см. рис. 3, б), весьма близкого по общей конфигурации и положению максимумов к спектру рамзайта. Очевидно, это сходство обусловлено тем, что в обоих минералах кремнекислородный мотив складывается цепочками одного типа - пироксеновыми, а для ИК-спектров решающее значение имеет симметрия ближнего порядка. Как и в других титаносиликатах, максимум  $1100 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесен к колебаниям связей Si-O-Si, максимумы 1000, 970 и  $940 \text{ см}^{-1}$  - к колебаниям Si-O-связей в тетраэдрах с низкой локальной симметрией. Максимум  $538 \text{ см}^{-1}$  следует приписать колебаниям связей Ti-O в октаэдрах. Алюминий, входящий в формулу минерала, скорее всего находится в тетраэдрической координации, изоморфно замещая Si (довольно широкий максимум -  $740-710 \text{ см}^{-1}$ ).

К ИК-спектру виноградита очень близок по форме и характеру поглощения ИК-спектр лейкофенита  $\text{Na}_4\text{BaTi} \cdot [\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]_2\text{O}_2$  (рис. 3, в). Его структура характеризуется в плоскости XY бесконечным слоем  $(\text{B}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{56})^{20-}$ , который состоит из двух сеток (Шумяцкая и др., 1971). Одна сетка содержит только кремнекислородные тетраэдры, во второй 1/3 тетраэдров занята бором. В направлении оси z идут 4 колонки из двойных цепочек пироксенового типа. Октаэдры Ti соединены ребрами попарно в изолированные группы, которые сочленяются с кремнекислородными тетраэдрами и входят в состав слоя. Более крупные катионы Ba и Na размещены между слоями.

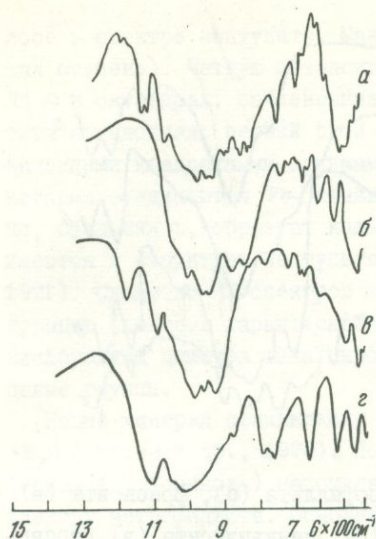
Ряд общих черт сближает спектр тинаксита  $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{Ti} \cdot [\text{Si}_7\text{O}_{19}]\text{OH}$  (рис. 3, г) со спектрами виноградита и рамзайта. Основному поглощению в области  $1100-900 \text{ см}^{-1}$  отвечают два нечетко разделенных максимума:  $1000-1060 \text{ см}^{-1}$  и  $970-910 \text{ см}^{-1}$ . Различия в спектрах виноградита и тинаксита в области  $700-400 \text{ см}^{-1}$  заключаются в большем количестве мелких, но хорошо разрешенных полос у тинаксита, связанных, по-видимому, с иным положением Ti (в катионных стенках из октаэдров) и сложным видом кремнекислородного радикала, представленного ксонолитовой лентой с дополнительными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  (Петрунина и др., 1971). Меньшая разрешенность двух максимумов на основной полосе и общее ее расширение, вероятно, также связаны с усложнением аниона. Гидроксильные группы структуры проявляются полосой с двумя максимумами ( $3450$  и  $3340 \text{ см}^{-1}$ ) в области валентных колебаний OH. Два максимума говорят о том, что гидроксилы в структуре отличаются по положению и силе водородных связей.

Полимеризация диортогрупп, приводящая к образованию колец  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Perrault et al., 1973; Головастикова, 1973), наблюдается в минералах изоморфного ряда лабунцовит-ненадквичит  $[\text{K}, \text{Na}, \text{Ba}(\text{H}_3\text{O})]_3(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  -  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где лабунцовит - существенно титановый, а ненадквичит - существенно ниобиевый члены (Шлюкова и др., 1965; Органова, 1967). В спектрах этих минералов (см. рис. 3, д, е) сохраняется поглощение в области  $1000-900 \text{ см}^{-1}$ , а второй основной максимум с более интенсивным поглощением находится около  $930 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие ниобия в том и другом минералах сказывается на уширении по сравнению с виноградитом наискчастотного плеча второго (основного) максимума. Полосы в спектре лабунцовита разрешены несколько лучше, очевидно, из-за наличия в нем титана, а увеличение содержания ниобия в ненадквичите приводит к некоторой диффузности полос в его спектре.

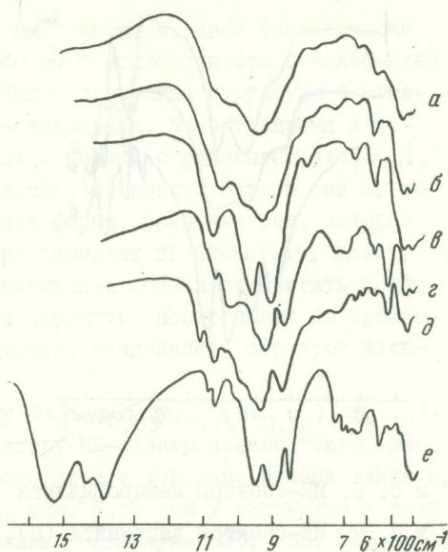
Минералы группы мурманита  $\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2(\text{OH})_4][\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , бета-ломоносовита  $\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2\text{Na}_2\text{O}(\text{OH})_5][\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot [\text{NaP}_2\text{O}_3(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ломоносовита  $\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2\text{Na}_2\text{O}_4(\text{OH})_2][\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_3(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  характеризуются более сложной структурой по сравнению с предыдущей группой и прежде всего тем, что титан в октаэдрическом окружении входит как в катионные стенки (подобные стенкам в тинаксите), так и в сетки-кольчуги вместе с диортогруппами кремния (Халилов и др., 1965). Поскольку связь Ti-O является достаточно направленной, октаэдры  $\text{TiO}_6$  можно рассматривать как участвующие в построении сложных анионов (Лазарев, 1968). Таким образом, положение титана перестает быть чисто "катионным". Ломоносовит и бета-ломоносовит, сохраняя основной мотив структуры мурманита, содержат также фосфор в виде диортогрупп  $\text{P}_2\text{O}_7$  между трехслойными пакетами. ИК-спектры минералов этой группы (рис. 4, а-в) представляют собой полосу с максимальным поглощением в области  $960\text{--}930\text{ см}^{-1}$ . Ряд осложняющих эту полосу максимумов поглощения в спектре ломоносовита ( $1070, 1035, 870, 760\text{ см}^{-1}$ ) и бета-ломоносовита ( $1080, 1055\text{ см}^{-1}$ ) может быть отнесен к фосфатной составляющей, а полосы около  $550\text{ см}^{-1}$  - к валентным колебаниям Ti-O в октаэдрах (Соколова и др., 1973).

По сходству структуры и ИК-спектров к этой же группе отнесен и инналит  $\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Na})\text{Ti}(\text{TiO}_2)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot \text{Ba}_4(\text{SO}_4)_2$ . Он содержит в структуре тот же трехслойный пакет, состоящий из центрального катионного слоя и двух анионных кольчуг, но в последних дискретные группы сочетаются не с октаэдрами, а с полукрестами титана (Белов, 1971). Трехслойные пакеты разделены Ba-полиэдрами и группами  $\text{SO}_4$  (баритовая прослойка). ИК-спектр инналита (рис. 4, г) за вычетом полос сульфат-иона оказывается весьма близок спектру минералов мурманита - ломоносовита. Полосы же поглощения  $1180, 1120, 1080, 635, 615\text{ см}^{-1}$  в спектре инналита хорошо совпадают с полосами  $1179, 1120, 1094, 637, 614\text{ см}^{-1}$  барита.

Следующая группа минералов - куплетскит  $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Mn}, \text{Fe})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$ , астрофиллит  $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$ , Mg-астрофиллит  $(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$ , бафертисит  $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$  и, возможно, юкспорит  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Na}, \text{K})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mg})[\text{Si}_3\text{O}_9](\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ . Структурно они близки к минералам предыдущей группы, но отличаются от нее, во-первых, начинающейся конденсацией диортогрупп в слоях-кольчугах и, во-вторых, присутствием титана только в этих слоях (Woodrow, 1963; Гуань Я-сянь и др., 1963). Таким образом, титан выступает уже в роли аниона; имея координационное число 6, он все же смещен из центра октаэдра. По строению трехслойных пакетов эти минералы весьма напоминают слюды, и общая конфигурация их ИК-спектров очень близка к конфигурации в слоистых силикатах (рис. 5, а-д). Основная полоса поглощения имеет максимум около  $950\text{ см}^{-1}$ . На ней имеются ступени как в куплетските и астрофиллите, или же она осложняется целым рядом пиков различной степени разрешенности, как в Mg-астрофиллите, бафертисите и юкспорите. Возможно, появление ряда дискретных максимумов, таких, как  $1053, 950, 903\text{ см}^{-1}$  в Mg-астрофиллите или  $1055, 1022, 930, 875\text{ см}^{-1}$  в бафертисите, связано с известной упорядоченностью структуры и в первую очередь в ее катионной части. Изоморфное вхождение более поляризующего иона магния в астрофиллите приводит к обособлению в структуре пироксеноподобных группировок (цепочки из диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  + катион), что находит отражение в большей разрешенности спектра. Изоморфизм K-Ca в астрофиллите также оказывает влияние на ИК-спектр: при сохранении его общей конфигурации в области  $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{--}900\text{ см}^{-1}$  полоса  $1060\text{ см}^{-1}$  расщепляется на две составляющие ( $1080$  и  $1045\text{ см}^{-1}$ ), что может свидетельствовать о неэквивалентности связей Si-O в диортогруппах.



Р и с. 4. ИК-спектры мурманита (а), бета-ломоносовита (б), ломоносовита (в), иннэлита (г)



Р и с. 5. ИК-спектры куплетскита (а), астрофиллита (б), Mg-астрофиллита (в), бафертисита (г), жеспорита (д), тундрита (е)

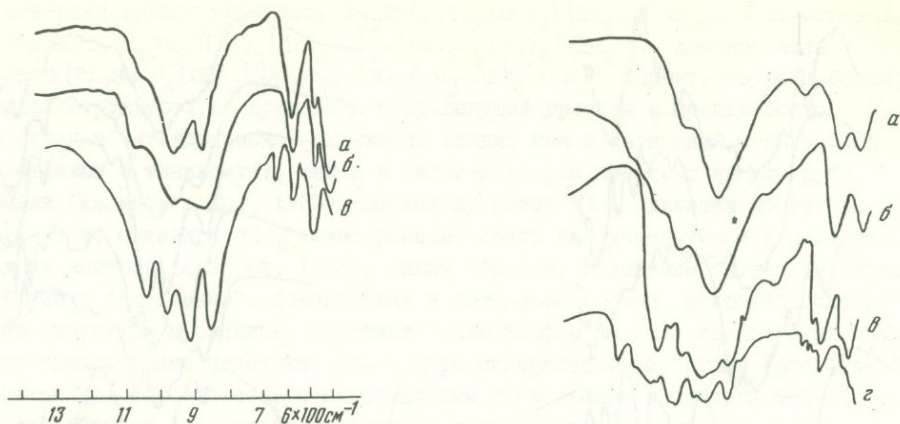
Спектр жеспорита (см. рис.5,д) по общей конфигурации весьма близок к спектру бафертисита, но отличается большей разрешенностью полос (1102, 1065, 940, 883  $\text{см}^{-1}$ ). Наличие высокочастотной составляющей в валентных колебаниях Si-O-Si свидетельствует о распрямлении групп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  по сравнению с бафертиситом, в котором угол Si-O-Si значительно меньше  $180^\circ$ .

По характеру ИК-спектра к этой группе минералов близок тундрит  $(\text{Na},\text{K})_3(\text{TR},\text{Ca})_4(\text{Ti},\text{Nb})_2[\text{SiO}_4]_2(\text{CO}_3)_3\text{O}_4\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , хотя в его структуре (Шумяцкая, Воронков, 1969) не обнаружены группы  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (единственный пока случай в титаносиликатах) (см. рис.5,е).

В ИК-спектре тундрита четко выделяется ряд полос, относящихся к колебаниям иона  $\text{CO}_3^{2-}$ : 1530, 1435, 1380, 850  $\text{см}^{-1}$ , а полосы 1060, 950, 905  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи Si-O. Положение этих полос очень близко к таковому в Mg-астрофиллите, что позволяет предположить в тундрите наличие диортогрупп.

Если в группе астрофиллита-бафертисита Ti только смещен из центра октаэдра, то в лампрофиллите  $(\text{Na},\text{K})_2(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{TiFeTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{O},\text{OH},\text{F})_4$  слоистые слои состоят из диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  и полуоктаэдров Ti, понижающего таким образом свою координацию с 6 до 5 (Woodrow, 1963, 1964). Новое положение Ti приводит к усилению слоистого характера структуры, что находит отражение в ИК-спектре.

Спектр лампрофиллита (рис.6,а) близок к спектру слоистых силикатов: основная полоса поглощения (955  $\text{см}^{-1}$ ) имеет небольшое плечо (1035  $\text{см}^{-1}$ ) и менее интенсивную низкочастотную составляющую (875  $\text{см}^{-1}$ ). С увеличением содержания Ba в изоморфном ряду лампрофиллит - баритолампрофиллит конфигурация основной полосы существенно изменяется: полоса 875  $\text{см}^{-1}$  расширяется с увеличением интенсивности и сдвигается к 890  $\text{см}^{-1}$  (см. рис.6,б). Параллельно ослабляется поглощение при 960  $\text{см}^{-1}$  и вместо слабого плеча появляется полоса 1060  $\text{см}^{-1}$ .



Р и с. 6. ИК-спектры лампрофиллита (а), Ва-лампрофиллита (б), фресноита (в)

Р и с. 7. ИК-спектры нептунита (а), энigmatита (б), пенквилксита (в), нарсарсукита (г)

Все это свидетельствует об изменении локальной симметрии диортогрупп с введением в структуру более крупного иона бария. По сдвигу полос  $420-407^{-1}$  ( $\delta\text{Si-O}$ ) и  $560-550\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{Ti-O}$ ) можно ориентировочно определять отношение Sr : Ва в лампрофиллите.

Спектр бариевого лампрофиллита сближает этот минерал с фресноитом  $\text{BaTiSi}_2\text{O}_8$ , в котором роль Ва как крупного катиона, деформирующего основной каркас структуры, еще больше возрастает (Moore, Louisnathan, 1967). Понижение локальной симметрии диортогрупп в фресноите выражается в сильном расщеплении полос в области валентных колебаний:  $1045, 974, 914, 765\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 6, в).

Наиболее сложный мотив структуры — трехмерный кремнекислородный каркас — обнаружен у нептунита  $(\text{K}, \text{Na}_2\text{Li})(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ . Каркас образован перекрещивающимися под углом  $80^\circ$  цепочками из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  пироксенового типа. Цепочки связаны друг с другом так, что вдоль направления с можно выделить почти полностью выпрямленные цепочки из  $\text{SiO}_4$ . Таким образом, кремнекислородный радикал каркаса будет  $2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty\infty}$  (Борисов и др., 1966). Октаэдры  $\text{TiO}_6$  и  $\text{MnO}_6$ , чередуясь, образуют колонки, которые также идут в двух направлениях, параллельных пироксеновым цепочкам, и сочленяются в них с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ . Перекрещивающиеся цепочки, соединяясь между собой, образуют вытянутые кольца неправильной формы. По-видимому, наличием этих колец можно объяснить высокочастотное положение полосы  $\text{Si-O-Si}$  ( $1118, 1090\text{ см}^{-1}$ ) в нептуните (рис. 7, а). Расщепление этой полосы может быть связано с наличием двух типов разных по размерам колец или вызывается поляризующим действием иона Li. Разделение основной полосы на две нечеткое, они практически сливаются, центр тяжести поглощения лежит в области  $1000-920\text{ см}^{-1}$ . Характерно проявление в интервале  $870-810\text{ см}^{-1}$  достаточно четкого максимума с тонкой структурой. В области  $600-500\text{ см}^{-1}$  наблюдаются три максимума (на высокочастотном плече полосы  $450\text{ см}^{-1}$ ), которые можно отнести к колебаниям связей  $\text{Ti-O}$  в октаэдрах.

Аналогичного характера спектр имеет энigmatит  $\text{Na}_4(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_{10}\text{Ti}_2 \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_{12}\text{O}_{40}]$  (см. рис. 7, б), у которого также отсутствует раздвоение основной полосы в области, характерной для цепочечных силикатов, но наблюдается достаточно четкая двойная интенсивная полоса  $860-830\text{ см}^{-1}$ , аналогичная по-

лосе в спектре нептунита. Максимум у  $1040 \text{ см}^{-1}$  выражен слабо (практически, как ступень). Четкую интенсивную полосу  $540 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям Ti-O в октаэдрах, сочлененных в колонки. Кристаллическая структура энigmatита двуслойная: первый слой образован Ti-октаэдрами, Ti-октаэдрами и искаженными квадратными призмами с Na, второй - цепями с радикалом  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , которые соединяются Fe-октаэдрами. В плоскости, перпендикулярной оси с, цепи, сочленяясь, образуют кольца неправильной формы, подобные тем, которые имеются в структуре нептунита. Al изоморфно замещает Si (Cannillo, Mazzi, 1971). Сходство ИК-спектров нептунита и энigmatита позволяет считать конфигурацию спектров характерной для каркасных структур, построенных из кремнекислородных цепочек типа пироксеновых, которые, сочленяясь, образуют кольцевые группы.

Новый минерал пенквилксит имеет формулу  $\text{Na}_2(\text{Ti}_{0,83}\text{Zr}_{0,16}\text{Nb}_{0,02})[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Буссен и др., 1974). По своему характеру ИК-спектр пенквилксита (материал А.П.Хомякова) напоминает спектр ксонотлита и довольно близок также к спектру астрофиллита. Основная полоса (см. рис. 7, в) как у нептунита и энigmatита, не раздвоена, имеет три дополнительных максимума  $990, 968, 940 \text{ см}^{-1}$ , по положению близка к основной полосе слоистых титаносиликатов. Максимум  $590 \text{ см}^{-1}$  характеризует колебания Ti-O в конденсированных октаэдрах, возможно, связанных с кремнекислородными цепочками. На основании данных ИК-спектров можно предположить, что структура этого минерала представляет собой каркас из слоев, образованных цепочками пироксенового типа, может быть, объединенными в ксонотлитовые ленты, и колонки из октаэдров  $\text{TiO}_6$ . В полостях каркаса или каналах располагаются молекулы цеолитной воды, колебания которой характеризуются максимумами  $3550-3420 \text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний он и  $1620 - 1575 \text{ см}^{-1}$  в области деформационных колебаний.

ИК-спектр нарсарсукита  $\text{Na}_2(\text{Ti, Fe})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{O, OH})$ , ранее рассмотренный Лазаревым (1968), значительно проще по конфигурации, нежели спектры нептунита и энigmatита, но по положению основных полос поглощения близок к ним (см. рис. 7, г). Это говорит о возрастающей полимеризации кремнекислородных тетраэдров в нептуните, энigmatите и нарсарсуките. Расщепление "кольцевой" полосы поглощения ( $762-798 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о несимметричности четверного кольца, а значительная величина расщепления пульсационного колебания тетраэдра  $\text{SiO}_4$  - об изогнутости иона  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (угол Si-O-Si около  $130^\circ$ , по данным рентгеноструктурного анализа - около  $140^\circ$ ). Положение полосы валентных колебаний Ti-O ( $535 \text{ см}^{-1}$ ) близко к таковому в спектрах других титаносиликатов, которые содержат октаэдры  $\text{TiO}_6$ , объединенные в цепочки.

#### ВЫВОДЫ

1. ИК-спектр титаносиликатов определяется не столько общим мотивом кремнекислородных тетраэдров, сколько структурными элементами, из которых этот мотив складывается (изолированные тетраэдры, изолированные или различным образом сконденсированные диортогруппы).
2. Анализ ИК-спектров показывает, что основная полоса практически всех природных титаносиликатов лежит в области  $1150-800 \text{ см}^{-1}$  и представляет собой сочетание двух максимумов: высокочастотного, с меньшей интенсивностью и шириной, и низкочастотного, более широкого и интенсивного, часто с тонкой структурой.
3. Титаносиликаты с сетками из Si и Ti близки по характеру поглощения к слоистым триоктаэдрическим силикатам, но в них значительно больше влияние состава и упорядоченности катионов, которые обуславливают направленность и силу связей катион - анион.

4. Титан в структуре титаносиликатов играет двойственную роль, входя в состав как катионной части, так и анионного каркаса. Колебания связей Ti-O в октаэдрах характеризуются в титаносиликатах полосой в области 600-500 см<sup>-1</sup>. Изоморфное замещение титана ниобием приводит к уширению низкочастотного плеча основной полосы.

5. Для катионного состава большинства титаносиликатов характерны щелочные и щелочноземельные элементы, особенно Na, K, Ba, Sr. Вхождение крупных катионов приводит к увеличению угла диортогрупп Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, сдвигу полосы Si-O-Si в область более высоких частот, а также к появлению ряда новых частот, связанных с изменением локальной симметрии тетраэдров SiO<sub>4</sub>.

6. На основании данных структурного анализа и ИК-спектроскопии предлагается разделить титаносиликаты на семь подгрупп в порядке усложнения их структурного мотива.

7. Все титаносиликаты по наличию диортогрупп Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, одиночных или сконденсированных в цепочки, а также октаэдров TiO<sub>6</sub>, одиночных или объединенных в цепочки или колонки, следует выделить в особую группу минералов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БЕЛОВ Н.В. Очерки по структурной минералогии. Сфен.-Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1951, № 5.
- БЕЛОВ Н.В. Структурный анализ силикатов и их кристаллохимия в СССР. - Кристаллография, 1967, т.12, вып.5.
- БЕЛОВ Н.В. Очерки по структурной минералогии. Интелит. - Минерал. сб. Львовского гос. ун-та, 1971, № 25, вып.3.
- БЕЛОВ Н.В., БЕЛЯЕВ Л.М. Кристаллическая структура рамзаита. - Докл. АН СССР, 1949, т.69, № 6.
- БОРИСОВ С.В., КЛЕВЦОВА Р.Ф., БАКАКИН В.В., БЕЛОВ Н.В. Трехмерный кремнекислородный каркас в кристаллической структуре нептунита. - Докл. АН СССР, 1966, т.166, № 4.
- БУССЕН И.В., МЕНЬШИКОВ Ю.П., МЕРЬКОВ А.Н., НЕДОРЕЗОВА А.П., УСПЕНСКАЯ Е.И., ХОМЯКОВ А.П. Пенквилсит - новый гидросиликат титана и натрия. - Докл. АН СССР, 1974 т.217, № 5.
- ГОЛОВАСТИКОВ Н.И. Кристаллическая структура лабунцовита. - Кристаллография, 1973, т.18, вып.5.
- ГУАНЬ Я-СЯНЬ, СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура бафертисита. - Докл. АН СССР, 1963, т.149, № 6.
- ЛАЗАРЕВ А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. М., изд-во "Наука", 1968.
- ЛАЗАРЕВ А.Н., ТЕНИШЕВА Т.Ф. Колебательные спектры силикатов с анионами Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. - Ж. структ. хим., 1963, т.4, № 5.
- НИДИТИН А.В., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура батисита. - Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 6.
- ОРГАНОВА Н.И. О симметрии минералов группы лабунцовита - ненадкевичита. - "Рентгенография минерального сырья", сб. 6. М., изд-во "Недра", 1967.
- ПЕТРУНИНА А.А., ИЛЮХИН В.В., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура тинаксита. - Докл АН СССР, 1971, т.198, № 3.
- ПЛЮСНИНА И.И., ЗАЙЦЕВА Л.А. Инфракрасные спектры титаносиликатов. - Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 9.
- РАСЦВЕТАЕВА Р.К., СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура виноградови-та. - Докл. АН СССР, 1967, т.177, № 4.
- СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Определение структуры сейдозерита. - Кристаллография, 1959, т.4, вып.2.
- СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура ловенита. - Докл. АН СССР, 1960, т.130, № 6.
- СИМОНОВ В.И., БЕЛОВ Н.В. Особенности кристаллической структуры ринкита. - Кристаллография, 1967, т.12, вып.5.

- СОКОЛОВА М.Н., БУРОВА Т.А., РУДНИЦКАЯ Е.С. О щербаковите Хибинских тундр. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1964, ч.93, вып.6.
- СОКОЛОВА М.Н., ЗАБАВНИКОВА Н.И., РУДНИЦКАЯ Е.С. Новые данные о составе ломоносовита - мурманита. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1973, вып.22.
- ХАЛИЛОВ А.Д., МАКАРОВ Е.С., МАМЕДОВ Х.С., ПЬЯНЗИНА Л.Я. О кристаллическом строении минералов группы мурманита - ломоносовита. - Докл. АН СССР, 1965, т.162, № 1.
- ШИБАЕВА Р.П., БЕЛОВ Н.В. Кристаллическая структура вёлерита. - Докл. АН СССР, 1962, т.146, № 4.
- ШЛЮКОВА З.В., СОКОЛОВА М.Н., ЯКОВЛЕВСКАЯ Т.А., РУДНИЦКАЯ Е.С., БУРОВА Т.А. О лабунцовите из Хибинских тундр. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1965, ч.94, вып.4.
- ШУМЯЦКАЯ Н.Г., ВОРОНКОВ А.А. Кристаллическая структура тундрита. - Докл. АН СССР, 1969, т.185, № 6.
- ШУМЯЦКАЯ Н.Г., ВОРОНКОВ А.А., БЕЛОВ Н.В. Рентгенографическое исследование лейкосфенита. - Кристаллография, 1971, т.16, вып.3.
- CANNILLO E., MAZZI F. The crystal structure of aenigmatite. - Amer. Mineralogist, 1971, v. 56, N 3-4.
- MOORE P.V., LOUISNATHAN I. Fresnoite - unusual titanium coordination. - Science, 1967, v. 156, N 3780.
- FERRAULT P.G., BOUCHER C., VICAT I. Structure cristalline de nenadkevichiute. - Acta crystallogr., 1973, v. 29, N 8.
- WOODROW P.I. The crystal structure of astrophillite. - Acta crystallogr., 1963, v.16, N2.
- WOODROW P.I. The crystal structure of lamprofillite. - Nature, 1964, v. 204, N 4956.

*Б. Е. Борущий, Г. М. Варшал, В. И. Павлуцкая,  
М. Н. Соколова, З. В. Шлюкова*

#### РЕДКИЕ ЗЕМЛИ В МИНЕРАЛАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Минералы, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), целесообразно подразделять на две группы: редкоземельные минералы, в структуре которых РЗЭ занимают свою собственную позицию, и минералы, в которых РЗЭ присутствуют в качестве изоморфной примеси, замещая разные катионы. Именно последние минералы представляют наибольший интерес, так как обнаруживают широкие вариации в содержании и составе группы РЗЭ в зависимости от кристаллохимических особенностей структуры и условий минералообразования.

В последние годы широко дискутируется вопрос, какой из факторов разделения РЗЭ является решающим - кристаллохимический или химический (Семенов, 1957; Бородин, 1961; Семенов, 1963; Хомяков, 1967; Минеев, 1968; и др.). Этот вопрос, как нам кажется, должен решаться конкретно для каждого минерального вида, в связи с чем необходимы детальные структурные исследования, уточняющие положение РЗЭ в структуре, и систематические геохимические исследования, позволяющие сопоставить состав группы РЗЭ в минералах, образовавшихся в различных геологических условиях.

Настоящая работа содержит результаты систематического изучения распределения РЗЭ в минералах Хибинского массива<sup>1</sup>. Особое внимание авторами уделялось исследованию РЗЭ в "сквозных" аксессуарных минералах - сфене, апатите, эвдиалите и флюорите, присутствующих в породах всех главных типов (нефелиновых сиенитах, пойкилитовых нефелиновых сиенитах и ийолит-уртитях), пегматитах и гидротермальных образованиях.

<sup>1</sup> Геологии Хибинского массива посвящено много работ. См., например, работу С.И.Зак и др. (1972).

Аналитическая часть работы выполнена Г.М.Варшал и В.И.Павлуцкой. Сфен, эвдиалит, флюорит и некоторые другие минералы разлагались концентрированными плавиковой и хлорной кислотами; циркон, лопарит и другие труднорастворимые минералы – сплавлением с перекисью натрия. Большая часть сопутствующих элементов (Fe, Ti, Nb, Zr и др.) отделялась по способу Йорданова – Даиева (1962) хлорированием четыреххлористым углеродом, после чего редкие земли осаждались в виде уротропин-оксалатов (Варшал, 1962; Варшал, Рябчиков, 1964). Апатиты разлагались азотной кислотой в присутствии перекиси водорода; отделение PЗЭ от кальция и стронция производилось в центрифужных пробирках многократным переосаждением гидроокисей PЗЭ избытком аммиака (Гельман, 1960).

Состав группы редких земель определяется методом разделительной хроматографии на бумаге с растворителями: 0,11 М раствором роданисто-водородной кислоты в метилэтилкетоне (Гельман и др., 1963) или 0,11 М раствором трихлоруксусной кислоты в метилэтилкетоне (Варшал, Сенявин, 1964). Схема хода анализа опубликована ранее (Варшал и др., 1967а,б). Точность определения состава группы PЗЭ зависит от содержания элементов в смеси и составляет в среднем 2–7, 5–15, 10–30 и 20–50 относительных процентов от определяемой величины при содержании PЗЭ соответственно 50–20, 20–10, 10–5 и ниже 5%. Достоинства метода заключаются в том, что он обеспечивает наиболее полное осаждение PЗЭ, устраняет влияние сопутствующих элементов и позволяет определять содержание иттрия. К недостаткам относится невозможность уверенного разделения иттрия и тербия, а также гадолиния и европия, поэтому в табл.1–5 приведены суммарные содержания этих элементов. Результаты анализов PЗЭ в исследованных минералах даны в весовых процентах  $TR_2O_3 + Y_2O_3$ , а их состав – в атомных процентах от суммы TR без иттрия; содержание иттрия (в атомных процентах металла) оценивается по отношению к сумме TR, принятой за 100%. Пересчет данных на атомные проценты позволяет избежать искажения соотношений между определяемыми элементами, обусловленного различиями в атомных весах элементов редкоземельного ряда и иттрия. Исключение иттрия позволяет сопоставлять составы PЗЭ в "чистом виде", что особенно существенно при высоком его содержании. Данные о составе PЗЭ в 158 образцах хибинских минералов сопоставлены графически на тройной диаграмме (рис.1,2), впервые предложенной Д.А.Минеевым (1969).

Сфен. Хибинский сфен является классическим примером "сквозного" аксессуарного минерала, так как присутствует в геологических образованиях разного химического состава и возраста, возникших в широком интервале температур.

Суммарное содержание  $TR_2O_3$  и  $Y_2O_3$  в сфенах (табл.1) варьирует от 0,007 до 2,5%, причем PЗЭ заметно преобладают над иттрием (от 2,1 до 29,0% к TR). Состав PЗЭ существенно цериевый ( $\Sigma TR_{Ce} = 85,6 + 98,0\%$ ); содержание церия обычно в 2–3 раза превышает содержание лантана. Статистическая обработка данных о составе сфена из геологических образований различных типов приводит к следующим результатам:

	$TR_2O_3$		$\Sigma TR_{Ce}$		Y к $\Sigma TR$		Ce:La среднее
	от-до	среднее	от-до	среднее	от-до	среднее	
Хибиниты	0,04–2,52	1,57*	88,0–94,1	91,5	2,1–8,6	5,3	3,2
Фойяиты	0,65–2,04	1,63	94,4–96,0	95,1	2,0–4,1	3,5	3,1
Эндо- и экзо- контактовые образования	-	0,44	-	91,3	-	9,8	(4,0)
Рисчорриты	0,50–1,10	0,77	88,5–95,1	90,9	4,3–7,8	6,1**	2,8**

	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ΣTR <sub>Ce</sub>		У к ΣTR		Ce:La
	от-до	среднее	от-до	среднее	от-до	среднее	среднее
Ийолит-уртиты	0,36-0,72	0,50	85,6-98,0	90,5	6,2-16,5	11,5	2,3
Пегматиты ийолит-уртитов в апатито-нефелиновой породе	0,007-0,72	0,35	86,4-93,4	89,6	3,9-16,4	10,1***	2,5
Породы дайкового комплекса	-	1,14	-	95,1	-	5,8	2,2

\* Без обр. № 346 (7 в табл. 1), в котором 0,04% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* Без обр. № 186 (17 и 18 в табл.1) с аномально высоким содержанием иттрия - 26,9-28,4%.

\*\*\* Без обр. № 540/М (37 в табл.1) с содержанием иттрия 29,0%.

Самое высокое содержание TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено в сфенах из нефелиновых сиенитов (наибольшее в образцах из фойяитов). В сфенах из пегматитов в хибинитах оно несколько выше, чем в сфенах из вмещающих пород, а в сфене из гидротермальной жилы, секущей дайковые породы щелочно-габброидного состава, содержится наименьшее количество редких земель - 0,85%. Содержание TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во вторичном сфене (псевдоморфозы по пластинам ильменита) резко различно: от 0,04 до 2,52% (наибольшее в сфенах Хибинского массива).

Содержание РЗЭ в сфене из пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов) меньше, чем в сфене из нефелиновых сиенитов; оно мало отличается в его образцах из пород и залегающих в них пегматитов, но заметно ниже в сфене из эгирин-натролитовой гидротермальной жилы.

Содержание TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сфене из ийолит-уртитов самое низкое; в пегматитах (в том числе и в тех, которые присутствуют в виде реликтов в апатито-нефелиновой породе) оно несколько ниже, чем в породах.

Таким образом, суммарное содержание РЗЭ в сфенах понижается от нефелиновых сиенитов к пойкилитовым нефелиновым сиенитам и далее к ийолит-уртитам; одновременно наблюдается уменьшение содержания TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сфенах от пород к пегматитам и далее (более резко) к гидротермальным образованиям.

Сфены из различных комплексов пород сходны по составу РЗЭ, среднее значение ΣTR<sub>Ce</sub> почти одинаково. Выделяются только сфены из фойяитов (резко обогащены цериевыми землями) и из ийолит-уртитов (в заметном количестве присутствуют иттербиевые земли).

Содержание иттрия значительно варьирует в сфенах из различных геологических образований массива. В образцах из нефелиновых сиенитов оно самое низкое: наименьшее - в фойяитах, наибольшее - во вторичном сфене по ильмениту (обр. № 346). В образцах из рисчорритов содержание иттрия выше, а в сфенах из комплекса ийолит-уртитов, в том числе и в ксенолитах ийолит-уртитов в апатито-нефелиновой породе, - наиболее высокое. Таким образом, содержание иттрия в сфенах коррелируется с суммой РЗЭ иттербиевой подгруппы: самое низкое и самое выдержанное содержание иттрия и ΣTR<sub>Yb</sub> устанавливается в сфенах из фойяитов, самое высокое и самое невыдержанное - в образцах из ийолит-уртитов.

Интересно, что содержание иттрия различно в сфенах двух месторождений апатитовых руд - Кукисвумчорра и Расвумчорра. На Кукисвумчорре в сфене из ийолит-уртитов содержится 6,2-13,8% иттрия (в среднем 10,0%), а из

Таблица 1

Состав и содержание РЗЭ в сфенах из различных геологических образований Хибинского массива

Но- мер п/п	Образец	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вес. %	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y+(Tb) к ΣTR	ΣTR* Ce	Ce:La
			ат.% РЗЭ от ΣTR														
<u>Комплекс нефелиновых сиенитов</u>																	
Грубозернистые хибиниты																	
1	1362	1,66	17,9	42,9	9,3	23,7	3,6	2,1	0,3	0,1	0,1	-	-	-	(2,1)	93,8	2,4
2	1121	1,09	18,3	49,6	5,2	21,0	2,8	2,6	0,4	-	0,1	-	-	-	(6,3)	94,1	2,7
Трахитоидные хибиниты																	
3	976	1,59	15,9	46,3	5,6	23,7	4,1	4,1	0,3	-	-	-	-	-	(3,2)	91,5	2,9
4	357	1,80	14,0	46,3	4,7	26,3	4,5	2,8	1,1	0,1	0,2	-	-	-	(5,2)	91,2	3,3
5	311	1,50	11,6	45,6	5,1	28,1	4,0	3,6	1,2	0,5	0,2	-	0,1	-	(5,3)	90,4	3,9
6	395	2,52	9,5	47,9	5,1	25,6	4,7	4,8	1,7	0,2	0,3	0,1	0,1	-	(6,2)	88,0	5,0
7	346	0,04	25,6	45,0	4,1	19,0	2,8	2,3	0,8	0,1	0,3	-	-	-	(8,6)	93,7	1,8
8	437	0,85	12,5	44,0	6,6	26,0	5,4	3,6	1,4	0,2	0,3	-	-	-	(5,3)	89,1	3,5
Трахитоидные фойиты																	
9	1124(1)	2,02	14,3	52,6	4,5	23,5	2,5	2,3	0,3	-	-	-	-	-	(2,0)	94,9	3,7
10	1124(2)	0,65	18,4	50,6	5,9	20,3	2,6	1,8	0,3	-	0,1	-	-	-	(3,9)	95,2	2,8
11	1393	2,04	14,9	48,6	9,9	21,0	2,8	1,6	0,1	0,2	-	-	0,1	-	(4,0)	94,4	3,3
12	1131	1,70	20,4	51,6	5,4	18,7	1,7	1,1	0,8	0,1	0,2	-	-	-	(4,1)	96,0	2,5
Экзоконтактовые образования массива																	
13	812/III	0,44	12,2	49,0	4,7	25,5	4,4	2,6	1,1	0,1	0,2	0,1	0,1	-	(9,8)	91,3	4,0
<u>Комплекс рихсчорритов</u>																	
14	979	0,93	17,4	45,8	7,6	21,7	4,3	3,2	**	-	-	-	-	-	(7,8)	92,5	2,6
15	1378	0,78	17,2	47,5	5,4	17,6	5,0	3,9	1,1	0,1	0,2	-	-	-	(4,3)	89,7	2,8
16	1388	1,10	18,0	53,2	1,8	22,1	1,8	2,1	0,6	0,1	0,2	-	0,1	-	(6,3)	95,1	3,0
17	186(1)	0,52	27,3	42,4	4,2	15,7	2,7	3,3	3,8	0,6	-	-	-	-	(26,9)	89,6	1,6
18	186(2)	0,50	29,9	45,1	4,6	14,9	3,3	4,0	3,3	0,1	0,6	0,1	0,1	-	(28,4)	88,5	1,9
<u>Комплекс ийолит-уртитов</u>																	
19	1254/M	0,50	18,9	45,6	5,0	22,1	3,1	3,9	1,2	-	0,2	-	-	-	(16,5)	91,6	2,4
20	1380	0,45	23,4	45,0	4,7	16,5	4,9	4,8	0,7	-	-	-	-	-	(13,8)	89,6	1,9
21	1304/M	0,55	20,1	48,4	7,9	21,6	1,0	1,0	**	-	-	-	-	-	(6,2)	88,0	2,4
22	1405/M	0,72	17,2	48,2	6,6	21,0	1,4	3,3	2,3	-	-	-	-	-	(10,0)	93,0	2,8
23	575/M	0,43	17,7	41,6	5,2	21,1	6,4	1,1	0,1	0,4	-	-	-	-	(13,1)	85,6	2,3
24	961/M	0,48	20,7	41,3	6,2	18,4	4,2	8,2	1,0	-	-	-	-	-	(10,3)	86,6	2,0
25	295	0,36	18,7	43,9	5,4	21,3	4,2	4,3	1,8	0,1	0,2	-	0,1	-	(10,5)	89,3	2,3
Пегматиты в апатит-нефелиновой породе																	
26	866/M	0,38	17,1	42,7	1,8	24,4	7,5	4,7	1,8	-	-	-	-	-	(15,1)	86,0	2,5
27	I/к-М	0,21	16,8	43,0	4,5	23,0	3,3	6,2	2,9	0,1	0,2	-	-	-	(10,0)	87,3	2,6
28	69/к-М	0,16	17,3	44,6	5,5	23,8	3,0	5,0	0,8	-	-	-	-	-	(3,9)	91,2	2,6
29	70/к-М	0,28	18,1	45,0	6,1	21,5	3,6	4,8	0,8	0,1	0,1	-	-	-	(6,5)	90,7	2,5
30	392/M	0,007	15,0	85,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	832/M	0,49	18,3	44,2	4,8	22,6	4,8	4,8	0,4	-	0,1	-	-	-	(14,4)	89,9	2,4
32	833/M	0,31	16,5	45,9	5,1	25,9	2,3	3,3	1,0	-	-	-	-	-	(5,1)	93,4	2,8
33	528/M	0,33	18,2	43,0	6,6	21,0	7,1	3,1	0,9	-	0,1	-	-	-	(5,9)	88,8	2,4
34	802/M	0,39	16,4	45,3	9,0	18,1	6,0	3,7	1,2	0,1	0,1	-	-	-	(9,3)	88,8	2,8
35	956/M	0,29	16,8	38,8	8,3	22,5	6,1	7,5	**	-	-	-	-	-	(16,4)	86,4	2,3
36	981/M	0,70	17,2	41,9	6,7	24,6	5,0	4,0	0,6	-	-	-	-	-	(14,7)	90,4	2,4
37	540/M	0,23	20,6	43,5	5,1	23,8	3,1	3,2	0,7	-	-	-	-	-	(29,0)	93,0	2,1
Породы дайкового комплекса																	
38	№ 2	1,14	23,0	51,0	2,5	18,6	1,8	1,9	0,5	0,2	0,3	-	0,2	-	(5,8)	95,1	2,2

\* ΣTR<sub>Ce</sub> = La + Ce + Pr + Nd. \*\* Диспрозий не удалось отделить от иттрия и тербия

Геологическое положение исследованных образцов

Комплекс нефелиновых сиенитов. 1 - г.Валепахк; 2 - выс. 1186 м в бассейне р. Лутнеманийок, нефелиновый сиенит-порфир (жильная фация грубозернистых хибинитов (?); 3-8 - г.Петрелиуса: 3- малинит-порфир (жильная фация трахитоидных хибинитов (?), 4 - арфведсонит-полевошпатовый постшонкинитовый пегматит, 5-6 - арфведсонит-полевошпатовый альбитизированный постшонкинитовый пегматит (сфен из сфен-эгириновой контактовой породы по шонкиниту и сфен из псевдоморфоз по ильмениту), 7 - арфведсонит-полевошпатовый постшонкинитовый пегматит (псевдоморфозы сфена по ильмениту), 8 - полевошпат-натролитовая жила с цирконом, секущая выходы щелочных габброидов; 9-10 - Умбозерский перевал, красно-бурая (1) и медово-желтая (2) разновидности сфена; 11 - выс. 912,6 м в массиве Эвслогчорра; 12 - г.Портамчорр; 13 - г.Валепахк, альбитизированная жила в фенитизированных гнейсах.

Комплекс рисчорритов. 14 - г.Петрелиуса; 15-16 - г.Кукисвумчорр: 15 - сфен из биотит-эгириновых прожилков, 16 - биотит-эгирин-полевошпатовый пегматит (сноповидный соломенно-желтый сфен); 17,18 - перевал Обманный, эгирин-натролитовая гидротермальная жила (сфен бутылочно-зеленого цвета (1) с черными головками (2)).

Комплекс ийолит-уртитов. 19 - г.Рисчорр (трахитоидный ийолит 1 субфазы); 20-22 - г.Кукисвумчорр: 20 - лואврит, 21 - мельтейгит верхней контактной зоны апатит-нефелинового рудного тела, 22 - сфеновая порода верхней контактной зоны; 23,24 - Расвумчорр, пегматиты в массивном уртите; 25 - перевал Обманный, эгирин-полевошпатовый пегматит в ювите; 26 - г.Расвумчорр, сфен в реликтах массивного уррита в апатит-нефелиновой породе; 27-32 - г.Кукисвумчорр, пегматиты уртитового типа в апатит-нефелиновой породе; 33-36 - г.Расвумчорр, пегматиты уртитового типа в апатит-нефелиновой породе; 37 - г.Расвумчорр, сфен в апатит-нефелиновой блоковой породе.

Породы дайкового комплекса. 38 - г.Петрелиуса, шонкинит-порфир.

---

ийолит-уртитовых ксенолитов в апатит-нефелиновой породе - 3,9-14,4% (8,0%); на месторождении Расвумчорр в сфене из аналогичных образований иттрия содержится соответственно 10,3-16,5% (13,3%) и 5,9-16,4% (12,3%).

Аномально высокое содержание иттрия обнаружено в сфенах из гидротермальной эгирин-натролитовой жилы в рисчорритах перевала Обманного (обр. № 186), содержащей стронциевые минералы: стронцианит, стронциевый апатит, анкилит (Боруцкий, 1965; Боруцкий и др., 1965), и из апатит-нефелиновой руды апатитового месторождения Расвумчорр (обр. № 540/М).

Церий-лантановое отношение в сфенах варьирует от 1,6 до 5,0, но в 68% из них находится в интервале 2-3. Из числа изученных образцов только 20% оказались более обогащенными церием и только 12% - лантаном. Зависимость Ce/La в сфенах от типа пород проявлена слабо: образцы из нефелиновых сиенитов несколько обогащены церием, из рисчорритов и ийолит-уртитов - лантаном. Аномально высокое содержание лантана обнаружено в сфене из гидротермальной натролит-эгириновой жилы перевала Обманного (обр. № 186).

Редкие земли в аксессуарном сфене из различных пород Хибинского массива ранее определены О.Б.Дудкиным и Н.Г.Померанцевой (1965). По данным этих исследователей, содержание  $TR_2O_3$  в аксессуарном сфене из грубозернистого хибинита - 1,61%, из грубозернистого трахитоидного фойяита - 1,10%, из рисчоррита - 0,70%, а из пород комплекса ийолит-уртитов, относящихся к разным субфазам, варьирует в узких пределах - 0,45-0,60%, за исключением аксессуар-

ного сфена из мелкозернистого ийолита второй субфазы (по Ивановой, 1963), в котором найдено всего 0,14%  $TR_2O_3$ . Эти данные находятся в согласии с нашими. Однако вызывает определенные сомнения установленное в одном из образцов необычно высокое для хибинского сфена содержание иттербия (14,6% от  $TR_2O_3$ ) (Дудкин и др., 1964).

**Апатит.** Апатит в Хибинском массиве также является "сквозным" акцессорным минералом, присутствующим почти во всех разностях пород, пегматитах и поздних гидротермальных образованиях. Однако содержание его невелико, и распространен он крайне неравномерно, часто слагает мелкие шпильки и линзочки. Вместе с тем в Хибинском массиве разрабатываются апатит-нефелиновые руды (месторождения Кукиевумчорр, Юкпор, Расвумчорр и др.); апатит из них детально описан О.Б.Дудкиным (Дудкин и др., 1964). Нами исследовались главным образом акцессорные апатиты из нефелиновых сиенитов и рисчорритов.

Содержание РЗЭ в апатитах выше, чем в сфенах, — от 0,39 до 5,5% (табл.2), содержание иттрия — ниже. В группе РЗЭ в апатитах больше цериевых земель, чем в сфенах ( $\Sigma TR_{Ce}$  от 90,1 до 99,3%), но апатиты обогащены лантаном ( $Ce/La = 1,8+1,1$ ). Существенно редкоземельные апатиты, подобные описанному из Ловозерских тундр апатиту с 12%  $TR_2O_3$  (Семенов, 1963), в Хибинах пока не обнаружены. Статистическая обработка данных о составе апатитов из разных геологических образований приводит к следующим результатам:

	$TR_2O_3$		$\Sigma TR_{Ce}$		У к $\Sigma TR$		Ce:La
	от-до	среднее	от-до	среднее	от-до	среднее	среднее
Хибиниты	1,23-4,76	3,10	90,1-99,3	95,0	0,4-3,7*	2,0*	1,8
Фойяиты	-	4,54	-	98,3	-	1,8	1,5
Эндо- и экзо- контактные образования	2,57-5,55	4,09	91,4-98,6	95,8	0,6-7,4	3,4	1,8*
Рисчорриты	0,39-2,78	1,28	96,8-99,1	97,4**	1,4-3,0	2,1	1,1**
Ийолит-уртиты	2,21-2,63	2,42	93,5-95,0	94,2	4,4-6,4	5,4	1,6
Апатито-нефели- линовые породы	-	-	91,1-97,8	94,2	1,9-7,9	5,4	1,6
Породы дайко- вого комплекса	-	1,28	-	95,8	-	5,6	1,8

\* Без обр. № 437 (8 в табл.2) с 17,9% иттрия.

\*\* Без обр. № 186 (19 в табл.2) с 11,1% иттрия и аномально высоким содержанием лантана.

Самое высокое содержание РЗЭ отмечается в апатитах из нефелиновых сиенитов: 1,94-4,10% (в среднем 3,30%) — в апатите из хибинитов, 4,54% — в апатите из трахитоидного фойяита. Апатиты из пегматитов содержат больше  $TR_2O_3$ , чем апатиты вмещающих пород; в апатите из гидротермальной жилы (г.Петрелиуса, обр. № 437) РЗЭ меньше. Самое высокое содержание РЗЭ установлено в апатитах из различных образований зоны контакта массива с вмещающими породами; в одном образце из умптекита (№ 663/III) оно достигает 5,55%  $TR_2O_3$ .

Апатиты из рисчорритов характеризуются более широкими вариациями в содержании РЗЭ и, так же как и апатиты в ийолит-уртитях, содержат примерно вдвое меньше  $TR_2O_3$ , чем их образцы из нефелиновых сиенитов.

Аналогичные данные получены О.Б.Дудкиным и Н.Г.Померанцевой (1965). В апатите из льявочоррита ими было найдено 4,85%  $TR_2O_3$ , в апатите из рисчоррита — 2,46%, а в апатитах из пород комплекса ийолит-уртитов — от 0,85 до 1,55% (самое низкое содержание).

Т а б л и ц а 2

Состав и содержание РЗЭ в апатитах из различных геологических образований Хибинского массива

Но- мер п/п	Образец	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вес.%	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y+(Tb) к ΣTR	ΣTR* Ce	Ce:La	SrO
			ат.% РЗЭ от ΣTR															
<u>Комплекс нефелиновых сиенитов</u>																		
Грубозернистые хибиниты																		
1	17/Ш	2,94	32,7	48,2	4,2	13,7	0,8	0,4	-	-	-	-	-	-	(0,7)	98,8	1,5	-
Трахитоидные хибиниты																		
2	1121	1,23	36,7	45,6	4,0	12,6	0,6	0,5	-	-	-	-	-	-	(0,9)	98,9	1,2	4,60
3	1030	4,76	37,0	48,0	5,0	9,3	0,5	0,2	-	-	-	-	-	-	(0,4)	99,3	1,3	15,16
4	925	1,94	25,7	46,7	4,7	17,8	2,7	2,4	-	-	-	-	-	-	(2,4)	94,9	1,8	-
5	313	4,10	26,5	47,3	5,1	14,4	4,1	1,8	0,6	0,1	0,1	-	-	-	(2,2)	93,3	1,8	2,74
6	635	3,34	20,7	45,9	6,6	18,0	4,3	2,9	1,5	0,1	-	-	-	-	(3,7)	91,2	2,2	5,27
7	625	3,77	21,5	47,8	4,3	20,8	3,1	2,0	0,3	0,1	0,1	-	-	-	(2,9)	94,4	2,2	4,58
8	437	2,38	18,5	46,1	5,2	20,3	3,4	4,8	1,1	0,2	0,4	-	-	-	(17,9)	90,1	2,5	2,60
9	557	3,45	31,7	46,3	4,2	12,1	2,0	2,3	1,3	0,1	-	-	-	-	(2,7)	94,3	1,5	7,54
Трахитоидные фойяиты																		
10	1124	4,54	34,5	50,8	3,4	9,6	0,9	0,8	-	-	-	-	-	-	(1,8)	98,3	1,5	1,41
Экзоконтактовые образования массива																		
11	663/Ш	5,55	25,9	49,1	4,4	15,9	2,1	2,4	0,2	-	-	-	-	-	(2,8)	95,3	1,9	-
12	644/Ш	2,57	22,9	51,3	3,4	18,2	2,2	1,7	**	-	0,2	-	0,1	-	(4,9)	95,8	2,2	-
13	199/Ш	4,52	31,0	47,3	5,3	14,2	1,3	0,9	**	-	-	-	-	-	(1,3)	97,8	1,5	-
14	303/Ш	5,52	31,2	50,4	3,9	13,1	0,9	0,5	**	-	-	-	-	-	(0,6)	98,6	1,6	-
15	812/Ш	2,27	24,7	43,1	6,6	17,0	4,5	3,0	0,4	0,1	0,6	-	-	-	(7,4)	91,4	1,7	-
<u>Комплекс рихчорритов</u>																		
16	979	2,40	34,4	42,4	4,3	16,3	1,8	0,8	**	-	-	-	-	-	(1,4)	97,4	1,2	-
17	548	2,78	33,6	45,0	3,2	15,0	1,2	1,2	0,5	0,1	0,2	-	-	-	(1,4)	96,8	1,3	11,14
18	т13	0,70	35,8	46,7	2,9	11,5	1,4	1,1	0,4	0,1	0,1	-	-	-	(2,1)	96,9	1,3	8,71
19	186	1,08	51,4	18,0	6,3	16,8	2,4	2,8	1,8	0,1	0,2	Сл.	0,2	Сл.	(11,1)	92,5	0,35	23,66
20	2001	0,39	48,9	39,7	2,9	6,7	0,5	0,4	-	-	-	-	-	-	(2,7)	99,1	0,80	5,00
21	3211	0,79	49,0	36,9	4,1	7,1	2,3	0,6	-	-	-	-	-	-	(3,0)	97,1	0,75	9,02
22	3255	0,75	39,1	44,5	3,7	9,7	1,8	1,2	-	-	-	-	-	-	(1,9)	97,0	1,1	6,25
<u>Комплекс ийолит-уртитов</u>																		
23	1264/М	2,21	27,7	46,8	4,5	14,5	3,2	2,4	0,4	0,1	0,4	-	-	-	(6,4)	93,5	1,7	3,30
24	441	2,63	30,3	45,0	5,8	13,9	2,8	2,2	**	-	-	-	-	-	(4,4)	95,0	1,5	7,59
<u>Апатит-нефелиновые породы</u>																		
25	1248/М(1)	-	32,4	43,8	4,2	14,6	2,0	2,0	0,6	0,2	0,2	-	-	-	(6,2)	95,0	1,4	2,16
26	1248/М(2)	-	28,7	45,0	4,7	14,2	3,0	2,4	1,6	0,2	0,2	-	-	-	(7,1)	92,6	1,6	1,75
27	1248/М(3)	-	32,5	44,6	3,8	14,2	2,4	2,3	0,2	-	-	-	-	-	(1,9)	95,1	1,4	3,09
28	540/М	-	28,8	43,7	3,7	14,9	3,6	3,4	1,0	0,2	0,5	Сл.	0,2	Сл.	(7,3)	91,1	1,5	2,87
29	048/Т(1)	-	31,3	46,9	3,9	13,9	2,0	1,7	0,3	-	-	-	-	-	(5,9)	96,0	1,5	2,08
30	048/Т(2)	-	30,9	49,4	4,0	13,7	0,8	0,8	0,4	-	-	-	-	-	(6,7)	98,0	1,6	2,06
31	407/М	-	30,2	44,2	3,9	14,6	2,6	2,5	1,2	0,2	0,4	Сл.	0,2	Сл.	(7,9)	92,9	1,5	0,77
32	728/М	-	30,7	46,2	4,6	13,5	2,2	1,8	0,4	0,1	0,3	"	0,2	"	(4,9)	95,0	1,5	0,49
33	к2/М	1,72	25,8	54,9	2,9	14,2	1,1	1,1	**	-	-	-	-	-	(2,2)	97,8	2,1	9,78
<u>Породы дайкового комплекса</u>																		
34	№ 1	1,28	26,7	46,8	5,3	17,0	2,1	2,0	0,1	-	-	-	-	-	(5,6)	95,8	1,8	-

\* ΣTR<sub>Ce</sub> = La + Ce + Pr + Nd. \*\* Диспрозий не удалось отделить от иттрия и тербия.

Геологическое положение исследованных образцов

Комплекс нефелиновых сиенитов. 1 - Г.Путтеличорр; 2 - высота с отм.1186 м, нефелиновый сиенит-порфир (жильная фация трахитоидного хибинита); 3 - г.Тахтарвумчорр, эгирин-арфведсонит-полевошпатовый пегматит; 4 - г.Тахтарвумчорр, бывший Молибденитовый рудник, альбитизированная пегматитовая жила; 5 - г.Петрелиуса, альбитизированный арфведсонит-полевошпатовый постшонкинитовый пегматит; 6, 7 - г.Часночорр, эгирин-салит-полевошпатовый пегматит (радиально-лучистый и мелкозернистый апатит); 8 - западный перевал Петрелиуса, полевошпат-натролитовая жила с цирконом в шонкинитах; 9 - г.Петрелиуса, обособление мелкозернистого апатита в шонкинитах; 10 - Умбозерский перевал, сфеновый фойяит; 11,12 - южный контакт массива вблизи оз.Длинного: 11 - умптекит, 12 - арфведсонит-полевошпатовый прожилок в умптеките; 13, 14 - западный контакт массива вблизи ж.-д. станции "Хибинь": 13 - арфведсонит-эгирин-полевошпатовый пегматит в сланцах, 14 - альбитовый прожилок, секущий этот пегматит; 15 - г.Валепахк, альбитизированные фениты.

Комплекс рисчорритов. 16, 17 - г.Петрелиуса; 18 - г.Кукисвумчорр, апатитовая линза в эгирин-арфведсонит-полевошпатовом пегматите; 19 - перевал Обманный, эгирин-натролитовая жила со стронцианитом (apatит с высоким содержанием SrO); 20, 21 - г.Эвселогчорр, пегматиты в разгнейсованных рисчорритах; 22 - ущелье Ферсмана, апатит-воластонитовая порода.

Комплекс ийолит-уртитов. 23 - г.Расвумчорр, пегматит в трахитоидном ийолите I субфазы; 24 - г.Петрелиуса, линза апатита в жильном полевошпатовом ийолит-уртите, секущем рисчорриты.

Апатит-нефелиновые породы. 25-27 - г.Кукисвумчорр: 25 - бесцветный апатит, 26 - темный апатит, 27 - линза крупнокристаллического апатита в апатит-нефелиновой породе; 28 - г.Расвумчорр; 29, 30 - г.Кюспор: 29 - темноокрашенная разность апатита, 30 - светлоокрашенная разность; 31, 32 - г.Куальпор; 33 - г.Кукисвумчорр, прожилок с гигантозернистым апатитом в апатит-нефелиновой породе.

Породы дайкового комплекса. 34 - г.Петрелиуса, апатит в шонкинит-порфире.

---

Таким образом, в хибинских апатитах наблюдается та же самая тенденция в поведении PЗЭ, что и в сфенах, - уменьшение суммарного содержания  $TR_2O_3$  от нефелиновых сиенитов к рисчорритам и ийолит-уртитам.

Изученные апатиты близки по составу элементов группы PЗЭ. Тем не менее прослеживается та же тенденция, что и в сфенах: цериевыми землями наиболее обогащен апатит из фойяитов, элементами иттербиевой подгруппы и иттрием - апатит из ийолит-уртитов. Однако в отличие от сфенов высокое содержание  $\Sigma TR_{Ce}$  характерно также и для апатитов из рисчорритов, главным образом за счет увеличения содержания в них лантана. Как уже отмечалось ранее (Варшал и др., 1967а), некоторые апатиты из рисчорритов резко обогащены лантаном, до преобладания его над церием (обр. № 186, 2001, 3211); отношение Ce:La в этих апатитах - от 1,3 до 0,35. Содержание лантана в апатитах из других геолого-петрографических комплексов значительно выше, чем в сосуществующих с ними сфенах, но меняется приблизительно в одних и тех же пределах (Ce:La = 1,4-2,5). К числу наименее обогащенных лантаном относятся крупнокристаллический саамит, выполняющий поздние прожилки в апатито-нефелиновых породах Кукисвумчорра (обр. № K2/M), и апатит из альбит-натролитовой жилы в хибинитах г.Петрелиуса (обр. № 437).

Содержание иттрия в апатитах из ийолит-уртитов и апатито-нефелиновых пород выше, чем в апатитах из других геолого-петрографических комплексов. Ано-

мально высока концентрация иттрия (соответственно 17,9 и 11,1% от  $\Sigma\text{TR}$ ) в апатите из альбит-натролитовой жилы в хибинитах г.Петрелиуса (обр. № 437) и в апатите из эгирин-натролитовой жилы в рисчорритах перевала Обманного (обр. № 186).

**Эвдиалит<sup>1</sup>.** Эвдиалиты в хибинском массиве присутствуют в большинстве разновидностей нефелиновых сиенитов, в рисчорритах, некоторых породах ийолит-уртитового ряда (луявритах) и приуроченных к этим породам пегматитах; для гидротермальных жил эвдиалит не характерен. Отдельные сведения о составе РЗЭ в хибинских эвдиалитах имеются в ряде работ (Протопопов, 1941; Дорфман, 1962; Балашов и др., 1965; Варшал и др., 1967б; Балашов, 1969), однако систематических исследований не проводилось. Выводы настоящей работы основаны на 48 анализах эвдиалита, образовавшегося в различной геологической обстановке.

Содержание  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в хибинских эвдиалитах – от 0,04 до 6,95% (табл.3). По сравнению с апатитом и сфеном они наименее обогащены редкими землями цериевой подгруппы ( $\Sigma\text{TR}_{\text{Ce}} = 70,0+98,7\%$ ) и в наибольшем количестве содержат иттрий (7,5–110,8% к  $\Sigma\text{TR}$ ) и элементы иттербиевой подгруппы. Так же как и апатиты, они обогащены лантаном ( $\text{Ce}:\text{La} = 1,1+1,9$ ).

Статистическая обработка данных о составе редких земель в эвдиалитах из разных геологических образований приводит к следующим результатам:

	$\text{TR}_2\text{O}_3$		$\Sigma\text{TR}_{\text{Ce}}$		У к $\Sigma\text{TR}$		Ce:La среднее
	от-до	среднее	от-до	среднее	от-до	среднее	
Хибиниты	0,31–4,52	1,32	84,3–95,0	89,6	10,1–37,9	25,3	1,6
Фойяиты	1,55–2,05	1,84	85,1–98,7	94,2	7,5–25,9	16,4	1,1
Эндо- и экзоконтактовые образования	1,50–6,95	2,46*	85,5–96,7	91,6	11,7–21,9	18,0	1,5
Рисчорриты	0,13–0,60	0,40	77,0–90,0	83,4	21,3–68,0	44,3	1,8
Ийолит-уртиты**	0,18–0,45	0,28	70,4–89,9	79,5	30,7–88,7	53,4	1,9
Пегматиты ийолит-уртитов в апатито-нефелиновой породе	0,04–0,29	0,18	73,4–92,1	80,0	28,4–110,8	59,2	1,7

\* Без обр. № 670/Ш (27 в табл.3) с аномально высоким содержанием  $\text{TR}_2\text{O}_3$ .

\*\* Без обр. № 1387/М (42 в табл.3), который по составу группы РЗЭ резко отличается от эвдиалитов комплекса ийолит-уртитов.

Эвдиалиты из нефелиновых сиенитов наиболее обогащены  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , в составе которых больше всего РЗЭ цериевой подгруппы и меньше всего элементов иттербиевой подгруппы и иттрия. Содержание РЗЭ значительно варьирует. Эвдиалиты из фойяитов в среднем содержат больше РЗЭ, чем эвдиалиты из хибинитов, и наиболее обогащены цериевыми землями, в особенности лантаном. Однако в некоторых пегматитах хибинитов и экзоконтактовых образованиях массива эвдиалиты содержат еще больше редких земель (до 4–6%  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ). Обращают на себя внимание также различия в содержании РЗЭ в эвдиалитах хибинитов из разных районов: эвдиалиты из пород и пегматитов с Тахтарвумчорра содержат 0,31–1,37%

<sup>1</sup> Название "эвдиалит" в настоящей работе используется в качестве видового и объединяет как оптически положительные, так и оптически отрицательные разновидности.

Т а б л и ц а 3

Состав и содержание РЗЭ в эвдиалитах из различных геологических образований Хибинского массива

Но- мер п/п	Образец	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вес.%	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y+(Tb) к ΣTR	ΣTR <sub>Ce</sub> *	Ce:La
			ат. % РЗЭ от ΣTR														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>Комплекс нефелиновых сиенитов</b>																	
<b>Грубозернистые хибиниты</b>																	
1	51	1,82	32,9	34,6	5,0	17,0	3,0	4,1	1,8	0,3	1,0	0,1	-	0,2	(10,1)	89,5	1,1
2	450/Ш	1,78	11,6	48,5	8,6	20,5	2,6	3,4	1,4	0,3	2,6	0,1	0,3	0,1	(30,4)	89,2	4,2
<b>Трахитоидные хибиниты</b>																	
3	1123(1)	0,45	33,7	36,2	4,3	16,5	2,5	2,7	1,8	0,4	1,0	-	0,8	-	(27,7)	90,7	1,1
4	1123(2)	0,57	29,6	46,2	4,6	14,3	1,4	1,6	1,0	0,3	0,5	0,1	0,4	-	(37,9)	94,7	1,6
5	1121	0,43	32,2	44,6	8,1	10,1	1,5	1,4	1,0	0,2	0,5	-	0,4	-	(25,9)	95,0	1,4
6	925	1,37	24,0	42,4	3,4	14,7	4,3	4,1	3,3	0,4	1,5	-	1,9	-	(26,7)	84,5	1,8
7	960(1)	0,44	31,6	39,3	3,9	11,0	3,1	5,2	2,7	0,4	1,7	0,3	0,8	-	(31,0)	85,8	1,2
8	960(2)	0,31	30,5	46,8	2,0	14,8	1,7	1,9	0,9	0,2	0,7	-	0,5	-	(25,8)	94,1	1,5
9	933	0,63	30,8	42,0	3,3	15,0	3,3	3,7	0,9	0,3	0,4	-	-	0,3	(34,3)	91,1	1,4
10	914	0,78	28,2	48,7	2,0	15,4	1,9	1,8	0,9	0,2	0,5	-	0,4	-	(22,4)	94,3	1,7
11	916	0,60	24,4	35,9	6,5	18,8	6,1	4,4	2,9	0,2	0,5	0,1	-	0,2	(15,5)	85,6	1,5
12	1038	0,72	32,0	34,6	5,1	15,7	4,4	4,3	2,7	0,2	0,5	-	0,5	-	(20,5)	87,4	1,1
13	447	1,24	25,3	45,2	5,5	16,7	2,3	3,3	0,6	0,2	0,6	0,1	-	0,2	(23,0)	92,7	1,8
14	498	1,45	23,0	43,7	4,6	16,4	4,3	4,1	1,5	0,4	1,2	0,2	0,6	-	(25,3)	87,7	1,9
15	376(1)	1,91	22,0	40,8	5,7	15,0	2,3	4,5	3,3	2,2	1,6	-	-	2,6	(23,6)	82,5	1,9
16	376(2)	1,53	25,3	42,6	6,2	16,6	3,7	3,6	1,1	0,2	0,6	-	0,1	-	(24,0)	90,7	1,7
17	325	4,52	21,1	45,9	6,8	17,8	2,2	3,4	1,6	0,4	0,5	0,1	-	0,2	(25,4)	91,6	2,2
18	638	2,40	19,0	46,1	4,3	14,9	4,0	3,8	2,6	0,8	2,3	0,2	2,0	-	(22,1)	84,3	2,4
19	889/Ш	2,22	25,6	47,1	4,3	14,0	1,8	2,6	3,0	0,4	0,8	0,1	-	0,3	(29,9)	91,0	1,9
<b>Трахитоидные фойлиты</b>																	
20	1124	1,85	39,5	47,8	3,6	7,8	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	-	-	-	(7,5)	98,7	1,2
21	1331	1,55	42,7	45,2	3,5	7,0	0,5	0,5	0,3	0,1	0,2	-	-	-	(13,6)	98,4	1,05
22	35	2,05	32,7	31,7	5,5	15,2	4,2	3,9	4,0	0,5	1,3	0,1	-	0,9	(18,4)	85,1	0,97
23	1008	1,90	35,3	45,2	3,8	10,2	1,5	1,8	1,5	0,1	0,3	-	0,3	-	(25,9)	94,5	1,3
<b>Эндо- и экзоконтактовые образования массива</b>																	
24	644/Ш	3,34	26,6	44,2	4,3	14,2	3,5	4,2	0,7	0,4	1,1	0,1	0,6	0,1	(18,0)	89,3	1,7
25	626/Ш	2,83	23,6	45,4	4,5	15,4	2,7	3,6	2,4	0,4	1,3	0,1	0,5	0,1	(19,9)	89,9	1,9
26	9	2,15	29,0	30,7	5,7	20,1	4,5	4,6	3,1	0,4	1,3	0,1	-	0,5	(21,9)	85,6	1,05
27	670/Ш	6,95	33,1	45,0	5,6	13,0	2,1	1,2	-	-	-	-	-	-	(18,3)	96,7	1,4
28	324/Ш	1,50	28,0	52,3	5,7	10,4	1,0	1,0	0,8	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	(11,7)	96,4	1,9
<b>Комплекс рихчорритов</b>																	
29	979	0,43	21,7	45,0	5,6	17,0	3,1	3,0	1,7	0,3	2,1	0,1	0,3	0,1	(30,7)	89,3	2,1
30	12/М	0,13	20,5	36,8	5,3	14,4	5,9	8,1	5,3	-	2,5	-	1,2	-	(57,8)	77,0	1,8
31	15/М	0,50	28,0	43,7	4,2	14,1	1,9	3,5	3,4	0,4	0,6	сл.	0,2	сл.	(21,3)	90,0	1,6
32	998/М	0,35	19,1	39,1	4,9	17,4	4,7	7,2	3,0	0,4	3,0	0,1	-	1,1	(43,5)	80,5	2,0
33	1466/М	0,60	20,2	36,7	5,3	18,0	4,0	6,0	5,0	0,3	1,0	0,2	-	3,3	(68,0)	80,2	1,8
<b>Комплекс ийолит-уртитов</b>																	
34	1380	0,18	25,7	39,9	6,3	18,0	2,1	3,1	3,1	0,4	1,1	-	0,3	-	(33,6)	89,9	1,6
35	1381/М	0,27	21,5	38,4	4,5	17,0	4,3	5,7	4,7	0,6	2,0	0,4	0,7	0,2	(88,7)	81,4	1,8

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
36	1007/М	0,27	24,7	38,5	5,5	14,4	4,4	5,4	4,1	0,4	1,4	0,1	-	1,1	(37,3)	83,1	2,1
37	1006/М	0,37	19,8	39,6	3,7	14,9	5,3	6,7	4,6	0,6	3,6	0,3	0,8	0,1	(39,5)	78,0	2,0
38	986/М	0,28	15,3	31,3	4,8	25,8	4,6	5,6	6,8	0,6	3,5	-	1,7	-	(54,2)	77,2	2,0
39	961/М	0,19	14,1	37,3	2,4	16,6	5,4	9,2	8,3	0,9	2,1	Сл.	3,7	Сл.	(30,7)	70,4	2,6
40	988/М	0,21	21,2	39,8	3,3	15,6	9,6	9,6	Сл.	0,9	-	-	-	-	(54,8)	79,9	1,9
41	1279/М	0,28	17,6	36,5	3,7	18,0	4,7	7,5	5,3	0,4	5,3	0,3	0,6	0,1	(88,4)	75,8	2,1
42	1387/М	0,45	49,8	41,6	1,9	5,0	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	(18,0)	98,3	0,84

## Пегматиты в апатито-нефелиновой породе

43	1001/М(1)	0,26	19,0	36,9	4,2	15,2	5,3	7,3	6,8	0,6	3,1	Сл.	1,6	Сл.	(58,6)	85,3	1,9
44	1001/М(2)	0,15	27,3	35,1	5,0	19,4	3,4	6,0	2,0	0,3	1,0	0,1	-	0,4	(28,4)	86,8	1,3
45	119/К-М	0,14	24,1	35,0	1,9	12,4	7,8	6,9	6,8	0,9	2,3	Сл.	1,9	Сл.	(36,0)	73,4	1,5
46	975/М(1)	0,17	18,3	35,5	3,8	17,0	6,9	6,9	7,0	0,6	2,4	0,2	1,4	-	(59,3)	74,6	1,9
47	975/М(2)	0,29	15,2	30,4	5,7	16,7	4,8	13,0	9,8	0,9	2,4	0,2	-	0,9	(110,8)	68,0	2,0
48	887/М	0,04	24,6	50,0	4,5	13,0	2,7	2,6	2,6	-	-	-	-	-	(62,1)	92,1	2,0

\*  $\Sigma TR_{Ce} = La + Ce + Pr + Nd$ .

Геологическое положение исследованных образцов

Комплекс нефелиновых сиенитов. 1 - г.Юмьечорр, эгирин-полевошпатовый пегматит с лопаритом и нептунитом; 2 - г.Юмьечорр, ксенолиты арфведсонит-полевошпатового пегматита в дайке щелочного пироксенита; 3, 4 - г.Тахтарвумчорр, перевал Географов; 5 - выс. 1186 м, нефелин-сиенитовый порфир (жильная фация трахитоидного хибинита?); 6 - г.Тахтарвумчорр, порода со шпировидными обособлениями эвдиалита; 7-12 - г.Тахтарвумчорр: 7,8 - "Верхняя ловчорритовая" пегматитовая жила, 9-11 - бывший Молибденитовый рудник, эгирин-полевошпатовый пегматит (9,10), местами сильно альбитизированный (11), 12 - пегматит арфведсонитового состава с эгирином, ринкифом и апатитом; 13 - склоны г.Тахтарвумчорр в долину р.Лутнеманийок, эгирин-полевошпатовый пегматит; 14-17 - южный склон г.Петрелиуса: 14 - эгирин-полевошпатовый пегматит с эвдиалитом и энigmatитом, 15,16 - арфведсонит-полевошпатовый постшонкинитовый пегматит, 17 - постшонкинитовый альбитизированный арфведсонит-полевошпатовый пегматит; 18 - г.Часночорр, эгирин-салит-полевошпатовый пегматит с апатитом и ильменитом; 19 - г.Коашкар, альбитовые прожилки с астрофиллитом; 20 - Умбозерский перевал; 21 - г.Поачвумчорр; 22 - г.Кукисвумчорр, по правому притоку р.Тулийок, альбитизированная пегматитовая жила с астрофиллитом; 23 - г.Ньурпахк, альбитизированная эгирин-полевошпатовая жила с рамзаитом и лопаритом; 24 - южный контакт массива в районе оз.Длинного, полевошпатовая жила с апатитом в умтекитах; 25,26 - "Пирротинное ущелье", альбитизированная жила с астрофиллитом; 27 - южный контакт массива вблизи ж.-д. станции "Хибины", альбитизированный эгирин-полевошпатовый пегматит с бритоцитом, чевкинитом и ловенитом; 28 - юго-западный контакт массива, полевошпатовая жила в фенитах.

Комплекс рисчорритов. 29 - вост. перевал г.Петрелиуса; 30-33 - Апатитовый цирк г.Расвумчорр: 30 - прожилки эвдиалита в рисчоррите, 31 - арфведсонит-полевошпатовый пегматит, 32 - арфведсонит-полевошпатовый пегматит с щербачковитом, вадеитом, ломоносомитом и дельхайелитом, 33 - арфведсонит-полевошпатовый пегматит с ловрозеритом.

Комплекс ийолит-уртитов. 34 - г.Кукисвумчорр, луюврит; 35 - г.Кукисвумчорр, мельтейгит; 36, 37 - г.Рисчорр, "Грозовой ручей": 36 - трахитоидный ийолит, с гнездом эвдиалита, 37 - эгирин-полевошпатовый пегматит в полевошпатовом ийолите; 38-40 - г.Расвумчорр, пегматиты эгирин-диопсид-полевошпатового состава в массивном уртите; 41,42 - г.Кукисвумчорр: 41 - эгирин-диопсид-полевошпатовый пегматит с эвдиалитом и энigmatитом в массивном уртите, 42 - полевошпат-гакманит-натролитовая жила в мельтейгите, эвдиалит из эгиринового агрегата с ферсманитом и ловчорритом; 43,44 - г.Куэльпор, эгирин-диопсид-полевошпатовый пегматит со сфеном и рамзаитом; 45 - г.Кукисвумчорр, эгирин-диопсид-полевошпатовый пегматит; 46-48 - г.Расвумчорр: 46,47 - эгирин-диопсид-полевошпатовый пегматит с ломоносомитом, 48 - "луювритоподобная" жила, секущая апатит-нефелиновую породу.

---

$TR_2O_3$  (в среднем 0,69%), в то время как эвдиалиты из пегматитов г.Петрелиуса и г.Часночорр - 1,24-4,52%  $TR_2O_3$  (в среднем 2,36%), а эвдиалиты из пегматитов в грубозернистых трахитоидных хибинитах г.Юмьечорр - 1,78-1,82%  $TR_2O_3$  (в среднем 1,80%).

Состав группы P3Э в эвдиалитах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива типичен для аналогичных пород других районов мира. Например, эвдиалиты из нефелиновых сиенитов Тувы и Енисейского края (Семенов, 1963) также существенно цериевые ( $\Sigma TR_{Ce}$  до 92-97%).

Эвдиалиты из пород и пегматитов комплекса ийолит-уртитов, в том числе и залегающих в виде реликтов в апатит-нефелиновой породе, содержат редких земель в 5-10 раз меньше, чем эвдиалиты комплекса нефелиновых сиенитов, и заметно обогащены РЗЭ иттербиевой подгруппы и иттрием. Наиболее низкое содержание  $TR_2O_3$  и наиболее высокое содержание иттрия устанавливаются в эвдиалитах из пегматитов в апатит-нефелиновой породе, в которых количество иттрия в среднем равно половине всего количества РЗЭ, а в отдельных образцах иттрий даже преобладает. В составе элементов цериевой подгруппы в этих эвдиалитах лантана меньше, чем в эвдиалитах из нефелиновых сиенитов.

По составу РЗЭ эвдиалиты из пород комплекса ийолит-уртитов близки к эвдиалитам из существенно апатитовых нефелиновых сиенитов натриевого ряда Ловозерского массива на Кольском полуострове и массива Илимаусак в Гренландии (Балашов, Туранская, 1960б; Балашов, 1969), но отличаются от них меньшим суммарным содержанием  $TR_2O_3$  и более высоким содержанием иттрия.

Эвдиалиты рихсчорритов по составу группы РЗЭ занимают промежуточное положение между эвдиалитами двух рассмотренных выше групп, но более близки к эвдиалитам пород комплекса ийолит-уртитов.

**Флюорит.** Этот минерал в Хибинском массиве имеет ограниченное распространение и встречается главным образом в поздних гидротермальных образованиях в виде секущих прожилков, неправильных скоплений в породе, в пустотах пегматитов; ассоциируется с цеолитами, анальцимом, апофиллитом, анкилитом и другими минералами.

Содержание РЗЭ в исследованных образцах, как правило, очень низкое (0,004-0,080%); лишь в одном образце из пегматита нефелин-сиенитового со-

Т а б л и ц а 4

Содержание РЗЭ во флюоритах из различных геологических образований Хибинского массива

Но- мер п/п	Образец	$TR_2O_3$ , вес. %	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y + (Tb) к $\Sigma TR$	$\Sigma TR_{Ce}^*$
			ат. % РЗЭ от $\Sigma TR$											
1	320/б-III	0,004	27,3	51,6	5,2	15,9	Сл.	Сл.	Сл.	-	-	-	(7,9)	100,0
2	331/III	0,005	34,8	55,6	Сл.	9,6	-	-	-	-	-	-	(30,4)	100,0
3	713/III	0,79	5,7	23,2	4,1	34,4	15,5	16,6	**	0,1	0,3	0,1	(31,7)	67,4
4	520/III	0,08	10,7	32,7	6,7	10,7	10,2	26,3	**	1,5	1,5	-	(388,3)	60,4
5	333	0,01	32,4	40,3	4,9	17,6	2,5	2,3	-	-	-	-	(37,3)	95,2
6	437(1)	0,03	12,5	35,0	4,5	31,0	4,3	8,6	**	-	-	-	(55,6)	83,0
7	437(2)	0,037	16,2	28,7	4,9	25,7	6,4	11,6	5,2	0,3	0,7	0,3	(189,0)	75,4

\*  $\Sigma TR_{Ce} = La + Ce + Pr + Nd$ .

\*\* Диспрозий не удалось отделить от иттрия и тербия.

Геологическое положение исследованных образцов

1,2 - западные контакты Хибинского массива, вблизи ж.-д. станции "Хибинь", альбитизированные нефелин-сиенитовые пегматиты (жилы № 1 и 2); 3 - там же, нефелин-сиенитовый пегматит (жила № 3); 4 - г.Кумьечорр, эгирин-полевошпатовый пегматит с полидитионитом в грубозернистых хибинитах (в пустотках в ассоциации с анкилитом); 5 - г.Валепахк, альбитизированные фенитизированные гнейсы; 6,7 - перевал Петрелиуса, эгирин-натролит-полевошпатовая жила, секущая щелочные габброиды в трахитоидных хибинитах (фиолетовая и бесцветная разновидности флюорита, в ассоциации со сфеном, апатитом и цирконом).

става в экзоконтакте массива (обр. № 713/Ш) было установлено аномально высокое содержание РЗЭ (0,79%). Состав РЗЭ во флюоритах (табл.4) в целом существенно цериевый ( $\Sigma TR_{Ce}$  от 100 до 60,4%), но в некоторых флюоритах в значительном количестве присутствуют более тяжелые элементы редкоземельного ряда. Максимумы в спектре РЗЭ приходятся либо на церий, либо на церий и неодим; характерно также более высокое содержание гадолиния по сравнению с самарием. Содержание иттрия меняется в очень широких пределах – от 7,9% по отношению к сумме TR до величины, почти в 400 раз превосходящей сумму собственно редкоземельных элементов. Нужно иметь в виду, что при таком высоком содержании иттрия точность определения остальных РЗЭ сильно понижается, поэтому нельзя, например, настаивать на достоверности необычно высокого содержания гадолиния в образце № 520/Ш. Между содержанием иттербиевых земель и содержанием иттрия существует прямая зависимость, нарушаемая только во флюорите с самым высоким содержанием РЗЭ (обр. № 713/Ш), в котором сумме Sm...Yb, равной 32,6%, соответствует всего лишь 31,7% иттрия.

Цирконо- и титаносиликаты и другие минералы. Наблюдаются определенные различия между распределением РЗЭ в минералах титана и циркония.

Из титановых минералов наиболее распространены собственно редкоземельные минералы, относящиеся к классу титаносиликатов и сложных окислов; РЗЭ в них преимущественно занимают собственные позиции в структуре. Обычно это минералы, в которых кроме натрия присутствуют кальций, стронций или барий. К их числу относятся: лопарит, ринкит, чевкинит, тундрит, илимаусит и другие. Состав группы РЗЭ этих минералов существенно цериевый (табл.5, рис.1 и 2). Основная же масса титаносиликатов практически не содержит РЗЭ. Это довольно обычные хибинские минералы: энigmatит, лампрофиллит, астрофиллит-куплетскит, ломоносовит, мурманит, лабунцовит, ненадкевичит, рамзаит, манган-нептунит, ферманит и др. Отсутствие РЗЭ в этих минералах, по-видимому, связано с существенно натриевым их составом; примесь РЗЭ наблюдается только в тех из них, которые в заметных количествах содержат кальций, стронций и барий. Например, РЗЭ установлены в содержащем кальций энigmatите (обр. № 653), но не обнаружены в рамзаитах. Состав РЗЭ в этих минералах также существенно цериевый. Однако в литературе отмечалось, что в ряде случаев состав РЗЭ варьирует в зависимости от размера замещаемого катиона; так, например, редкие земли в стронциевом титаносиликате лампрофиллите отчетливо обогащены лантаном (Балашов и др., 1960а).

Среди циркониевых минералов массива неизвестны собственно редкоземельные минералы, однако РЗЭ постоянно присутствуют как в кальциево-натриевых цирконосиликатах (эвдиалите, ловените, ловозерите), так и в натриевых цирконосиликатах (катаплеите), а также в собственно циркониевом минерале – цирконе (см. табл.5, рис.1). Примечательно, что циркониевые минералы всегда в той или иной степени обогащены элементами иттербиевой подгруппы и иттрием; согласно Е.И.Семенову (1963), это может быть обусловлено тем, что кроме кальция, замещаемого цериевыми землями, в этих минералах иттрий и иттербиевые земли могут замещать цирконий. По соотношению легких и тяжелых лантаноидов циркониевые минералы Хибинского массива могут быть расположены в ряд: ловенит – эвдиалит – ловозерит – катаплеит – циркон (в минералах правой части ряда преобладают РЗЭ иттербиевой подгруппы).

Обращает внимание существенно лантановый состав группы РЗЭ в стронцианиите (обр. № 186) и существенно иттербиевый (при высоком содержании иттрия) – в пектолите (обр. № 1385/М) и одном образце апофиллита (обр. № 155/1).

Все эти минералы относятся к поздней цеолитовой ассоциации, формирующей гнезда в пегматитах и самостоятельные жилы.

Таблица 5

Состав и содержание РЗЭ в цирконо- и титаносиликатах и других минералах

Но- мер ц/П	Минерал	Образец	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , вес. %	La	Ce	Pr	Nd	Sm
				ат. % РЗЭ от ETR				
1	Бритолит	-	61,60	29,6	49,8	4,3	12,2	1,4
2	Чевкинит	312/Ш	48,12	44,4	49,5	0,7	5,4	Сл.
3	Анкилит	-	42,25	28,4	51,9	4,7	13,9	0,8
4	Лопарит	01/2-Ш	33,37	31,1	54,5	5,3	8,7	0,3
5	"	354/Ш	32,49	29,1	55,7	3,5	11,4	0,3
6	"	850/Ш	27,65	28,0	57,7	3,8	10,0	0,4
7	"	01/Ш(1)	26,67	34,0	50,1	4,8	10,9	0,2
8	"	306(Ж1)	26,12	29,3	59,6	4,0	6,2	0,3
9	"	1254/М	19,11	31,6	52,4	4,7	10,6	0,5
10	"	569/М	3,14	49,8	26,3	3,9	19,1	0,8
11	Ловенит	306/Ш(1)	11,64	28,5	50,0		12,8	3,0
12	"	306/Ш(2)	8,97	28,5	44,9	5,9	11,7	3,6
13	"	306/Ш(3)	7,02	29,4	43,1	6,4	13,0	2,0
14	"	306/Ш(4)	2,50	30,4	44,4	4,9	10,5	1,7
15	Илимаусит	1251/М	10,90	35,0	48,0	4,6	11,9	0,4
16	Ловозерит	1455/М	1,15	6,0	27,9	3,3	27,8	9,2
17	"	1456/М	0,31	11,5	35,0	4,9	20,6	5,6
18	"	41/70-М	0,05	22,2	39,5	9,6	21,4	3,7
19	Циркон	437(1)	0,94	1,1	7,8	0,4	1,0	1,7
20	"	437(2)	0,143	1,9	12,1	0,8	1,9	1,3
21	"	К-2	0,49	0,3	6,8	0,3	3,0	2,2
22	Гидроэвдиалит	203/М	0,3	32,0	30,2	4,6	21,7	3,0
23	Катаплектит	К-1	0,045	6,7	18,3	2,5	5,8	3,1
24	Куплетский	306/Ш	0,50	24,9	50,8	4,7	17,1	1,2
25	Ферсманит	1381/М	0,05	39,3	46,4	4,7	9,6	-
26	Энигматит	653	0,002	17,3	36,5	6,4	32,5	4,9
27	Апофиллит	155(1)	0,34	14,0	19,4	2,0	8,4	4,0
28	"	155(2)	0,13	14,3	51,3	4,5	21,7	1,4
29	"	404	0,36	30,0	47,1	3,2	15,8	2,0
30	Пектолит	1385/М	0,17	15,1	20,5	2,5	7,4	7,5
31	Стронцианит	186	0,0053	55	40	Сл.	5	-

\* ETR<sub>Ce</sub> = La + Ce + Pr + Nd.

\*\* Du не удалось отделить от Y и Tb.

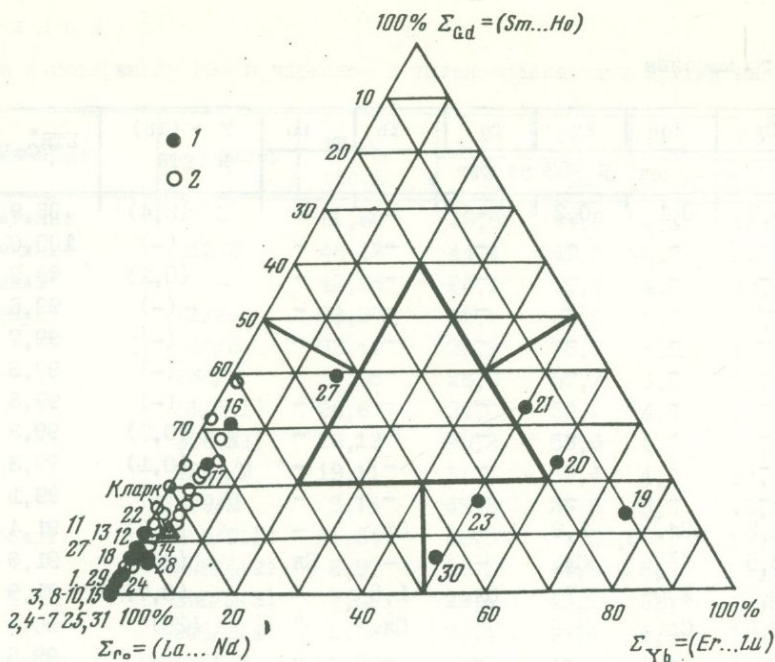
## Геологическое положение исследованных образцов

1,2 - западные контакты массива, вблизи ж.-д. станции "Хибинь", альбитизированный пегматит нефелин-сиенитового состава (жила № 1) (Шлюкова и др., 1963, 1966); 3 - г.Кьюечорр, эгирин-полевошпатовый пегматит с полилитониомом; 4 - западные контакты массива, вблизи ж.-д. станции "Хибинь", альбитизированный пегматит нефелин-сиенитового состава (жила № 2), ниоболопарит; 5 - там же, пегматит нефелин-сиенитового состава (жила № 3); 6 - г.Рестиньон, эгирин-полевошпатовый пегматит, ниоболопарит; 7,8 - западные контакты массива, жила № 1; 9-10 - г.Расвумчорр, пегматит в ризчорритах; 11-14 - западные контакты массива, жила № 1; 15 - г.Кюспор, пегматит в массивных ийолит-уртитях (Соколова и др., 1968); 16-18 - г.Расвумчорр, пегматиты в ризчорритах (Соколова и др., 1969); 16 - измененный ловозерит, 17-18 - псевдо-

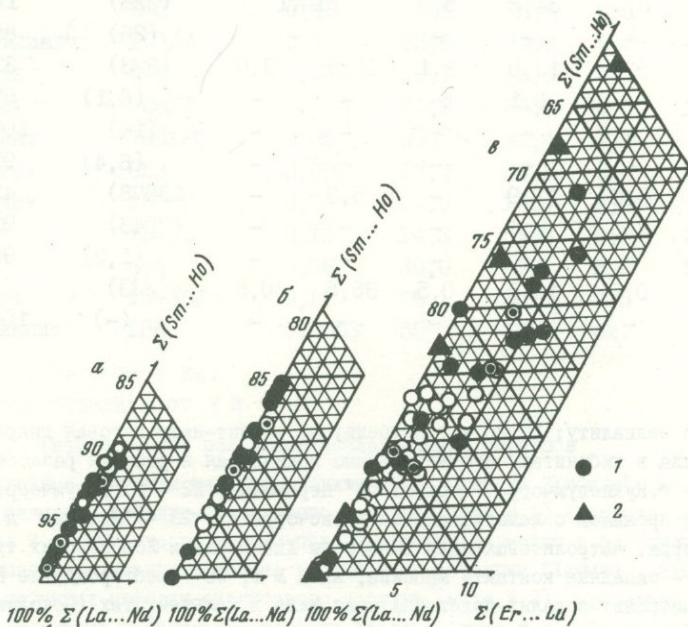
## Хибинского массива

Cd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y + (Tb) к ΣTR	ΣTR* Ce	Ce:La
ат. % PЗЭ от ΣTR									
1,6	0,7	0,1	0,2	-	-	-	(2,4)	95,9	1,7
Сл.	-	-	-	-	-	-	(-)	100,0	1,1
0,3	-	-	-	-	-	-	(0,1)	98,9	1,8
0,1	-	-	-	-	-	-	(-)	99,6	1,8
-	-	-	-	-	-	-	(-)	99,7	1,9
0,1	-	-	-	-	-	-	(-)	99,5	2,1
-	-	-	-	-	-	-	(-)	99,8	1,5
0,1	-	-	-	-	-	-	(0,3)	99,3	2,0
0,1	-	-	-	-	-	-	(0,1)	99,3	1,7
0,1	-	-	-	-	-	-	(-)	99,1	0,53
2,3	1,5	Сл.	1,9	-	Сл.	-	(6,8)	91,4	1,5
2,9	2,5	"	Сл.	-	-	Сл.	(6,7)	91,0	1,6
2,0	0,7	2,0	"	Сл.	1,5	"	(8,7)	91,9	1,5
2,0	2,6	Сл.	3,6	"	Сл.	"	(28)	90,2	1,5
0,1	-	-	-	-	-	-	(-)	99,5	1,4
11,4	9,0	1,2	3,4	0,1	0,7	-	(75)	65,0	4,7
10,4	7,2	0,8	3,5	0,1	0,4	-	(55)	72,0	3,0
3,6	-	-	-	-	-	-	(40)	92,8	1,8
1,6	7,8	4,0	23,1	10,2	24,8	16,5	(152)	10,3	7,1
3,7	15,1	3,1	21,1	3,4	32,0	3,6	(226)	16,7	6,4
8,3	20,8	8,2	34,8	5,2	10,1	-	(226)	16,7	22,7
5,8	2,7	-	-	-	-	-	(26)	88,5	0,94
2,3	4,9	5,8	13,6	3,1	30,9	3,0	(373)	33,3	2,7
1,1	0,2	-	0,1	-	-	-	(6,1)	97,4	2,0
-	-	-	-	-	-	-	(16)	100,0	1,1
2,3	-	-	-	-	-	-	(6,4)	92,7	2,1
7,7	21,7	5,6	11,9	-	5,3	-	(13978)	43,8	1,4
2,8	0,9	1,3	2,7	-	-	-	(2043)	91,8	3,6
1,9	-	-	-	-	-	-	(1,2)	96,1	1,6
3,2	**	0,5	12,8	0,5	35,5	0,5	(233)	45,5	1,4
-	-	-	-	-	-	-	(-)	100,0	0,7

морфозы по эвдиалиту; 19,20 - г.Петрелиуса, альбит-натролитовая гидротермальная жила в хибинитах, соответственно коричневая и розовая разности циркона; 21 - г.Кукисвумчорр, "Цирконовая" перемычка; 22 - г.Расвумчорр, полевошпатовый прожилок с лампрофиллитом в рисчорритах; 23 - "Жильная" долина Кукисвумчорра, натролитовая жила (Минералы Хибинских и Ловозерских тундр, 1937); 24 - западные контакты массива, жила № 1; 25 - месторождение Кукисвумчорр, натролит-содалит-полевошпатовая жила в мельтейгитах (Соколова, 1965); 26 - г.Петрелиуса, арфведсонит-полевошпатовый пегматит в хибинитах; 27,28 - г.Хибинпахчорр, арфведсонит-эгириин-полевошпатовый пегматит в хибинитах; 29' - г.Петрелиуса, эгириин-натролитовое гнездо в арфведсонит-полевошпатовом пегматите в хибинитах; 30 - аналогично 25; 31 - перевал Обманный, эгириин-натролитовая жила в рисчорритах (Боруцкий и др., 1965).



Р и с. 1. Составы РЗЭ в минералах Хибинского массива на тройной диаграмме  $\Sigma TR_{Ce} - \Sigma TR_{Gd} - \Sigma TR_{Yb}$   
 1 - данные табл. 5 (цифры у кружков - порядковые номера в таблице); 2 - данные табл. 1-4. Кларк РЗЭ - по А.П.Виноградову (Минеев, 1969)



Р и с. 2. Фрагменты диаграммы, показанной на рис. 1  
 а - апатиты; б - флюориты; в - эвдиалиты (1) и флюориты (2). Светлые кружки - данные для минералов из нефелиновых сиенитов, кружки с точкой - из пойкилитовых нефелиновых сиенитов, черные кружки - из ийолит-уртитов

Полученные данные позволяют рассмотреть распределение РЗЭ между кристаллизующимися минералами.

Естественно, что для использования РЗЭ в качестве индикаторов условий минералообразования наиболее подходят минералы, в которые редкие земли входят в небольшом количестве в виде изоморфной примеси. Согласно И.Д.Рябчикову (1965), коэффициенты активностей микрокомпонентов не зависят от их собственных концентраций; поэтому при прочих равных условиях изменение концентрации микрокомпонента в минералообразующем расплаве или растворе должно вызывать прямо пропорциональное изменение его концентрации во всех кристаллизующихся минералах. Однако даже для микрокомпонентов коэффициенты распределения между раствором и разными минералами зависят как от свойств элемента-примеси и замещаемого элемента-хозяина (ионных или атомных радиусов, зарядов ионов, потенциалов ионизации, электроотрицательностей и т.д.), так и от структуры кристаллов, от состава минерала и раствора, от температуры и других интенсивных термодинамических параметров (Рябчиков, 1965). Естественно поэтому, что эмпирические закономерности, полученные из анализа природного материала, далеко не однозначны, так как не учитывают многих возможных факторов, оказывающих влияние на распределение РЗЭ. Возможно, в связи с этим многие исследователи отводят решающую роль в распределении РЗЭ кристаллохимическим особенностям минерала, поскольку они более известны.

Основными концентраторами редких земель в породах и пегматитах Хибинского массива являются апатит, содержащий от 0,39 до 5,55%  $TR_2O_3$ , сфен (0,007-2,52%) и эвдиалит (0,04-6,95%). Средние составы группы РЗЭ в этих минералах следующие:

$La_{31,5}Ce_{45,3}Pr_{4,4}Nd_{14,3}Sm_{2,2}Gd_{1,8}Dy_{0,3} \dots (Y_{4,0})$  -  
в апатите;

$La_{18,0}Ce_{45,9}Pr_{5,6}Nd_{21,8}Sm_{3,8}Gd_{3,6}Dy_{1,1} \dots (Y_{9,6})$  -  
в сфене;

$La_{25,8}Ce_{41,0}Pr_{4,6}Nd_{15,0}Sm_{3,5}Gd_{4,3}Dy_{3,0}Ho_{0,4}Er_{1,4}Yb_{0,9}(Y_{34,9})$  -  
в эвдиалите.

Как видно, состав редких земель во всех минералах, несмотря на известные вариации, селективно цериевый. Минералы эти, как правило, сосуществуют в породе. Поэтому достаточно очевидно, что одновременная обогащенность сосуществующих минералов цериевыми землями обусловлена особенностями химизма минералообразующей среды, так как в породах других типов эти же минералы имеют совершенно иной состав группы РЗЭ. Так, например, в гранитах апатит и сфен имеют комплексный, а в ряде случаев и селективно иттербиевый состав группы РЗЭ и резко повышенное содержание иттрия, а эвдиалит из щелочных гранитов существенно обогащен тяжелыми элементами редкоземельного ряда (Семенов, 1963).

В то же время суммарное содержание РЗЭ цериевой подгруппы в них различно: 95,6% в апатите, 91,3% в сфене и только 86,4% в эвдиалите (в среднем, в процентах от суммы  $TR$  без иттрия). Такое соотношение  $\Sigma TR_{Ce}$  (apatit > сфен > эвдиалит) характерно для данных минералов и соответствует положению их в ряду сравнительной "лантанофильности" (Семенов, 1963; Хомяков, 1968, 1970, 1971). Очевидно, что оно определяется кристаллохимическими факторами и объясняется обычно различной координацией кальция, замещаемого на редкие

земли: 9 и 7 - в апатите, 7 - в сфене и 6 - в эвдиалите. Избирательность структур данных минералов по отношению к РЗЭ проявляется также в различном содержании отдельных элементов внутри цериевой подгруппы. Так, лантан более всего накапливается в апатите, менее всего - в сфене; в то же время сфен в отличие от апатита и эвдиалита заметно обогащен неодимом.

Возможные причины обогащения апатита лантаном уже обсуждались в литературе (Дудкин и др., 1964; Дудкин, Померанцева, 1965; Боруцкий, 1965; Варшал и др., 1967а; Дудкин, 1970).

Согласно представлениям О.Б.Дудкина, в апатитах с небольшим содержанием стронция накапливаются преимущественно те РЗЭ, которые наиболее близки к кальцию по ионному радиусу. Зависимость эта становится все более и более отчетливой при увеличении суммарного содержания  $TR_2O_3$  в минерале. В результате при увеличении примеси редких земель в апатите в их составе постепенно уменьшается доля тяжелых элементов редкоземельного ряда и иттрия, ионные радиусы которых меньше, чем у кальция, а также лантана, ионный радиус которого больше, чем у кальция.

Высокое содержание лантана, по О.Б.Дудкину, характерно только для тех апатитов, которые обогащены стронцием. Эти представления основаны на известных фактах (Семенов, 1957; Балашов, Туранская, 1960а) о повышенной изоморфной емкости к цериевым землям, в частности к лантану, бариевым и стронциевым минералов. Вхождение в апатит стронция, по мнению О.Б.Дудкина, должно способствовать накоплению в нем также и лантана. Приводились примеры увеличения содержания церия при возрастании суммы РЗЭ в хибинских апатитах при постоянном содержании стронция и, наоборот, случаи увеличения содержания лантана при обогащении стронцием апатитов с постоянным содержанием  $TR_2O_3$  (Дудкин, 1970). В противоположность этому мы считаем, что нельзя рассматривать "посредническую" роль стронция в структуре апатита как решающий фактор, определяющий обогащение этого минерала лантаном. Во-первых, апатит не является собственно стронциевым минералом - главным катионом в его структуре является кальций; стронций, как и РЗЭ, входит в структурную позицию кальция. Во-вторых, при кристаллизации апатита крупный ион стронция служит скорее "конкурентом" крупному иону лантана, чем "посредником", так как, согласно данным С.В.Борисова и Р.Ф.Клевцовой (1963), при небольшом количестве примеси РЗЭ и стронция они замещают в структуре апатита  $Ca_I$ , находящийся в вертикальной плоскости симметрии (с координацией 7), в то время как более "просторные" позиции  $Ca_{II}$  на тройной оси (с координацией 9) остаются чисто кальциевыми.

При более высоком содержании изоморфных примесей, по-видимому, следует ожидать разделения стронция и РЗЭ по разным позициям, так как в структуре беловита - собственно стронциево-редкоземельного минерала со структурой апатита  $Sr_6Ce_2Na_2P_6O_{24}(OH)_2$  - стронций занимает позицию  $Ca_I$ , а РЗЭ и натрия находятся в двух неэквивалентных позициях, замещая  $Ca_{II}$  (данные С.В.Борисова и Р.Ф.Клевцовой - см. Семенов, 1963). В этом случае трудно ожидать какой-либо кристаллохимической зависимости между РЗЭ и стронцием, и, действительно, состав группы РЗЭ в беловите  $La_{22}Ce_{52}Pr_7Nd_{18}Sm_{0,5}...$  (Семенов, Баринский, 1958) с  $Ce:La = 2,4$  мало чем отличается от обычного их состава в апатитах.

Литературные данные показывают, что высокое содержание стронция вовсе не обязательно влечет за собой увеличение содержания лантана даже в существенно стронциевых апатитах. Например, стронций-apatит из щелочных пегматитов Инаглинского массива, содержащий 46,06% SrO (5,9 на формульную единицу апатита) и всего лишь 3,73%  $TR_2O_3$ , имеет состав группы РЗЭ:  $La_{26}Ce_{54}Pr_5Sm_{0,6}...$

Р и с. 3. Сопоставление содержания и состава РЗЭ и иттрия в сфенах, апатитах и эвдиалитах в различных геолого-петрографических комплексах Хибинского массива

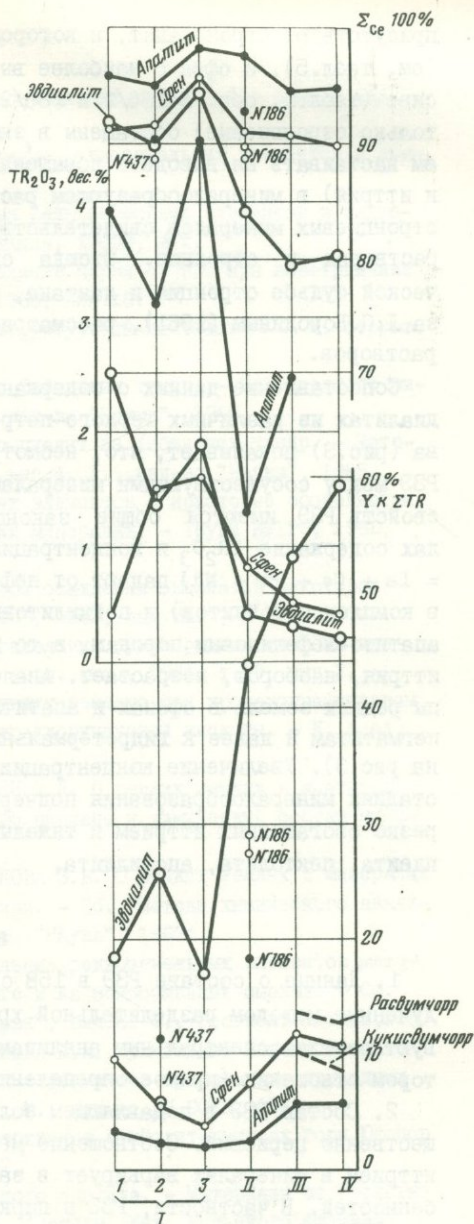
I - нефелиновые сиениты: 1 - экзоконтактные образования; 2 - хибиниты; 3 - фойяиты; II - пойкилитовые нефелиновые сиениты (рискорриты); III - ийолит-уртиты; IV - апатито-нефелиновые породы

(Ефимов и др., 1962). Согласно представлениям О.Б.Дудкина, в таком апатите следовало бы ожидать более высокого содержания лантана, чего, однако, нет. Вероятная причина этого - присутствие в пегматитах Инагли в ассоциации со стронций-apatитом собственно бариевого титаносиликата инналита, в составе которого лантана вдвое больше, чем церия ( $La_{64}Ce_{35}Nd_{5}...$ ), и собственно стронциевого минерала - лампрофиллита, существенно обогащенного лантаном ( $Ce:La = 1,1$ ) и неодимом (Балашов, Туранская, 1960а).

Представления О.Б.Дудкина могут быть справедливы только для изоморфных замещений по схеме  $Ca \leftarrow Sr \rightleftharpoons La$ , но вероятность ее может быть высокой лишь в случае, если ранее образовавшийся стронцийсодержащий апатит имеет возможность длительное время обмениваться стронцием и редкими землями с минералообразующей средой. Скорее всего это может иметь место при длительном воздействии на породу, содержащую апатит, гидротермальных растворов и должно привести к преимущественному обогащению лантаном периферических частей зерен.

Хибинские апатиты по сравнению с апатитами из других пород щелочного ряда всегда относительно обогащены лантаном и стронцием, а в двух образцах содержание  $SrO$  превышает 20%: 1) апатит из пегматита в ливчорритах г. Ньюорпахк (Дудкин, Померанцева, 1965) содержит 23,65%  $SrO$  и 4,85%  $TR_2O_5$  со следующим составом:  $La_{34,6}Ce_{46,8}Pr_{3,4}Nd_{10,7}Sm_{1,5}Gd_{1,9}Dy_{0,5}Er_{0,3}Yb_{0,4}(Y_{5,3})$  (пересчитано нами на атомные проценты); 2) апатит из эгирин-натролитовой гидротермальной жилы в рискорритах перевала Обманного (Боруцкий, 1965) содержит 23,66%  $SrO$  и 1,79%  $TR_2O_3$  (состав группы РЗЭ приведен в табл.2, обр. № 186), лантан преобладает над церием<sup>1</sup>. Поскольку в этой же гидротермальной жиле

<sup>1</sup> Определения состава группы РЗЭ в образцах апатита из той же жилы (выполненные в других лабораториях) не подтвердили лантанового максимума, но они все были существенно обогащены лантаном.



присутствуют стронцианит, в котором лантан также преобладает над церием (см. табл.5), и сфен с наиболее высоким содержанием лантана в Хибинском массиве (табл.1, обр. № 186/1 и 186/2), т.е. все сосуществующие минералы (и не только стронциевые) обогащены в значительной степени лантаном, мы продолжаем настаивать на выводе о повышенном содержании этого элемента (так же как и иттрия) в минералообразующем растворе (Боруцкий, 1965). Широкое развитие стронциевых минералов свидетельствует также о высоком содержании в тех же растворах и стронция. Отсюда сделано предположение о близкой геохимической судьбе стронция и лантана, повышенную активность которых мы, вслед за Л.С.Бородиным (1961), рассматриваем как индикатор высокой щелочности растворов.

Сопоставление данных о содержании РЗЭ и иттрия в сфенах, апатитах и эвдиалитах из различных геолого-петрографических комплексов Хибинского массива (рис.3) показывает, что, несмотря на некоторые различия в распределении РЗЭ между сосуществующими минералами, зависящие от кристаллохимических свойств РЗЭ, имеются общие закономерности в их поведении: в трех минералах содержание  $TR_2O_3$  и концентрация элементов цериевой подгруппы ( $\Sigma TR_{Ce} = La + Ce + Pr + Nd$ ) падают от нефелиновых сиенитов (максимальные значения в комплексе фойяитов) к пойкилитовым нефелиновым сиенитам, ийолит-уртитам и апатито-нефелиновым породам, в то время как содержание иттербиевых земель и иттрия, наоборот, возрастает. Аналогичная тенденция изменения состава группы редких земель в сфенах и апатитах наблюдается при переходе от пород к пегматитам и далее к гидротермальным жилам (примеры - обр. № 186 и 437 на рис.3). Увеличение концентрации иттербиевых земель и иттрия на поздних стадиях минералообразования подчеркивается также появлением ряда минералов, резко обогащенных иттрием и тяжелыми лантаноидами: флюорита, циркона, катаплеита, пектолита, апофиллита.

#### ВЫВОДЫ

1. Данные о составе РЗЭ в 158 образцах минералов Хибинского массива, полученные методом разделительной хроматографии на бумаге, хорошо соответствуют рентгеноспектральным анализам, опубликованным в литературе, а в некотором отношении (прямое определение иттрия) имеют перед ними преимущество.
2. Состав РЗЭ в подавляющем большинстве минералов Хибинского массива существенно цериевый. Соотношение между РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп и иттрием в минералах варьирует в зависимости от их кристаллохимических особенностей. В частности, РЗЭ в цирконосиликатах всегда в той или иной степени обогащены тяжелыми лантаноидами и иттрием по сравнению с минералами титана.
3. Соотношение между цериевыми и иттербиевыми землями в сосуществующих "сквозных" минералах Хибинского массива (apatite, сфене и эвдиалите) всегда вполне определенное и соответствует положению этих минералов в ряду относительной лантанофильности: апатиты обогащены цериевыми землями, в особенности лантаном, сфены содержат повышенное количество неодима, в эвдиалитах наблюдается заметная концентрация тяжелых лантаноидов и иттрия.
4. Апатиты, сфены и эвдиалиты из нефелиновых сиенитов (в особенности из фойяитов) содержат больше редких земель и характеризуются более высоким содержанием РЗЭ цериевой подгруппы, в то время как минералы из рисчорритов, ийолит-уртитов и апатито-нефелиновых пород, наоборот, обогащены иттрием и тяжелыми лантаноидами. Аналогичная тенденция наблюдается при переходе от аксессуарных минералов пород и пегматитов к минералам гидротермальных жил. Установленные закономерности демонстрируют влияние особенностей среды минералообразования на состав РЗЭ в минералах.

- БАЛАШОВ Ю.А. Вариации состава и содержаний редкоземельных элементов в эвдиалитах. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1969, вып.19.
- БАЛАШОВ Ю.А., ТУРАНСКАЯ Н.В. О лантановом максимуме редкоземельных элементов в лампрофиллите. - Геохимия, 1960а, № 7.
- БАЛАШОВ Ю.А., ТУРАНСКАЯ Н.В. Особенности состава редкоземельных элементов в эвдиалите и лопарите Ловозерского массива. - Геохимия, 1960б, № 2.
- БАЛАШОВ Ю.А., ДОРФМАН М.Д., ТУРАНСКАЯ Н.В. Отделение церия от РЗЭ при выветривании эвдиалита. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1965, вып.16.
- БОРИСОВ С.В., КЛЕВЦОВА Р.Ф. О кристаллической структуре TR-Sr-апатита. - Ж. структур. хим., 1963, т.4, № 4.
- БОРУЦКИЙ Б.Е. Существенно стронциевый апатит из Хибинских тундр. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып.4. Л., изд-во "Наука", 1965.
- БОРУЦКИЙ Б.Е., БУРОВА Т.А., ДМИТРИЕВА М.Т. Стронцианит из Хибинских тундр. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып.4. Л., изд-во "Наука", 1965.
- БОРОДИН Л.С. Корреляционные связи редкоземельных элементов и некоторые особенности их распределения в цериевых и церийсодержащих минералах. - Труды ИМГРЭ, 1961, вып.7.
- ВАРШАЛ Г.М. К вопросу о применении уротропина при осаждении оксалатов некоторых редкоземельных элементов. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып.81.
- ВАРШАЛ Г.М., РЯБИЧКОВ Д.И. Гравиметрическое определение суммы редкоземельных элементов в породах, минералах и сплавах. - Ж. анал. хим., 1964, т.19, вып.2.
- ВАРШАЛ Г.М., СЕНЯВИН М.М. Выбор комплексобразующих веществ при хроматографическом разделении смеси РЗЭ на бумаге. Применение трихлоруксусной кислоты. - Ж. анал. хим., 1964, т.19, вып.8.
- ВАРШАЛ Г.М., БОРУЦКИЙ Б.Е., СОКОЛОВА М.Н., ШИЛИН Л.Л. О редких землях в апатитах из Хибинских тундр. - Сб. "Методы химического анализа и химический состав минералов". М., изд-во "Наука", 1967а.
- ВАРШАЛ Г.М., БОРУЦКИЙ Б.Е., СОКОЛОВА М.Н., ШЛЮКОВА З.В. О редких землях в минералах группы эвдиалита - эвколита Хибинского массива. - Сб. "Методы химического анализа и химический состав минералов". М., изд-во "Наука", 1967б.
- ГЕЛЬМАН Е.М. Раздельное фотометрическое определение редкоземельных элементов методом распределительной хроматографии на бумаге и на ионообменных смолах. - Сб. "Методы химического анализа минерального сырья", вып.6. М., Гостеолтехиздат, 1960.
- ГЕЛЬМАН Е.М., ВАРШАЛ Г.М., БОГДАНОВА В.И., КНЯЗЕВА Д.Н. Применение метода хроматографии на бумаге для разделения редкоземельных элементов при анализе природных материалов. - Сб. "Редкоземельные элементы". М., Изд-во АН СССР, 1963.
- ДОРФМАН М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитовых горах Юкспор Хибинского массива. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- ДУДКИН О.Б. Новые данные по минералогии хибинского апатита. - Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова, вып.1. Апатиты. Изд. Кольского филиала АН СССР, 1970.
- ДУДКИН О.Б., КОЗЫРЕВА Л.В., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. М.-Л., изд-во "Наука", 1964.
- ДУДКИН О.Б., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Акцессорные апатит и сфен из ийолит-уртитов Хибинского массива. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып.4. Л., изд-во "Наука", 1965.
- ЕФИМОВ А.Ф., КРАВЧЕНКО С.М., ВАСИЛЬЕВА З.В. Стронций-апатит - новый минерал. - Докл. АН СССР, 1962, т.142, № 2.
- ЗАК С.И., КАМЕНЕВ Е.А., МИНАКОВ Ф.В., АРМАНД А.Л., МИХЕИЧЕВ А.С., ПЕТЕРСИЛЬЕ И.А. Хибинский щелочной массив. Л., изд-во "Недра", 1972.
- ИВАНОВА Т.Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. М., Гостеолтехиздат, 1963.
- ЙОРДАНОВ Н., ДАИЕВ Хр. Выделение небольших количеств редкоземельных элементов из минералов и горных пород хлорированием четыреххлористым углеродом. - Ж. анал. хим., 1962, т.17, вып.4.
- МИНЕЕВ Д.А. Геохимия апогранитов и редкоземельных метасоматитов северо-западного Тарбагатай. М., изд-во "Наука", 1968.
- МИНЕЕВ Д.А. Лантаноиды в минералах. М., изд-во "Недра", 1969.

- Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Под ред. акад. А.Е.Ферсмана. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- ПРОТОЙСЛОВ В.Н. Рентгеноспектральное определение редких земель в некоторых минералах Кольского полуострова. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1941, ч.70, вып.2.
- РЯБЧИКОВ И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., изд-во "Наука", 1965.
- СЕМЕНОВ Е.И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель. - Геохимия, 1957, № 7.
- СЕМЕНОВ Е.И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- СЕМЕНОВ Е.И., БАРИНСКИЙ Р.Л. Особенности состава редких земель в минералах. - Геохимия, 1958, № 4.
- СОКОЛОВА М.Н. К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах. - Докл. АН СССР, 1965, т.160, № 1.
- СОКОЛОВА М.Н., ОРГАНОВА Н.И., КАЗАКОВА М.Е., РУДНИЦКАЯ Е.С. Первая находка илимаусита в СССР. - Докл. АН СССР, 1968, т.182, № 5.
- СОКОЛОВА М.Н., РУДНИЦКАЯ Е.С., БУРОВА Т.Н. Особенности ловозерита из метасоматических новообразований в щелочных породах Хибинского массива. - Сб. "Типоморфизм минералов". М., изд-во "Наука", 1969.
- ХОМЯКОВ А.П. О роли химического и кристаллохимического факторов в распределении редких земель. - Геохимия, 1967, № 2.
- ХОМЯКОВ А.П. Фазовое соответствие редкоземельных элементов в парагенезисе апатит - сфен. - Геохимия, 1968, № 11.
- ХОМЯКОВ А.П. Вывод ряда сравнительной лантанофильности минералов. - Докл. АН СССР, 1970, т.190, № 4.
- ХОМЯКОВ А.П. Закономерности распределения редкоземельных элементов между сосуществующими минералами горных пород. - Научные собрания ИМГРЭ, вып.8.
- ШЛЮКОВА З.В., БУРОВА Т.А. Чевкинит из Хибин. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1963, ч.92, вып.5.
- ШЛЮКОВА З.В., МОЛЕВА В.А., РУДНИЦКАЯ Е.С. Бритолит из Хибинского массива. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып.4. Л., изд-во "Наука", 1965.

**Б. Е. Ворущкий, В. Л. Ворущкая, Л. П. Некрасова**

**ЩЕЛОЧНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ ПОЙКИЛИТОВЫХ  
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ  
ХИБИНСКОГО МАССИВА**

Щелочные полевые шпаты представляют собой изоморфные смеси калиевого и натриевого компонентов, смесимость которых при высоких температурах неограниченна. Кроме того, щелочные полевые шпаты содержат изоморфные примеси кальция, бария, стронция, железа, рубидия и других элементов. При снижении температуры первоначально гомогенные полевошпатовые твердые растворы распадаются на две фазы, приближающиеся по составу к чистым крайним членам ряда (каллишпату или альбиту), между которыми распределяются и примеси.

Вследствие собирательной перекристаллизации продуктов распада возникает пертитовая структура. И хотя фазовые преобразования в пертитах идут, по-видимому, без существенного привноса или выноса вещества, только за счет перераспределения щелочей в пределах блок-кристаллов, не исключено, что на более высокотемпературной стадии процесса (особенно при длительном охлаждении породы) мог иметь место обмен щелочами и примесными элементами между полевым шпатом и сосуществующими минералами (например, с нефелином или пироксеном). Поэтому современный состав минерала может существенно отличаться от первоначального.

Параллельно с распадом твердого раствора в полевошпатовой структуре происходит перераспределение кремния и алюминия в тетраэдрах (кремнеалюминиевое упорядочение), приводящее к изменению симметрии и физических свойств полевого шпата и сказывающееся на пределах его изоморфной емкости по отношению к определенным элементам.

Поскольку эти превращения в полевых шпатах происходят в твердом состоянии, на их интенсивность и направленность оказывают влияние многие факторы: скорость остывания породы, насыщенность ее нагретыми водными растворами, содержание в растворе щелочных и других элементов, входящих в состав полевых шпатов, размеры зерен породы, ее пористость, трещиноватость и др. С одной стороны, это затрудняет интерпретацию данных о составе и структуре полевых шпатов, но, с другой стороны, детальное исследование превращений в полевых шпатах, реставрация изменений в их химическом составе и структурном состоянии с момента кристаллизации и до настоящего времени могут дать весьма ценную информацию о генезисе вмещающих пород, в частности о роли метаморфических явлений при их формировании.

В настоящей работе данные о содержании и формах вхождения натрия, бария, кальция, стронция и железа в щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов совместно с данными о структурном состоянии полевых шпатов и особенностях их морфологии используются для объяснения происхождения этих своеобразных пород Хибинского массива.

Пойкилитовые нефелиновые сиениты (рисчорриты) занимают всего 10,5% площади Хибинского массива. В виде подковообразного тела, повторяющего общую кольцевую структуру массива, они обнажаются в средней его части между нефелиновыми сиенитами: хибинитами — с запада и льявочорритами и фойяитами — с востока. Ряд петрохимических, структурно-текстурных и минералогических особенностей резко отличает рисчорриты от остальных нефелиновых сиенитов массива. Типичные их различия — гигантозернистые, с крупными кристаллами полевого шпата, пойкилитически включающими зерна нефелина и темноцветных минералов. Рисчорриты выделяются необычно высоким содержанием калия, широким развитием калийсодержащих минералов, редких титано- и цирконосиликатов, минералов, в состав которых входит вода, а также специфических игольчатых и волокнистых разновидностей минералов.

Условия образования рисчорритов еще не совсем ясны. Большинство исследователей они рассматриваются как интрузивные образования, хотя существуют разногласия о времени их внедрения. Согласно современным представлениям (Иванова, 1963; Зак и др., 1972; Галахов, 1972), рисчорриты возникли позже хибинитов, но ранее льявочорритов и фойяитов, однако не менее убедительными являются доводы, выдвигавшиеся Б.М.Куплетским (1932, 1937), об образовании рисчорритов позже всех нефелиновых сиенитов массива. Для объяснения необычного химического состава этих пород предлагались гипотезы об ассимиляции магмой, насыщенной водой и летучими компонентами, каких-либо богатых калием отложений (Куплетский, 1932, 1937) или о сложной дифференциации такой магмы "в сложных физико-химических условиях" (Воробьева, 1932; Галахов, 1969). Принципиально иная гипотеза об условиях образования рисчорритов была предложена Л.Л.Солодовниковой (1959), полагавшей, что они возникли в результате взаимодействия богатых калием и кремнеземом горячих постмагматических растворов с первично-магматическими ийолит-уртитам. В дальнейшем эта гипотеза была развита И.П.Тихоненковым (1963), который пришел к выводу, что исходными породами при таком замещении были не ийолит-уртиты, а различные нефелиновые сиениты.

Вопрос о генезисе рисчорритов является узловым для Хибинского массива, поскольку с ним теснейшим образом связаны представления о последовательности и условиях образования и нефелиновых сиенитов, и ийолит-уртитов, а вместе с ними и уникальных хибинских апатитовых месторождений.

#### МЕТОДИКА

Полевые шпаты рисчорритов исследовались по стандартной методике, разработанной А.С.Марфуниным (1962) и предусматривающей сочетание кристаллооптических и рентгенометрических методов.

Измерения на рентгеновском дифрактометре выполнены в ИМГРЭ В.Л.Боруцкой (УРС-50И, излучение  $Fe_{K\alpha}$ , вращение головки гониометра 0,5 град/мин, препарат вращался, внутренний стандарт  $KBrO_3$ <sup>1</sup>). Содержание альбитовой фазы не мешало измерениям; при повышенном ее количестве применялся метод отжига (Боруцкий, 1971а). Мелкие включения нефелина в полевом шпате, мешающие измерениям, удалялись протравливанием препарата в разбавленной азотной кислоте (1:20).

Химические анализы выполнены в ЦХЛ ИГЕМ АН СССР Л.П.Некрасовой. Щелочи и щелочноземельные элементы определены методом фотометрии пламени Г.Е.Каленчук, А.И.Крыловой, С.И.Гундиенковой. Микропримеси Fe, Ba, Ca и Sr определены спектроскопическим методом А.С.Дудькиной (шкала с кратностью  $\frac{5}{10}$  обеспечивает разрешение концентраций, различающихся в 1,5 раза). Рентгенохимические определения проведены в ИГЕМ АН СССР В.С.Маловым на микроанализаторе MS-46 "Камека".

В процессе работы выполнено 17 полных химических анализов полевого шпата из неоднородных монокристаллов, различающихся по цвету, степени прозрачности и структурному состоянию. 90 образцов полевого шпата исследовано рентгенометрическими, кристаллооптическими и спектроскопическими методами, причем особое внимание было обращено на полевые шпаты из области контактов рисчорритов с нефелиновыми сиенитами.

#### МОРФОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ ПОЛЕВОГО ШПАТА

Содержание полевого шпата в рисчорритах Хибинского массива, по А.В.Галахову (1959), составляет от 27,5 до 72%. Для этих пород характерны пойкилитовые сростания полевого шпата с нефелином и темноцветными минералами. В зависимости от содержания полевой шпат либо образует неправильной формы скелетные кристаллы в интерстициях между идиоморфными зернами нефелина, либо

<sup>1</sup> Как и в работе, посвященной исследованию полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива (Боруцкий, 1971б),  $2\theta$  (101)  $KBrO_3$  принималось равным  $20,205^\circ$  для излучения  $Cu_{K\alpha}$  (Orville, 1958), что соответствует  $25,460^\circ$  для Fe-излучения. В более поздней работе Ф.Орвилля (Orville, 1967) для  $2\theta$  (101)  $KBrO_3$  приводится другое значение -  $20,212^\circ$  для  $Cu_{K\alpha}$ , что соответствует  $20,229^\circ$  для  $Cu_{K\alpha}$  и  $25,497^\circ$  для  $Fe_{K\alpha}$ . Если принять новое значение для внутреннего стандарта  $KBrO_3$ , то нужно уменьшить значения  $d$  ( $\bar{2}01$ ) на  $0,006 \text{ \AA}$  для калиевых полевых шпатов и составов, содержащих до 40%  $NaAlSi_3O_8$ , и на  $0,005 \text{ \AA}$  - для более натриевых составов, что должно привести к увеличению примеси натрия в калиевой фазе и соответственно уменьшению примеси калия в натриевой фазе на 3-4 мол.% альбита или калишпата. Введение такой поправки, однако, дает худшие результаты, так как приводит к отрицательным значениям для средневзвешенных содержаний K-компонента в альбитовой фазе пертитов (см. табл.4 в работе Б.Е.Боруцкого, 1971б).

выполняет весь объем породы в виде гигантских таблитчатых кристаллов (10–15 см), в которые включены мелкие выделения нефелина и других минералов. Различаются включения нефелина двух типов: идиоморфные зерна с правильными прямоугольными или гексагональными очертаниями и обособления с неправильными изъеденными границами, как правило, группами одинаково угасающие в шлифах. Последнее, очевидно, свидетельствует о частичном растворении нефелина и замещении его полевым шпатом в рисчорритах (рис. 1 – см. приложение).

В гнейсовидно-порфировидных рисчорритах крупные пойкилитовые кристаллы полевого шпата включены в мелкозернистую массу, имеющую гнейсовидную текстуру. Согласно А.В.Галахову, порфировидный характер породы является доказательством ее магматического происхождения с формированием в два этапа (кристаллизация вкрапленников и основной массы). Однако, по И.П.Тихоненкову (1963), трахитоидно-порфировидный облик породы возник в результате позднейшего разгнейсования породы в тектонически активной зоне, поскольку такие образования наблюдаются только в относительно узкой полосе вдоль контакта рисчорритов с фойяитами.

В рисчорритах встречаются также симплектитовые срастания полевого шпата с нефелином – червеобразные, напоминающие рисунок кожи на пальцах, пластинчатые. Они изучались О.А.Воробьевой (1937), А.В.Галаховым (1959), И.П.Тихоненковым (1961), Т.Н.Ивановой с соавторами (1970). По подсчетам А.В.Галахова, содержание нефелина в симплектитах весьма постоянно в пироксеновых рисчорритах кольцевой интрузии (19,0–21,4%), но варьирует в рисчорритах неполнокольцевой интрузии – слюдяных и гнейсовидно-трахитоидных (15,1–36,6%). Ж.М.Кузнецовым (1972) в пойкилитовых нефелиновых сиенитах месторождения Кюспор кроме перечисленных выше установлены также радиально-лучистые сростки полевого шпата с нефелином. В ряде мест нами установлено укрупнение пластинок нефелина в симплектитовых агрегатах вследствие собирательной их перекристаллизации с переходом в пойкилитовую структуру.

Следует отметить, что кроме или вместо нефелина в некоторых симплектитовых агрегатах среди пойкилитовых нефелиновых сиенитов массива нами установлен чисто калиевый аналог нефелина – кальсилит (Боруцкий и др., 1973).

Показательно, что в рисчорритах нередко встречаются полости с регенерированными или нарастающими на другие минералы мелкими кристаллами полевого шпата разнообразного облика (рис. 2 – см. приложение), что с несомненностью указывает на явления переотложения полевошпатового вещества в поздние стадии формирования пород.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Данные химических анализов полевых шпатов из пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива имеются в работах Б.М.Куплетского (1931), О.А.Воробьевой (1937), Л.Л.Солодовниковой (1937, 1959), В.Т.Махлаева (1946), А.В.Галахова (1959), О.Б.Дудкина с соавторами (1964). Они свидетельствуют о резком преобладании калия над натрием. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  не превышает 1,87% (15% альбитовой составляющей). Наиболее высокое содержание натрия – в полевых шпатах из перекристаллизованных и гнейсовидно-трахитоидных разностей рисчорритов, развитых вдоль контакта с фойяитами, и из пироксеновых рисчорритов, контактирующих с трахитоидными хибинитами. В таких приконтактных разностях рисчорритов присутствуют пертитовые полевые шпаты, в то время как вдали от контактов видимые в полевых шпатах рисчорритов пертитовые вроски альбита отсутствуют, а содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  не превышает 0,6–0,8% (около 5%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Согласно А.В.Галахову (1959), приконтактные части интрузии рисчорритов характеризуются повышенным содержанием натрия. Поэтому первостепенный ин-

Таблица 1

Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива

Номер анализа	Образец	Степень гомогенности полевого шпата (наличие и интенсивность отражений натриевой фазы)	Состав калиевой фазы		Степень рентгеновской триклинности калиевой фазы $\Delta\rho$			Оптические свойства калиевой фазы			Микропримеси, % *			
			$d(\bar{2}01)$ Å	содержание натрия компонента, % Ab	моноклинной модификации	триклинной модификации	содержание моноклинной модификации, %	угол погасания на плоскости (001)	степень оптической триклинности $\Delta\alpha$	угол оптических осей $2V$	Fe	Ba	Sr	Ca
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Пироксеновые рихсдориты														
1	1598	Слабые	4,222	10,0	0,00-0,21	-	-	0,0-0,2	0,00-0,12	60-61	0,1	0,n	0,0n	0,0n+
2	1601	Сильные**	4,229	2,5	0,00-?	0,80	30	0,0-5,5	0,00-0,33	56-59	0,3	0,n-	0,01	0,0n
3	1605	Сильные**	4,230	5,5	0,00-0,30	-	-	0,0-2,0	0,00-0,12	58-61	0,3	0,3	0,0n	0,1
4	1619	Слабые	4,217	12,5	0,00-0,21	-	-	0,0-1,0	0,00-0,06	54-61	0,n-	0,n	0,1	0,0n+
5	1669	Отсутствуют	4,235	0,0	-	0,92	-	14,0-14,5	0,85-0,88	78	0,3	0,3	0,00n	0,1
6	0750	"	4,230	2,0	0,00-?	0,78	25	0,5 и 15,5-16,0	0,03 и 0,94-0,97	55 и 75-79	0,3	0,3	0,0n-	0,0n
7	0440	"	4,232	0,5	0,00-?	0,85	35	0,5-4,0	0,03-0,24	62-65	0,n	0,1	0,03	0,1
8	0979	Слабые	4,234	0,0	0,00-?	0,88	25	2,0-2,5	0,12-0,15	60-65	0,n-	0,0n	0,0n-	0,01
9	1175	"	4,226	7,0	0,00-0,25	-	-	-	-	-	0,n-	0,n-	0,1	0,0n-
10	1184	Сильные**	4,230	4,0	0,00-0,22	-	-	-	-	-	0,1	0,1	0,0n	0,0n-
11	0973	Сильные**	4,226	7,0	0,00-0,25	-	-	0,0	0,00	51	0,1	0,3	0,3	0,0n
12	0974	Сильные**	4,227	6,5	0,00-0,28	-	-	0,5	0,03	56	0,n-	0,n-	0,1	0,03
13	0850/М	Отсутствуют	4,244	0,0***	0,00-?	0,84	30	0,0 и 12,0-13,5	0,00 и 0,73-0,82	42-46 и 74-79	0,n-	0,1	0,01	0,01
14	0848/М	Отсутствуют	4,239	0,0***	0,00-0,25	-	-	0,5-5,0	0,03-0,30	33,5-50	0,n-	0,3	0,03	0,0n
15	1390	"	4,239	0,0***	0,00-0,30	0,93	25	14,0-17,0	0,85-1,03	75-80	0,n-	0,n-	0,0n	0,3
16	1391	Слабые	4,230	3,0	0,00-0,29	0,83	60	7,0-8,5	0,42-0,52	78-80,5	0,1	0,3	0,0n+	0,0n+
17	1408	Отсутствуют	4,239	0,0***	0,00-?	0,79	35	0,5 и 15,5	0,03 и 0,94	50 и 70	0,1	0,0n+	0,03	0,0n+
18	1398	"	4,229	2,5	-	0,96	-	15,5-18,0	0,94-1,09	81-83	0,1	0,1	0,00n-	0,01
19	1785(1)	"	4,239	0,0***	0,00-?	0,86	20	14,0	0,85	76	0,3	0,0n-	0,01	0,01
20	1785(2)	"	4,239	0,0***	0,00-0,21	-	-	0,0-0,5	0,00-0,03	38-44	0,3	0,n-	0,03	0,01
21	1786(1)	Отсутствуют	4,232	1,0	0,00-?	0,87	15	11,5	0,70	77	0,3	0,n-	0,01	0,03
22	1786(2)	"	4,236	0,0	0,00-0,22	-	-	-	-	-	0,3	0,n	0,0n	0,0n-
23	1787(1)	"	4,232	1,0	0,00-?	0,83	15	8,0	0,48	82	0,3	0,n-	0,n-	0,01
24	1787(2)	"	4,234	1,5	0,00-0,19	-	-	-	-	-	0,3	0,n	0,1	0,0n-
25	0587(1)	Слабые	4,224	7,5	0,00-0,24	-	-	6,5-7,5	0,40-0,45	56-63	0,n	0,3	0,n-	0,3
26	0587(2)	"	4,221	10,0	0,00-0,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	0588	"	4,226	7,0	0,00-0,22	-	-	-	-	-	0,1	0,n	0,3	0,0n-
28	0589(1)	Сильные**	4,225	8,0	0,00-0,30	-	-	-	-	-	0,n-	0,n-	0,1	0,0n
29	0589(2)	Слабые	4,226	7,0	0,00-0,28	-	-	0,0-2,0	0,00-0,12	59-66	0,n-	0,n-	0,01	0,0n
30	0605	"	4,222	9,5	0,00-0,22	-	-	0,0	0,00	58-63	0,n-	0,n	0,n-	0,0n-
31	0256	Отсутствуют	4,227	6,5	0,00-0,21	-	-	-	-	-	0,n	0,n+	0,0n+	0,03
32	0257	"	4,232	1,0	0,00-?	0,88	25	-	-	-	0,3	0,1	0,00n	0,00n
33	0259	"	4,231	2,5	0,00-0,25	1,00	60	-	-	-	0,3	0,n	0,0n	0,03
34	0261(1)	"	4,232	1,0	0,00-?	0,83	35	-	-	-	0,1	0,n-	0,0n-	0,01
35	0261(2)	"	4,232	2,5	0,00-0,27	0,87	60	-	-	-	0,n-	0,n	0,03	0,01
36	0805(1)	"	4,231	1,0	0,00-0,27	0,89	35	-	-	-	0,n-	0,n-	0,03	0,0n+
37	0805(2)	Слабые	4,232	3,0	0,00-0,21	-	-	0,0	0,00	55	0,3	0,3	0,1	0,03
38	0649	Сильные**	4,222	9,5	0,00-0,25	-	-	0,0	0,00	62-69	0,3	0,n	0,3	0,n-
39	0602	Отсутствуют	4,221	10,0	0,00-0,24	-	-	1,0-2,5	0,06-0,15	58-60	0,n-	0,3	0,n-	0,0n
40	0592(1)	Сильные	4,226	7,0	0,00-0,23	-	-	-	-	-	0,n-	0,n-	0,1	0,0n
41	0592(2)	Слабые	4,221	10,0	0,00-0,23	-	-	0,0-2,5	0,00-0,15	53-67	0,n-	0,n	0,3	0,0n-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Слюдяные рисчорриты														
42	1642	Отсутствуют	4,226	4,0	0,00-?	0,75	30	1,5-6,0	0,09-0,36	54-59	0,n-	0,n-	0,03	0,1
43	1651	Сильные**	4,226	7,0	0,00-0,29	-	-	0,0-4,5	0,00-0,27	55-60	0,3	0,n-	0,0n-	0,1
44	1653	"	4,232	2,5	0,00-0,21	-	-	-	-	-	0,1	0,0n	0,0n-	0,0n-
45	1768	Отсутствуют	4,228	5,5	0,00-0,96	-	-	0,7	0,42	60	0,3	0,1	0,00n	0,1
46	1376	"	4,321	5,0	0,00-0,22	-	-	0,0-2,0	0,00-0,12	46-49	0,3	0,3	0,03	0,00n
Гнейсовидно-порфировидные рисчорриты														
47	1413/вк.	Отсутствуют	4,239	0,0	0,00-0,23	1,00	70	0,0-2,0	0,00-0,12	49-55	0,n-	0,3	0,0n-	0,0n
48	1413	"	4,235	0,5	0,00-0,20	-	-	-	-	-	0,1	0,0n+	0,00n	0,3
49	1602	Сильные**	4,228	5,5	0,00-0,25	-	-	-	-	-	0,n-	0,n-	0,03	0,0n+
50	1604	Сильные**	4,226	7,0	0,00-0,22	-	-	-	-	-	0,n-	0,n-	0,03	0,0n+
51	1610	Сильные**	4,226	7,0	0,00-0,22	-	-	-	-	-	0,n-	0,0n	0,03	0,0n

\* Для каждого порядка содержаний условные обозначения соответствуют следующим интервалам концентраций: 0,1 = 0,087-0,14 (в среднем 0,1); 0,n- = 0,14-0,22 (0,2); 0,3 = 0,22-0,35 (0,3); 0,n = 0,35-0,55 (0,5); 0,n+ = 0,55-0,87 (0,7).

\*\* См. табл. 3.

\*\*\* Данной величине  $d(\bar{z}_{01})$  соответствуют отрицательные значения содержаний  $(A_b + A_n)$  по кривым Ф. Орвилля.

## Геологическое положение исследованных образцов

Пироксеновые рисчорриты. 1 - урочище Лестивара; 2 - перевал между г.Рестиньон и Ньявврпахк; 3 - г.Рестиньон; 4 - левый приток р.Северный Лявойок; 5, 6 - "эвдиалитовая" перемычка Кукисвумчорра (амазонитоподобная разность полевого шпата); 7, 8 - восточный перевал Петрелиуса; 9, 10 - северо-восточный цирк Тахтарпора у восточного выхода из ущелья Рамзая, контакт с хибинитами; 11 - юго-восточнее Тахтарпор, контакт с хибинитами; 12 - северо-западнее Тахтарпор, контакт с хибинитами; 13 - "Апатитовый" цирк Расвумчорра (серая разность полевого шпата); 14 - там же (адуляр); 15, 16 - юго-восточный отрог г.Эвеслогчорр над оз. Порокъявр, отм. 912,6 м; 17 - левый приток р.Буоннемийок; 18 - западный цирк р.Ньорпахк, ущелье по левому притоку р.Буоннемийок; 19, 20 - долина Кукисвум к северу от Большого Перевального озера, скв. № 569, 130 м ("амазонит" и адуляр - цифрами в скобках здесь и далее выделены: (1) - данные для непрозрачных матовых участков в кристаллах полевого шпата, (2) - данные для непрозрачных адуляровидных участков); 21, 22 - там же, с глубины 300 м ("амазонит" и адуляр); 23, 24 - там же, с глубины 730 м ("амазонит" и адуляр); 25-27 - южный склон г.Петрелиуса; 28, 29 - там же, пегматоидная разность породы в контакте с хибинитами; 30 - восточный отрог г.Часночорр, контакт с хибинитами; 31-35 - северный цирк перевала Обманного, г.Валепахк (32 - "амазонит"); 36, 37 - Средний Поачвумчорр; 38 - там же, мелкозернистая порода вокруг шлировидных выделений уртита в рисчоррите; 39-41 - южный склон г.Петрелиуса, эгирин-диопсидо-полевошпатовая порода вокруг ксенолитов шонкинит-порфира в рисчоррите.

Слюдяные рисчорриты. 42 - ущелье Рисчорра; 43, 44 - восточный выход из ущелья Рисчорра (44 - непосредственно в контакте с фойяитами); 45 - "Цирковая" перемычка Кукисвумчорра; 46 - южный отрог г.Кукисвумчорр.

Гнейсовидно-порфиоровидные рисчорриты. 47, 48 - г.Эвеслогчорр, левый приток р.Буоннемийок, слудяно-полевошпатовая гнейсовидно-порфиоровидная разность с крупными порфиоровыми вкраплениями полевого шпата (1413/вк); 49 - перевал между г.Рестиньон и Ньявврпахк, мелкозернистая гнейсовидная разность породы; 50 - там же, крупнозернистые участки породы, обтекаемые мелкозернистой массой; 51 - г.Ньявврпахк, мелкозернистая гнейсовидная порода.

терес для решения проблемы происхождения пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива приобретает выяснение природы пертитов приконтактных рисчорритов: возникают ли они при распаде обогащенных натрием полевых шпатов, кристаллизовавшихся из богатых натрием порций рисчорритов расплава, или имеют иное происхождение. В связи с этим необходимо сопоставить их с пертитовыми полевыми шпатами из нефелиновых сиенитов массива (хибинитов, фойяитов), детально изученных ранее (Боруцкий, 1971а,б).

Рентгенометрические данные о содержании натриевого компонента в исследованных нами щелочных полевых шпатах из пород и пегматитов комплекса пойкилитовых нефелиновых сиенитов представлены в табл. 1-3.

Содержание изоморфной примеси натрия определялось по величине  $d_{201}^-$  по графикам зависимости данного межплоскостного расстояния от состава полевого шпата, построенным Ф.Орвиллем (Orville, 1967) для серий санидин - высокий альбит и микроклин - низкий альбит, по которым можно вносить поправку на степень Si/Al-упорядоченности в полевошпатовой структуре.

Присутствие альбитовой фазы устанавливалось по наличию на дифрактограммах ее отражений. В тех случаях, когда на дифрактограммах имелись только наиболее сильные отражения альбита (002) и (040), а остальные не превышали фона,

Таблица 2

Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из пегматитов в пойкилитовых нефелиновых сиенитах Хибинского массива

Номер анализа	Образец	Степень гомогенности полевого шпата (наличие и интенсивность отражений натриевой фазы)	Состав калиевой фазы		Степень рентгеновской триклинности калиевой фазы $\Delta\rho$			Микропримеси*, %			
			$d(201)^\circ A$	содержание натриевого компонента, %Ab	моноклинной модификации	триклинной модификации	содержание моноклинной модификации, %	Fe	Ba	Sr	Ca
Пегматиты в пироксеновых рисчорритах											
1	0264	Отсутствуют	4,229	2,5	0,00-?	0,88	15	0, n-	0, n-	0,03	0,01
2	1607	Слабые	4,219	8,0	0,00-?	0,73	20	0,0 n+	0,03	0,00 n	0,0 n+
3	1608	Средние	4,232	1,0	0,00-?	0,82	20	0,0 n+	0,03	0,00 n	0,0 n+
4	0751(1)	Отсутствуют	4,230	2,0	0,00-?	0,86	20	0,3	0,1	0,0 n-	0,3
5	0751(2)	"	4,226	7,0	0,00-0,36	-	-	0, n+	0,1	0,0 n-	0,0 n+
6	0752	"	4,234	0,0	0,00-?	0,85	20	0,3	0,0 n	0,01	0,0 n
7	0753	Слабые	4,232	1,0	0,00-?	0,83	15	0,1	0,1	0,0 n-	0,0 n
8	1125	Отсутствуют	4,225	6,5	0,00-0,71	-	-	0,1	0,1	0,0 n-	0,00 n
9	1126	"	4,238	0,0***	-	1,00	-	0,1	0,03	-	0,00 n
10	1667(1)	"	4,231	1,0	-	0,98	-	0, n	0,0 n	0,0 n-	0,0 n
11	1667(2)	"	4,231	3,5	0,00-0,25	-	-	0,3	0,0 n	0,0 n-	0,0 n
12	1764	"	4,232	1,0	0,00-?	0,82	25	0,1	0,1	0,0 n-	0,0 n+
13	1767(1)	Слабые	4,226	6,0	0,00-?	0,79	45	0,1	0, n-	0,00 n	0,01
14	1767(2)	Отсутствуют	4,226	7,0	0,00-0,23	0,75	85	0,1	0,1	0,00 n	0,01
15	0593(1)	Слабые	4,226	7,0	0,00-0,19	0,71	60	0,3	0, n-	0,0 n-	0,0 n-
16	0593(2)	"	4,232	2,5	0,00-0,20	0,75	70	0,3	0, n-	0,0 n-	0,0 n-
17	0604	Сильные	4,224	7,0	0,00-0,22	0,71	60	0, n-	0,3	0,0 n-	0,0 n-
18	1176(1)	Отсутствуют	4,231	2,5	0,00-0,33	0,86	40	0,3	0,1	0,0 n	0,0 n-
19	1176(2)	"	4,232	2,5	0,00-0,22	0,80	95	0,1	0, n-	0,0 n	0,01
20	1179(1)	Слабые	4,235	0,5	0,00-0,22	0,78	55	0, n-	0, n-	0,1	0,03
21	1179(2)	Отсутствуют	4,231	3,5	0,00-0,22	-	-	0,1	0, n-	0,1	0,0 n-
22	1190(1)	Отсутствуют	4,226	4,0	-	0,99	-	0,0 n	0,1	0,003	0,01
23	1190(2)	Сильные	4,231	1,5	-	0,96	-	0,0 n	0,1	0,003	0,01
24	0850/М	Отсутствуют	4,232	1,0	-	0,90	-	0,3	0,1	0,01	0,0 n+
25	0859/М	"	4,240	0,0***	0,00-0,21	0,83	60	0,3	0, n-	0,01	0,0 n+
26	1409	"	4,239	0,0***	-	0,85	-	0,1	0,0 n+	0,003	0,0 n
Пегматиты в слюдяных рисчорритах											
27	1378	Отсутствуют	4,229	5,0	0,00-0,19	-	-	0, n-	0,3	0,00 n	0,00 n+
28	1643	Сильные**	4,226	4,0	0,00-?	0,79	-	0,1	0,03	0,0 n-	0,0 n-
29	1381(1)	Отсутствуют	4,232	1,0	-	0,89	-	0, n-	0,0 n+	0,0 n-	0,1
30	1381(2)	"	4,235	1,0	0,00-0,26	0,80	80	0, n-	0, n-	0,0 n-	0,0 n+
31	T-13	"	4,229	2,5	0,00-?	0,83	25	0, n-	0,1	0,0 n-	0,0 n+
Пегматиты в гнейсовидно-порфириовидных рисчорритах											
32	1611	Сильные**	4,230	3,0	0,00-?	0,75	50	0,0 n+	0,03	0,00 n-	0,00 n
33	1482(1)	Сильные**	4,226	4,0	-	0,92	-	0, n-	0,03	0,00 n	0,01
34	1482(2)	Сильные**	4,222	6,5	-	0,92	-	0, n-	0,0 n	0,003	0,0 n-
35	1484(1)	Слабые	4,230	2,0	-	0,88	-	0,3	0, n-	0,00 n-	0,00 n+
36	1484(2)	"	4,226	4,0	-	0,86	-	0,1	0,0 n+	0,00 n	0,00 n
37	1485	Отсутствуют	4,235	0,5	0,00-0,18	-	-	0,0 n	0,1	0,00 n-	0,00 n-
38	1485(1)	"	4,230	2,0	0,00-?	0,86	30	0,0 n+	0,1	0,00 n	0,1
39	1485(2)	"	4,230	4,0	0,00-0,25	-	-	0,0 n+	0,1	0,00 n	0,00 n
Апатито-нефелиновая порода в рисчорритах											
40	0756	Слабые	4,223	9,0	0,00-0,21	0,80	85	0, n-	0, n-	0,01	0,03

\*, \*\*, \*\*\* - аналогичны примечаниям к табл. 1.

Геологическое положение исследованных образцов

Пегматиты в пироксеновых рисчорритах. 1 - северный цирк перевала Обманно-го, г. Велепахк; 2, 3 - г. Рестиньон: 2 - альбитизированная эгирин-полевошпатовая жила, 3 - эгирин-полевошпатовая жила с цирконом; 4-9 - "Эвдиалитовая" перемычка Кукисвумчорра; 4, 5 - эгирин-полевошпатовый пегматит с эвдиалитом ("амазонитоподобная" и адуляровидная разности полевого шпата - здесь и далее цифрами в скобках выделены: (1) - данные для непрозрачных матовых участков в кристаллах полевого шпата, (2) - данные для прозрачных адуляровидных участков), 6, 7 - "амазонит" из разных участков жилы, 8, 9 - полевой шпат из гакманитового гнезда; 10-12 - "Эвдиалитовая" перемычка Кукисвумчорра, пегматит, описанный И.П. Тихоненковым (1963): 10 - "амазонит", 11 - адуляр, 12 - полевой шпат из гакманитового гнезда; 13, 14 - "Цирконовая" перемычка Кукисвумчорра, пегматит с эвдиалитом; 15-17 - южный склон г. Петреллуса, арфведсонит-полевошпатовый пегматит; 18-21 - северо-восточный цирк г. Тахтарпор у восточного выхода из ущелья Рамзая, зональное пластование: 18, 19 - крупнозернистый полевой шпат из эвдиалит-энигматитовой зоны, 20, 21 - крупнозернистый полевой шпат из пироксен-полевошпатовой зоны; 22, 23 - там же, эгирин-полевошпатовая жила с нефелином, эвдиалитом и лампрофиллитом; 24, 25 - "Апатитовый" цирк г. Расвумчорр, арфведсонит-полевошпатовый пегматит с эвдиалитом: 24 - "амазонит", 25 - мелкие хорошо образованные кристаллики полевого шпата из полости с гизингеритом, ломоносомитом, эвдиалитом, ловозеритом и щербаковитом (см. рис. 2); 26 - г. Эвеслогчорр, 2-й левый приток р. Вуоннемийок, астрофиллит-полевошпатовая жила ("амазонит").

Пегматиты в слюдяных рисчорритах. 27 - южный отрог г. Кукисвумчорр, эгирин-лепидомелан-полевошпатовая жила; 28 - ущелье Рисчорра, эгирин-полевошпатовая жила с анальцитом и шизолитом; 29, 30 - южный отрог Кукисвумчорра, лепидомелан-полевошпатовый пегматит с эвдиалитом, ринкитом и лучистым сфеном; 31 - долина Кукисвум в районе Перевальных озер, арфведсонит-полевошпатовый пегматит с апатитом, описанный О.Б. Дудкиным с соавторами (1964).

Пегматиты в гнейсовидно-порфиридных рисчорритах. 32 - г. Ньюярпахк, эгирин-полевошпатовый пегматит с нефелином; 33-36 - пегматиты в ущелье Ферсмана (материал М.Д. Дорфмана); 37-39 - г. Эвеслогчорр арфведсонит-полевошпатовая жила с астрофиллитом и ловчорритом.

Апатито-нефелиновая порода. 40 - восточный перевал Петреллуса, апатитовое обособление в пироксеновых рисчорритах.

содержание альбитовой фазы оценивалось приблизительно в 5-7%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (в табл. 1 и 2 такие отражения выделены как "слабые"). При столь низком содержании альбитовой фазы структуру распада обычно не удается наблюдать под микроскопом. В тех случаях, когда на дифрактограммах присутствовали отчетливые рефлексы  $(\bar{2}01)$  альбита (такие отражения альбитовой фазы обозначены как "сильные"), его содержание оценивалось десятками процентов. Для точного определения содержания альбита использовался метод гомогенизации пертита путем длительного сухого отжига, после чего на дифрактограммах измерялось смещение рефлекса  $(\bar{2}01)$  Orville, 1958).

Полученные данные показывают, что полевые шпаты в типичных разностях рисчорритов являются существенно калиевыми. Натриевый компонент в них присутствует практически только в изоморфной форме и в исчезающе малых количествах - в большинстве образцов менее 3%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (при точности определения  $\pm 3$  мол. %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Обращает внимание, что они являются более чистыми, чем калиевая фаза практически полностью распавшихся микроклин-пертитов

Т а б л и ц а 3

Валовой состав и состав натриевой фазы микропертитов из эндоконтактных разностей рисчорритов

Обра- зец	Валовой состав пертита		Содержание изоморфного калиевого компонента в альбитовой фазе		Среднее содержание изоморфной примеси в фазах пертита по расстоянию между рефлексами (201) альбита и калишпата **	
	$d(201)(\text{Å})$ послед. от- жига	содержание $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , мол. %	$d(201)(\text{Å})$ альбитовой фазы	содержание $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , мол. %	$\Delta 2\theta_{\text{FeK}\alpha}$ , град.	содержание примеси, мол. %
			Рисчорриты			
1605	4,195	25,5	4,030	0,0	1,33	1,5
1184	4,185	31,0	4,038	3,0	1,28	5,0
0649	4,183	32,0	4,036	2,0	1,25	7,0
1651	4,167	39,0	4,030	0,0	1,31	3,0
1653	-	-	4,033	1,0	1,33	1,5
1602	4,171	37,5	4,038	3,0	1,27	6,0
1604	4,189	28,5	4,045	6,0	1,25	7,0
1610	4,183	32,0	4,033	1,5	1,29	4,0
1601	4,195	25,5	-	-	-	-
0973	4,185	31,0	-	-	-	-
0974	4,201	22,0	-	-	-	-
0589(1)	4,190	28,0	-	-	-	-
			Пегматиты в рисчорритах			
1643	4,192	23,5	4,033	1,0	1,29	4,0
1611	4,181	31,0	4,029	0,0	1,34	1,0
1482/Д(1)	-	-	4,033	1,0	1,27	6,0
1482/Д(2)	4,151	46,0	4,035	2,0	1,28	5,0

\* 70 ч при 1050°C.

\*\* По методике А.С.Марфунина (1962).

из нефелиновых сиенитов массива, содержащих до 5-7% изоморфного альбитового компонента (Боруцкий, 1971б).

В то же время полевые шпаты из эндоконтактных разностей рисчорритов весьма часто являются пертитами с гораздо более высоким содержанием альбитовой фазы (до 40% и более), о чем сообщалось ранее (см. табл. 3), что соответствует составу полевого шпата в контактирующих с рисчорритами нефелиновых сиенитах. Характерно, что в калиевой фазе пертитовых полевых шпатов наблюдается повышенное содержание изоморфного натриевого компонента (в среднем до 6%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

#### СТРУКТУРНАЯ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Несмотря на выдержанный химический состав, полевые шпаты в типичных разностях рисчорритов удивительно неоднородны по окраске, степени прозрачности и другим физическим и оптическим свойствам, меняющимся часто не только

Т а б л и ц а 4

Химические анализы прозрачных и непрозрачных участков в монокристаллах

Компонент	Хибиниты						Рискорриты	
	Образец 1064		Образец 1045		Образец 1134		Образец 848/М	Образец
	1*	2*	1	2	1	2		1
SiO <sub>2</sub>	65,30	65,00	65,13	65,60	64,33	63,55	62,16	64,13
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,12	0,02	0,06	Сл.	Сл.	Сл.	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,29	18,17	18,67	18,56	18,45	18,19	17,68	18,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,81	0,54	0,54	0,68	0,61	0,95	0,46
MgO	0,08	0,03	0,05	0,01	0,07	0,05	0,10	0,08
CaO	0,011	0,016	0,009	0,001	0,025	0,03	0,025	0,008
SrO	0,055	0,071	0,093	0,121	0,07	0,16	0,026	0,000
BaO	0,17	0,17	0,17	0,24	0,28	0,32	0,72	0,04
Na <sub>2</sub> O	5,00	4,65	5,62	5,33	4,52	4,56	0,22	0,45
K <sub>2</sub> O	9,23	9,90	8,44	8,60	9,86	9,96	15,65	15,54
Rb <sub>2</sub> O	0,025	0,022	0,024	0,024	0,028	0,024	0,044	0,11
Cs <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Li <sub>2</sub> O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
H <sub>2</sub> O+	0,11	0,31	0,23	0,20	0,09	0,71	0,11	0,07
П.П.П.	-	-	0,57	-	0,22	-	0,32	0,48
Сумма	99,14	99,27	99,57	99,29	98,62	98,16	98,01	99,64
Удельный вес	2,57	2,57	2,57	2,58	2,57	2,58	2,56	2,56
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	55	58	49	51	58	58	96	95
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	44	41	50	48	40	41	2	4
RbAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,14	0,38
BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	1,4	0,07
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,05	0,08	0,04	0,01	0,12	0,15	0,13	0,04
SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,15	0,19	0,25	0,32	0,19	0,43	0,07	0,00

\* 1 - непрозрачные, 2 - прозрачные участки кристаллов полевого шпата.

## Геологическое положение исследованных образцов

Образец 1064 - юго-западный склон г.Кумьечорр, ксенолиты арфведсонит-полевошпатового пегматита в меланократовой дайковой породе среди грубозернистых трахитоидных хибинитов; образец 1045 - южный склон г.Айкуайвентчорр, пегматит арфведсонит-полевошпатового состава в массивных хибинитах; образец 1134 - перевал Чорргор, ксенолиты арфведсонит-полевошпатового пегматита в шонкинит-порфировой дайке среди среднезернистых трахитоидных хибинитов; образец 848/М - санидин пойкилитовой структуры из пироксенового рискоррита Апатитового цирка г.Расвумчорр; образец 1667 - пегматит Эвдиалитовой перемычки

в соседних участках породы, но даже в пределах одного и того же монокристалла полевого шпата. Из-за непостоянства оптических констант полевые шпаты рискорритов описывались под самыми различными названиями: ортоклазы, анортноклазы (точнее, калиевые анортноклазы) или адуляры; сообщалось также о присутствии в этих породах микроклинов. Водяно-прозрачные или бесцветные полупрозрачные разности полевого шпата, отличающиеся несовершенной спайностью и

полевого шпата из разных петрографических комплексов Хибинского массива, %

Породы ийолит-уртитового ряда								
1667	Образец 817/М		Образец 1470		Образец 961/М		Образец 1760	
2	1	2	1	2	1	2	1	2
64,06	63,43	64,06	63,30	63,40	63,20	63,36	63,33	63,83
0,04	0,03	0,05	Сл.	0,00	0,11	0,07	0,06	0,04
18,20	18,00	18,13	17,85	17,77	18,10	17,64	18,11	18,58
0,42	0,87	0,85	0,95	1,09	0,95	0,95	0,66	0,68
0,19	0,07	0,05	0,07	0,11	0,07	0,03	0,13	0,13
0,021	0,003	0,003	0,026	0,030	0,001	0,002	0,001	0,005
0,007	0,009	0,010	0,003	0,011	0,002	0,003	0,006	0,120
0,11	0,63	0,88	0,20	0,63	0,42	0,48	0,17	1,20
0,63	1,03	1,11	0,46	0,86	0,69	0,74	0,71	1,28
14,99	14,80	14,42	15,92	15,13	15,29	15,72	15,24	14,02
0,102	0,035	0,033	0,098	0,032	0,030	0,030	0,049	0,020
0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
0,17	0,12	0,00	0,44	0,03	0,07	0,20	0,20	0,09
0,38	0,65	-	0,21	0,52	-	-	-	-
99,32	99,68	99,60	99,53	99,61	98,94	99,23	99,67	100,00
2,56	2,57	2,57	2,56	2,57	2,56	2,57	2,57	2,59
93	89	88	95	91	93	92	93	85
6	9	10	4	8	6	7	6	12
0,31	0,11	0,10	0,30	0,10	0,09	0,09	0,15	0,06
0,2	1,2	1,6	0,4	1,2	0,8	0,9	0,3	2,2
0,10	0,01	0,01	0,13	0,15	0,01	0,01	0,01	0,02
0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,32

г.Кукисвумчорр (Тихоненков, 1963) с амазонитоподобным микроклином и адуляровидным ортоклазом; образец 817/М - месторождение Расвумчорр, пегматит эгирин-диопсид-полевошпатового состава с различным по степени прозрачности ортоклазом; образец 1470 - г.Юкспор, штольня Материальная, пегматит эгирин-диопсид-полевошпатового состава с амазонитоподобным микроклином и санидином; образец 961/М - месторождение Расвумчорр, пегматит эгирин-диопсид-полевошпатового состава с различным по степени прозрачности микроклином; образец 1760 - пегматит западного склона г.Куэльпор (Тихоненков, 1963) с амазонитоподобным микроклином и санидином.

наличием раковистого излома, обычно обнаруживают моноклинную симметрию; непрозрачные, замутненные, зеленоватые (амазонитоподобные) разности, как правило, оказываются микроклинами.

Неоднородные полевые шпаты в рихсчорритах наблюдаются как непосредственно в породе, так и в пегматитовых образованиях и в поздних гидротермальных жилах. Это свидетельствует о широком развитии процессов, в результате которых подобная неоднородность возникает.

Исследуя характер неоднородности полевых шпатов рясчорритов, мы попытались выявить различия в химическом составе прозрачных и непрозрачных участков в монокристаллах минерала. Необходимые для полного химического анализа количества такого материала были отобраны под бинокуляром в иммерсионной среде. Для сравнения проанализированы также аналогичные неоднородные выделения полевого шпата из ийолит-уртитов и нефелиновых сиенитов.

Полученные данные (табл. 4) показывают, что прозрачные и непрозрачные участки зерен полевого шпата из комплекса хибинитов (образцы 1045, 1064, 1134) содержат практически одинаковое количество натрия и мало различаются по содержанию железа, кальция и других микропримесей. Внешне однородные, при наблюдении под микроскопом прозрачные обособления в зернах полевого шпата из хибинитов оказались субмикроскопическими пертитами, содержащими до 40-60% альбитовой фазы, что было подтверждено и рентгенометрическими данными (Боруцкий, 1971а,б).

В противоположность этому в неоднородных кристаллах существенно калиевых полевых шпатов из рясчорритов (образец 1667) и ийолит-уртитов (образцы 817/М, 961/М, 1470 и 1760) установлено как сходство, так и различие в химическом составе прозрачной и непрозрачной фракций, сопровождающееся изменением структурного состояния полевых шпатов. Так, если в образце 817/М, в котором прозрачная и непрозрачная фракции обе представлены ортоклазом, и в образце 961/М, в котором обе фракции являются микроклином, не выявлено никаких различий в составе полевого шпата, то в образцах 1667, 1470 и 1760, где прозрачная фракция представлена моноклинной, а непрозрачная - триклинной модификациями, установлено отчетливое обогащение ортоклаза натрием, барием, стронцием и (в одном случае) кальцием, а микроклина - рубидием.

Обогащение ортоклаза натрием (и, вероятно, другими элементами) может быть объяснено большей изоморфной емкостью неупорядоченной формы калиевого полевого шпата, что согласуется с опытами по ионному обмену в гидротермальных условиях для серии санидин-микроклин, проведенными Н.Ф.Челищевым и В.Л.Боруцкой (1972). С этими представлениями, однако, не согласуется накопление рубидия в более упорядоченной форме калиевого полевого шпата рясчорритов и ийолит-уртитов. Возможно, что причину этого следует искать в малой концентрации рубидия в исследованных полевых шпатах, не превышающей предельного его содержания в микроклине при соответствующих термодинамических параметрах.

#### МИКРОПРИМЕСИ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ РЯСЧОРРИТОВ

Распределение изоморфных микропримесей железа, бария и стронция между фазами криптопертита в процессе фазового распада в полевом шпате было исследовано с помощью электронного микросонда "Камека" MS-46 для образца из грубозернистых трахитоидных хибинитов (рис. 3 - см. приложение). Установлено, что барий концентрируется исключительно в калишпатовой фазе пертита, в то время как стронций и железо входят и в калишпатовую, и в альбитовую фазы, хотя в первой их содержание несколько выше. Для кальция таких данных, к сожалению, получить не удалось, так как его содержание в хибинских полевых шпатах ниже чувствительности прибора.

Исходя из приведенных данных можно ожидать, что существенно калиевые полевые шпаты рясчорритов и ийолит-уртитов будут резко обогащены барием и в какой-то степени стронцием и железом по сравнению с кали-натриевыми полевыми шпатами нефелиновых сиенитов массива, если они кристаллизовались из более или менее однородных расплавов.

Т а б л и ц а 5

Содержание микропримесей Fe, Ba, Sr и Ca в полевых шпатах из пород и пегматитов Хибинского массива, %

Главные типы пород массива	Fe		Ba		Sr		Ca		Число образцов
	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	
Полевые шпаты пород									
Нефелиновые сиениты	0,23	0,07-0,5	0,22	0,01-0,5	0,12	0,003-0,5	0,13	0,02-1,0	117
Пойкилитовые нефелиновые сиениты	0,24	0,1-0,5	0,27	0,02-0,7	0,08	0,002-0,3	0,06	0,005-0,3	52
Ийолитуртиты	0,27	0,1-0,3	0,66	0,2-2,0	0,13	0,01-0,5	0,14	0,01-0,7	29
Относительное содержание микропримесей*	1:1,0 : 1,2		1:1,2 : 3,0		1:0,7 : 1,1		1:0,4 : 1		
Полевые шпаты пегматитов									
Нефелиновые сиениты	0,23	0,02-0,7	0,17	0,01-0,5	0,06	0,002-0,3	0,07	0,002-0,5	119
Пойкилитовые нефелиновые сиениты	0,20	0,05-0,5	0,15	0,03-0,3	0,02	0,003-0,1	0,05	0,005-0,3	39
Ийолитуртиты	0,36	0,05-1,0	0,42	0,05-2,0	0,03	0,002-0,2	0,13	0,002-2,0	85
Относительное содержание микропримесей*	1:0,9 : 1,6		1:0,9 : 2,5		1:0,3 : 0,5		1:0,7 : 1,9		

\* Содержание микропримесей в нефелиновых сиенитах и соответственно в пегматитах нефелиновых сиенитов принято за единицу.

Действительное содержание микропримесей Fe, Ba, Sr и Ca в полевых шпатах из нефелиновых сиенитов, пойкилитовых нефелиновых сиенитов и ийолит-уртитов, а также пегматитовых образований в этих породах сопоставлено в табл. 5. Данные статистической обработки показывают, что только в калиевых полевых шпатах из ийолит-уртитов и залегающих в них пегматитов наблюдается существенное обогащение барием и железом. Содержание этих элементов в калиевых полевых шпатах комплекса рихсдорритов практически не отличается от такового в кали-натриевых полевых шпатах нефелиновых сиенитов. В то же время вместо ожидаемого увеличения содержания стронция в полевых шпатах пойкилитовых нефелиновых сиенитов наблюдается резкое его уменьшение, так же как и уменьшение содержания кальция.

Т а б л и ц а 6

Содержание микропримесей Fe, Ba, Sr и Ca в полевых шпатах разных структурных и морфологических типов, %

Типы полевых шпатов	Fe		Ba		Sr		Ca		Число образцов
	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	среднее содержание	вариации	
Высокие ортоклазы (крипто- и микропертиты) из эндоконтактных разностей рисчорритов	0,24	0,1-0,5	0,29	0,05-0,5	0,12	0,01-0,1	0,08	0,02-0,2	17
Беспертитовые гомогенные максимальные микроклины из типичных разностей рисчорритов	0,23	0,1-0,3	0,17	0,02-0,3	0,018	0,002-0,05	0,036	0,01-0,1	9
Беспертитовые адуляровидные низкие санидины и высокие ортоклазы из типичных разностей рисчорритов	0,24	0,1-0,3	0,31	0,07-0,5	0,033	0,005-0,1	0,023	0,005-0,05	8

Дефицит стронция и кальция в полевых шпатах рисчорритов, по-видимому, обусловлен геохимическими, а не кристаллохимическими причинами. При сопоставлении содержания микропримесей в полевых шпатах, относящихся к разным структурным и морфологическим типам (табл. 6), ясно видно, что пертитовые полевые шпаты из эндоконтактных разностей рисчорритов по содержанию микроэлементов практически не отличаются от пертитов из хибинитов и фойяитов, в то время как существенно калиевые полевые шпаты из типичных разностей рисчорритов (моноклинные и триклинные) резко обеднены стронцием и кальцием<sup>1</sup>. В связи с этим представляют интерес данные Л.В.Козыревой (1966) об обогащении полевых шпатов (и нефелина) рисчорритов рубидием по сравнению с этими минералами в нефелиновых сиенитах и ийолит-ургитах.

Исходя из принятых в настоящее время представлений о магматическом происхождении рисчорритов в период между кристаллизацией сходных по составу разностей нефелиновых сиенитов (хибинитов и фойяитов), трудно объяснить возникновение столь резкой геохимической специализации в пойкилитовых нефелиновых сиенитах, которая приводит к существенному обогащению пороодообра-

<sup>1</sup> Из табл. 6 следует, что (как уже отмечалось выше) моноклинная модификация калиевого полевого шпата в рисчорритах содержит несколько больше бария и стронция, чем триклинная.

зующих минералов рисчорритов калием и рубидием и обеднению их натрием, стронцием и кальцием. Тем более трудно представить себе кристаллизацию в' эндоконтактных частях рисчорритовой интрузии полевых шпатов, не отличающихся по химическому составу от полевых шпатов окружающих нефелиновых сиенитов.

#### СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ РИСЧОРРИТОВ

Степень рентгеновской триклинности ( $\Delta_p$ ) измерялась по величине расщепления рефлексов (131) и (131) (Goldsmith, Laves, 1954), а в случае их нерасщепленности — по ширине пика (131) на высоте  $2/3$  от основания (Марфунин, 1962). Образцы с расщепленными отражениями отнесены к триклинной фазе, образцы с нерасщепленными отражениями независимо от ширины пика (131) — к моноклинной (условно). Образцы с видимой неоднородностью разделялись на прозрачную и непрозрачную фракции, однако достичь полного разделения удавалось не всегда и на дифрактограммах имелись отражения как моноклинной, так и триклинной фаз. Их соотношение определялось по графику, составленному нами для искусственных смесей максимального микроклина и высокого ортоклаза (Боруцкий, 1971б).

Полученные данные (см. табл. 1 и 2) свидетельствуют о широком распространении в рисчорритах и развитых в них пегматитах как моноклинных, так и триклинных калиевых полевых шпатов, причем обе структурные модификации часто присутствуют в одном и том же штуде породы и даже в одном и том же монокристалле полевого шпата.

Статистически обработанные данные о степени рентгеновской триклинности полевых шпатов рисчорритов (табл. 7) показывают, что в отличие от полевых шпатов нормальных нефелиновых сиенитов (Боруцкий, 1971б) для исследованных образцов характерны в основном лишь крайние значения степени триклинности: 0,00–0,40 для моноклинной фазы и 0,70–1,00 для триклинной при практически полном отсутствии промежуточных значений. Это справедливо как для полевых шпатов пород, так и для полевых шпатов пегматитов, хотя соотношение между моноклинной и триклинной модификациями в этих геологических образованиях различно: в породе преобладают ортоклазы (более 70%), в пегматитах — микроклины (свыше 60%).

Как известно, величину угла оптических осей  $2V$  можно использовать как константу, непосредственно отражающую изменения в структурном состоянии калиевых полевых шпатов (т.е. в степени кремнеалюминиевого упорядочения в структуре), поскольку  $2V$  мало зависит как от содержания изоморфного альбитового компонента в калишпатовой фазе, так и от субмикроскопических выделений альбитовой фазы в криптопертитах, а также от субмикроскопического двойникования в полевошпатовых блок-кристаллах (Марфунин, 1962).

Наши измерения показывают, что угол оптических осей в калиевых полевых шпатах из типичных рисчорритов — от  $33,5$  до  $83^\circ$ , однако между  $55$  и  $74^\circ$  наблюдается разрыв. Сходные данные получены Л.В.Козыревой (1967), показавшей, что  $2V$  в полевых шпатах рисчорритов меняется от  $47$  до  $85^\circ$  с максимумами при  $55$  и  $85^\circ$ , которым соответствуют два максимума в изменении рентгеновской триклинности с  $\Delta_p = 0,27$  и  $\Delta_p = 1,00$ . То же самое указал и А.В.Галахов (1959) отмечавший, что для рисчорритов характерны пятнистые полевые шпаты с  $2V$   $52$ – $57^\circ$  в одних частях зерен и  $81$ – $87^\circ$  — в других<sup>1</sup>.

Согласно классификации А.С.Марфунина (1962), калиевые полевые шпаты с  $2V$  менее  $44^\circ$  в плоскости, перпендикулярной (010), должны быть отнесены к

<sup>1</sup> Более высокие значения  $2V$  (до  $85$ – $87^\circ$ ), приводимые А.В.Галаховым, по-видимому, обусловлены неточностью измерений.

Т а б л и ц а 7

Статистические данные о рентгеновской триклинности калиевых полевых шпатов из комплекса рисчорритов

Геологические образования	Число образцов	Частота встречаемости образцов со степенью триклинности $\Delta_r$ в интервалах (в %)		
		0,0-0,4	0,5-0,6	0,7-1,0
Рисчорриты	49	73,0	1,5	25,5
Из них:				
пироксеновые	39	69,0	0,0	31,0
сланцевые	5	72,0	5,5	22,5
гнейсовидные	5	94,0	0,0	6,0
Петматиты в рисчорритах	39	37,0	0,0	63,0
Из них:				
в пироксеновых	26	39,0	0,0	61,0
в сланцевых	5	47,0	0,0	53,0
в гнейсовидных	8	35,0	0,0	65,0

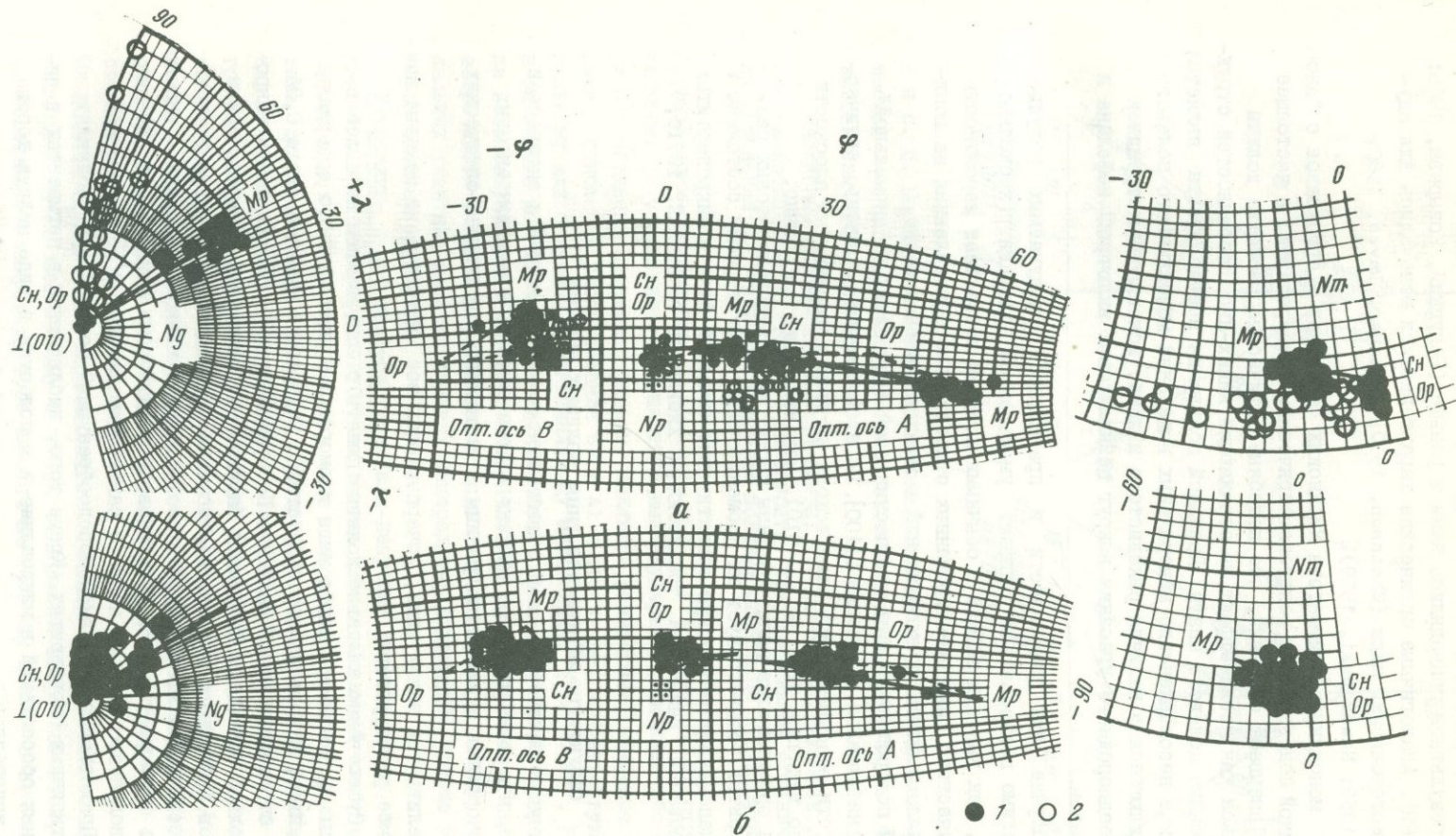
низкому санидину, с  $2V$  44-60° - к высокому ортоклазу и с  $2V$  около 80° - максимальному микроклину. Таким образом, в типичных рисчорритах присутствуют и часто сосуществуют в одной и той же породе и даже в одном и том же монокристаллическом выделении полевого шпата две его формы с совершенно разным структурным состоянием: моноклинная, с весьма неупорядоченным распределением Si и Al (низкий санидин - высокий ортоклаз) и триклинная, с упорядоченным распределением Si и Al (микроклин, близкий к максимальному).

В пертитовых полевых шпатах из эндоконтактных разностей рисчорритов угол оптических осей варьирует от 53 до 69°, реже до 78-81°, т.е. калиевая фаза этих образований соответствует высокому или промежуточному ортоклазу (или микроклину) и реже максимальному микроклину - формам, преимущественно с промежуточным структурным состоянием, характерным для пертитов из нефелиновых сиенитов массива.

На рис. 4 показана ориентировка оптической индикатрисы в калиевых полевых шпатах типичных разностей рисчорритов (а) и в калишпатовой фазе пертитов из эндоконтактных разностей рисчорритов (б) в проекции на плоскость, перпендикулярную [100]. Градуировка стереографической сетки дана в углах Бекке  $\phi$  и  $\lambda$  (Марфунин, 1962). За начало координат приняты полюсы спайности (010) с  $\phi = 90$  и  $\lambda = 0^\circ$  и (001) с  $\phi = 0$  и  $\lambda = 90^\circ$ .

Данные кристаллооптических измерений в основном согласуются с определениями симметрии полевых шпатов рентгенометрическим методом: образцы с  $2V$  менее 55° имеют моноклинную или близкую к моноклинной ориентировку оптической индикатрисы, образцы с  $2V$  более 75° - триклинную ориентировку. Соответствие между оптической ( $\Delta_0$  равна 0,06 угла погасания на плоскости (001)) и рентгеновской триклинностью свидетельствует об отсутствии в полевых шпатах рисчорритов субмикроскопического двойничкования или субмикроскопических пертитов, которые наблюдались в нефелиновых сиенитах массива (Боруцкий, 1971б).

Однако для некоторых санидинов и ортоклазов определена "аномальная" ориентировка оптической индикатрисы, отличающаяся от таковой для моноклинных и триклинных полевых шпатов. Достаточно сказать, что в этих образцах углы  $N_g : \perp (010)$  и  $N_m : \perp (001)$  достигали 28° вместо предельного значения 18,5°



Р и с. 4. Ориентировка оптической индикатрисы в калиевых полевых шпатах из типичных рисчорритов (а) и в калишпатовой фазе пертитов из эндоконтактовых рисчорритов (б);

1 - нормальные данные, соответствующие величине рентгеновской триклинности в образце; 2 - данные "аномальных" замеров в адулярах. "Сн" - санидин, "Ор" - ортоклаз, "Мр" - микроклин. Треугольниками ограничены предельные положения элементов оптической индикатрисы по А.С.Марфунину (1962)

в максимальном микроклине.

Подобные результаты приводились нами и раньше (Боруцкий, Козырева, 1968; Боруцкий, 1969). Аналогичные оптические характеристики отмечались для адуляров ряда месторождений мира (Chaisson, 1950; Bambauer, Laves, 1960; Ansilewski, 1958; Nowakowski, 1959).

Поскольку моноклиная симметрия хибинских санидинов и ортоклазов с "аномальной" оптикой подтверждена рентгенометрическими измерениями, в настоящее время уже не вызывает сомнений, что подобные оптические свойства должны рассматриваться как псевдоэффект, не отражающий каких-либо особенностей структурного состояния полевого шпата. Причиной появления псевдоэффекта является кристаллическое несовершенство минеральных выделений моноклиного полевого шпата, проявляющееся в наличии раковистого излома, искривленных трещинок спайности, неоднородного угасания вокруг пойкилитовых включений нефелина и других минералов.

В этом случае для уверенности в правильности получаемых результатов необходимо пользоваться шлифами уменьшенной площади (несколько миллиметров), так как при работе с обычными шлифами возрастает вероятность измерений в участках, разориентированных относительно определенных на гониометре кристаллографических направлений в монокристалльном зерне.

Наибольший поворот плоскости оптических осей в образцах с "аномальной" ориентировкой наблюдался в сечении  $\perp [100]$ . По этой причине степень оптической триклинности рассчитывалась нами исходя из угла погасания на плоскости (001), а не по величине угла  $Ng : \perp (010)$ , как это делается обычно.

Оптическая ориентировка калиевой фазы пертитов из эндоконтактовых разностей рисчорритов соответствует их промежуточному структурному состоянию и ближе всего напоминает оптическую ориентировку калиевой фазы в микропертитах из альбитизированных разностей трахитоидных хибинитов (Боруцкий, 1971б, фиг. 9-IV).

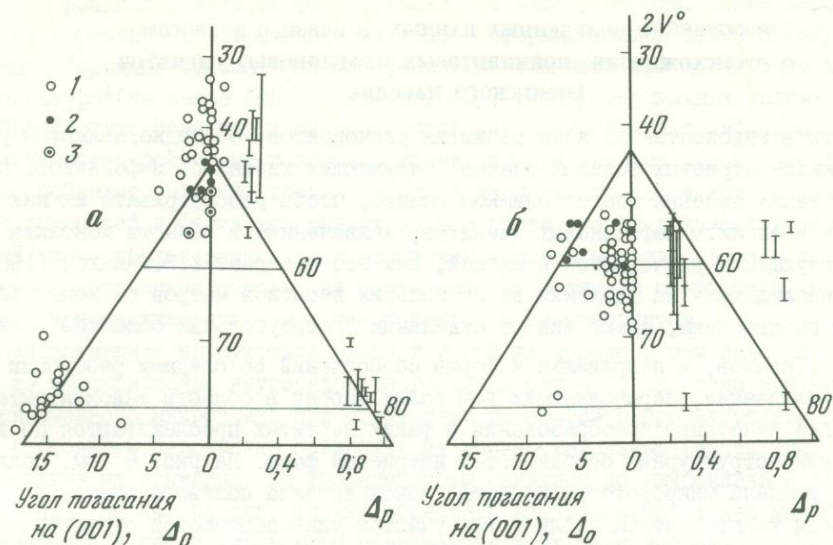
#### СТРУКТУРНО-ОПТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

На рис. 5. угол оптических осей сопоставлен с рентгеновской и оптической триклинностью, что позволяет для полевых шпатов обычных и эндоконтактовых разностей рисчорритов определить границы естественных структурно-оптических типов.

Можно выделить три таких типа, исчерпывающих все многообразие полевых шпатов в комплексе рисчорритов.

**Адуляры.** Существенно калиевые полевые шпаты с содержанием не более 5-7 мол %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , исключительно в виде изоморфной примеси; часто содержание натрия еще меньше, вплоть до его отсутствия. Содержат в среднем около 0,3% бария, 0,03% стронция и 0,02% кальция. По сравнению с сосуществующими микроклинами несколько обогащены натрием и барием. Наиболее неупорядочены среди полевых шпатов Хибинского массива в отношении распределения Si и Al в структуре; по классификации А.С. Марфунина соответствуют низкому санидину - высокому ортоклазу.  $2V = 33,5 \div 55^\circ$ . Рентгеновски и оптически моноклинные. Внешне бесцветные, водянпрозрачные, часто с раковистым изломом и несовершенной спайностью. Представляют основной породообразующий полевой шпат пойкилитовой структуры в типичных рисчорритах. Кроме того, наблюдаются в пегматитах в виде неправильных обособлений в микроклине и в полостях в виде мелких хорошо образованных кристаллов.

**Микроклины.** Существенно калиевые полевые шпаты (вплоть до чисто калиевого полевого шпата) с содержанием не более 5-7 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  в виде изо-



Р и с. 5. Соотношение угла оптических осей  $2V$  с рентгеновской  $\Delta_r$  и оптической  $\Delta_0$  степенью триклинности в полевых шпатах из типичных (а) и эндоконтактных (б) рисчорритов

1 - массивные пироксеновые рисчорриты; 2 - массивные слюдяные рисчорриты; 3 - гнейсовидно-трахитоидные рисчорриты. Треугольниками ограничены пределы изменения констант для калиевых полевых шпатов по А.С.Марфунину (1962)

морфной примеси. Содержат в среднем около 0,17% бария, 0,02% стронция и 0,03% кальция. По сравнению с сосуществующими адулярами несколько обогащены рубидием и обеднены натрием и барием. Являются разностями, наиболее упорядоченными в отношении распределения Si и Al в структуре, соответствующими максимальному или близкому к максимальному микроклину.  $2V = 75-83^\circ$ . Рентгеновски и оптически максимально триклинные. Обычно непрозрачные (замутненные), иногда зеленоватые, амазонитоподобные. Наиболее распространены в пегматитах, но встречаются также в породах как в виде самостоятельных зерен, так и в отдельных участках монокристалльных минеральных выделений, другие участки которых сложены адуляром.

**Микроклин- и ортоклаз-пертиты.** Кали-натровые полевые шпаты, в которых натриевый компонент присутствует как в виде самостоятельной альбитовой фазы (15-45 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), так и в виде изоморфной примеси в калиевой фазе пертита (до 10-14 мол.%  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Содержат в среднем 0,3% бария, 0,12% стронция и 0,08% кальция. Присутствие альбитовой фазы фиксируется на рентгенограммах и под микроскопом. По величине выделений продуктов фазового распада соответствуют микропертитам или криптопертитам, по степени Si/Al-упорядоченности в структуре - высокому или промежуточному ортоклазу или микроклину.  $2V = 53-69^\circ$ , реже  $78-81^\circ$ . Оптически моноклинные или триклинные с умеренной степенью рентгеновской триклинности.

Полевые шпаты этого типа наблюдаются только в эндоконтактных разностях рисчорритов. По химическому составу, содержанию микроэлементов, структурно-состоянию и микроструктуре аналогичны полевым шпатам контактирующих с рисчорритами хибинитов и фойнитов.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ В СВЯЗИ С ВОПРОСОМ  
О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПОЙКИЛИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ  
ХИБИНСКОГО МАССИВА

Пертиты в эндоконтактах зоны развития рисчорритов, очевидно, являются реликтами кали-натриевых полевых шпатов окружающих хибинитов и фойнитов. Количество таких полевых шпатов слишком велико, чтобы рассматривать их как случайные ксенолиты нефелиновых сиенитов, захваченные в области контакта кристаллизующейся рисчорритовой магмой, как это полагает А.В.Галахов (1959). Пертиты наблюдаются на удалении до нескольких десятков метров от контакта и, по нашим наблюдениям, имеют вид не отдельных "остроугольных обломков", как пишет А.В.Галахов, а неправильной формы обособлений со следами резорбции и перекристаллизации, переполняющих всю толщу породы в области эндоконтакта.

Наиболее отчетливо преобразования в таких пертитах прослеживаются по изменению микроструктурных особенностей натриевой фазы. На рис. 6 (см. приложение) приведена микрофотография шлифа монокристалла полевого шпата, в котором среди криптопертита наблюдается участок микропертитовой структуры (вверху справа). Хорошо видно, что выделения альбита крупные (0,4–0,5 мм), полисинтетически sdвойникованные по альбитовому закону, вытянутые вдоль направлений спайности по (010) в микропертитовом участке, корродированы и "расташены" на тонкие жилки вдоль трещинок спайности по (001) в криптопертите. Переориентация обособлений натриевой фазы не нарушает эпитаксических соотношений между калишпатом и альбитом в блок-кристалле, что видно хотя бы по совпадению плоскостей срastания альбитовых двойников в обоих типах выделений натриевой фазы (рис. 7 – см. приложение). Измерения на столике Федорова показывают, что жилки альбита в криптопертите представляют собой тонкие пластинки, уплощенные по (001). Такие криптопертиты не наблюдались в нефелиновых сиенитах Хибинского массива; для них характерны пластинчатые обособления альбитовой фазы, ориентированные по плоскости, близкой к (100).

Криптопертиты с натриевой фазой, ориентированной по (001), описаны Ф.Лавесом и К.Солдатосом (Laves, Soldatos, 1962) и интерпретировались ими как результат перекристаллизации продуктов фазового распада. Таким образом, описываемый тип криптопертитов из эндоконтактных разностей рисчорритов можно рассматривать как результат преобразования микропертитового полевого шпата хибинитов или фойнитов. Характерно, что в ходе этого преобразования происходила не только перекристаллизация пертитов, но и последовательный вынос натриевой фазы из блок-кристаллов.

Параллельно с преобразованиями натриевой фазы происходили изменения и в калиевой фазе пертитов. В типичном образце (см. рис. 6) угол оптических осей уменьшается с  $68^{\circ}$  в микропертитовом участке до  $61-63^{\circ}$  в криптопертите. При удалении от контактов с нефелиновыми сиенитами количество альбитовой фазы в пертитовых разностях полевых шпатов уменьшается, а обособления ее приобретают вид тончайшей паутины (рис. 8 – см. приложение). Измерения показывают, что значение  $2V$  в криптопертитах эндоконтактных разностей рисчорритов последовательно падает параллельно с уменьшением количества пертитового альбита вплоть до  $49-52^{\circ}$  в образцах, в которых еще устанавливаются обособления натриевой фазы. Эти данные указывают на последовательное Si/Al-разупорядочение калиевой фазы пертитов в ходе их преобразования.

Широкое распространение преобразованных полевых шпатов нефелиновых сиенитов в эндоконтактах зоны развития рисчорритов не согласуется с представлениями об образовании рисчорритов непосредственно путем кристаллизации магматического расплава, так как указывает на интенсивное проявление твердо-

фазовых реакций в ходе их формирования. По нашему мнению, более вероятно, что рисчорриты – в современном их виде – сформировались путем перекристаллизации первично-магматических нефелиновых сиенитов при достаточно высокой температуре<sup>1</sup> (не менее 500°), по-видимому, в гидротермальных условиях.

Присутствие реликтовых микропертитов как на контакте с хибинитами, так и на контакте с фойяитами и лявочорритами свидетельствует о том, что формирование пойкилитовых нефелиновых сиенитов имело место после кристаллизации всех разностей нефелиновых сиенитов. Это противоречит принятой в настоящее время схеме последовательности образования пород массива, хотя исходные первично-магматические породы, на месте которых возникли рисчорриты, могли, конечно, кристаллизоваться и ранее фойяитов и лявочорритов.

Одновременное присутствие в одной и той же породе и тем более в одном и том же монокристалле неупорядоченного адуляровидного санидина и максимально упорядоченного микроклина при отсутствии разностей с промежуточным структурным состоянием невозможно объяснить ни последовательным (зональным) ростом микроклина на санидине, ни упорядочением санидина до микроклина в твердом состоянии. На наш взгляд, трудно объяснить возникновение таких минеральных образований и пространственным совмещением двух разновременных генераций полевого шпата с различным структурным состоянием, так как в случае разрыва во времени кристаллизации полевого шпата мы вправе были бы ожидать преимущественной связи какой-либо из структурных его модификаций с тектоническими нарушениями в породе. Преобладание микроклина в пегматитах рисчорритов, а адуляра в породе, очевидно, не снимает этого вопроса, хотя и указывает на определенные различия в условиях образования микроклина и санидина.

По нашему мнению, совместное нахождение санидина и микроклина в рисчорритах можно объяснить исходя из гипотезы образования этих пород путем перекристаллизации нефелиновых сиенитов. Мы допускаем, что различные по структурному состоянию модификации полевого шпата возникли в твердой породе более или менее одновременно, но различным способом: микроклин – вследствие ионообменной реакции между кали-натровым полевым шпатом нефелиновых сиенитов и горячим водным раствором, обогащенным калием, а санидин – вследствие перекристаллизации полевошпатового вещества в гидротермальных условиях и метастабильной кристаллизации полевого шпата из раствора в полостях растворения. Экспериментальные исследования (Orville, 1963; Челищев, Боруцкая, 1972) показывают, что при 500° ионообменное равновесие устанавливается с достаточно высокой скоростью, причем в опытах с микроклином не наблюдалось заметного его разупорядочения. По другим данным (Goldsmith, Laves, 1954), при этой температуре имеет место гидротермальное перерождение полевого шпата в виде санидина. Иными словами, в природе, принимая во внимание геологические мас-

1 На основе нефелин-полевошпатового геотермометра, с использованием химических анализов сосуществующих полевого шпата и нефелина из работы А.В.Галахова (1959) Л.Л.Перчуком (1970, табл. 76) температура формирования рисчорритов оценивается приблизительно как 530°. Исходя из данных о среднем составе нефелина, приводимых Л.В.Козыревой (1967), и наших данных о среднем составе щелочного полевого шпата в породах Хибинского массива, по той же диаграмме из работы Л.Л.Перчука находим, что средняя температура формирования рисчорритов составляет 500° (для хибинитов и фойяитов 480–490°). Эти цифры, естественно, соответствуют не температуре кристаллизации нефелина и полевого шпата, а той минимальной температуре, ниже которой равновесное соотношение щелочей в сосуществующих минералах практически уже не менялось при дальнейшем охлаждении породы.

штабы времени, в предполагаемом температурном интервале могли протекать ба эти процесса.

В пользу того, что санидин в рисчорритах кристаллизовался из гидротермальных растворов, свидетельствуют существенно калиевый его состав (в отличие от обогащенных натрием магматических санидинов, например, из эффузивных образований), адуляровидный облик, морфологическое и кристаллическое несовершенство его выделений, своеобразная пойкилитовая структура и ассоциация с водосодержащими и волокнистыми разностями минералов.

Как известно, в экзоконтактах зоны развития рисчорритов нефелиновые сиениты Хибинского массива интенсивно альбитизированы, и существует предположение (Тихоненков, 1963), что альбитизация их обусловлена переотложением натрия, высвободившегося в процессе формирования рисчорритов. Согласно нашим данным (Боруцкий, 1970), микроклин-пертиты из альбитизированных разностей нефелиновых сиенитов заметно обеднены барием, кальцием и особенно стронцием (почти в 20 раз) по сравнению с микропертитами в неизмененных нефелиновых сиенитах. Как было показано выше, калиевые полевые шпаты рисчорритов также обеднены стронцием и кальцием.

Таким образом, в центральной части Хибинского массива проявился мощный процесс постмагматического преобразования полевых шпатов нефелиновых сиенитов с их калишпатизацией (в зоне развития рисчорритов) или альбитизацией (по обе стороны от зоны развития рисчорритов), сопровождающийся интенсивным выносом кальция, стронция и отчасти бария. Вынесенные из полевого шпата микроэлементы, по-видимому, концентрировались в минералах поздней стадии, в частности в акцессориях. Таким путем можно объяснить, по нашему мнению, повсеместное развитие в альбитизированных фойяитах сфена, появление в альбитизированных породах апатита, флюорита, кальцита. С этих позиций можно понять возникновение в рисчорритах натролитовых жил с уникальной стронциевой минерализацией, обнаруженных нами на перевале Обманном (Боруцкий, 1965; Боруцкий и др., 1965), в которых со сфеном ассоциируются стронциевый апатит (до 23% SrO), стронцианит и анкилит.

Калиевые полевые шпаты с пойкилитовой структурой характерны не только для рисчорритов, но и для некоторых ийолит-уртитов Хибинского массива, в частности для кюитов. По внешнему виду кюиты почти не отличаются от рисчорритов, но содержание в них нефелина несколько выше. Полевые шпаты кюитов по морфологии, химическому составу и структурному состоянию аналогичны полевым шпатам рисчорритов (Боруцкий, 1970). Интересно, что они так же, как и полевые шпаты рисчорритов, существенно обеднены стронцием. Это позволяет высказать предположение о том, что первично-магматические ийолит-уртиты, находящиеся в тесной пространственной связи с рисчорритами, также подвергались интенсивному постмагматическому преобразованию, в результате которого, по-видимому, с одной стороны, возникли своеобразные породы существенно нефелинового состава — массивные уртиты, а с другой — полевощпатсодержащие породы с пойкилитовой структурой — кюиты, являющиеся аналогами рисчорритов.

Таким образом, пойкилитовые нефелиновые сиениты являются конвергентными образованиями, возникшими в результате преобразования различных исходных пород: с одной стороны, нефелиновых сиенитов, а с другой — ийолит-уртитов.

#### ВЫВОДЫ

1. Для типичных разностей пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов) характерны практически чисто калиевые полевые шпаты с ничтожно низким содержанием изоморфного натриевого компонента, относящиеся к двум морфологи-

ческим и структурным типам: 1) адуляровидному неупорядоченному низкому санидину — высокому ортоклазу и 2) амазонитоподобному максимально упорядоченному микроклину. Оба полевых шпата присутствуют в рисчорритах различной структуры как в породе, так и в пегматитах и гидротермальных жилах, причем сосуществуют часто не только в пределах одного и того же штуфа породы, но и в пределах одного и того же монокристалла полевого шпата. Оба типа полевого шпата характеризуются пониженным содержанием стронция и кальция.

2. В эндоконтактных разностях рисчорритов присутствуют пертитовые полевые шпаты, по химическому составу и структурному состоянию аналогичные микропегматитам из контактирующих с рисчорритами нефелиновых сиенитов. В пертитовых разностях полевого шпата наблюдаются признаки резорбции и перетолжения альбитовой фазы, а с удалением от контакта с нефелиновыми сиенитами устанавливается полный вынос альбита из блок-кристаллов полевого шпата; в калиевой фазе пертитов проявилось последовательное разупорядочивание вплоть до образования адуляровидного санидина-ортоклаза.

3. Наличие большого количества реликтовых пертитов в эндоконтактах зоны развития рисчорритов с признаками интенсивных твердофазовых превращений в полевом шпате в совокупности с известными ранее специфическими структурными, геохимическими и минералогическими особенностями рисчорритов позволяет нам присоединиться к гипотезе постмагматического формирования пойкилитовых нефелиновых сиенитов вследствие преобразования первично-магматических нефелиновых сиенитов под влиянием нагретых калийсодержащих растворов при температуре не ниже  $500^{\circ}$ .

4. Физико-химические эксперименты показывают, что при таких условиях могли совместно образоваться различные структурные модификации калиевого полевого шпата-микроклина вследствие ионообменных реакций калий-натриевого полевого шпата нефелиновых сиенитов с калийсодержащими растворами и санидина-ортоклаза вследствие метастабильной кристаллизации полевого шпата из этих растворов в пустотах растворения; эти эксперименты объясняют относительное обогащение микропримесями неупорядоченной формы полевого шпата.

5. Аналогия между морфологическими особенностями, химическим составом и структурным состоянием полевых шпатов рисчорритов и некоторых разностей ийолит-уртитов с пойкилитовой структурой полевого шпата (квитов) позволяет высказать предположение о более широком проявлении процесса "рисчорритизации" в Хибинском массиве, захватившем не только нефелиновые сиениты, но и внедрившиеся в них ийолит-уртиты. Мы рассматриваем все пойкилитовые нефелиновые сиениты (в частности, рисчорриты и квити) как постмагматические образования, более молодые, чем все нефелиновые сиениты и ийолит-уртиты Хибинского массива, и связываем их возникновение с активацией глубинных щелочных растворов, поднимавшихся в средней части кольцевого разлома.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- БОРУЦКИЙ Б.Е. Существенно стронциевый апатит из Хибинских тундр. — Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 4. М.—Л., изд-во "Наука", 1965.
- БОРУЦКИЙ Б.Е. К типоморфизму щелочных полевых шпатов Хибинского массива. — Сб. "Типоморфизм минералов". М., изд-во "Наука", 1969.
- БОРУЦКИЙ Б.Е. Химический состав, структурное состояние и генетические особенности щелочных полевых шпатов Хибинского массива. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1970.
- БОРУЦКИЙ Б.Е. Рентгеновское исследование структур распада в щелочных полевых шпатах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива. — Докл. АН СССР, 1971а, т. 200, № 2.

- БОРУЦКИЙ Б.Е. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива. - Сб. "Вопросы однородности и неоднородности минералов". М., изд-во "Наука", 1971б.
- БОРУЦКИЙ Б.Е., ЕУРОВА Т.А., ДМИТРИЕВА М.Т. Стронцианит из Хибинских тундр. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 4. М.-Л., изд-во "Наука", 1965.
- БОРУЦКИЙ Б.Е., КОЗЫРЬЕВА Л.В. Некоторые минералогические особенности полевых шпатов из ийолит-уртитов Хибинского массива. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 6. Л., изд-во "Наука", 1968.
- БОРУЦКИЙ Б.Е., ЦЕПИН А.И., КУЗНЕЦОВ Ж.М. Кальсилит из Хибинского массива нефелиновых сиенитов. - Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 5.
- ВОРОБЬЕВА О.А. Геология и петрография Эвеслогчорра и прилегающих к нему высот в Хибинских тундрах. Материалы по петрографии и геохимии Кольского полуострова, ч. 1. - Труды СОПС, серия Кольская, 1932, вып. 2.
- ВОРОБЬЕВА О.А. Группа полевых шпатов. Микроклин. Анортотлаз. Альбит. - Сб. "Минералы Хибинских и Ловозерских тундр". М.-Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- ГАЛАХОВ А.В. Рисчорриты Хибинского щелочного массива. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959.
- ГАЛАХОВ А.В. Петрология Хибинского щелочного массива. Автореф. докт. дисс. М., ИМПРЭ, 1972.
- ДУДКИН О.Б., КОЗЫРЬЕВА Л.В., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Т. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.-Л., изд-во "Наука", 1964.
- ЗАК С.И., КАМЕНЕВ Е.А., МИНАКОВ Ф.В., АРМАНЦ А.Л., МИХЕИЧЕВ А.С., ПЕТЕРСИЛЬБЕ И.А. Хибинский щелочной массив. Л., изд-во "Недра", 1972.
- ИВАНОВА Т.Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- ИВАНОВА Т.Н., ДУДКИН О.Б., КОЗЫРЬЕВА Л.В., ПОЛЯКОВ К.И. Ийолит-уртиты Хибинского массива. Л., изд-во "Наука", 1970.
- КОЗЫРЬЕВА Л.В. О соотношении калия и рубидия в породообразующих минералах Хибинского щелочного массива. - Сб. "Щелочные породы Кольского полуострова". М.-Л., изд-во "Наука", 1966.
- КОЗЫРЬЕВА Л.В. Нефелин-полевешпатовые парагенезисы в породах Хибинского щелочного массива. - Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 5. Л., изд-во "Наука", 1967.
- КУЗНЕЦОВ Ж.М. К морфологии пойкилитических калиевых полевых шпатов горы Киспор Хибинского массива. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1972, ч. 101, вып. 5.
- КУШЕВСКИЙ Б.М. Материалы к изучению хибинских полевых шпатов. - Зап. Минерал. об-ва, 1931, ч. 60, вып. 1.
- КУШЕВСКИЙ Б.М. Кукисвумчорр и прилегающие к нему массивы центральной части Хибинских тундр по съемкам 1929 и 1930 гг. Материалы по петрографии и геохимии Кольского полуострова, ч. 1. - Труды СОПС, серия Кольская, 1932, вып. 2.
- КУШЕВСКИЙ Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр. - Сб. "Минералы Хибинских и Ловозерских тундр". М.-Л., Изд-во АН СССР, 1937.
- МАРФУНИН А.С. Полевые шпаты - фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
- МАХЛАЕВ В.Г. К вопросу о химическом составе калинатовых полевых шпатов в щелочных горных породах Хибинских тундр. - Докл. АН СССР, 1946, т. 53, № 5.
- ПЕРЧУК Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., изд-во "Наука", 1970.
- СОЛОДОВНИКОВА Л.Л. Полевые шпаты Хибинских тундр. - Труды Ленинградск. об-ва естествоиспыт., 1937, т. 66 вып. 1.
- СОЛОДОВНИКОВА Л.Л. Полевые шпаты Кукисвумчоррского апатитового месторождения. - Сб. "К минералогии постмагматических процессов". Изд-во ЛПУ, 1959.
- ТИХОНЕНКОВ И.П. О графических структурах замещения в щелочных породах. - Зап. Всес. минерал. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 2.

- ТИХОНЕНКОВ И.П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива и роль постмагматических явлений в их формировании. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- ЧЕЛИЩЕВ Н.Ф. Ионообменные свойства щелочных полевых шпатов. - Геохимия, 1969, № 6.
- ЧЕЛИЩЕВ Н.Ф., БОРУЦКАЯ В.Л. О зависимости максимальной обменной емкости от степени упорядоченности калиевого полевого шпата. - Геохимия, 1972, № 3.
- ANSILEWSKI J. On microcline and triclinic adularia from Bialskie Góry gneisses (Polish Sudeten). - Bull. Acad. polon. sci. ser. chim., géol., géogr., 1958, t. 6, N 4.
- BAMBAUER H.V., LAVES F. Zum Adularproblem. I. Adular vom Val Casatscha: Mimetischer Lamellenbau, Variation von Optik- und Gitterkonstanten und ihre genetische Deutung. - Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1960, Bd. 40, H. 2.
- CHAISSON U. The optics of triclinic adularia. - J. Geol., 1950, v. 58, N 5.
- GOLDSMITH J.R., LAVES F. The microcline - sanidine stability relations. - Geochim. et cosmochim. acta, 1954, v. 5, N 1-2.
- LAVES F., SOLDATOS K. Plate perthite - a new perthitic intergrowth in microcline single crystals a recrystallization products. - Z. Kristallogr., 1-62, Bd. 117, H. 2-3.
- NOWAKOWSKI A. On the adularization of a Dyke Rock in the vicinity of Klimontów (Holy Cross Mts). - Bull. Acad. polon. Sci., ser. chim., géol., géogr., 1959, v. 7, N 10.
- ORVILLE Ph.M. Feldspar investigations. Carnegie Inst. Washington, Year book 57, 1958.
- ORVILLE Ph.M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase. - Amer. J. Sci., 1963, v. 261, N 3.
- ORVILLE Ph.M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series. - Amer. Mineralogist, 1967, v. 52, N 1-2.

**Т. А. Яковлевская, Р. Х. Бахтеев**  
**К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В КОРДИЕРИТЕ**

Среди природных минералов довольно широко распространены вещества переменного состава, в том числе непрерывные изоморфные ряды. Свойства членов таких рядов обычно меняются в зависимости от состава. Неоднократно делались попытки установить качественные и количественные соотношения между физическими свойствами и составом, главным образом эмпирическим путем, исходя из представления о функциональной зависимости между ними.

К настоящему времени для многих минералов накоплено значительное количество экспериментальных данных, что позволило использовать методы математической статистики для выявления закономерных связей между составом и свойствами. Как правило, отдельные определения состава и свойств не равноценны по качеству и значимости; поэтому к подбору материала для статистической обработки следует подходить осторожно: низкая точность определений не может быть скомпенсирована даже большим количеством измерений, и статистические приемы не могут превратить грубые измерения в точные.

Статистически обрабатываемый материал помимо относительной однородности должен отвечать требованию независимости измерений, которая достигается выполнением определений различными авторами, в разное время и различными методами; это дает основание с большой степенью вероятности предположить, что ошибки измерений носят не систематический, а случайный характер; кроме того,

необходимо иметь достаточное число измерений с определенной степенью достоверности (точности).

При написании статьи для справочника "Минералы" нами были просмотрены многочисленные материалы по кордиериту и собрано около 100 химических анализов этого минерала. К сожалению, не все можно было использовать для обработки из-за неполноты данных; многие химические анализы не сопровождались определениями физических свойств. Кроме того, отбраковывались анализы минералов с примесями, а также те анализы, которые имели неудовлетворительную сумму:  $>101\%$  и  $>99\%$ . В результате для обработки было оставлено 53 анализа кордиерита различных парагенетических типов. Данные анализов (в процентах) во избежание ложной корреляции были пересчитаны на 11 катионов, содержащихся в минерале  $(Mg, Fe)_2 [Al_4 Si_5 O_{18}] \cdot nH_2O$ , и для вычисления связей применялись полученные при расчетах анализов коэффициенты кристаллохимических формул. Учитывались щелочи, Ca, Ti и Be. Вода пересчитывалась отдельно (табл.1).

Основное внимание уделялось количественной оценке зависимости между отдельными катионами, входящими в структуру, а также между составом и физическими свойствами. В задачу авторов входила проверка многочисленных, часто противоречивых эмпирических сведений о подобных зависимостях, а также количественная оценка возможного изоморфизма. При расчетах связь оценивалась при помощи парных коэффициентов корреляции  $r$ , которые характеризуют степень близости связи между сопоставляемыми статистическими величинами к функцио-

Т а б л и ц а 1

Результаты пересчета данных анализов кордиерита в атомных количествах на 11 катионов, их физические свойства

Состав и свойства	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na	0,06	0,08	0,15	0,09	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05
K	-	0,01	-	0,04	0,02	-	-	0,02	0,07
Mg	1,87	1,76	1,78	1,65	1,56	1,71	1,61	1,65	1,58
Ca	0,06	0,05	-	-	-	-	-	0,01	-
Mn <sup>2+</sup>	-	-	-	-	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03
Fe <sup>2+</sup>	0,13	0,13	0,22	0,25	0,29	0,34	0,37	0,38	0,42
Al	3,99	3,79	4,12	4,04	4,18	4,09	3,95	3,85	4,04
Fe <sup>3+</sup>	0,01	0,04	0,01	-	0,03	0,10	0,09	0,04	0,06
Si	4,88	5,12	4,72	4,92	4,88	4,72	4,93	5,03	4,76
Ti	-	0,01	-	-	-	-	-	0,01	-
H <sub>2</sub> O	0,11	0,79	0,64	0,83	0,63	0,36	0,61	0,48	0,72
Уд.вес	2,57	2,546	2,572	2,592	2,584	-	2,581	2,627	2,620
n <sub>g</sub>	1,542	1,542	1,543	1,548	1,545	-	1,545	-	1,551
n <sub>m</sub>	1,537	1,538	1,539	1,543	1,539	1,537	1,541	-	1,548
n <sub>p</sub>	1,532	1,535	1,534	1,537	1,534	-	1,535	-	1,542
2V <sub>N<sub>p</sub></sub>	99°	94°	77°	98°	89°	89°	73°	-	68°
a	17,06	17,36	17,095	17,083	17,099	17,124	17,100	17,17	17,109
b	9,722	9,84	9,728	9,725	9,733	9,735	9,730	9,831	9,748
c	9,359	9,49	9,346	9,344	9,336	9,338	9,331	9,349	9,329
Δ	0,26	0,29	0,27	0,26	0,27	0,29	0,26	-	0,24
F	65,0	68,8	11,0	14,7	16,1	17,4	19,1	19,1	22,2
m <sub>g</sub>	0,929	0,906	0,886	0,867	0,827	0,788	0,771	0,797	0,760

Состав и свой- ства	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Na	0,12	0,22	0,03	0,06	0,17	0,43	0,39	0,02	0,39
K	-	0,04	0,01	0,03	0,03	0,10	0,08	-	0,68
Mg	1,48	1,54	1,51	1,43	1,29	0,49	0,83	0,95	1,54
Be	-	-	-	-	-	-	0,02	-	0,44
Ca	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,02
Zn	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-
Mn <sup>2+</sup>	0,01	0,02	-	0,01	0,03	0,17	0,06	0,03	0,02
Fe <sup>2+</sup>	0,42	0,42	0,44	0,54	0,61	0,99	1,00	1,00	0,36
Al	4,03	3,94	3,93	3,96	3,98	3,80	3,73	3,80	3,36
Fe <sup>3+</sup>	0,06	-	0,04	-	0,02	0,22	0,09	0,09	0,12
Si	4,87	4,81	5,03	4,96	4,85	4,80	4,76	4,94	4,68
Ti	-	-	-	-	0,01	-	0,02	0,16	-
H <sub>2</sub> O	0,78	0,68	0,73	0,55	0,84	0,95	0,25	0,02	0,60
Уд.вес	2,586	2,586	2,55	2,618	2,655	2,732	2,64	-	2,63
n <sub>g</sub>	1,554	1,547	1,549	1,551	1,562	1,578	1,565	1,545	1,559
n <sub>m</sub>	1,548	1,544	1,542	1,546	1,560	1,574	1,563	1,542	1,557
n <sub>p</sub>	1,538	1,539	1,537	1,541	1,551	1,560	1,554	1,537	1,549
2V <sub>Np</sub>	72°	68°	98°30'	70°	42°	55°	62°	98°	35°
a	17,115	17,110	17,174	17,130	17,023	17,147	17,186	17,186	17,054
b	9,738	9,740	9,647	9,740	9,762	9,830	9,769	9,769	9,790
c	9,333	9,329	9,309	9,331	9,329	9,301	9,315	9,315	9,316
Δ	0,27	0,26	-	0,28	0,12	0,125	0,15	0,265	0,06
F	22,5	22,2	22,6	27,8	33,2	70,3	56,1	52,0	19,8
m <sub>g</sub>	0,753	0,778	0,758	0,715	0,660	0,263	0,418	0,457	0,754

Состав и свой- ства	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Na	0,24	0,05	0,06	0,05	0,05	0,15	0,08	0,03	0,02
K	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	-	0,03	0,01
Mg	1,16	1,44	1,43	1,26	1,46	0,25	1,86	1,80	1,65
Be	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0,05	-	-	0,01	-	0,06	-	-	0,03
Mn <sup>2+</sup>	0,02	0,03	0,07	0,02	0,03	0,08	-	0,01	0,01
Fe <sup>2+</sup>	0,64	0,61	0,37	0,61	0,57	1,59	0,25	0,18	0,20
Al	3,54	3,78	3,79	3,77	3,88	3,91	3,81	3,98	3,91
Fe <sup>3+</sup>	0,05	-	0,01	0,07	0,02	0,07	0,02	0,01	0,11
Si	4,81	5,05	5,23	5,17	4,95	4,87	4,97	4,96	5,03
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03
P	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	0,85	0,70	0,83	0,59	0,87	0,62	0,58	0,56	0,46
Уд.вес	2,71	2,66	0,70	2,66	2,70	-	2,541	2,583	2,588
n <sub>g</sub>	1,564	1,552	1,549	1,551	1,551	1,573	1,540	1,538	1,538
n <sub>m</sub>	1,561	1,548	1,546	1,547	1,547	1,569	1,537	1,535	1,532

Состав и свой-ства	19	20	21	22	23	24	25	26	27
$n_D$	1,554	1,543	1,540	1,542	1,142	1,559	1,534	1,530	1,527
$2V_{Np}$	$68^{\circ}30'$	$82^{\circ}$	$75^{\circ}$	$85^{\circ}$	$82^{\circ}$	$70^{\circ}$	$94^{\circ}$	$84^{\circ}30'$	$91^{\circ}50'$
a	17,004	17,29	17,15	17,26	17,19	17,20	-	-	-
b	9,772	9,752	9,772	9,704	9,748	9,83	-	-	-
c	9,342	9,364	9,364	9,336	9,352	9,30	-	-	-
$\Delta$	0	0,28	0,27	0,31	0,24	0,14	0,288	-	-
F	36,3	30,5	23,5	33,3	29,1	87,0	11,8	9,5	11,3
$m_g$	0,621	0,690	0,759	0,641	0,700	0,126	0,873	0,910	0,835

Состав и свой-ства	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Li	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Na	0,92	0,08	0,06	0,05	0,04	0,08	0,02	0,02	-
K	0,06	0,02	-	0,05	0,01	0,02	-	0,01	-
Mg	0,48	1,51	1,69	1,68	1,71	1,61	1,65	1,61	1,46
Ca	0,20	0,02	0,01	-	0,02	-	-	-	0,08
$Mn^{2+}$	-	-	0,01	-	-	-	0,01	-	0,02
$Fe^{2+}$	0,25	0,29	0,31	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,40
Al	3,63	4,00	3,94	3,99	3,76	3,97	3,95	3,92	3,89
$Fe^{3+}$	0,26	0,04	0,01	0,01	0,09	-	0,06	0,09	0,10
Si	5,20	5,00	4,96	4,88	5,01	4,95	4,95	4,96	5,04
$H_2O$	0,57	0,83	0,44	0,93	0,79	0,89	0,55	0,39	1,15
Уд. вес	2,581	2,55	2,591	2,581	2,598	2,579	2,593	2,581	2,632
$n_g$	1,548	1,548	1,5462	1,543	1,547	1,547	1,5479	1,5406	1,546
$n_m$	1,541	1,544	1,5438	1,541	1,545	1,545	1,5446	1,5372	1,543
$n_D$	1,537	1,538	1,5392	1,536	1,541	1,541	1,5394	1,5330	1,536
$2V_{Np}$	$103^{\circ}$	$75^{\circ}$	$66^{\circ}$	$65^{\circ}30'$	$78^{\circ}12'$	$70^{\circ}$	$72^{\circ}37'$	$79^{\circ}54'$	$68^{\circ}30'$
F	34,2	16,1	15,9	16,8	17,0	18,3	18,7	19,1	22,3
$m_g$	0,490	0,814	0,836	0,829	0,794	0,813	0,792	0,776	0,734

Состав и свой-ства	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Na	0,02	0,07	-	-	0,05	0,04	0,11	0,02	0,13
K	-	-	-	-	0,05	0,01	0,05	-	0,01
Mg	1,53	1,63	1,21	1,46	1,37	1,32	1,16	1,09	0,88
Ca	-	-	-	-	0,01	-	0,06	-	0,02
$Mn^{2+}$	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-	0,02
$Fe^{2+}$	0,41	0,42	0,45	0,56	0,56	0,62	0,69	0,70	0,74
Al	3,93	3,79	3,59	3,90	3,96	3,94	3,96	4,06	3,74
$Fe^{3+}$	0,13	0,14	0,09	0,02	-	-	0,05	0,04	0,21
Si	4,97	4,95	5,67	5,05	4,97	5,07	4,92	5,09	5,24
Ti	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,01
$H_2O$	0,82	0,61	0,28	0,36	0,42	0,45	0,64	0,77	0,57
Уд. вес	2,614	2,603	-	2,588	-	-	2,64	2,647	-

Состав и свой-ства	37	38	39	40	41	42	43	44	45
$n_g$	1,550	1,549	1,552	1,548	1,548	1,547	1,547	1,560	1,557
$n_m$	1,547	1,546	1,545	1,543	1,540	1,544	1,542	1,555	1,552
$n_p$	1,541	1,540	1,540	1,537	1,534	1,538	1,538	1,549	1,545
$2V_{Np}$	60°24'	65°36'	77°	81°30'	99°	78°	96°	74°36'	80°
$\Delta$	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-
F	21,1	20,5	27,1	28,1	29,4	31,9	37,3	39,1	46,3
$m_g$	0,739	0,746	0,692	0,714	0,703	0,680	0,609	0,594	0,475

Состав и свой-ства	46	47	48	49	50	51	52	53
Na	0,04	-	-	0,09	-	0,08	0,12	0,36
K	-	0,06	0,01	0,05	-	0,01	0,49	0,07
Mg	1,21	1,25	1,04	1,02	1,09	1,12	0,24	1,46
Ca	0,02	0,01	-	0,06	-	-	0,01	0,09
$Mn^{2+}$	0,02	0,005	-	0,01	0,01	0,02	0,11	-
$Fe^{2+}$	0,72	0,74	0,76	0,76	0,80	0,85	1,37	0,25
Al	4,03	3,99	3,91	3,91	4,11	3,92	3,95	3,45
$Fe^{3+}$	0,04	0,01	0,06	0,03	0,02	-	0,08	0,11
Si	4,92	4,92	5,23	5,06	4,96	5,00	4,63	5,20
P	-	0,005	-	-	-	-	-	-
$H_2O$	0,22	0,61	0,50	0,21	0,45	0,54	1,03	0,62
Уд. вес	2,631	2,63	2,650	2,622	2,623	2,66	2,750	-
$n_g$	1,556	1,555	1,553	1,557	1,543	1,555	1,573	1,547
$n_m$	1,550	1,549	1,548	1,550	1,539	1,553	1,568	1,545
$n_p$	1,544	1,543	1,543	1,543	1,536	1,543	1,558	1,543
$2V_{Np}$	89°	100°	91°29'	81°	100°	71°40'	68°05'	97°30'
F	37,9	37,5	42,2	43,0	42,6	43,7	86,0	14,6
$m_g$	0,610	0,624	0,559	0,561	0,666	0,564	0,131	0,802

Примечания. 1 - из корнерупинсодержащих гнейсов Инанакати, Мадагаскар, анал. Кольжонан (Knorring et al., 1969); 2 - из флогопит-антофиллитовой породы, балка Березневатая, Криворожье, УССР, анал. Шабар (Горошников, Юрьев, 1966); 3 - из метаморфических пород, Ларамийские горы, шт. Вайоминг, США, анал. Катсура и Харамура (Iiyama, 1956); 4 - из гнейса, Крагерё, Норвегия, анал. Ийяма (Iiyama, 1960); 5 - из антофиллитовых пород, Ориярви, Финляндия, анал. Ийяма (Iiyama, 1956); 6 - из андезита, Касито, о-в Тайвань, анал. Ийяма (Iiyama, 1960); 7 - из пегматитовой жилы, Мадагаскар, анал. Ийяма (Iiyama, 1960); 8 - из метаморфических сланцев, Каменные горы, Кольский п-ов, анал. Успенская (Волкова, Померанцева, 1970); 9 - из кварцевой жилы, Хитати, преф. Ибарати, Япония, анал. Харамура (Iiyama, 1956); 10 - из пегматита, Нью-Хэйвен, шт. Коннектикут, США, анал. Ийяма (Iiyama, 1956); 11 - из кварцевой жилы, Бити, Мадагаскар, анал. Харамура (Iiyama, 1956); 12 - из гнейса, с. Котожаны, Приднестровье, УССР, анал. Цвик (Сидоренко, 1961); 13 - из биотитового гнейса, Анкадитани, Мадагаскар, анал.

Ийяма (Iiyama, 1960); 14 - из пегматита, Хаддам, шт. Коннектикут, США, анал. Харамура (Miyashiro, 1957); 15 - из пегматита, Сугама, преф. Фукуши-на, Япония, анал. Самбансуги (Miyashiro, 1957); 16 - из пегматита, Вежна, Западная Моравия, Чехословакия, анал. Повондра (Černý, Povondra, 1967); 17 - из ксенолита в андезите, Асама, преф. Нагано, Япония, анал. Ийяма (Iiyama, 1960); 18 - из пегматита, Вежна, Западная Моравия, Чехословакия, анал. Повондра (Černý, Povondra, 1966); 19 - из метаморфических докембрийских пород Украины (Пиар и др., 1968); 20-23 - из кварц-плагиоклаз-биотит-гранат-силлиманитового гнейса, Горный Алтай, анал. Жукова (Лепезин, 1972): 20 - р. Нижний Ильдугем, 21 - центральная часть Тонгулакского хребта, 22 - верховье р. Келескелу, 23 - р. Нижний Ильдугем; 24 - секанинит, из пегматита, Долни Боры, Западная Моравия, Чехословакия, анал. Мишковский (Staneček, Miškovský, 1964); 25 - из антофиллит-кордиеритовой породы, балка Березневатая, Криворожье, УССР, анал. Шабер (Горошников, Юрьев, 1966); 26 - из кианит-андалузит-силлиманит-биотитовых гнейсов. Смит Ридж, шт. Айдахо, США, анал. Тарант (Nieteranen, 1956); 27 - из кордиерит-антофиллитового гнейса, Атту, Финляндия, анал. Перман (Pehrman, 1932); 28 - из мигматитов, Побужье, УССР, анал. Сивкова (Костюк, 1953); 29 - из ждрит-кордиеритовых гнейсов, Ричмонд, шт. Нью-Хэмпшир, США, анал. Куманомидо (Robinson, Jaffe, 1969); 30 - из корунд-силлиманит-биотитовой породы, Салем, шт. Мадрас, Индия, анал. Ослунд (Subramanian, 1956); 31 - из гнейса, Тведестранд, Норвегия (Thiele, 1940); 32 - из метаморфических пород, Ориярви, Финляндия (Thiele, 1940); 33 - из гнейса, Тведестранд, Норвегия, анал. Ийяма (Iiyama, 1960); 34 - из пегматита, Ибити, Мадагаскар, анал. Дюпарк (Thiele, 1940); 35 - из метаморфических пород, Ориярви, Финляндия, анал. Дитрих (Oppenheimer, 1915); 36 - из андалузит-мусковит-биотит-кварцевой жилы среди метаморфических пород, среднее из двух анализов, Хитати, преф. Ибараги, Япония (Takeuchi, 1935); 37 - Боденвайс, Бавария, ФРГ, анал. Тиле (Thiele, 1940); 38 - там же, анал. Дитрих (Oppenheimer, 1915); 39 - из кварц-гранат-плагиоклаз-биотит-ортоклаз-силлиманитового гранулита, Сотаёки, Лапландия, Финляндия (Eskola, 1952); 40 - из антофиллитовой породы, Траскболе, Финляндия (Eskola, 1914); 41 - Ассам, Индия, анал. Парушотамм (Sastri, 1963); 42 - из гиперстен-кварц-биотит-ортоклазовых роговиков, Глен Клова, Шотландия, анал. Чиннер (Leake, 1960); 43 - из роговиков, Спэркрейгс, Абердиншир, Англия, анал. Стюарт (Stewart, 1942); 44 - Брокен, Гарц, ГДР, анал. Тиле (Thiele, 1940); 45 - из роговиков, Сьерра Невада, шт. Калифорния, США (Best, Weiss, 1964); 46 - из гнейса, Большое Медвежье оз., Канада (Polinsbee, 1941); 47 - из кварцевого монзонита, г. Ловеуэлл, шт. Нью-Хэмпшир, США, анал. Пек (Herald, 1950); 48 - из гнейса, Илмаёки, Финляндия, анал. Перман (Pehrman, 1932); 49 - Кондес, юго-западная Африка (Thiele, 1940); 50 - Дагерё, Финляндия, анал. Перман (Pehrman, 1932); 51 - из метаморфизованных пелитов, Упингтон, Капская провинция, ЮАР, анал. ле-Ру (Mathias, 1952); 52 - из пегматита, Сасаго, Япония, анал. Танака (Shibata, 1936); 53 - Побужье, УССР (Горошников, 1971).

нальной связи. Предполагалось, что экспериментальные величины подчиняются нормальному закону распределения. Коэффициент корреляции изменяется в пределах от  $-1$  до  $+1$ . Равенство  $r = \pm 1$  означает, что исследуемая зависимость перестает быть статистической и превращается в функциональную. Высокие коэффициенты корреляции (близкие к 1) указывают на тесную зависимость между сопоставляемыми величинами и согласуются с гипотезой о прямолинейном характере связи. Выборочный парный коэффициент корреляции между двумя признаками  $x$  и  $y$  вычислялся по формулам  $r = m_{xy} / S_x \cdot S_y$  и  $m_{xy} = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ , где  $m_{xy}$  - момент связи, а  $S_x$  и  $S_y$  - средние квадратичные отклонения, опре-

деляемые из соотношений  $S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$  и  $S_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n}}$ , где  $n$  - объем выборки, а  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  - средние значения  $x$  и  $y$  (Смирнов, Дунин-Барковский, 1965). Для проверки значимости коэффициентов корреляции применялся критерий  $t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$ , при числе степеней свободы  $\nu = n - 2$ . Вычисленные коэффициенты корреляции считаются значимыми, если найденные  $t$  окажутся меньше табличных величин  $t$  при числе степеней свободы  $\nu = n - 2$  и уровне значимости  $q$  (Митропольский, 1961). Вычисленные коэффициенты корреляции приведены в табл.2.

В структуре кордиерита, согласно представлениям Джиббса (Gibbs et al., 1963; Gibbs, 1966), различаются два вида кислородных тетраэдров; меньшие заняты Si, большие Al. Каждый тетраэдр атомами кислорода связан с четырьмя близлежащими тетраэдрами, образуя каркасную структуру. Лишь два  $SiO_4$ -тетраэдра, имеющие общие атомы кислорода, участвуют в строении шестичленных колец. В структуре можно выделить цепочки, параллельные оси с из четырехчленных колец, соединенных боковой связью с шестичленными кольцами. Цепочки, связанные вместе, образуют каналы, в которых располагаются катионы (щелочные, щелочноземельные) и молекулы воды.

Природные кордиериты можно рассматривать как сложный твердый раствор, конечными членами которого являются Mg-кордиерит, Fe-кордиерит и Mn-кордиерит. Mg-кордиерит наиболее распространен и характерен для метаморфических пород. Fe-кордиерит (секанинит) и кордиерит, обогащенный марганцем, отмечены в пегматитах; Mn-кордиерит в природе не обнаружен. Для решения вопроса о возможности изоморфных замещений, их проявлении и количественной оценке проверялись существующие гипотезы об изоморфизме на основе корреляционного анализа.

### ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КАТИОНАМИ

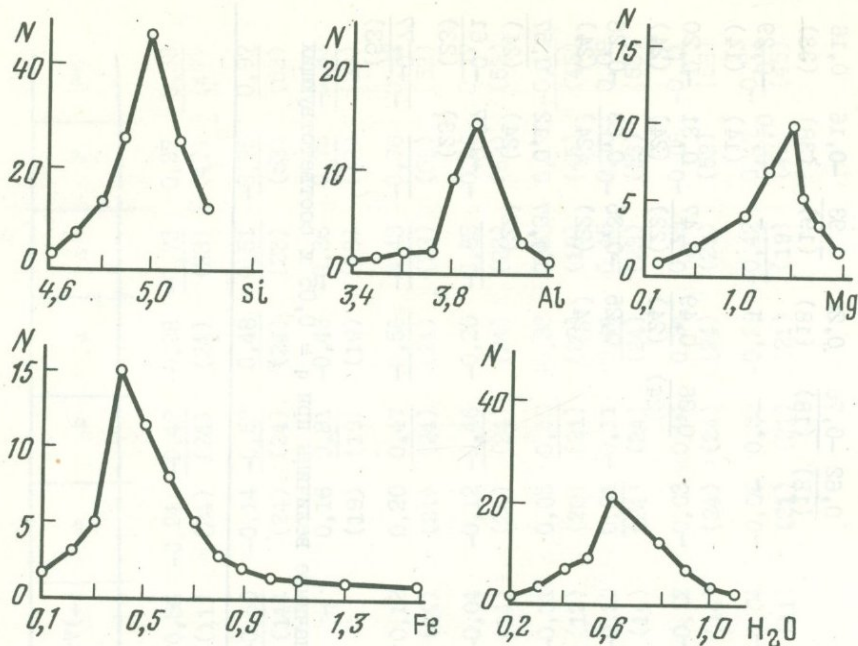
Рассмотрим прежде всего кривые распределения для основных элементов кордиерита, показанные на рисунке. По этим кривым распределение Mg,  $Fe^{2+}$ , Si, Al близко к нормальному. Содержание Mg колеблется от 0,2 до 1,9 формульной единицы, причем наибольшее количество анализов содержит их 1,5; в диапазон от 0,5 до 1,9 укладывается 95% анализов. Из этого следует, что Mg может замещаться неограниченно. На кривой распределения  $Fe^{2+}$ , содержание которого колеблется от 0,1 до 1,6 формульной единицы, видно, что наибольшее количество анализов отвечает содержанию 0,4 формульной единицы, причем 95% анализов указывают на содержание от 0,1 до 1,0 такой единицы, что говорит об ограниченном изоморфизме  $Fe^{2+}$ . Вероятнее всего, что  $Fe^{2+}$  может замещать Mg лишь на 50%. Содержание Si колеблется от 4,6 до 5,2 формульной единицы, чаще около 5; 80% анализов ложится в пределы от 4,8 до 5,1 и только 7,5% их отвечают содержанию  $Si < 4,8$  формульной единицы, что также говорит об ограниченном замещении кремния. Количество Al - от 3,4 до 4,2 формульной единицы; наибольшее число анализов отвечает 4 формульным единицам, что согласуется с теоретическими представлениями; для 80% анализов получается 3,8-4 единицы и для 13% - менее 3,8 единицы, что также свидетельствует об ограниченном изоморфизме.

Среди двухвалентных элементов в кордиерите предполагались изоморфные замещения:  $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ ,  $Mg \rightleftharpoons Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$ . В табл.2 приведены вычисленные значения парных коэффициентов корреляции между Mg и  $Fe^{2+}$  с  $r_{MgFe^{2+}} = -0,85$ , между Mg и Mn с  $r_{MgMn^{2+}} = -0,75$  и между  $Fe^{2+}$  и Mn с  $r_{Fe^{2+}Mn^{2+}} =$

Состав и свой- ства	Mg	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Al	Fe <sup>3+</sup>	Si	H <sub>2</sub> O	Уд.вес	n <sub>g</sub>	2V(-)	2V(+)	a	b	c	Δ	F	mg
Na	<u>-0,30</u> (47)	<u>0,41</u> (30)	<u>0,07</u> (47)	<u>-0,58</u> (47)	<u>0,70</u> (39)	<u>-0,01</u> (47)	<u>0,07</u> (47)	<u>0,15</u> (40)	<u>0,42</u> (45)	<u>-0,20</u> (35)	<u>0,56</u> (11)	<u>-0,24</u> (24)	<u>-0,49</u> (24)	<u>-0,28</u> (24)	<u>-0,73</u> (23)	<u>0,27</u> (47)	<u>-0,38</u> (47)
Mg		<u>-0,75</u> (33)	<u>-0,85</u> (53)	<u>0,25</u> (53)	<u>-0,44</u> (53)	<u>-0,02</u> (53)	<u>-0,01</u> (53)	<u>-0,63</u> (45)	<u>-0,82</u> (51)	<u>0,17</u> (38)	<u>-0,50</u> (14)	<u>-0,14</u> (24)	<u>-0,52</u> (24)	<u>0,48</u> (24)	<u>0,51</u> (23)	<u>-0,75</u> (53)	<u>0,97</u> (53)
Mn <sup>2+</sup>			<u>0,64</u> (33)	<u>-0,18</u> (33)	<u>0,47</u> (28)	<u>-0,25</u> (33)	<u>0,42</u> (33)	<u>0,67</u> (29)	<u>0,89</u> (31)	<u>-0,40</u> (27)	-	<u>0,16</u> (19)	<u>0,81</u> (19)	<u>-0,43</u> (19)	<u>-0,36</u> (18)	<u>0,75</u> (33)	<u>-0,83</u> (33)
Fe <sup>2+</sup>				<u>0,02</u> (53)	<u>0,11</u> (45)	<u>-0,18</u> (53)	<u>-0,03</u> (53)	<u>0,68</u> (45)	<u>0,83</u> (51)	<u>-0,05</u> (38)	<u>0,12</u> (14)	<u>0,20</u> (24)	<u>0,47</u> (24)	<u>-0,56</u> (24)	<u>-0,43</u> (23)	<u>-0,76</u> (53)	<u>-0,92</u> (53)
Al					<u>-0,36</u> (45)	<u>-0,33</u> (53)	<u>0,02</u> (53)	<u>-0,26</u> (45)	<u>-0,24</u> (51)	<u>0,37</u> (38)	<u>-0,04</u> (14)	<u>-0,12</u> (24)	<u>-0,46</u> (24)	<u>-0,20</u> (24)	<u>-0,62</u> (23)	<u>-0,06</u> (53)	<u>0,17</u> (53)
Fe <sup>3+</sup>						<u>-0,15</u> (45)	<u>0,05</u> (45)	<u>0,13</u> (39)	<u>0,55</u> (44)	<u>-0,34</u> (33)	<u>-0,31</u> (12)	<u>0,05</u> (20)	<u>0,40</u> (21)	<u>-0,33</u> (20)	<u>0,03</u> (18)	<u>0,17</u> (45)	<u>-0,42</u> (45)
Si							<u>-0,18</u> (53)	<u>-0,14</u> (45)	<u>-0,29</u> (51)	<u>0,37</u> (38)	<u>-0,10</u> (14)	<u>0,61</u> (24)	<u>-0,11</u> (24)	<u>0,44</u> (24)	<u>0,45</u> (23)	<u>-0,10</u> (53)	<u>0,09</u> (53)
H <sub>2</sub> O								<u>0,27</u> (45)	<u>0,19</u> (51)	<u>-0,36</u> (38)	<u>-0,12</u> (14)	<u>-0,03</u> (24)	<u>0,24</u> (24)	<u>0,24</u> (24)	<u>0,19</u> (23)	<u>-0,08</u> (53)	<u>-0,11</u> (53)
Уд. вес									<u>0,81</u> (44)	<u>-0,02</u> (33)	<u>-0,04</u> (11)	<u>-0,06</u> (21)	<u>0,33</u> (21)	<u>-0,29</u> (21)	<u>-0,42</u> (19)	<u>0,47</u> (45)	<u>-0,71</u> (45)

n <sub>g</sub>									<u>-0,06</u> (37)	<u>0,03</u> (14)	<u>-0,12</u> (22)	<u>0,54</u> (22)	<u>-0,50</u> (22)	<u>-0,79</u> (22)	<u>0,70</u> (51)	<u>-0,90</u> (51)	
2V(-)											<u>0,62</u> (18)	<u>-0,76</u> (18)	<u>0,24</u> (18)	<u>0,93</u> (19)	<u>-0,16</u> (38)	<u>0,16</u> (38)	
2V(+)															<u>0,10</u> (14)	<u>-0,29</u> (14)	
a												<u>0,36</u> (24)	<u>0,49</u> (24)	<u>0,47</u> (22)	<u>0,31</u> (24)	<u>-0,20</u> (24)	
b													<u>0,25</u> (24)	<u>-0,35</u> (22)	<u>0,63</u> (24)	<u>-0,28</u> (24)	
c														<u>0,37</u> (22)	<u>0,12</u> (24)	<u>0,57</u> (24)	
Δ															<u>-0,27</u> (23)	<u>-0,61</u> (23)	
F																	<u>-0,77</u> (53)

П р и м е ч а н и е. Верхнее число - коэффициенты корреляции; подчеркнуты значимые величины при  $\alpha = 0,05$  и соответствующих степенях свободы; нижнее число в скобках - объем выборки.



Кривые распределения основных катионов и воды в кордиерите

Элементы даны в коэффициентах химической формулы; N - абсолютная частота

= 0,64. Наличие связи большой по абсолютной величине и отрицательной по знаку подтверждает изоморфизм между Mg, Fe<sup>2+</sup> и Mg, Mn<sup>2+</sup>, а также указывает, что этот изоморфизм носит определяющий характер и влияет на свойства минерала. Как известно, отрицательный коэффициент корреляции говорит об уменьшении содержания одного катиона при увеличении содержания другого, а положительный коэффициент корреляции свидетельствует о прямо пропорциональной их зависимости.

Значимый коэффициент корреляции между Mg и Fe<sup>3+</sup> с  $r = -0,47$  подтверждает изоморфизм Mg → Fe<sup>3+</sup>. Равным по силе связи и противоположным по знаку является коэффициент корреляции между Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> с  $r_{Mn^{2+}Fe^{3+}} = 0,47$ . Незначимый коэффициент между Mg и Si, а также положительный между Mg и Al заставляют сомневаться в возможности изоморфного замещения Mg + Si → 2Al, предполагаемого некоторыми авторами (Schreyer, 1964).

Из трехвалентных элементов присутствуют Al, Fe<sup>3+</sup>. Значимый отрицательный коэффициент связи имеет Al с Si ( $r_{AlSi} = -0,33$ ) и почти равный с Fe<sup>3+</sup> ( $r_{AlFe^{3+}} = -0,36$ ). Однако эта связь выражена слабее связи Mg-Fe<sup>2+</sup>. Было высказано предположение о возможности частичного замещения Si на Mg + Al в каркасной структуре (Schreyer, 1964). Положительный коэффициент корреляции между Mg и Al, а также наличие отрицательной связи между Si и Al и между Si и Mg подтверждают это. Из корреляционной таблицы с достаточной достоверностью видно, что Fe<sup>3+</sup> может замещать как Mg, так и Al. В последние годы в кордиерите обнаружен Be, и высказаны предположения о замещениях: AlAl → BeSi, MgAl → BeSi, MgSi → BeAl (Newton, 1966; Schreyer, 1964). Однако проверить эти гипотезы нам не удалось из-за малого числа анализов.

Содержание воды в кордиерите зависит от геологических условий его образования. Наименьшее содержание воды найдено в кордиеритах из вулканических пород. По данным большинства анализов он содержит 0,6 молекулы воды на формулу (см. рисунок). О природе воды имеется несколько мнений. Так, Р.Фолинсби (Folinsbee, 1941) связывает ее наличие с изменением кордиерита. По Дж. и Т.Ийяма (Iiyama, 1960; Iiyama, 1958) и К.Сугиура (Sugiura, 1959), в кордиерите существуют две формы воды: конституционная и молекулярная. Конституционная вода в виде  $(OH)_4$  замещает небольшую часть кремнекислородных тетраэдров. А.Бистрём (Byström, 1942), согласно структурным данным, указывал на присутствие в кордиерите лишь молекулярной воды, находящейся в крупных каналах структуры. Эта точка зрения подтверждается работами последних лет. Согласно нашим расчетам, вода не имеет значимой связи с катионами, однако положение ее в структуре, как показывает кривая распределения (см. рисунок), закономерно. Связь  $H_2O$  с  $Mn^{2+}$  (при  $r_{H_2O}Mn^{2+} = 0,42$ ) пока не ясна.

### ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА

Параметры элементарной ячейки и упорядоченность структуры. Японские ученые (Miyashiro et al., 1955; Iiyama, 1956; Miyashiro, 1957) впервые показали, что для кордиеритов характерно различное структурное состояние, существуют разности, отличающиеся степенью упорядоченности решетки или отклонением от гексагональной симметрии. Это отклонение А.Миаширо с соавторами (Miyashiro et al., 1955; Miyashiro, 1957) назвали индексом искажения  $\Delta = \frac{2\theta_A + 2\theta_B}{2}$ . Наиболее чувствительна к искажениям область дифрактограмм с углом  $2\theta = 29-30^\circ$ , где для излучения  $Cu_{K\alpha}$  имеется три пика отражений - (511) (А), (421) (В) и (131) (D). По нашим данным, индекс искажения  $\Delta$  меняется пропорционально содержанию в кордиеритах Mg ( $r_{\Delta Mg} = 0,51$ ), Al ( $r_{\Delta Al} = 0,62$ ), Si ( $r_{\Delta Si} = 0,45$ ) и обратно пропорционально содержанию  $Fe^{2+}$  ( $r_{\Delta Fe^{2+}} = -0,43$ ). Следовательно, индекс  $\Delta$  чувствителен к химическим изменениям среды минералообразования. Согласно данным некоторых авторов (Miyashiro et al., 1955; Iiyama, 1956; Iiyama, 1960), размеры ячейки возрастают с увеличением индекса искажения, причем а в большей степени зависит от величины  $\Delta$ , чем b и c. Расчеты показывают, что значения а находятся в прямой зависимости от  $\Delta$ , а b - в обратной, причем связь а с  $\Delta$  более сильная ( $r_{\Delta a} = 0,47$ ). На величину а больше всего влияет содержание Si ( $r_{\Delta Si} = 0,61$ ). Величина b коррелируется сильной связью с  $Mn^{2+}$  ( $r_{bMn^{2+}} = 0,81$ ), Mg ( $r_{bMg} = -0,52$ ),  $Fe^{2+}$  ( $r_{bFe^{2+}} = 0,47$ ),  $Fe^{3+}$  ( $r_{bFe^{3+}} = 0,40$ ) и Al ( $r_{bAl} = -0,46$ ). Величина c имеет наиболее значимую связь  $Fe^{2+}$  ( $r_{cFe^{2+}} = -0,56$ ), Mg ( $r_{cMg} = 0,48$ ) и Si ( $r_{cSi} = 0,44$ ). Индекс искажения связан значимыми коэффициентами корреляции с содержанием Al ( $r_{\Delta Al} = 0,62$ ), Si ( $r_{\Delta Si} = 0,45$ ), Mg ( $r_{\Delta Mg} = 0,51$ ) и  $Fe^{2+}$  ( $r_{\Delta Fe^{2+}} = -0,43$ ).

Удельный вес. По А.Винчеллу (Winchell, 1937), удельный вес кордиерита линейно увеличивается с повышением содержания железа. Отмечалась прямая зависимость от отношения  $MgO / MgO + FeO + 2Fe_2O_3$  (названного Нигтли mg) и от показателей преломления (Leake, 1960; Winchell, 1937). Установлена зависимость между удельным весом и железистостью<sup>1</sup> (F) прокаленного (для исключения  $H_2O$  и  $CO_2$ ) кордиерита:  $F = 3,51 (d = 2,49)$  (Кицул и др., 1971). Согласно нашим расчетам, удельный вес кордиерита увеличивается одновременно с возрастанием величин показателей преломления (с силой связи  $r_{уд.в. n_g} =$

<sup>1</sup> Под железистостью понимается отношение  $Fe/Fe_{общ} + Mg$ .

$\approx 0,81$ ) и железистости ( $r_{\text{уд.в.F}} = 0,47$ ) и с уменьшением  $\text{mg}$  Ниггли ( $r_{\text{уд.в.mg}} = -0,71$ ) и индекса искажения ( $r_{\text{уд.в}} = -0,42$ ). Удельный вес различных по составу кордиеритов определяется содержанием  $\text{Mg}$  с сильной отрицательной связью ( $r_{\text{уд.в.Mg}} = -0,63$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с почти равной, но противоположной силой связи ( $r_{\text{уд.в.Fe}^{2+}} = 0,68$  и  $r_{\text{уд.в.Mn}^{2+}} = 0,67$ ).

**Оптические свойства.** Многие авторы, изучавшие кордиерит, пытались вывести зависимость оптических свойств от состава. Так, Х.Шибата (Shibata, 1936) и А.Винчелл (Winchell, 1937) отчетливо показали прямую зависимость значений  $n_g$ ,  $n_m$ ,  $n_p$  и удельного веса от содержания железа. Эта зависимость подтверждена работами А.Миаширо, Б.Ли́ка и др. (Miyashiro, 1957; Leake, 1960). Такая же закономерность прослежена и у обезвоженных в течение 1 часа при  $1000^\circ$  кордиеритов (Iiyama, 1960). Было отмечено, что средний показатель преломления возрастает с увеличением содержания воды (Miyashiro, 1957; Leake, 1960; Schreyer, Yoder, 1964; Schreyer, 1964). В.Кипул с соавторами (1971) отрицают существование удовлетворительной корреляции между значениями показателей преломления и общей железистостью, что связывается с влиянием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Ими приведено уравнение связи железистости с показателями преломления для кордиеритов, нагретых при  $900$  и  $1000^\circ$  в течение 10 мин:  $F = 2142 \cdot (n_g = -1,523)$ ,  $F = 2631 (n_p = -1,518)$ , где  $n_g$  и  $n_p$  — показатели преломления прокаленных образцов. Между показателями преломления и индексом искажения указаны обратно пропорциональные отношения при постоянном содержании  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$  (Miyashiro, 1957). Что касается угла  $2V$ , то, по данным Х.Шибата (Shibata, 1936), он уменьшается с увеличением содержания железа до минимума при его средних значениях (около 40% содержания  $\text{Fe}$ -компонента), затем снова увеличивается. Отмечено увеличение угла  $2V$  с увеличением  $\Delta$  при постоянном содержании  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$  (Miyashiro, 1957). Обычно угол  $2V$  в кордиеритах отрицательный и значения его колеблются от  $-40$  до  $-80^\circ$ , но встречаются и кордиериты с положительным углом  $2V$  и значениями  $2V_{n_g}$  до  $82^\circ$ . В природе оптически положительных кордиеритов не существует единого мнения. По Р.Фолинсби (Folinsbee, 1941), для них характерно пониженное содержание щелочей при высоком содержании  $\text{Ca}$ ; отмечается, что они имеют более низкие показатели преломления и двупреломления по сравнению с оптически отрицательными кордиеритами при одинаковом отношении  $\text{Mg}:\text{Fe}$ . Другие исследователи (Leake, 1960; Юрьев, 1970) отрицают зависимость оптического знака от содержания щелочей в кордиерите. По А.А.Маракушеву (1965), оптически положительные кордиериты характерны для глубинных магматических комплексов. Имеются указания, что у оптически положительных кордиеритов индекс искажения  $\Delta$  около  $0,25$ , а у оптически отрицательных значения  $\Delta$  максимальны (Горошников, 1971). По Л.Юрьеву (1970), железистость не влияет на оптический знак; у оптически положительных (+) кордиеритов железистость меняется от 5 до 44%. Согласно выводам Ийямы (Iiyama, 1960), оптически отрицательный (-) кордиерит при нагревании до  $750^\circ$  и давлении водяного пара 600 бар переходит в оптически положительный (+). Определенной зависимости угла  $2V$  от  $\text{mg}$  Ниггли не обнаружено (Leake, 1960).

Выведенные нами коэффициенты корреляции подтверждают сильную связь показателей преломления с железистостью ( $r_{n_g F} = 0,70$ ) и  $\text{mg}$  Ниггли ( $r_{n_g \text{mg}} = -0,90$ ), т.е. значения показателей преломления находятся в прямой зависимости от содержания  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и обратной — от содержания  $\text{Mg}$ . Соответственно коэффициенты корреляции  $r_{n_g \text{Fe}^{2+}} = 0,83$ ,  $r_{n_g \text{Fe}^{3+}} = 0,55$ ,  $r_{n_g \text{Mn}^{2+}} = 0,89$ ,  $r_{n_g \text{Mg}} = -0,82$ . Примерно равную силу связи имеет  $n_g$  с удельным весом ( $r_{n_g \text{уд.в}} = 0,81$ ). Количество  $\text{H}_2\text{O}$  незначительно влияет на величину  $n_g$  ( $r_{n_g \text{H}_2\text{O}} = 0,19$ ). Подтверждаются обратные и довольно значительные связи между  $n_g$  и  $\Delta$  ( $r_{n_g \Delta} = -0,79$ ). В табл. 2 приведены значения коэффициентов корреля-

ции только для  $n_g$ , так как значения  $n_p$  и  $n_m$  изменяются пропорционально  $n_g$  и, следовательно, их коэффициенты корреляции будут сходными. Угол оптических осей, как положительный, так и отрицательный, имеет незначимую связь с железистостью, а  $-2V$  изменяется прямо пропорционально содержанию Al и Si (с одинаковыми значениями  $r = 0,37$ ) и обратно пропорционально содержанию  $Mn^{2+}$  и  $H_2O$  (также с близкой силой связи,  $r_{Mn^{2+}-2V} = -0,40$ ,  $r_{H_2O-2V} = -0,36$ ). Величина  $+2V$  имеет значимую отрицательную связь с Mg ( $r_{Mg+2V} = -0,50$ ), минерал будет положительным при пониженном содержании Mg. В противоположность данным Р.Фолинсби (Folinsbee, 1941)  $+2V$  увеличивается при повышенном содержании Na, сила связи их довольно значительна ( $r_{Na+2V} = 0,56$ ). Из-за малого количества данных нам не удалось вычислить значения  $r + 2V$  с  $Mn^{2+}$ , а, b, c и  $\Delta$ ; в табл. 2 в соответствующих местах сделаны прочерки. Исходя из вычисленных коэффициентов, оптический знак кордиерита скорее можно связать с состоянием кристаллической решетки, чем с химическим составом минерала. Очень высок коэффициент корреляции связи индекса искажения решетки  $\Delta$  и отрицательного значения угла  $2V$  ( $r_{\Delta-2V} = 0,93$ ). Эти значения очень близки к функциональной зависимости. Также высоки коэффициенты  $-2V$  с а — прямо пропорциональные ( $r_a - 2V = 0,62$ ) и с b — обратно пропорциональные ( $r_b - 2V = 0,76$ ). Значения угла оптических осей с величинами показателей преломления значимых связей не имеют.

#### ВЫВОДЫ

1. Применение метода корреляционного анализа позволило проверить многочисленные, частью противоречивые данные о зависимости от состава кордиерита его оптических и других свойств: удельного веса; параметров элементарной ячейки, структурного состояния. На основании расчетов количественно оценены проявления изоморфных замещений и взаимное влияние отдельных катионов.

2. Кривые распределения отдельных катионов показали, что в большинстве кордиеритов  $Fe^{2+}$  замещает Mg лишь на 50%; ограниченное замещение отмечено также для Si и Al.

3. Изоморфное замещение Mg на  $Fe^{2+}$  является определяющим для свойств кордиерита. Отношение Mg:Fe в кордиерите влияет на значение удельного веса, показателей преломления, параметров элементарной ячейки.

4. Характер неупорядоченности структуры кордиерита в основном зависит от отношения Si:Al. Величина угла оптических осей и оптический знак отражают структурное состояние минерала, в частности степень искажения его структуры.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность доктору геолого-минералогических наук Р.М.Константинову за содействие при статистической обработке материала, а также за ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ВОЛКОВА М.И., ПОМЕРАНЦЕВА Н.Г. Химические анализы минералов Кольского полуострова. Апатиты, Изд.Кольского филиала АН СССР, 1970.
- ГОРОШНИКОВ Б.И., КРЬЕВ Л.Д. Об оптически положительном кордиерите из пород северного Криворожья. — Докл. АН Укр. ССР, 1966, № 4.
- ГОРОШНИКОВ Б.И. Петрология высокоглиноземистых кристаллических пород докембрия Украины. Киев, изд-во "Наукова думка", 1971.
- КИЦУЛ В.И., ЛАЗЕБНИК Ю.Д., БРОВКИН А.А., СУКНЕВ В.С. Диаграмма для определения железистости кордиеритов. — Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 6.

- КОСТЮК В.П. О находке оптически положительного кордиерита в мигматитах Побужья. - Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1953, № 7.
- ЛЕПЕЗИН Г.Г. Метаморфизм фации эпидотовых амфиболитов (на примере Тонгулакского комплекса). - Труды Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, 1972, вып. 121.
- МАРАКУШЕВ А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., изд-во "Наука", 1965.
- МИТРОПОЛЬСКИЙ А.К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961.
- ПЛЯР Ю.Е., ГОРОШНИКОВ Б.И., КРЬЕВ Л.Д. О бериллистом кордиерите. - Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1968, № 22, вып. 1.
- СИДОРЕНКО Е.Ф. Железо-магнезиальные минералы метаморфических пород Приднестровья. - Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- СМИРНОВ Н.В., ДУНИН-БАРКОВСКИЙ И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М., изд-во "Наука", 1965.
- КРЬЕВ Л.Д. Оптически положительные кордиериты. - Сб. "Конституция и свойства минералов", вып. 4. Киев, изд-во "Наукова думка", 1970.
- BEST M.G., WEISS L.E. Mineralogical relations in some pelitic hornfels from the Southern Sierra Nevada, California. - Amer. Mineralogist, 1964, v. 49, N 9-10.
- BYSTRÖM A. The crystal structure of cordierite. - Arkiv kemi mineral. geol., 1942, Bd. 15, B, h.3, N 12.
- ČERNÝ P., POVONDRA P. Beryllian cordierite from Vežna: (Na,K) + Be → Al. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1966, H. 2.
- ČERNÝ P., POVONDRA P. Cordierite in west-moravian desilicated pegmatites. - Acta Univ. Carolinae Geol., 1967, N 3.
- ESKOLA P. On the petrology of Orijärvi region in the South-western Finland. - Bull. Commiss. géol. Finlande, 1914, t. 40.
- ESKOLA P. On the granulites of Lapland. - Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol.
- FOLINSBEE R.E. Optical-properties of cordierite in relation to alkalites in the cordierite-beryl structure. - Amer. Mineralogist, 1941, v. 26, N 8.
- GIBBS G.V. The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite. - Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N 7.
- GIBBS G.V., KNOWLES C.R., PERROTTA A.J., SMITH J.V. Crystalstructure analysis of analcime, hydrates Ca-chabazite, low-cordierite, kalsilite, miargyrite and pyrope (abstr.). Sixth internat. Congr. and Sympos., Rome, A 13 (abstr.).
- HEALD M.T. Structure and petrology of the Lovewell Mountain Quadrangle, New Hampshire. - Bull. Geol. Soc. America, 1950, v. 61.
- HIETANEN A. Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls.-Butte Quadrangle, Idaho. - Amer. Mineralogist, 1956, v. 41, N 1.
- IYAMA J.T. Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et la polymorphisme de la cordierite. - Bull. Soc. franc. Mineral., 1960, 83, N 7-9.
- IYAMA T. Optical properties and unit cell dimensions of cordierite and indialite. Mineral. J. Japan, 1956, v. 1, N 6.
- IYAMA T. Transformation des formes haute temperature basse temperature de la cordierite. - C.r. Acad. Sci., 1958, t. 246, N 5.
- KNORRING O., SAHAMA Th.G., LEHTINEN M. Kornerupine-bearing gneiss from Ianaakafy near Betroka, Madagascar. - Bull. Geol. Soc. Finland, 1969, v. 41.
- LEAKE B.E. Compilation of chemical analysis and physical constants of natural cordierite. s. - Amer. Mineralogist, 1960, v. 45, N 3-4.
- MATHIAS M. An unusual cordierite-rock from Upington, Cape Province. - Mineral. Mag., 1952, v. 29, N 218.
- MIYASHIRO A. Cordierite - indialite relations. - Amer. J. Sci., 1957, v. 255, N 1.
- MIYASHIRO A., IYAMA T., YAMASAKI M., MIYASJIRO T. The polymorphism of cordierite and indialite. - Amer. J. Sci., 1955, v. 253, N 4.
- NEWTON R.C. BeO in pegmatitic cordierite. - Mineral. Mag., 1966, v. 35, N 275.
- ÖPPENHEIMER L. Untersuchungen am Cordierite. - Neues Jahrb. Mineral., 1915, Bd. 1.
- PEHRMAN G. Über optischen positiven Cordierite. - Acta Acad. Aboensis, Math.-Phys., 1932, Bd. 6 (ЦИТ. ПО РЕФЕРАТУ В Neues Jahrb. Mineral., 1934, Bd. 1).
- ROBINSON P., JAFFE H.W. Aluminous enclaves in gedrite-cordierite gneiss from South-western New Hampshire. - Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 3.

- SASTRI G.G.K. PARAGENESIS of a cordierite-garnet granulite from Assam. - Geol.Mag., 1963, v. 100, N 4.
- SCHREYER W. Synthetische und naturalische Cordierite. I. Mischkristallbildung synthetischer Cordierite und ihre Gleichgewichtsbeziehungen. - Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1964, Bd. 102, H. 1.
- SCHREYER W., YODER H.S. The system Mg-cordierite - H<sub>2</sub>O and related rocks. - Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1964, Bd. 101, H. 3.
- SHIBATA H. Graphic intergrowth of cordierite and quartz in pegmatites from Sasago and Dosi, Province of Kai, Japan. - Japan. J. Geol. Geogr. Trans. and abstr., 1936, v. 13, N 3-4.
- STANEK J., MIŠKOVSKÝ J. Železem bohatý cordierit z pegmatitu od Dolních Borů. - Casop. Min. geol., 1964, v. 9, č. 2.
- STEWART F.H. Chemical date on a silica-poor argillaceous hornfels and its constituent minerals. - Mineral. Mag., 1942, v. 26, N 178.
- SUBRAMANIAN A.P. Mineralogy and petrology of the Sittampundi complex, Salem district, Madras State India. - Bull. Geol. Soc. America, 1956, v. 67.
- SUGIURA K. The water problem of cordierite. - Bull. Tokyo Inst. Techn., 1959, Ser.B. v.1.
- THIELE E. Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in einigen Mineralien des Kontakts. - Chem. Erde, 1940, Bd.13, H. 1.
- WINCHELL A.N. Cordierite. - Amer. Mineralogist, 1937, v. 22, N 12.

**Л. Н. Белова, В. И. Литенкова**  
**К ВОПРОСУ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В ГРУППЕ**  
**УРАНОВЫХ СЛЮДОК**

В последние годы у отечественных минералогов повысился интерес к проявлению изоморфизма в группе урановых слюдок, прежде всего между кальциевым и бариевым членами их фосфатного ряда.

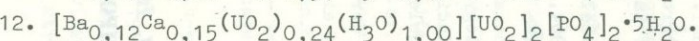
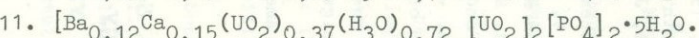
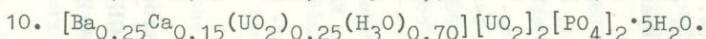
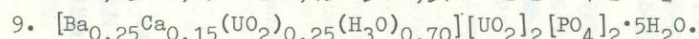
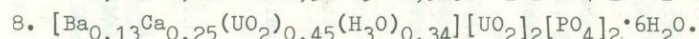
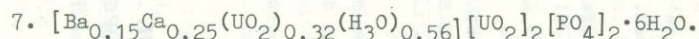
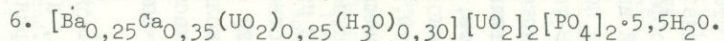
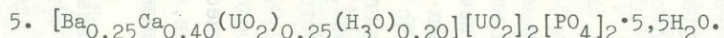
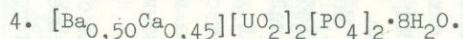
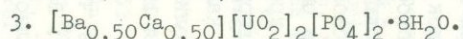
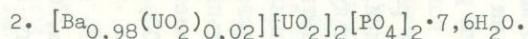
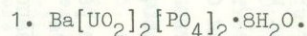
Возможно, что одной из причин усиления внимания к изоморфизму кальция и бария послужили данные по синтезу сложных урановых слюдок, полученных авторами в 1965-1968 гг. В те годы, изучая вещественный состав зоны окисления нескольких урановых месторождений с интенсивно развитой карбонатизацией вмещающих пород, мы обратили внимание на большую активность бария при образовании вторичных минералов, несмотря на резкое преобладание кальция в водах. В частности, среди урановых слюдок полностью отсутствовали чистые кальциевые представители - отениты, но широкое развитие получили чисто бариевые слюдки - ураноцирциты и смешанные слюдки, в катионную часть которых входят кальций, барий и другие катионы. Поскольку природного материала не хватало для детальных анализов, мы поставили опыты по синтезу смешанных Ca-Ba-слюдок. Во всех опытах количество солей уранила и фосфорной кислоты оставалось постоянным, а соотношение солей хлористого бария и хлористого кальция менялось. В серии опытов количество кальция было неизменным и достаточным для заполнения катионной части, а количество бария изменялось и было соответственно достаточным для заполнения 100, 50, 25 и, наконец, 12-15% катионной части.

В результате опытов оказалось, что в растворе взаимодействуют не два введенных в него катиона, а четыре: Ba, Ca, (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>. В опытах с достаточным количеством бария для полного заполнения катионной части образовались чистые ураноцирциты. При меньших количествах бария осаждались смешанные

Т а б л и ц а 1

Химический состав и формулы синтезированных Са-Ва-урановых слюдок\*

Са : Ва Окислы	1:1		1:0,5		1:0,25		1:0,125		0,5:0,25		0,5:0,125	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ВаО	14,99	14,91	8,11	8,57	3,80	3,92	2,42	2,67	4,37	4,12	1,92	2,99
СаО	-	-	2,81	2,68	2,36	2,14	1,22	1,34	0,9	0,97	0,87	0,93
UO <sub>3</sub>	56,78	57,92	58,16	58,62	67,38	67,90	69,00	67,97	68,20	68,90	70,76	71,65
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,93	14,14	14,83	14,63	14,91	14,96	13,93	14,5	15,42	15,17	15,03	15,80
H <sub>2</sub> O	14,38	13,60	15,04	14,40	10,47	10,7	11,54	12,0	10,00	10,70	9,71	10,15
Сумма	100,08	100,57	98,95	98,90	98,92	99,62	98,11	98,48	98,89	99,86	98,29	100,82



\* Аналитик В.И.Литенкова.

урановые слюдки (табл. 1), отличающиеся по величине  $N_o$  (отенит 1,596-1,598, ураноцирцит 1,620, промежуточные разности - от 1,604 до 1,615) и, что особенно интересно, по форме пластинок, которая тем сильнее отличалась от квадратной, характерной для отенита и ураноцирцита, чем выше было содержание в ней  $(UO_2)^{2+}$  или  $(H_2O)^+$ .

Изменение оптических свойств в строгой зависимости от состава указывало на образование сложнокатионных слюдок; в материале каждого отдельного опыта оптические свойства всех частиц были одинаковыми. Этот вывод идет вразрез с заключением И.Х.Мороз и Г.А.Сидоренко, исследовавших синтетические урановые слюдки, включая некоторые наши образцы. По данным названных авторов, частично опубликованным (Мороз, 1971), структурные различия отенита и ураноцирцита настолько велики, что исключают возможность изоморфного замещения в них  $Ca \rightleftharpoons Ba$ . Нам представилось целесообразным подойти к уточнению этого вопроса с помощью опыта по катионному вытеснению кальция барием.

Еще в 1929 г. Фейрчайлд (Fairchild, 1929) обратил внимание на легкость, с которой из природного и синтетического отенита кальций полностью вытесняется барием. Для этого достаточно было исходные образцы в течение 6 часов прокипятить в концентрированном растворе  $BaCl_2$ .

В 1953 г. С.Наффилд и И.Милн (Nuffield, Milne, 1953) повторили опыты Фейрчайлда и пришли к выводу о возможности катионного изоморфизма в урановых слюдках. Кроме того, они провели исследование мадагаскарских образцов отенита с различным содержанием бария и показали зависимость от него оптических свойств урановой слюдки.

Нами была поставлена серия опытов по замещению кальция барием в природных и синтетических отенитах "горячим" и "холодным" методами. "Горячий" метод представлял собой кипячение исходных образцов в течение 6 час в 250 мл раствора, содержащего 5 г  $BaCl_2$ . При использовании "холодного" метода исходные образцы выдерживались в растворах той же концентрации при комнатной температуре в течение различных сроков. В качестве исходного материала использовались природный и синтетический отениты. "Горячим" методом полное замещение кальция барием достигалось через 6 час, "холодным" - через 15 дней (табл. 2.).

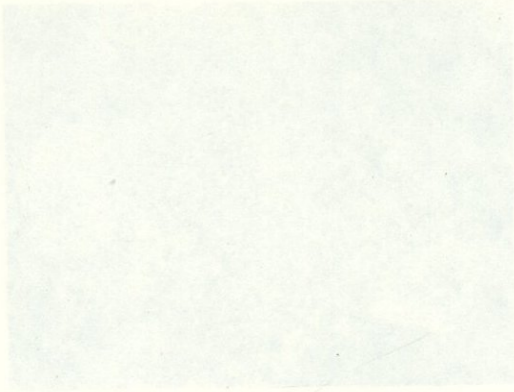
Т а б л и ц а 2

Химический состав исходного отенита и продуктов, полученных после обработки растворами  $BaCl_2^*$

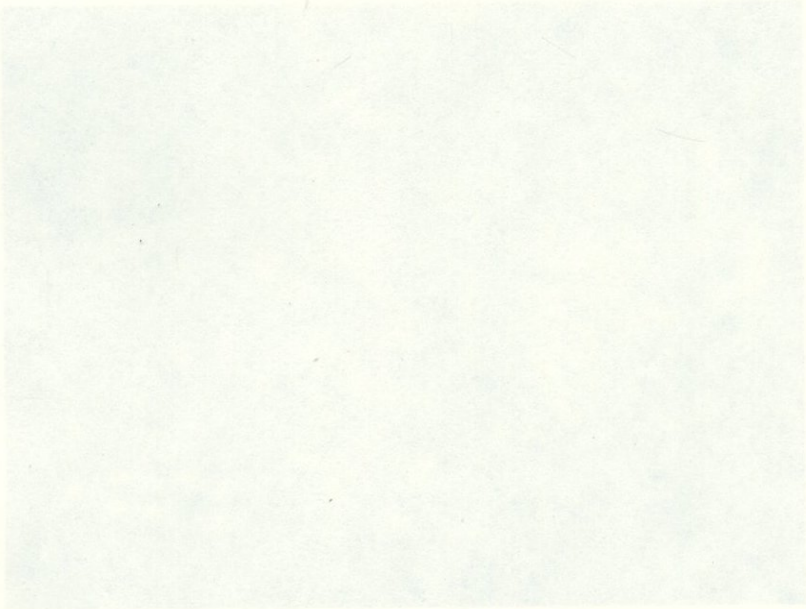
Окислы	Состав исходного отенита	"Горячий метод"		"Холодный метод"			
		анализ 1	анализ 2	через 2 дня	через 5 дней	через 10 дней	через 15 дней
ВаО	-	16,24	14,66	4,20	9,04	11,89	14,90
СаО	6,28	-	-	4,00	3,06	2,07	-
UO <sub>3</sub>	65,41	57,64	60,00	-	-	-	59,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,30	15,08	13,98	-	-	-	13,63
H <sub>2</sub> O	12,80	10,46	10,83	-	-	-	12,36
Сумма	99,79	99,43	99,47				99,89
Формула	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$		$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$			

\* Аналитик В.И.Литенкова.

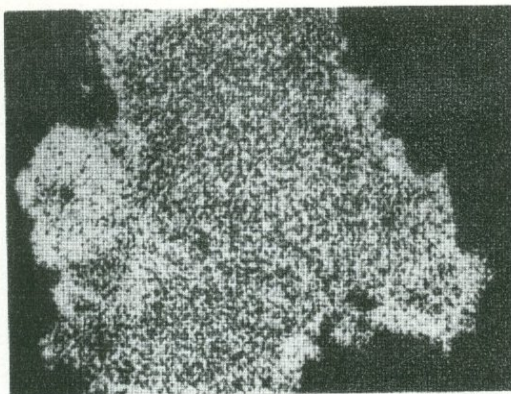




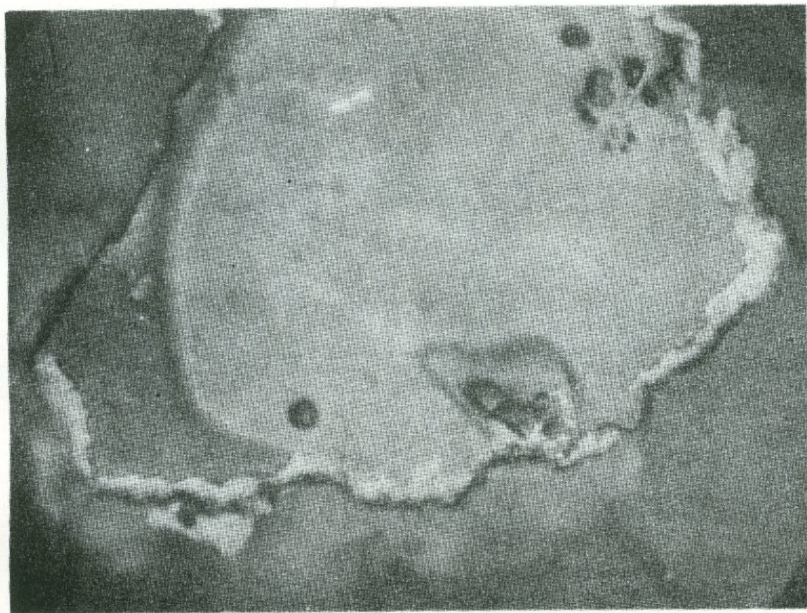
ПРИЛОЖЕНИЕ



И. С. Давыдов, Т. А. Давыдова



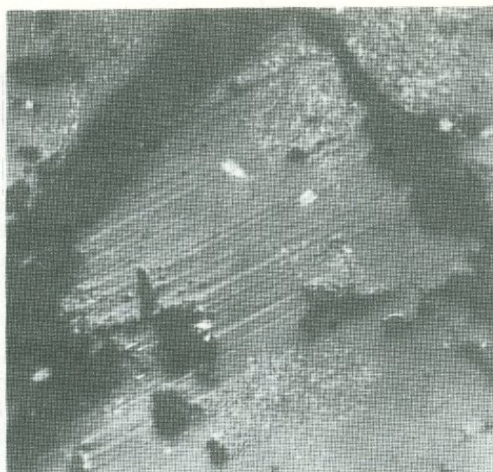
Р и с. 2. Растровое изображение золотины в рентгеновском излучении серебра (светлые участки обогащены серебром). x 400



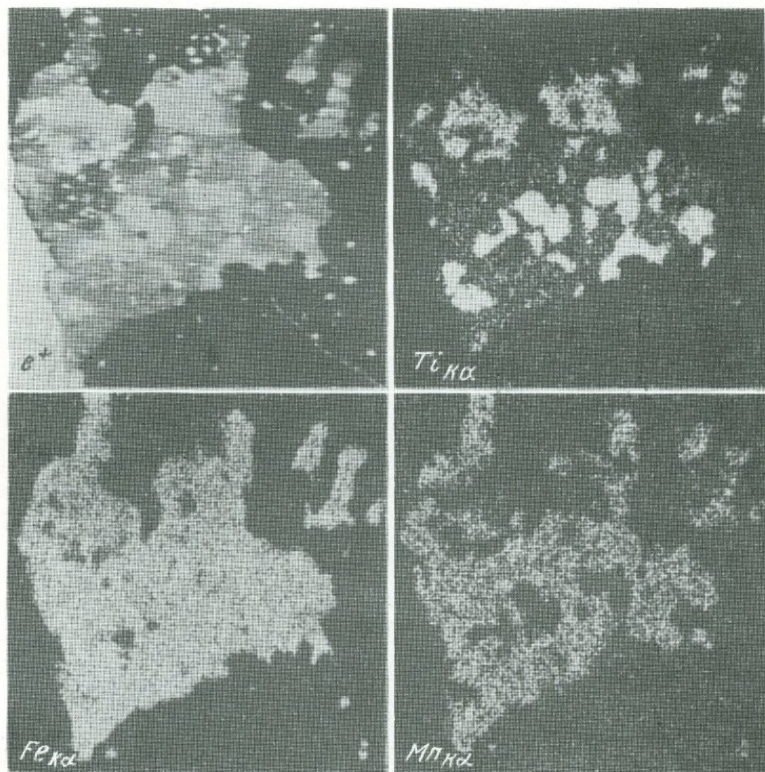
Р и с. 4. Асимметричная зональность в той же золотине, что и на рис.3, выявленная травлением. x 270



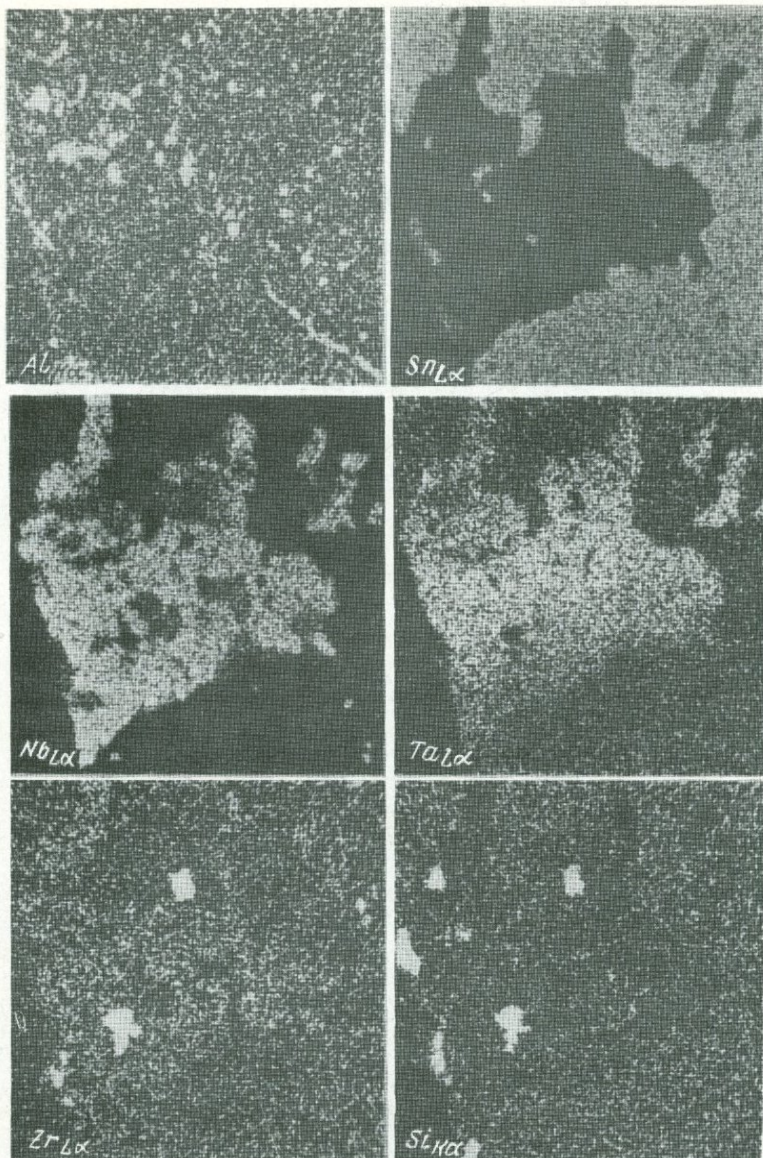
Р и с. 3. Дендрит касситерита. Нат. вел.



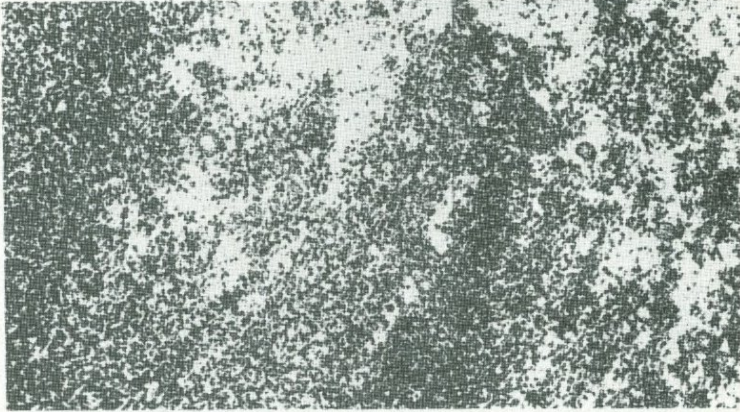
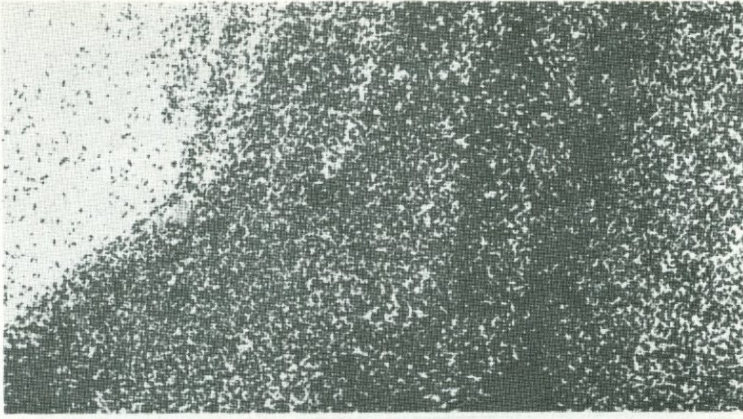
Р и с. 4. Структура распада твердого раствора. Полированный шлиф.  $\times 150$



Р и с. 5. Сложный состав одного из выделений (см. рис.4) в участке касситерита со структурой распада твердого раствора. Растровое изображение в поглощенных электронах  $e^+$  и в характеристическом рентгеновском излучении:  $Ti_{K\alpha}$ ,  $Nb_{L\alpha}$ ,  $Ta_{L\alpha}$ ,  $Fe_{K\alpha}$ ,  $Mn_{K\alpha}$ ,  $Zr_{L\alpha}$ ,  $Si_{K\alpha}$ ,  $Al_{K\alpha}$ ,  $Sn_{L\alpha}$ . Размер кадров  $300 \times 300$  мк



Р и с. 5. (окончание)



Р и с. 7. Урансодержащий зональный касситерит Приваловского месторождения (Забайкалье). х90

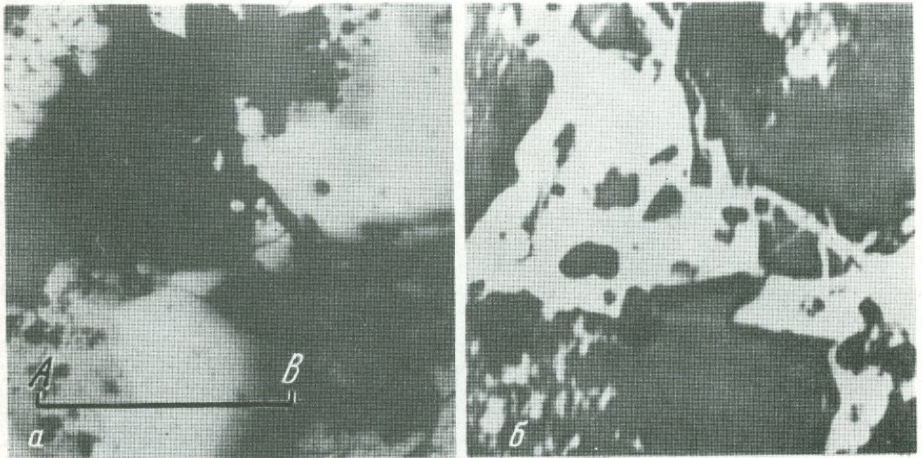
К ст. Л.Б.Шлайн, В.М.Сендеровой, Е.С.Рудницкой



Р и с. 1. Колломорфные выделения кальциевого арсенистибита. Снято при одном никеле. х290

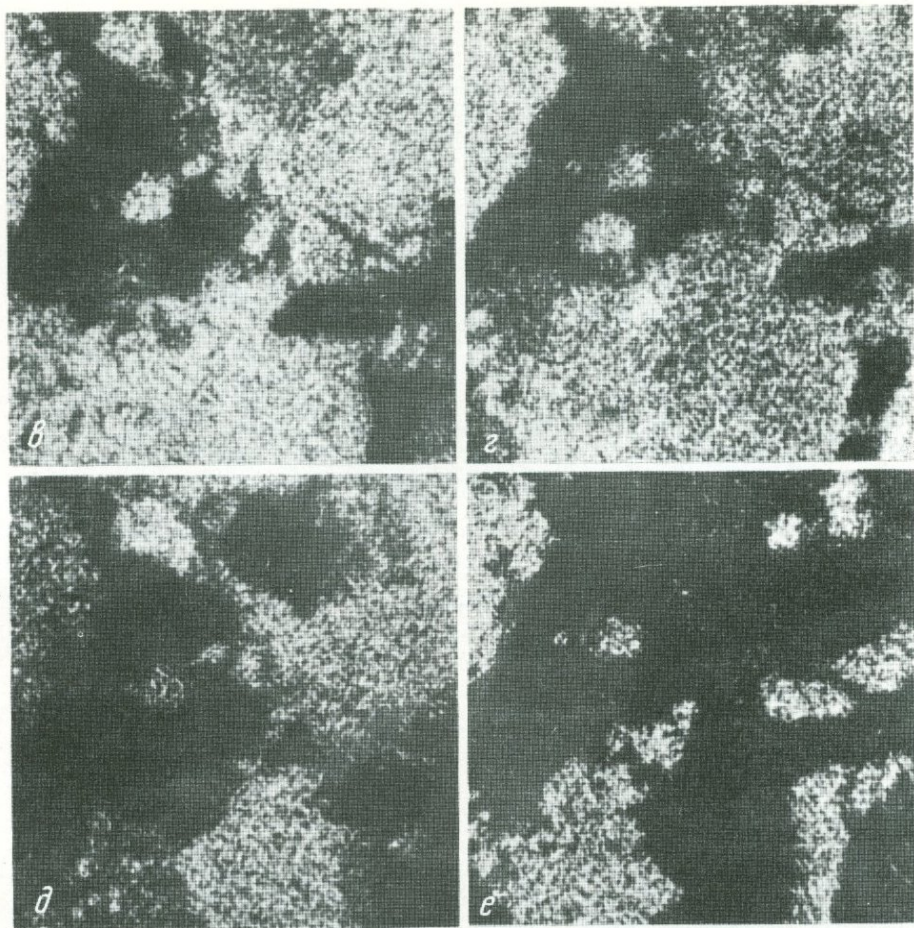


Р и с. 1. Выделения коллоидного дисульфида железа (белое, рельефное) по границе крупного зерна галенита (светлое, с трещинками спайности). Внизу справа - дисульфид железа среди сфалерита (серое). Полированный шлиф.  $\times 90$



Р и с. 2. Мышьяксодержащие бравоит и пирит

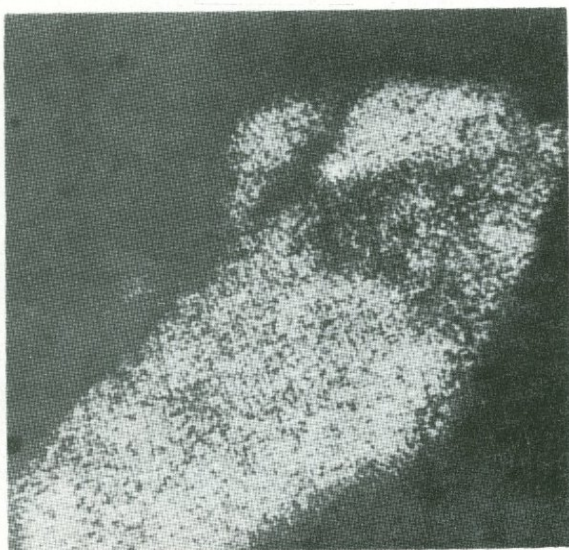
а - внизу слева и вверху справа почковидные выделения мышьяксодержащего пирита (белое) со скоплением мышьяковистого бравоита в ядре и в виде периферической каемки (светло-серое), полированный шлиф,  $\times 400$ ; б - тот же участок, снятый в поглощенных электронах, белое - нерудные минералы, темно-серое - сульфиды,  $\times 530$ ; в-е - сканирование в лучах соответственно S, As, Fe, Co

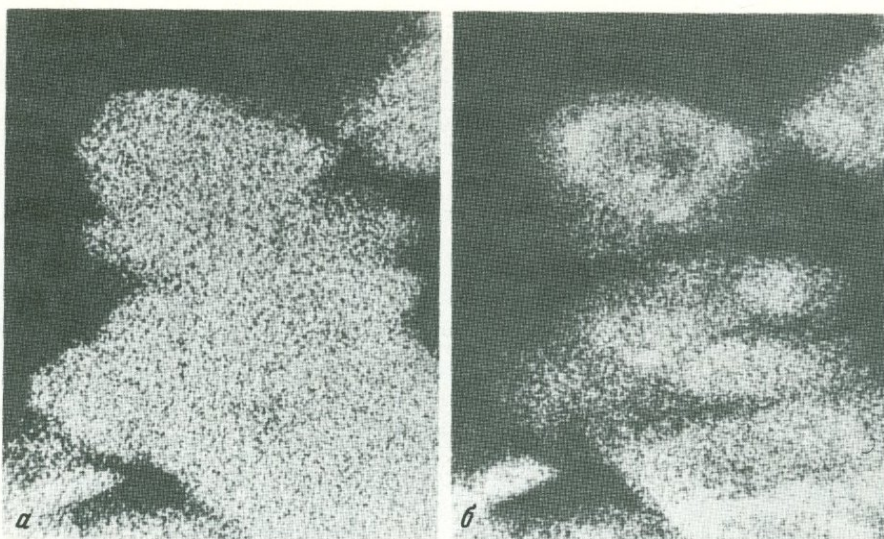


Р и с. 2 (окончание)

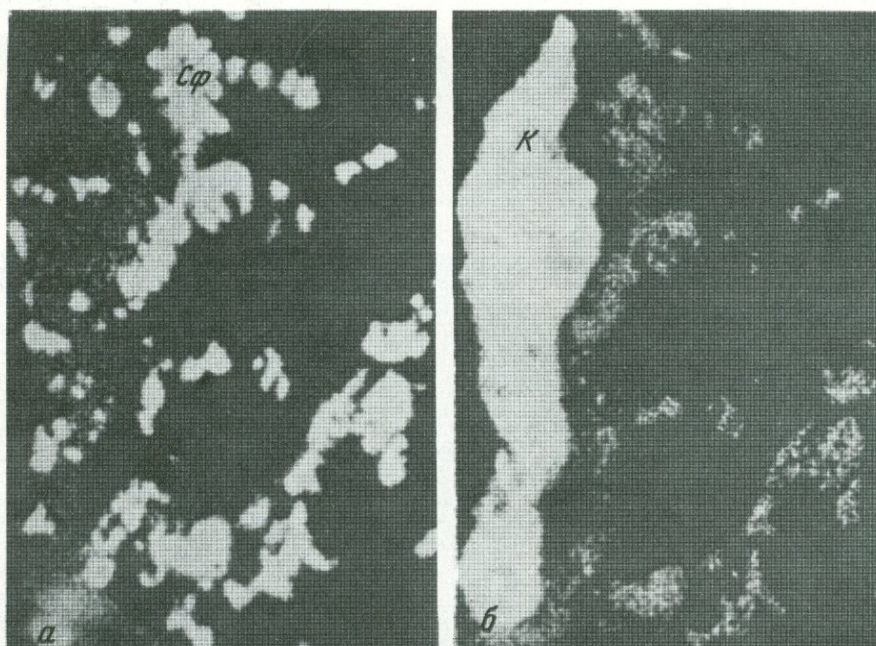
К ст. Н.А.Озеровой, В.С.Груздева

Р и с. 2. Сканирование зерна  
сфалерита из месторождения  
Джизикрут (обр.2, зерно 6)  
в рентгеновском излучении Hg.  
20x20 мк

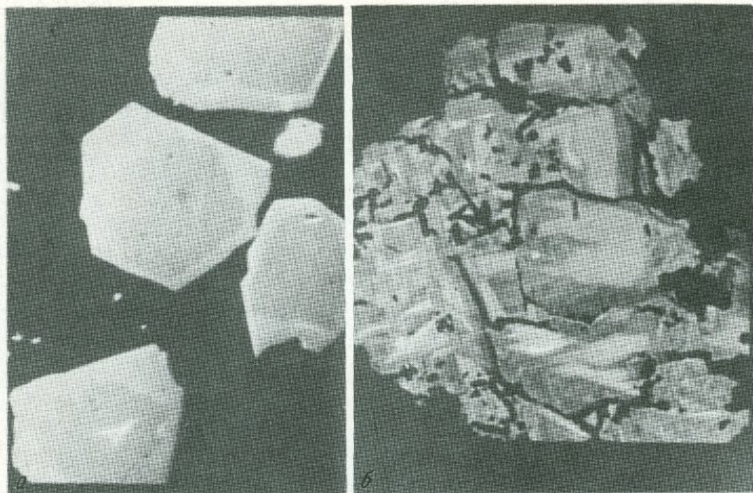




Р и с. 3. Сканирование зерна синтезированного сфалерита со средним содержанием ртути 0,24% в рентгеновском излучении Zn (а) и Hg (б). 70x70 мк



Р и с. 5. Участок сканирования рудных прожилков со сфалеритом (Сф) и киноварью (К) из месторождения Гал-Хая в рентгеновском излучении цинка (а), ртути. 200 x 200 мк

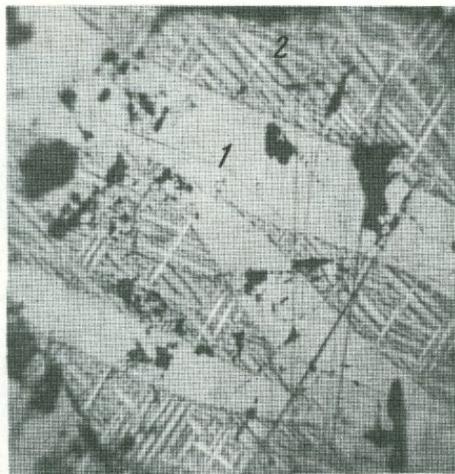


Р и с. 8. Ртутьсодержащий сфалерит из Сахалинского месторождения (а) и месторождения Гал-Хая (б) в токе поглощенных электронов (светлые участки обогащены ртутью). х500

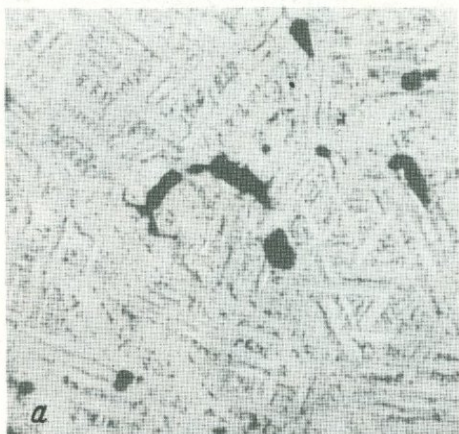
К ст. Ю.К.Воробьева

Р и с. 1. Структура распада  $(\text{Cu, Fe, Zn})_2\text{S}_2$  твердого раствора. Состав - 97%  $\text{CuFeS}_2$  + 3%  $\text{ZnS}$

1 - высокотемпературные ранние выделения халькопирита; 2 - обогащенная цинком матрица, распавшаяся на халькопирит и сфалерит. Черное - пустоты. х520



Р и с. 2. Структура распада состава 70%  $\text{CuFeS}_2$  + 30%  $\text{ZnS}$  при  $500^\circ$  и выдержке 8 суток (а) и 30 суток (б). х140

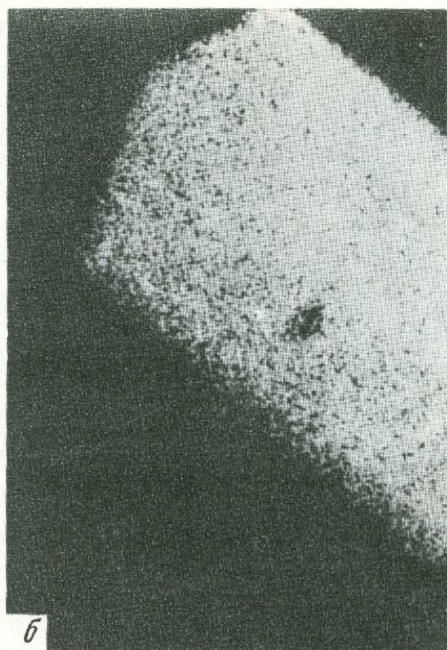
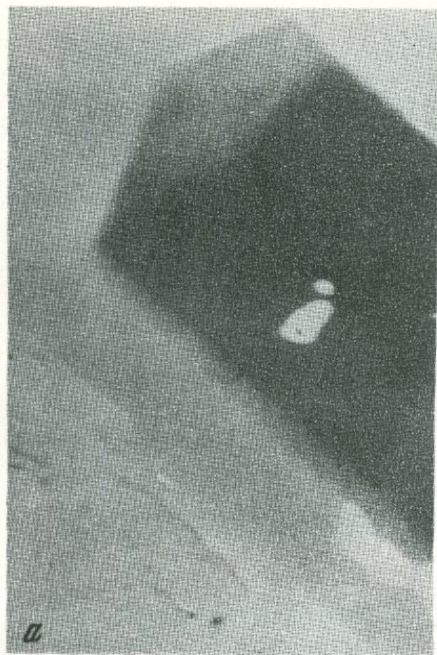




Р и с. 1. Зерно брэггита (серое) и халькопирита (светло-серое) среди пироксенов (черное). Обр. 9114. Полированный шлиф.  $\times 160$

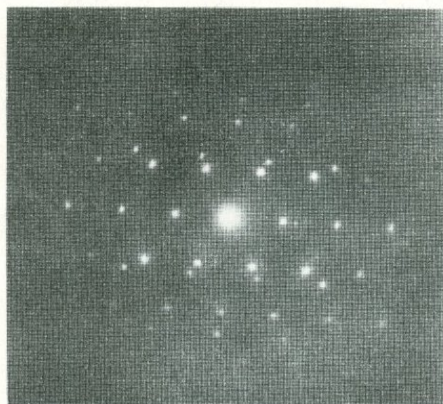


Р и с. 2. Белое удлиненное зерно сложено минералами ряда брэггит-высоцкит; светло-серое - халькопирит, серое - борнит, темно-серое и черное - силикаты. Обр. 9037. Полированный шлиф.  $\times 85$

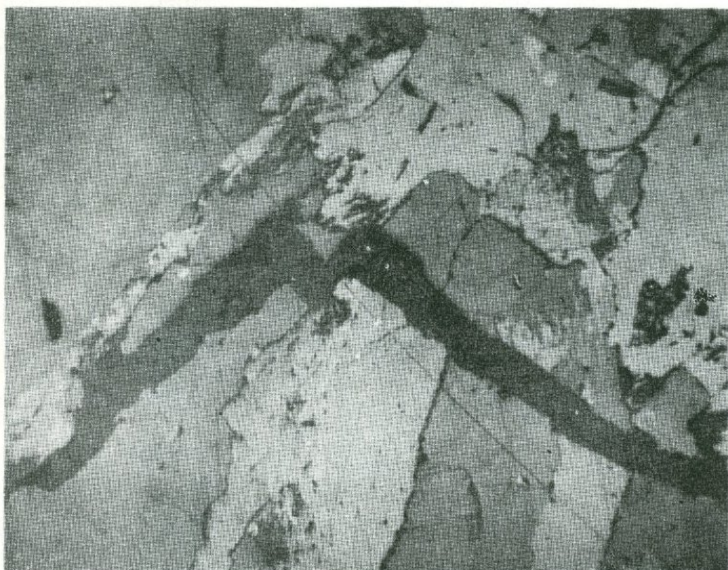


Р и с. 3. Зональное срастание орегитов и высокоцита (обр. 9037)

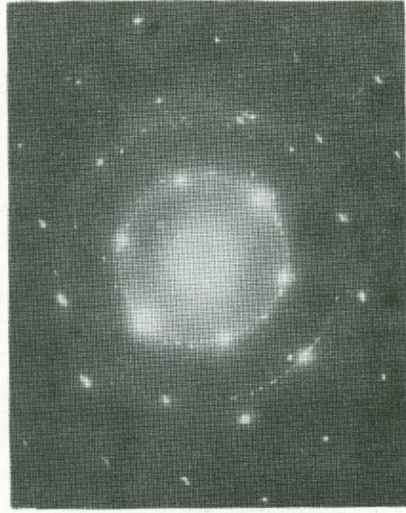
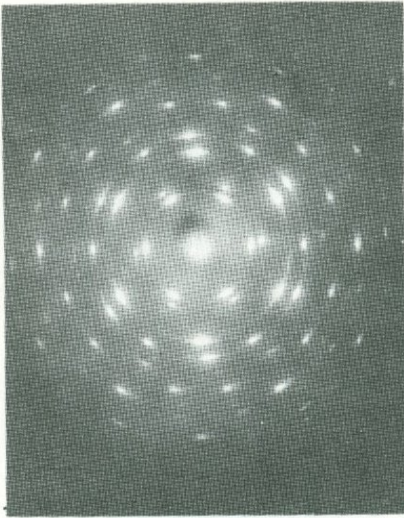
а - в поглощенных электронах; б, в - в рентгеновских лучах соответственно  $Pt_{L\alpha_1}$  и  $Pd_{L\alpha_1}$ . Площадь 150 x 175 мк



Р и с. 4-6. Точечные электронограммы шведского валлериита (рис.4), псевдогексагональной фазы (рис.5), шведского валлериита с упорядоченным расположением Fe в бруситовом слое (рис.6)

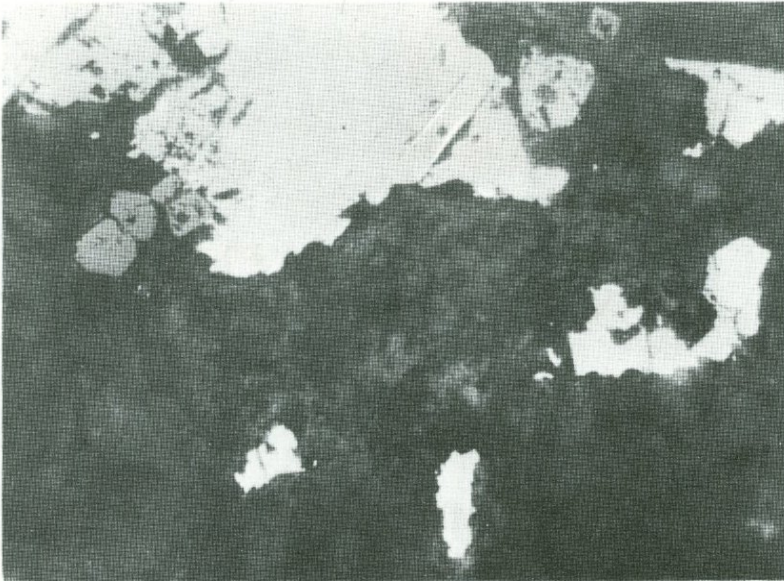


Р и с. 7. Прожилки валлериита (темно-серое) в талнахите (серое). Светло-серое - кубанит. Октябрьское месторождение  
Полированный шлиф.  $\times 165$



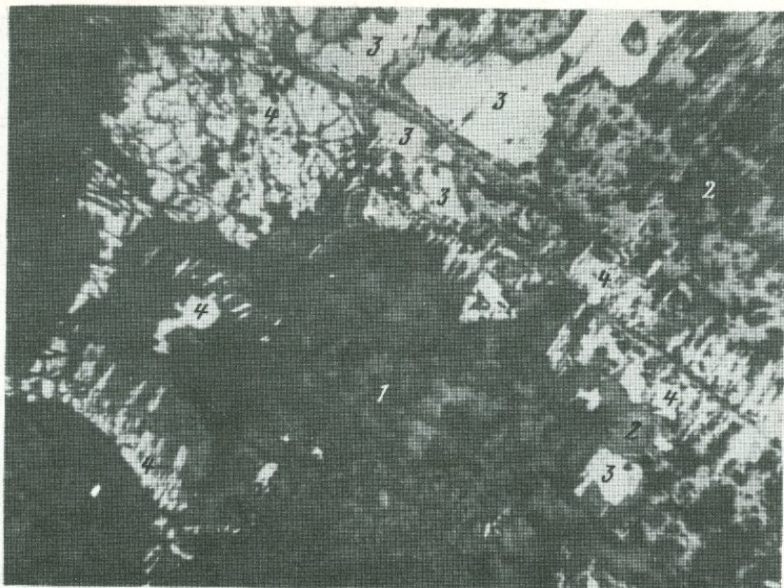
Р и с. 8. Точечная электронограмма валлериита из Октябрьского месторождения

Р и с. 9. Точечная электронограмма фазы I в образце из Октябрьского месторождения

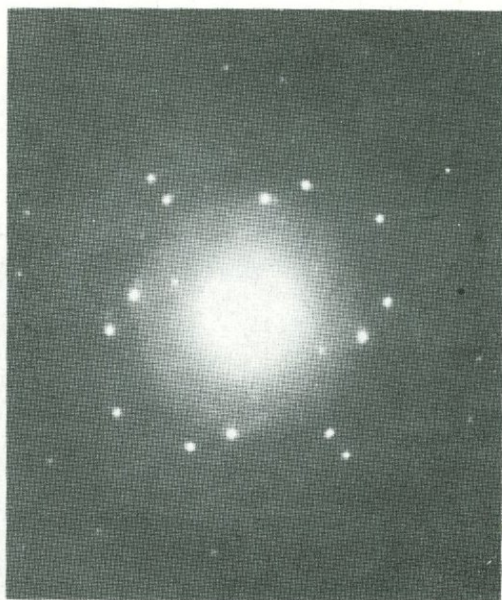
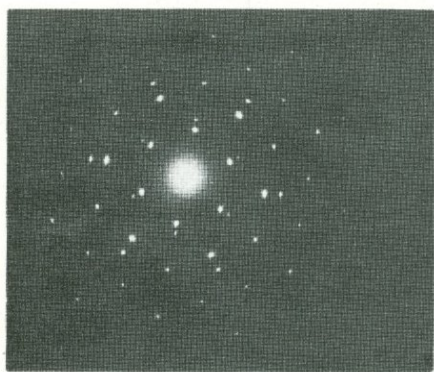


Р и с. 10. Структура замещения халькопирита (белое) валлериитом (темно-серое)

Талнахское месторождение. Полированный шлиф.  $\times 165$



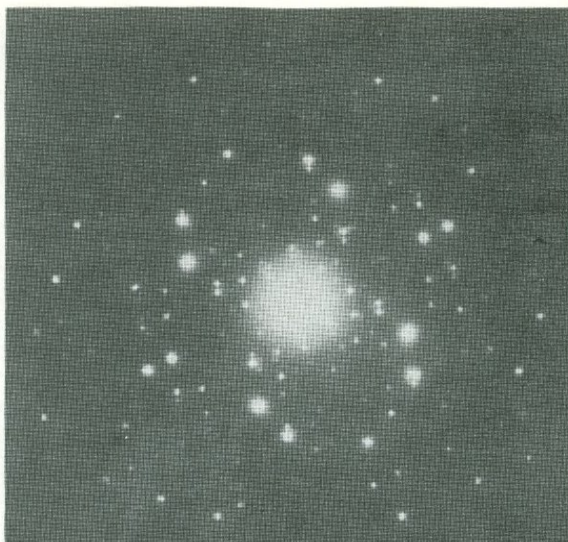
Р и с. 11. Структура замещения пирротина (3) валлериитом (1) и магнетитом (2) с сохранением пламенеобразных выделений пентландита (4)  
Талнахское месторождение. Полированный шлиф. x85



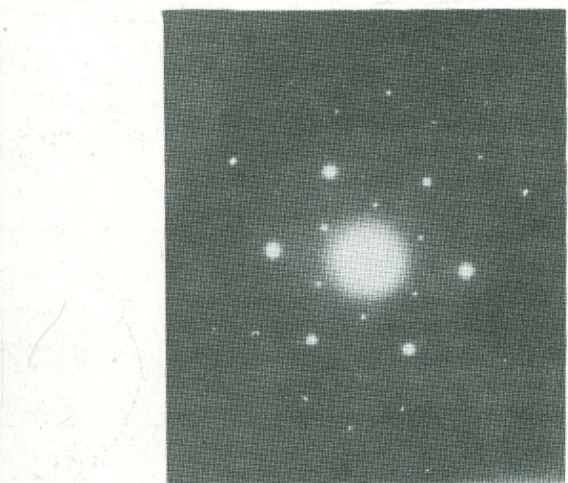
Р и с. 12. Точечная электронограмма валлериита из прожилково-вкрапленных пирротиновых руд (Талнах)

Р и с. 13. Точечная электронограмма тчилинита-I из прожилково-вкрапленных пирротиновых руд (Талнах)

Р и с. 14. Точечная электронограмма точилинита-II из прожилково-вкрапленных пирротиновых руд (Талнах)



Р и с. 15. Точечная электронограмма фазы II в образце из прожилкововкрапленных пирротиновых руд (Талнах)



Р и с. 16. Точечная электронограмма брусита в образце из прожилкововкрапленных пирротиновых руд (Талнах)



Рис.15

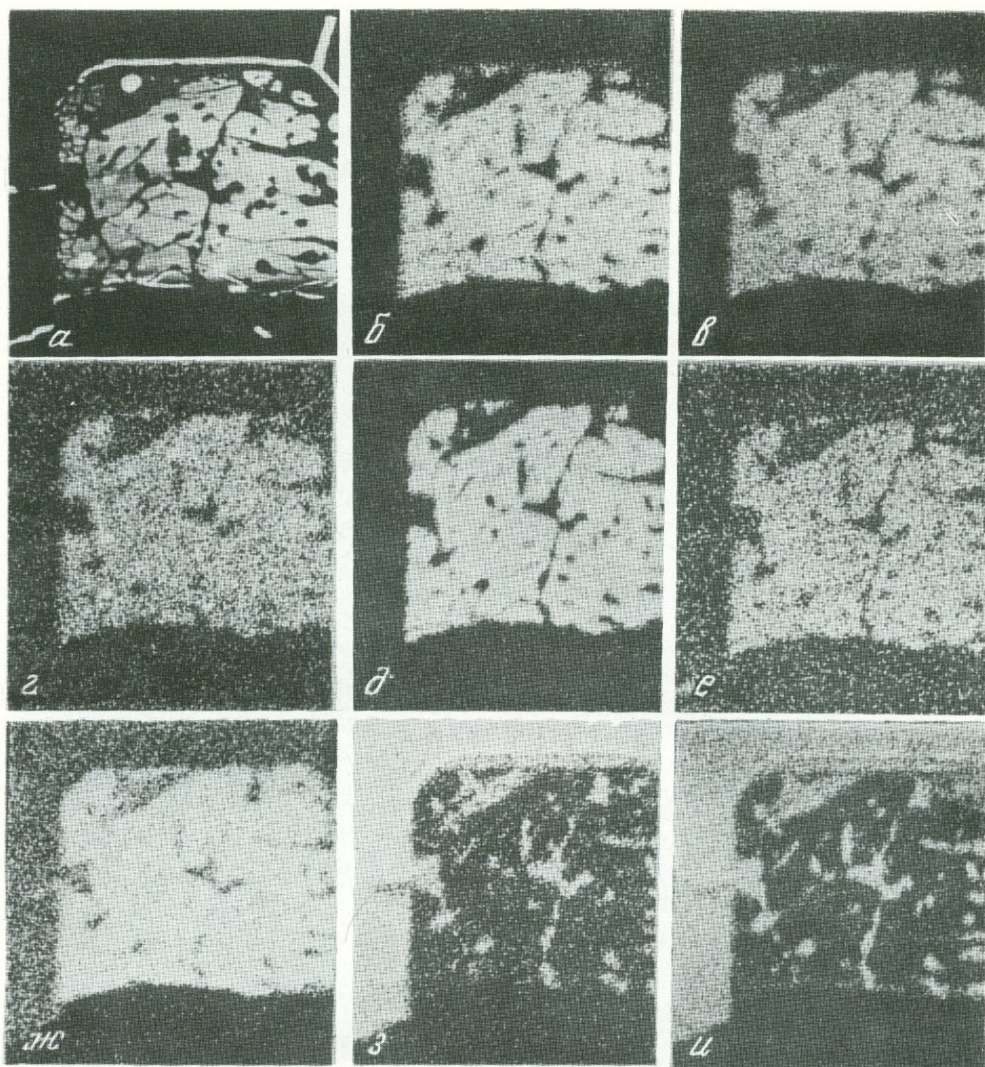
К ст. М.Г.Добровольской, А.И.Цепина, Л.Н.Вяльсова и др.

Рис.16



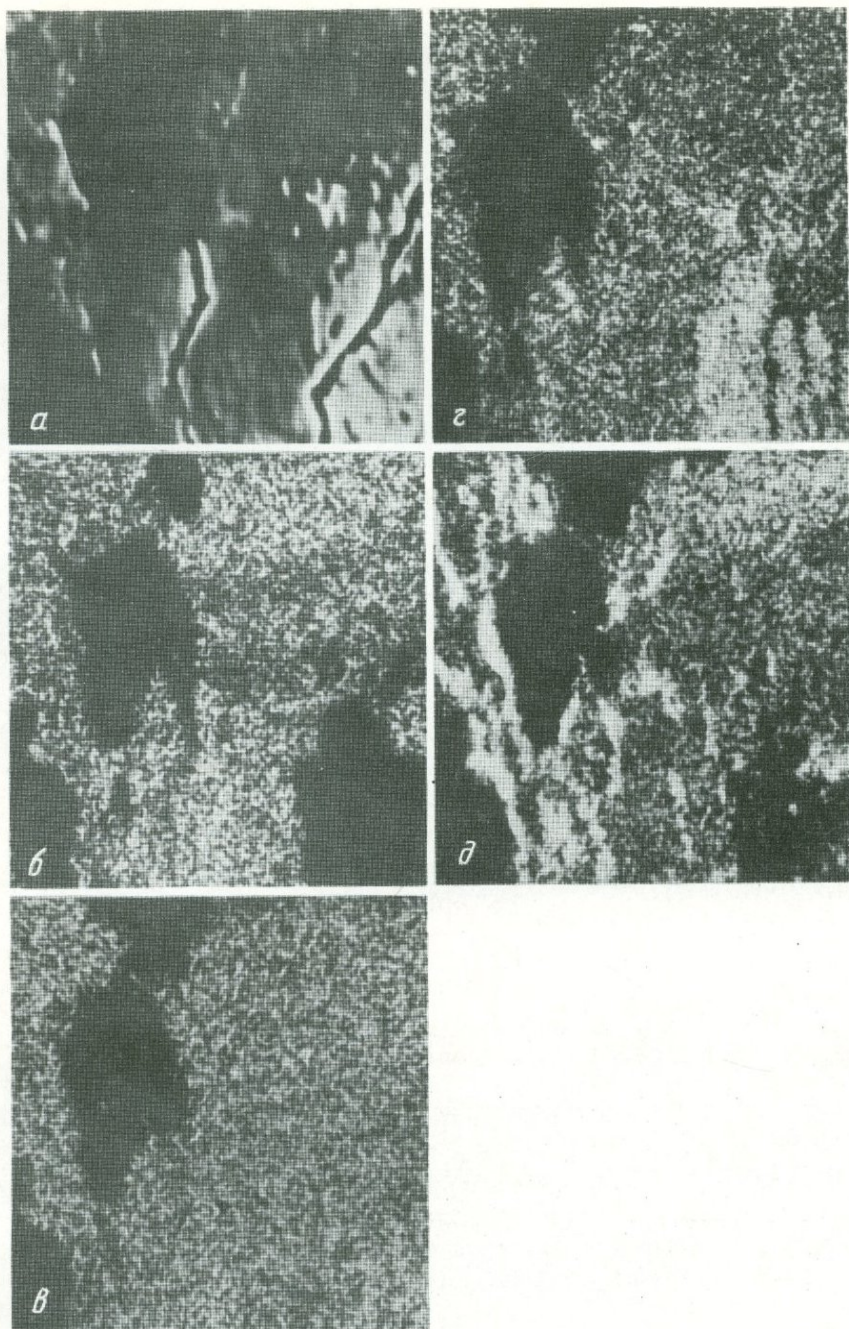
Р и с. 1. Джерфишерит (серое) в сростании с пентландитом (светлое). Черное - измененный пироксен. Трубка "Удачная-Восточная".

Полированный шлиф. x165



Р и с. 2. Растровые картины распределения минералообразующих элементов джерфшерита

а - снимок в поглощенных электронах; б - и - в рентгеновых лучах соответственно калия, никеля, меди, серы, хлора, железа, магния и кремния по площади зерна джерфшерита размером 250 x 250 мк, метасоматически развивающегося по Mg-Fe-содержащему силикату. Образец ВТ-732, трубка "Второгодница"



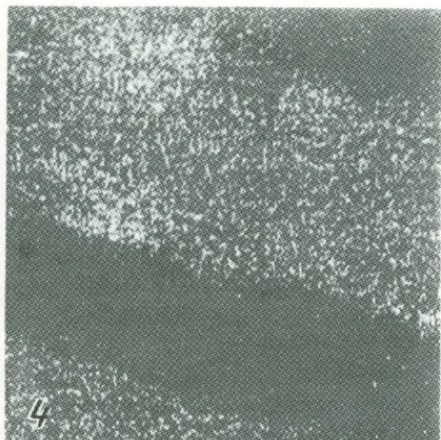
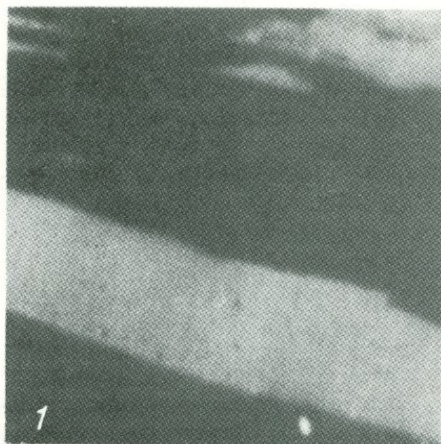
Р и с. 3. Растровые картины распределения минералообразующих элементов джерфшерита

а - снимок в поглощенных электронах; б - д - в рентгеновых лучах соответственно калия, железа, никеля и меди по площади участка 150 x 230 мк. Образец № 8, трубка "Обнаженная"

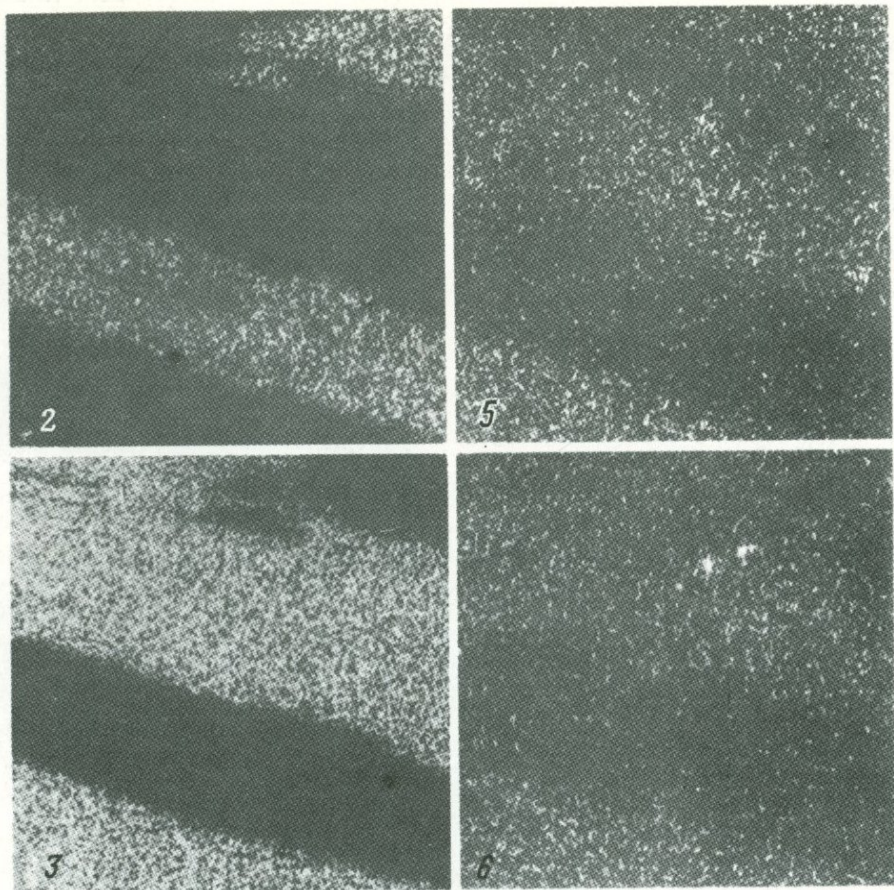


Р и с. 1. Реликты нефелина (белое) в криптопертите из эндоконтактной зоны рисчоррита с г.Петрелиуса. Скращенные николи.  $\times 30$

Р и с. 2. Кристаллы калиевого полевого шпата в полости пегматитовой жилы, залегающей в рисчорритах.  $\times 2$



Р и с. 3. Распределение микропримесей между фазами криптопертита из грубозернистых трахитоидных хибинитов. Сканирование в поглощенных электронах (1) и рентгеновских лучах  $\text{Na}_{\text{K}\alpha}$  (2),  $\text{K}_{\text{K}\alpha}$  (3),  $\text{Ba}_{\text{K}\alpha}$  (4),  $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$  (5) и  $\text{Sr}_{\text{K}\alpha}$  (6).  $\times 1000$ . Образец 1302 (Боруцкий, 1971б).



Р и с. 3 (окончание)



Р и с. 6. Микроструктура пертитового полевого шпата из эндоконтактового рихсчоррита. Реликт микропертита (справа вверху) в криптопертите со следами переотложения альбитовой фазы

Скращенные николи.  $\times 70$

Р и с. 7. Следы растворения и перераспределения альбитовой фазы микропертита в виде тонких прожилков, ориентированных вдоль трещинок спайности (001)

Скрещенные николи.  $\times 70$

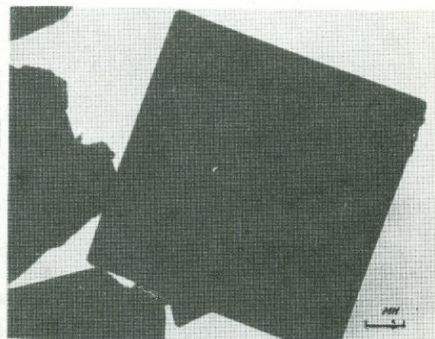
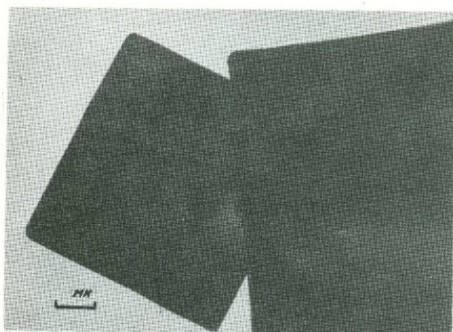


Р и с. 8. Калиевый полевой шпат с пониженным количеством альбитовой фазы и адуляроподобными участками в удалении от контакта с нефелиновыми сиенитами

Скрещенные николи.  $\times 30$



К ст. Л.Н.Беловой, В.И.Литенковой



Р и с. 1. Кристаллы синтетического отенита.  $\times 5000$

Р и с. 2. Кристаллы слюдки, образовавшейся из отенита при действии раствора  $\text{BaCl}_2$ .  $\times 5000$

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	5
I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ИЗОМОРФИЗМА	
Г.Б. БОКИЙ. Границы применения понятия "изоморфизм" . . . . .	7
<u>Э.М. БОНШТЕДТ-КУПЛЕТСКАЯ.</u> Новые минералы - члены изоморфных рядов, структурные аналоги известных минералов. . . . .	14
И.Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ. Расчет кристаллохимической формулы как один из методов исследования минерала . . . . .	25
II. ИЗОМОРФИЗМ В САМОРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ И ОКИСЛАХ	
Н.В. ПЕТРОВСКАЯ, Т.И. ЛОСЕВА. Рентгеноспектральное исследование распределения серебра в эндогенных выделениях самородного золота . . . . .	34
Н.В. ПЕТРОВСКАЯ, М.И. НОВГОРОВОДА. Микротвердость как показатель особенностей распределения и форм нахождения серебра в самородном золоте. . . . .	48
Е.И. ДОЛОМАНОВА, А.М. ПОДОЛЬСКИЙ, Н.В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, Т.И. ЛОСЕВА, И.Д. САВИНСКИЙ, С.Т. РАБИНОВИЧ. К вопросу об изоморфизме в касситерите. . . . .	61
Л.Б. ШЛАЙН, В.М. СЕНДЕРОВА, Е.С. РУДНИЦКАЯ. О кальциевом арсенистибите как изоморфном члене группы стибиконита . . . . .	79
III. ИЗОМОРФИЗМ В СУЛЬФИДАХ	
Н.Н. МОЗГОВА. Об изоморфизме в сульфиде и их аналогах . . . . .	86
Т.Н. ШАДЛУН, Н.В. ТРОНЕВА, В. ВЕЛЧЕВ. Мышьяковистые пирит и бравоит из месторождения Седмочисленицы . . . . .	113
Н.А. ОЗЕРОВА, В.С. ТРУЗДЕВ. Об изоморфизме в природных соединениях ряда $ZnS-HgS$ . . . . .	122
М.И. НОВГОРОВОДА, Е.В. РОЗОВА. К вопросу о зависимости электрических свойств халькопирита от его химического состава . . . . .	132
Ю.К. ВОРОБЬЕВ. Влияние изоморфной примеси $ZnS$ на температуру фазового превращения в халькопирите . . . . .	142
И.П. ЛАПУТИНА, А.Д. ГЕНКИН. О минералах ряда брэггит - высокопит . . . . .	146
Н.И. ОРГАНОВА, А.Д. ГЕНКИН, А.Л. ДМИТРИК, Т.Л. ЕВСТИГНЕЕВА, И.П. ЛАПУТИНА. О структурных особенностях и изоморфизме минералов группы валлериита. . . . .	150
М.Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, А.И. ЦЕПИН, Л.Н. ВЯЛЬСОВ, И.П. ИЛУПИН, И.В. МУРАВЬЕВА, Г.В. БАСОВА, Г.П. БЕЛЯЕВСКАЯ. Об изоморфизме железа, никеля, меди в джерфшерите . . . . .	162
Н.Н. МОЗГОВА. Группа сурьмяно-висмутовых сложных сульфидов (сульфосолей) свинца . . . . .	170
IV. ИЗОМОРФИЗМ В СИЛИКАТАХ И ФОСФАТАХ	
В.А. ДРИЦ, Б.В. ЗВЯГИН, С.В. СОБОЛЕВА. О вариациях степени и порядка изоморфных замещений в тетраэдрах слоистых силикатов. . . . .	180
И.Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ. Эвдиалит . . . . .	187

Н.И.ЗАБАВНИКОВА. О химическом составе астрофиллита и изоморфных замещениях в нем. . . . .	199
Е.С.РУДНИЦКАЯ, Е.В.ВЛАСОВА. Влияние структуры и изоморфных замещений на ИК-спектры титаносиликатов. . . . .	208
Б.Е.БОРУЦКИЙ, Г.М.ВАРШАЛ, В.И.ПАВЛУЦКАЯ, М.Н.СОКОЛОВА, З.В.ШУЖКОВА. Редкие земли в минералах Хибинского массива. . . . .	221
Б.Е.БОРУЦКИЙ, В.Л.БОРУЦКАЯ, Л.П.НЕКРАСОВА. Щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. . . . .	246
Т.А.ЯКОВЛЕВСКАЯ, Р.Х.БАХТЕЕВ. К вопросу об изоморфизме в кордиерите . . . . .	273
Л.Н.БЕЛОВА, В.И.ЛИТЕНКОВА. К вопросу об изоморфизме в группе урановых слюдок 287	

PREFACE. . . . . 5

I. GENERAL QUESTIONS OF ISOMORPHISM

G.B.BOKIY. The limits of using of the notion "Isomorphism". . . . . 7  
E.M. BOHNSTEDT-KURLETSKAYA. New minerals - members of isomorphic series,  
 structural analogues of the known minerals. . . . . 14  
 I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Calculation of crystallochemical formula as a  
 method of mineral investigations. . . . . 25

II. ISOMORPHISM IN NATIVE ELEMENTS AND OXIDES

N.V.PETROVSKAYA, T.I.LOSEVA. X-ray-spectral investigations of silver distri-  
 bution in endogenic aggregates of native gold. . . . . 34  
 N.V.PETROVSKAYA, M.I.NOVGORODOVA. Microhardness as a sign of silver distri-  
 bution and its forms in native gold. . . . . 48  
 E.I.DOLOMANOVA, A.M.PODOLSKY, N.V.DOBROVOLSKAYA, T.I.LOSEVA, I.D.SAVINSKY,  
 S.G.RABINOVITCH. On the problem of isomorphism in cassiterites. . . . . 61  
 L.B.SHLAIN, V.M.SENDEROVA, E.S.RUDNITSKAYA. On calcium arsenostibite as an  
 isomorphic member of stibiconite group. . . . . 79

III. ISOMORPHISM IN SULPHIDES

N.N.MOZGOVA. On isomorphism in sulphides and their analogues. . . . . 86  
 T.N.SHADLUN, N.V.TRONEVA, V.VELCHOV. Arsenic-containing pyrite and bravoite  
 from the Sedmochislenitsi deposit. . . . . 113  
 N.A.OZEROVA, V.S.GRUSDEV. On isomorphism in natural of the ZnS-HgS series. . 122  
 M.I.NOVGORODOVA, E.V.ROSOVA. On dependence of chalcopyrite electric proper-  
 ties upon its chemical composition. . . . . 132  
 U.K.VOROBIEV. Influence of ZnS isomorphic admixture on temperature of phase  
 transition in chalcopyrite. . . . . 142  
 I.P.LAPUTINA, A.D.GENKIN. On minerals of the braggite-vyssotskite series. . 146  
 N.I.ORGANOVA, A.D.GENKIN, A.L.DMITRIK, T.L.EVSTIGNEVA, I.P.LAPUTINA. On  
 structural features and isomorphism of minerals of the valleriite group. . 150  
 M.G.DOBROVOLSKAYA, A.I.TSEPIN, L.N.VYALSOV, I.P.ILUPIN, I.V.MURAVYEVA,  
 G.V.BASOVA, G.P.BELYAEVSKAYA. Iron, nickel and copper isomorphism in dje-  
 rfisherite. . . . . 162  
 N.N.MOZGOVA. Complex antimony-bismuthic sulphides (sulphosalts) of lead. . . 170

IV. ISOMORPHISM IN SILICATES AND PHOSPHATES

V.A.DRITZ, B.B.ZVIYAGIN, S.V.SOBOLEVA. The degree and order variation of iso-  
 morphic replacements within tetrahedra in structure of layer silicates. . 180

I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Eudialyte. . . . .	187
N.I.ZABAVNIKOVA. On chemical composition of astrophyllite and isomorphic replacements in it. . . . .	199
E.S.RUDNITSKAYA, E.V.VLASSOVA. Influence of structure and isomorphic replacements on IR-spectra of titano-silicates. . . . .	208
B.E.BORUTZKY, G.M.VARSHAL, V.I.PAVLUTSKAYA, M.N.SOKOLOVA, Z.V.SHLYUKOVA. Rare earths in minerals of the Khibini massif. . . . .	221
B.E.BORUTZKY, V.L.BORUTZKAYA, L.P.NEKRASOVA. Alkaline feldspars of the poikilitic nepheline syenites of the Khibini massif. . . . .	246
T.A.YAKOVLEVSKAYA, R.X.BAKHTEEV. On the problem of isomorphism in cordierite. . . . .	273
L.N.BELOVA, V.I.LITENKOVA. On the problem of isomorphism in the uranium micas. . . . .	287

III. ISOMORPHISM IN SILICATES

1. I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Eudialyte. . . . . 187  
 2. N.I.ZABAVNIKOVA. On chemical composition of astrophyllite and isomorphic replacements in it. . . . . 199  
 3. E.S.RUDNITSKAYA, E.V.VLASSOVA. Influence of structure and isomorphic replacements on IR-spectra of titano-silicates. . . . . 208  
 4. B.E.BORUTZKY, G.M.VARSHAL, V.I.PAVLUTSKAYA, M.N.SOKOLOVA, Z.V.SHLYUKOVA. Rare earths in minerals of the Khibini massif. . . . . 221  
 5. B.E.BORUTZKY, V.L.BORUTZKAYA, L.P.NEKRASOVA. Alkaline feldspars of the poikilitic nepheline syenites of the Khibini massif. . . . . 246  
 6. T.A.YAKOVLEVSKAYA, R.X.BAKHTEEV. On the problem of isomorphism in cordierite. . . . . 273  
 7. L.N.BELOVA, V.I.LITENKOVA. On the problem of isomorphism in the uranium micas. . . . . 287

IV. ISOMORPHISM IN SULFIDES

1. I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Eudialyte. . . . . 187  
 2. N.I.ZABAVNIKOVA. On chemical composition of astrophyllite and isomorphic replacements in it. . . . . 199  
 3. E.S.RUDNITSKAYA, E.V.VLASSOVA. Influence of structure and isomorphic replacements on IR-spectra of titano-silicates. . . . . 208  
 4. B.E.BORUTZKY, G.M.VARSHAL, V.I.PAVLUTSKAYA, M.N.SOKOLOVA, Z.V.SHLYUKOVA. Rare earths in minerals of the Khibini massif. . . . . 221  
 5. B.E.BORUTZKY, V.L.BORUTZKAYA, L.P.NEKRASOVA. Alkaline feldspars of the poikilitic nepheline syenites of the Khibini massif. . . . . 246  
 6. T.A.YAKOVLEVSKAYA, R.X.BAKHTEEV. On the problem of isomorphism in cordierite. . . . . 273  
 7. L.N.BELOVA, V.I.LITENKOVA. On the problem of isomorphism in the uranium micas. . . . . 287

V. ISOMORPHISM IN OXIDES

1. I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Eudialyte. . . . . 187  
 2. N.I.ZABAVNIKOVA. On chemical composition of astrophyllite and isomorphic replacements in it. . . . . 199  
 3. E.S.RUDNITSKAYA, E.V.VLASSOVA. Influence of structure and isomorphic replacements on IR-spectra of titano-silicates. . . . . 208  
 4. B.E.BORUTZKY, G.M.VARSHAL, V.I.PAVLUTSKAYA, M.N.SOKOLOVA, Z.V.SHLYUKOVA. Rare earths in minerals of the Khibini massif. . . . . 221  
 5. B.E.BORUTZKY, V.L.BORUTZKAYA, L.P.NEKRASOVA. Alkaline feldspars of the poikilitic nepheline syenites of the Khibini massif. . . . . 246  
 6. T.A.YAKOVLEVSKAYA, R.X.BAKHTEEV. On the problem of isomorphism in cordierite. . . . . 273  
 7. L.N.BELOVA, V.I.LITENKOVA. On the problem of isomorphism in the uranium micas. . . . . 287

VI. ISOMORPHISM IN SULFATES

1. I.D.BORNEMAN-STARYNKEVITCH. Eudialyte. . . . . 187  
 2. N.I.ZABAVNIKOVA. On chemical composition of astrophyllite and isomorphic replacements in it. . . . . 199  
 3. E.S.RUDNITSKAYA, E.V.VLASSOVA. Influence of structure and isomorphic replacements on IR-spectra of titano-silicates. . . . . 208  
 4. B.E.BORUTZKY, G.M.VARSHAL, V.I.PAVLUTSKAYA, M.N.SOKOLOVA, Z.V.SHLYUKOVA. Rare earths in minerals of the Khibini massif. . . . . 221  
 5. B.E.BORUTZKY, V.L.BORUTZKAYA, L.P.NEKRASOVA. Alkaline feldspars of the poikilitic nepheline syenites of the Khibini massif. . . . . 246  
 6. T.A.YAKOVLEVSKAYA, R.X.BAKHTEEV. On the problem of isomorphism in cordierite. . . . . 273  
 7. L.N.BELOVA, V.I.LITENKOVA. On the problem of isomorphism in the uranium micas. . . . . 287

Границы применения понятия "изоморфизм". БОКИЙ Г.Б. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 7-14.

Понятию изоморфизма (твердых растворов) обычно противопоставляются понятия химического соединения и механической смеси. В работе показано, что между этими тремя состояниями осуществляются постепенные и непрерывные переходы. В реальных веществах атомы элемента-примеси могут частично замещать атомы другого элемента и одновременно частично проникать в пустоты. Поэтому ограничивать понятие изоморфизма какими-то отдельными случаями (например, только замещением атома на атом) нецелесообразно. Помимо химических соединений и твердых растворов существуют "твердые растворы с ближним порядком". Процессы упорядочения позволяют перейти от твердых растворов к химическому соединению. Между твердым раствором и механической смесью существует по крайней мере три промежуточных состояния: эпитаксия, плейтлетс (включение примеси двумерными слоями) и коллоидные твердые растворы (блочный изоморфизм). Распад твердых растворов или совместная кристаллизация двух (или нескольких) веществ может привести к любому из этих промежуточных состояний или же к механической смеси.

Иллюстраций 4, библиогр. 7 назв.

УДК 549. 1:548:32

Новые минералы - члены изоморфных рядов, структурные аналоги известных минералов.

БОНШТЕДТ-КУПЛЕТСКАЯ Э.М. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 14-25.

Рассмотрены открытые за последние 20 лет минералы, изоструктурные с ранее известными; сопоставлены формулы и значение параметров элементарных ячеек новых и известных минералов, отмечены изоморфные замещения.

Таблиц 3, библиогр. 93 назв.

УДК 549.1

Расчет кристаллохимической формулы как один из методов исследования минерала. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 25-33.

Приведены примеры расчетов формул минералов, позволяющих судить об изоморфном вхождении в их структуры различных ионов, о конституции минерала и его физических свойствах.

Таблиц 3, библиогр. 31 назв.

УДК 549.283:549.02

Рентгеноспектральное исследование распределения серебра в эндогенных выделениях самородного золота. ПЕТРОВСКАЯ Н.В., ЛОСЕВА Т.И. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 34-48.

Применение электронного микронзонда позволило исследовать распределение серебра в частицах самородного золота размером не менее 8 мк. Подтверждена неоднородность распределения серебра в эндогенном самородном золоте. Выявлена зональность золотин с асимметричным расположением в них участков, обогащенных или относительно обедненных серебром: ее возникновение может быть следствием как дорастания головок кристаллов и ветвей дендритов, так и послекристаллизационной диффузии серебра. Признаки асимметричной зональности золотин рассматриваются как возможный показатель направления потоков глубинного тепла на поздних стадиях рудообразования.

Таблиц 1, иллюстраций 8, библиогр. 12 назв.

Микротвердость как показатель особенностей распределения и форм нахождения серебра в самородном золоте. ПЕТРОВСКАЯ Н.В., НОВГОРОДОВА М.И. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 48-61.

Изучена микротвердость 60 образцов самородного золота из различных районов СССР. Показано, что микротвердость зависит от распределения примеси серебра; участки его концентрации являются локальными полями упругих деформаций. Многомодальная форма кривой зависимости твердости золота от его состава подтверждает возможность упорядочения природных Au-Ag-смесей с возникновением фаз стехиометрического состава. При интерпретации результатов измерения микротвердости необходимо учитывать влияние зернистости и мозаичности золотин и их деформированности в природных условиях.

Таблиц 2, иллюстраций 8, библиогр. 32 назв.

УДК 549.514.71; 548.32

К вопросу об изоморфизме в касситерите. ДОЛОМАНОВА Е.И., ПОДОЛЬСКИЙ А.М., ДОБРОВОЛЬСКАЯ Н.В., ЛОСЕВА Т.И., САВИНСКИЙ И.Д., РАБИНОВИЧ С.Г. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 61-79.

С помощью ЭВМ оценено типоморфное значение отдельных химических элементов в 180 образцах касситеритов из 89 месторождений СССР и зарубежных стран. Магнитостатическим методом оценено содержание изоморфных парамагнитных элементов в касситеритах разного генезиса. На основании данных рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного анализа и осколочной радиографии делается вывод, что в касситеритах в виде изоморфной примеси преимущественно присутствуют элементы с радиусом иона, близким к таковому  $\text{Sn}^{4+}$ .

Таблиц 6, иллюстраций 7, библиогр. 19 назв.

УДК 549.355.4:548.32

О кальциевом арсенистибите как изоморфном члене группы стибиконита. ШЛАЙН Л.Б., СЕНДЕРОВА В.М., РУДНИЦКАЯ Е.С. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 79-85

В кальциевой разновидности арсенистибита, впервые обнаруженного в месторождении Заяча (Югославия), отмечены изоморфные замещения в группе А -  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sb}$  и в группе В -  $\text{As} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ . Данные ИК-спектроскопии, термического и рентгеновского анализов подтверждают принадлежность минерала к группе стибиконита - гидроромеита и свидетельствуют о несвязанном характере содержащейся в нем воды.

Таблиц 2, иллюстраций 4, библиогр. 9 назв.

УДК 548.32:549.3

Об изоморфизме в сульфидах и их аналогах. МОЗГОВА Н.Н. Сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 86-113.

Рассмотрено проявление изоморфизма в анионной и катионной подрешетках ряда халькогенидов для элементов разных групп периодической системы. Обобщение данных об изоморфных примесях в природных сульфидах и результатов экспериментальных исследований соответствующих систем и соединений показало, что важнейшим кристаллохимическим фактором, определяющим возможность изоморфизма в сульфидах, является электронное строение атомов. Показано, что в природе существуют метастабильные твердые растворы (медистый галенит, As- и Sb-содержащий пирит и т.д.). В ряде случаев (например, в системе  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), исходя из экспериментальных исследований, можно ожидать широкого проявления изоморфизма в сульфидах, не установленного для природных минералов, что объясняется регулирующим действием геологических факторов.

Таблиц 4, библиогр. 111 назв.

Мышьяковистые пирит и бравоит из месторождения Седмочисленицы. ШАДЛУН Т.Н., ТРОНЕВА Н.В., ВЕЛЧЕВ В. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 113-122.

Сопоставлены новые данные о химическом составе дисульфидов железа (с примесями кобальта и тикеля) из одного серебро-арсенидного и ряда свинцово-цинковых месторождений, а также отложений термальных источников в районе вулканической деятельности. Высокое содержание мышьяка с помощью микрозонда установлено в бравоите из месторождения Седмочисленицы в Болгарии (от 8,2 до 13,8%) и из месторождения Силверфилд в Канаде (8,7%). Значительное содержание мышьяка (от 0,77 до 5,2%) установлено также в пирите этих же и ряда других месторождений. Под микроскопом обнаруживаются почковидная форма и тонкое зональное строение дисульфидов железа, содержащих только As или As, Co и Ni. Богатые этими элементами зоны выделяются желтовато-розоватым оттенком и чаще всего приурочены к ядрам или периферическим частям зерен. Сканирование на микрозонде и кривые распределения элементов по профилям показывают четкую обратную корреляцию между мышьяком и серой и между кобальтом, никелем и железом. Как правило, As-разновидности дисульфидов железа присутствуют в верхних горизонтах месторождений в виде колломорфных выделений, совместно с марказитом, иногда со сложными сульфидами свинца и мышьяка (иорданитом и грейтонитом), что позволяет предполагать близкповерхностные низкотемпературные условия образования As-разновидностей пирита и бравоита.

Таблиц 2, иллюстраций 3, библиогр. 16 назв.

УДК 553.25/1; 550.42

Об изоморфизме в природных соединениях ряда ZnS-HgS. ОЗЕРОВА Н.А., ГРУЗДЕВ В.С. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 122-132.

Приведены результаты изучения ртути содержащих сфалеритов. Установлено, что содержание Hg в отдельных участках из зерен может достигать высоких значений: 26,5% в Сахалинском месторождении на Кавказе и 35% в месторождении Гал-Хая в Якутии. Об изоморфном вхождении заметных количеств Hg в решетку ZnS можно судить по ее параметрам и по обратной корреляции между содержанием Hg и Zn установленной с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Показано, что ртуть при низком содержании распределена по площади зерен довольно равномерно; с повышением концентрации ее распределение становится все более контрастным - уже при валовом содержании в 0,1% концентрация Hg изменяется от < 0,1-0,2 до 6-12%

Таблиц 3, иллюстраций 9, библиогр. 14.

УДК 549.35:548.537

К вопросу о зависимости электрических свойств халькопирита от его химического состава. НОВГОРОДОВА М.И., РОЗОВА Е.В. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 132-141.

Рассмотрены термо-э.д.с. и удельное электрическое сопротивление халькопиритов месторождений различных генетических типов с разным составом руд. Общий интервал изменчивости термо-э.д.с. - от -10 до -100 мкВ/град, модалных величин  $\alpha$  - от -60 до -940 мкВ/град, удельного электрического сопротивления - от  $10^{-3}$  до  $10$  Ом·см. Положительный знак термо-э.д.с. некоторых компонентов объясняется поверхностной адсорбцией кислорода. Установлена прямая зависимость электрических свойств халькопирита от дефицита серы в его составе и содержания Ag и Zn.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиогр. 21 назв.

Влияние изоморфной примеси ZnS на температуру фазового превращения в халькопирите.  
 ВОРОБЬЕВ Ю.К. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 142-146.

Экспериментально изучена растворимость ZnS в тетрагональном халькопирите при 500°. Халькопириты с различным содержанием Zn синтезированы из расплава и затем насыщены серой при 500°. Продукты синтеза изучены под микроскопом и в дебаевской камере с  $D = 143,6$  мм. Гомогенный (при увеличении до 2000) халькопирит получен только при содержании ZnS от 0 до 1,97%. При большем содержании ZnS (начиная с 2,91%) происходил распад твердого раствора на халькопирит и сфалерит, а при содержании ZnS в шихте более 10% появлялись крупные изометричные выделения сфалерита. Порошкограммы синтезированного халькопирита не показывают какого-либо изменения его межплоскостных расстояний, что говорит об отсутствии большого количества Zn в решетке. Незначительное количество ZnS, который может быть растворен в халькопирите, как показывают кривые ДТА, не влияет на температуру превращения халькопирита.

Таблиц 2, иллюстраций 2, библиогр. 13 назв.

УДК 553.491:553.48

О минералах ряда бреггит-высоцит. ЛАПУТИНА И.П., ГЕНКИН А.Д. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 146-150.

В медно-никелевых рудах норильских месторождений впервые установлены минералы ряда бреггит-высоцит ( $Pt, Pd, Ni)S - (Pd, Ni)S$ . На электронном микроскопе установлен переменный состав бреггита с значительным диапазоном изоморфного замещения  $Pd \rightarrow Pt$  - от богатого платиной члена ряда ( $Pt/Pd = 1,75$ ) до бреггита с преобладающим палладием ( $Pt/Pd = 0,44$ ). Содержание никеля в минералах ряда бреггит - высокоцит возрастает параллельно с увеличением содержания в них палладия. Выявлены зональное строение зерен бреггита (наиболее высоко содержание Pt в их центральной части) и нарастание бреггита на куперит. В парагенезисе с бреггит-высоцитами находятся халькопирит, миллерит и теллуриды палладия.

Таблиц 2, иллюстраций 4, библиогр. 6 назв.

УДК 549.331.52; 548.734.32

О структурных особенностях и изоморфизме минералов группы валлериита. ОРТАНОВА Н.И., ГЕНКИН А.Д., ДМИТРИК А.Л., ЕВСТИПНЧЕВА Т.Л., ЛАПУТИНА И.П. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 150-162.

Приведен краткий обзор данных по составу и структуре минералов группы валлериита. С помощью микрорентгеноспектрального, рентгенофазового и микродифракционного анализов изучены образцы валлериитов из норильских медно-никелевых руд и шведского месторождения Кавельторп. Рассмотрены возможности и ограничения использованных методов. Подробно рассмотрен способ расчета кристаллохимических формул валлериитов на основании данных о составе минерала и размеров сульфидной и бруситовой подъячеек. Установлены пределы замещения в сульфидной и бруситовой компонентах структуры. Предложена общая формула для минералов группы:  $(Fe, Cu)_2 S_2 \cdot n \cdot (Mg, Fe, Al(OH)_2)$ , где  $n = 1,37-1,53$ .

Таблиц 3, иллюстраций 16, библиогр. 22 назв.

УДК 549.1:548.32

Об изоморфизме железа, никеля, меди в джерфшерите. ДОБРОВОЛЬСКАЯ М.Г., ЦЕПИН А.И., ВЯЛЬСОВ Л.Н., ИЛУПИН И.П., МУРАВЬЕВА И.В., БАСОВА Т.В., БЕЛЯЕВСКАЯ Г.П. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 162-169.

Рассмотрен химический состав джерфшерита из каменных метеоритов и месторождений СССР. Анализ литературных данных и результаты исследования минерала из кимберлитов Якутии и Хибинского массива позволяют говорить о существовании в природе трех разновидностей джерфшерита: метеоритной, в которой главным компонентом является желе-

зо (метеориты, скарны Тажерана), медьсодержащей (Хибинский массив, Талнахское месторождение), никельсодержащей (кимберлиты Якутии). Физические и оптические свойства джерфшерита закономерно изменяются в зависимости от изоморфного вхождения меди и никеля. Установлено непостоянство содержания в минерале основных компонентов (Fe, Cu и Ni); в связи с этим выделяются метеоритная (богатая железом), Cu-содержащая и Ni-содержащая разновидности. Показано, что Cu и Ni изоморфно замещают железо, а хлор - серу, что сказывается на величине элементарной ячейки, микротвердости и отражения минерала. Установлено, что в ряде случаев высокое содержание Cu и Ni в джерфшерите обусловлено включениями пентландита или халькопирита, а также тонкими сростаниями Cu-содержащего джерфшерита с Ni-содержащим.

Таблиц 5, иллюстраций 5, библиогр. 7 назв.

УДК 548.32:549.3

Группа сурьмяно-висмутовых сложных сульфидов (сульфосолей) свинца. МОЗГОВА Н.Н. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 170-179.

Анализ собственных, а также опубликованных в последнее время материалов показывает, что в группе сурьмяно-висмутовых сульфосолей свинца существует большое количество природных соединений. На основании химического состава и дебаеграмм в них выделяются аналоги сульфоантимонитов (висмутовый менегинит, висмутовые буланжериты и висмутовые джемсониты-сахароваиты), сульфовисмутитов свинца (сурьмянистые лаллианиты - бурсаиты и сурьмянистые козалиты). Кроме того, существует ряд кобеллита - тинтинаита, который близок к ряду висмутовых джемсонитов-сахароваитов, но отличается от него структурно.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 23 назв.

УДК 549.623.7

О вариациях степени и порядка изоморфных замещений в тетраэдрах слоистых силикатов. ДРИЦ В.А., ЗВЯГИН Б.Б., СОВОЛЕВА С.В. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 180-187.

Со структурных позиций рассмотрены масштабы изоморфных замещений Si на Al и Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрах слоистых силикатов и проанализированы вопросы порядка-беспорядка в распределении изоморфных атомов по структурно-неэквивалентным позициям тетраэдров.

Таблиц 2, библиогр. 32 назв.

УДК 549.657.7

Эвдиалит. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ И.Д. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 187-199.

На основе объема элементарной ячейки  $V = 1760 \text{ \AA}^3$  и удельного веса рассчитаны кристаллохимические формулы по данным 60 анализов эвдиалитов из различных месторождений. Полученные результаты согласуются с представлениями о кристаллической структуре эвдиалита как ионообменника, способном к заполнению различными ионами полостей в эвдиалитовом "каркасе"  $[(\text{Na}_{12}\text{Ca}_6)_{18} [\text{Zr}_3\text{Fe}_3]_6]_{24} [\text{Si}_3\text{O}_9]_2 [\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2$  до пределов  $[(\text{Na}_{12-15}\text{K}_{0-1}\text{Ca}_6)_{18-22} [\text{Zr}_3\text{Fe}_{3-5}]_{6-8} [\text{Si}_3\text{O}_9]_2 [\text{Si}_{9-10}\text{O}_{27-28}]_2$  с изоморфными замещениями  $(\text{Ca} \rightarrow \text{TR} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Na})$ ;  $(\text{Fe} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Al})$ ;  $(\text{Si} \rightarrow \text{Al})$ ;  $(\text{O} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{Cl})$ . Наиболее распространены эвдиалиты с формулами  $[\text{A}_{20-21}\text{B}_{6-7}]_{27} \text{Si}_{25-26}$

(O, OH, Cl)<sub>76-78</sub>, где A = Na, K, Ca, Sr, Ba, TR, Mn; B = Zr, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg, (Mn), Ti, Nb, Ta, Al.

Таблиц 9, иллюстраций 7, библиогр. 39 назв.

УДК 549.634.2

О химическом составе астрофиллита и изоморфных замещениях в нем. ЗАБАВНИКОВА Н.И. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 199-208.

На основании 10 новых химических анализов минералов группы астрофиллита и в соответствии с известной структурой минерала подтверждены предложенные ранее химичес-

кие формулы для астрофиллита-куплетскита  $K_4Na_2(Fe,Mg,Mn)_{13}Ti_4Si_{16}(O,OH,F)_{61}$  и для Mg-астрофиллита  $K_4Na_4(Fe,Mg,Mn)_{12}Ti_4Si_{16}(O,OH,F)_{60}$ . На основании пересчетов анализов отмечены изоморфные замещения в астрофиллитах.

Таблиц 3, иллюстраций 3, библиогр. 25 назв.

УДК 549.655:548.32

Влияние структуры и изоморфных замещений на ИК-спектры титаносиликатов. РУДНИЦКАЯ Е.С., ВЛАСОВА Е.В. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 208-221.

Структурные работы последнего десятилетия показывают, что титаносиликаты являются типичными представителями структур, в постройке которых принимают участие диортогруппы  $Si_2O_7$  и октаэдры  $TiO_6$  - одиночные или сконденсированные в цепи. Титан входит в состав как катионной части, так и анионного каркаса. Изоморфизм в катионной части титаносиликатов преимущественно гетеровалентный; в ИК-спектрах он проявляется в смещении полос, соответствующих колебаниям Si-O-Me или O-Me. Рассмотрены ИК-спектры 30 природных титаносиликатов.

На основании данных ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа предлагается разделить титаносиликаты на семь подгрупп по усложнению их структурного мотива.

Таблиц 1, иллюстраций 7, библиогр. 30 назв.

УДК 546.65/66:550.42:549.1

Редкие земли в минералах Хибинского массива. БОРУЦКИЙ Б.Е., ВАРШАЛ Г.М., ПАВЛУЦКАЯ В.И., СОКОЛОВА М.Н., ШИЖКОВА З.В. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 221-246.

Полечены данные о содержании и составе группы редкоземельных элементов (РЗЭ) в 158 образцах минералов Хибинского массива. РЗЭ отделялись от сопутствующих элементов и их состав определялся методом разделительной хроматографии на бумаге. Исследованы собственно редкоземельные минералы и минералы, содержащие РЗЭ в качестве изоморфной примеси. Сопоставляются данные о составе и содержании РЗЭ в сфенах, апатитах, эвдиалитах и флюоритах из различных геолого-петрографических комплексов массива. Полученные данные использованы для выводов о зависимости состава РЗЭ от кристаллохимических особенностей кристаллических структур минералов и условий минералообразования.

Таблиц 5, иллюстраций 3, библиогр. 40 назв.

УДК 549.651:552.33:548.32

Щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. БОРУЦКИЙ Б.Е., БОРУЦКАЯ В.Л., НЕКРАСОВА Л.П. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 246-273.

По содержанию натрия и изоморфных примесей Ва, Sr, Са и Fe щелочные полевые шпаты из типичных разностей пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов) Хибинского массива резко отличаются от полевых шпатов, развитых в нефелиновых сиенитах массива. Состав полевых шпатов из эндоконтактных разностей рисчорритов аналогичен составу полевых шпатов нефелиновых сиенитов. Имеются определенные различия в содержании элементов-примесей между полевыми шпатами с различным структурным состоянием. Вместе с данными о микроструктуре и степени Si/Al-упорядоченности данные о микропримесях в полевых шпатах используются для объяснения генезиса пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива.

Таблиц 7, иллюстраций 8, библиогр. 40 назв.

УДК 549.632:548.32

К вопросу об изоморфизме в кордиерите. ЯКОВЛЕВСКАЯ Т.А., БАХТЕЕВ Р.Х. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 273-287.

Для количественной оценки изоморфных замещений в кордиерите применен метод корреляционного анализа. Подтверждено неограниченное замещение магния железом и марганцем, причем на долю  $Fe^{2+}$  приходится около 50%, а остальная часть магния может замещаться Mn и  $Fe^{3+}$ . Ограниченный изоморфизм имеется между Si и Al. Физические свойства кордиерита определяются изоморфизмом между Mg и  $Fe^{2+}$ , их соотношение влияет на величины удельного веса, показателей преломления, параметров элементарной ячейки. Содержание Si и Al определяет характер неупорядоченности в решетке кордиерита, от которой в свою очередь зависят величина угла  $2V$  и оптический знак кордиерита.

Таблиц 2, иллюстраций 1, библиогр. 45 назв.

УДК 548.3

К вопросу об изоморфизме в группе урановых слюдок. БЕЛОВА Л.Н., ЛИТЕНКОВА В.И. В сб. "Изоморфизм в минералах". Изд-во "Наука", 1975, 287-290

Изучалась возможность замещения кальция барием в природных и синтетических отенитах в концентрированных растворах  $BaCl_2$  "горячим" и "холодным" методами. Полное замещение кальция барием "горячим" методом достигается через 6 ч, холодным - через 15 суток.

Таблиц 2, иллюстраций 2, библиогр. 3 назв.

**ИЗОМОРФИЗМ В МИНЕРАЛАХ**

Утверждено к печати  
Институтом геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Академии наук СССР

Редактор Е.И. Александрова  
Художник Н.Т. Дворников  
Художественный редактор А.Н. Жданов  
Технический редактор В.И. Дьяконова

Подписано к печати 1/XII - 75 г. Т - 19527  
Усл.печ.л. 28,4 + 0,6 вкл. Уч.-изд.л. 29,1  
Формат 70 x 108  $\frac{1}{16}$ . Бумага офсетная № 1  
Тираж 1800 экз. Тип. зак. 547  
Цена 2р. 40к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Исправления и опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
82	Табл. 2, 3-я гр. справа, 11 св.	1,745	1,754
142	Заголовок статьи	<i>Воробьева</i>	<i>Воробьев.</i>
279	4 св.	$\frac{r\sqrt{n^2-2}}{1-r^2}$	$\frac{r\sqrt{n-2'}}{\sqrt{1-r^2}}$
283	1 св.	+ Mg.	+ Mg · 100
283	4 св.	(d = 2,49)	(d = 2,49)
284	2 св.	$\Gamma_{уд.в}$	$\Gamma_{уд.в\Delta}$
284	18-19 св.	( $n_g = -1,523$ )	( $n_g = 1,523$ )
284	19 св.	( $n_p = -1,518$ )	( $n_p = 1,518$ )
285	18 св.	$\Gamma_B - 2V = 0,76$	$\Gamma_B - 2V = -0,76$

зак. 547. Изоморфизм в минералах

2p. 40k.

1564

Таблица 6  
Химические анализы и содержание элементарной ячейки эвдиалита (Ловозеро)

Оксид	Г*		Г		Б*		ΣK-50*		Б		Б		ΣK-52		Г		Б		Б		Г		Б		ΣK-52		ΣK-52		ΣK-52		ΣK-53			
	25**		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36		37		38		39		40			
	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.				
Na <sub>2</sub> O	11,16	11,0	12,33	11,9	13,58	13,3	10,44	10,4	13,84	13,7	14,07	14,1	12,54	12,7	14,33	14,7	13,42	13,6	12,13	12,4	11,52	11,4	13,30	13,6	15,82	15,6	14,58	14,7	15,11	15,1	15,50	15,6		
K <sub>2</sub> O	0,69	0,5	0,84	0,5	0,64	0,4	0,84	0,6	1,19	0,8	1,15	0,8	1,05	0,7	0,24	0,2	0,55	0,3	0,51	0,3	0,74	0,5	0,35	0,2	0,43	0,3	0,67	0,4	0,36	0,2	0,45	0,3		
MnO	2,50	1,1	1,75	0,7	2,33	1,0	2,14	0,9	2,38	1,0	1,19	0,8	3,50	1,6	1,97	0,9	2,22	1,0	2,87	1,3	2,25	1,0	4,36	2,0	1,64	0,7	2,30	1,0	2,16	0,9	2,44	1,1		
CaO	9,62	5,2	11,60	6,2	8,79	4,8	11,02	6,1	7,45	4,1	10,24	5,7	8,20	4,6	6,74	3,8	7,33	4,1	7,57	4,3	10,34	5,7	10,30	5,8	7,01	3,8	7,06	3,9	6,41	3,5	6,38	3,5		
SrO	-	-	0,13	0,2	-	-	1,98	0,6	0,85	0,3	-	-	-	-	0,88	0,3	1,57	0,5	0,56	0,2	-	-	-	-	1,42	0,4	1,68	0,4	0,75	0,2	0,33	0,1		
BaO	-	-	0,65	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	0,08	-	0,09	-	-	-	-	-	0,23	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-		
TR	1,68	0,3	0,81	0,2	2,38	0,4	1,42	0,3	1,82	0,3	2,43	0,5	1,50	0,3	2,43	0,5	2,48	0,5	2,14	0,4	2,30	0,4	2,48	0,5	2,29	0,5	3,28	0,6	2,26	0,4	2,03	0,4		
		A=18,1		A=19,8		A=19,9		A=18,9		A=20,2		A=21,9		A=19,9		A=20,4		A=20,0		A=18,9		A=19,0		A=22,2		A=21,3		A=21,0		A=20,3		A=21,0		A=21,0
ZrO <sub>2</sub>	13,98	3,5	13,15	3,2	13,73	3,4	13,17	3,3	14,37	3,6	13,57	3,4	14,30	3,7	13,97	3,6	14,65	3,7	14,30	3,7	11,00	2,7	12,00	3,1	14,17	3,5	16,37	4,2	14,65	3,7	14,73	3,7		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	0,3	0,90	0,3	1,88	0,7	3,96	1,5	1,04	0,4	1,07	0,4	0,61	0,2	0,31	0,1	0,40	0,2	2,43	1,0	2,80	1,1	0,67	0,3	0,78	0,3	3,42	1,3	6,10	2,4	6,74	2,6		
FeO	3,39	1,5	2,78	1,1	1,98	0,8	2,09	0,9	3,07	1,3	3,13	1,4	3,92	1,7	4,92	2,2	3,88	1,7	3,26	1,4	0,70	0,3	1,38	0,6	3,57	1,5	-	-	-	-	-	-		
MgO	0,27	0,2	0,22	0,2	0,09	0,1	0,35	0,2	0,24	0,2	0,33	0,3	0,05	-	0,34	0,3	0,18	0,1	0,12	0,1	0,24	0,2	0,09	0,1	Ст.	-	-	-	0,08	0,1	0,13	0,1		
TiO <sub>2</sub>	0,56	0,2	0,90	0,3	0,35	0,1	0,63	0,2	0,50	0,2	0,34	0,1	0,60	0,2	0,48	0,2	0,53	0,2	0,60	0,2	0,50	0,2	0,40	0,2	0,72	0,3	0,40	0,1	0,64	0,3	0,53	0,2		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,93	0,2	1,15	0,3	0,25	0,1	1,16	0,3	0,97	0,2	0,96	0,2	0,75	0,2	0,98	0,2	0,78	0,2	1,10	0,2	1,86	0,4	0,32	0,1	0,76	0,2	-	-	-	-		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	0,84	0,5	-	-	-	-	0,60	0,4	0,25	0,2	0,32	0,2	0,67	0,4	2,10	1,3	0,40	0,3	-	-	0,50	0,3	0,51	0,3	0,32	0,2		
		B=5,7		B=5,3		B=5,4		B=6,7		B=6,0		B=5,8		B=6,4		B=6,8		B=6,3		B=7,0		B=6,0		B=5,0		B=5,7		B=6,1		B=6,8		B=6,8		B=6,8
SiO <sub>2</sub>	51,23	25,9	49,95	24,9	49,65	25,2	47,50	24,4	48,69	24,8	48,58	25,0	48,95	25,7	48,95	25,9	48,15	25,2	49,22	25,9	50,90	26,0	49,33	26,0	49,16	25,0	48,20	24,9	40,11	24,9	48,64	25,2		
H <sub>2</sub> O	2,88	9,7	1,60	4,8	2,37	6,9	1,92	6,6	1,67	5,2	1,71	5,2	2,38	7,0	1,54	5,0	1,83	3,7	1,66	5,5	2,04	7	1,75	6,1	1,26	4,3	Не	Не	1,65	5,7	1,21	4,2		
Cl	1,26	1,1	1,45	1,2	1,84	1,6	1,50	1,3	1,16	1,2	1,29	1,0	1,36	1,2	1,29	1,0	1,34	1,2	0,78	0,7	1,28	1,1	1,13	1,0	2,19	1,9	опред.	опред.	1,18	1,0	1,20	1,0		
		ОН, Cl=10,8		ОН, Cl=6,0		ОН, Cl=8,5		ОН, Cl=7,9		ОН, Cl=6,4		ОН, Cl=6,2		ОН, Cl=8,2		ОН, Cl=6,0		ОН, Cl=4,9		ОН, Cl=6,2		ОН, Cl=8,1		ОН, Cl=7,1		ОН, Cl=6,2		ОН, Cl=6,2		ОН, Cl=6,7		ОН, Cl=5,2		
Σ	99,89		99,99		100,76		100,05		99,43		100,79		100,57		99,67		100,03		99,69		99,81		100,03		100,78		99,22		99,97		100,63			
-O-Cl	-0,30		-0,34		-0,41		-0,37		-0,28		-0,39		-0,34		-0,36		-0,33		-0,20		-0,29		-0,28		-0,49				-0,27		-0,27			
в	99,59		99,65		100,35		99,68		99,15		100,40		100,23		99,31,		99,70,		99,49,		99,52		99,75		100,29				99,70		100,36			
															включая 0,08%S, 0,08%F, 0,04%Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		включая 0,08%S, 0,03%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		включая 0,09%F															

Удельный вес и оптический знак	2,82(+)	2,78(+)	2,874(?)	2,89(?)	2,89(?)	2,92(±)	2,94(-)	2,946(?)	2,966(?)	2,978(?)	2,86(+)	2,93	2,82(+)	Не опред.	Не опред.	Не опред.
Аналитик	Егоров	Казакова	Шумкова	Казакова	Кухарчик	Горощенко	Успенская	Успенская	Молева	Быкова А.В.	Владимирова	Тумилович	Нестерова и Арапова			
Месторождение	Манепахк	Карнасурт	Лепхе	Сенгисчорр	Нинчурт	г.Лепхе	Ваннобед	Фойниты								
Источник	Власов и др., 1959	Фекличев, 1965	Власов и др., 1959	Семенов, 1972	Власов и др., 1959	Буссен, Сахаров 1972	Волкова, Померанцева, 1970	Волкова, Померанцева, 1970	Власов и др., 1959	Семенов, 1972	Власов и др., 1959	Яшина, 1959				

\* Г - анализ рассчитан по параметрам из статьи Госснера и Муссгнуга (Gossner, Mussgnug, 1930); Б - по параметрам, приводимым в статье Гольшева и др. (1971); ΣK - по сумме катионов.  
\*\* 25-40 - номера анализов.

Таблица 7

Данные анализов и состав элементарной ячейки эвдиалитов (разные месторождения СССР)

Оксид	Б*		Б		Б		Б		Б		ΣК=51		Г		ΣК=52		ΣК=53		Б		Г		ΣК=53		ΣК=50																															
	41**		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53																															
	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.																														
Na <sub>2</sub> O	9,99	10,3	11,50	11,9	11,33	11,6	11,49	11,5	13,74	13,8	11,35	11,1	11,63	11,5	12,55	12,4	12,50	12,6	12,71	12,5	12,62	12,4	11,10	11,6	9,98	9,9																														
K <sub>2</sub> O	0,53	0,4	0,55	0,4	0,74	0,5	-	-	0,42	0,3	0,96	0,6	1,10	0,7	0,42	0,3	0,73	0,5	0,61	0,4	0,60	0,4	0,50	0,3	0,65	0,5																														
MnO	7,02	3,2	5,92	2,7	4,17	1,9	2,34	1,0	1,12	0,5	0,78	0,3	0,82	0,4	1,75	0,8	1,07	0,5	3,43	1,5	3,70	0,6	0,21	0,1	1,50	0,6																														
CaO	8,32	4,7	7,92	4,6	10,16	5,6	8,27	4,6	11,40	6,3	15,87	8,6	15,04	8,2	10,22	5,6	10,32	5,7	8,98	4,9	10,90	6,9	13,50	7,8	13,60	7,5																														
SrO	0,64	0,2	0,61	0,2	1,17	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1,35	0,4	1,84	0,6	1,15	0,3	-	-	-	-	0,04	-																														
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-																														
TR	4,64	0,9	5,36	1,1	2,83	0,6	4,72	0,9	1,56	0,3	0,09	-	-	-	0,62	0,1	Ст.	-	2,17	0,5	2,40	0,4	1,43	0,3	2,45	0,5																														
		A=19,7		A=20,9		A=20,5		A=18,0		A=21,2		A=20,6		A=20,8		A=19,6		A=20,0		A=20,1		A=20,7		A=20,1		A=19,0																														
ZrO <sub>2</sub>	13,62	3,5	12,50	3,3	13,22	3,4	15,14	3,8	13,66	3,5	12,33	3,0	12,23	3,1	12,57	3,1	10,80	2,7	12,88	3,1	11,60	2,9	11,89	3,1	12,77	3,2																														
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29	1,3	1,56	0,6	0,82	0,4	2,74	1,1	1,12	0,4	0,76	0,3	0,96	0,4	-	-	0,70	0,3	2,41	0,9	-	-	6,00	2,4	1,56	0,6																														
FeO	0,94	0,4	2,53	1,1	3,49	1,5	3,79	1,6	5,54	2,4	4,10	1,7	3,70	1,6	6,31	2,7	5,62	2,4	3,32	1,4	6,85	2,9	-	-	4,41	1,9																														
MgO	0,17	0,1	-	-	0,24	0,2	-	-	0,06	-	-	-	0,27	0,2	0,15	0,1	0,38	0,3	0,34	0,2	-	-	0,38	0,3	-	-																														
TiO <sub>2</sub>	0,08	-	0,16	0,1	0,32	0,1	1,42	0,6	1,15	0,5	0,50	0,2	1,13	0,4	0,32	0,1	0,25	0,1	0,77	0,3	0,45	0,2	0,23	0,1	0,33	0,1																														
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,06	0,5	2,45	0,6	1,88	0,5	0,68	0,1	-	-	0,85	0,2	0,61	0,1	0,17	-	0,45	0,1	1,54	0,3	1,08	0,3	1,48	0,4	1,22	0,2																														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,3	0,54	0,3	0,53	0,3	-	-	0,42	0,2	-	-	-	-	0,60	0,4	2,03	1,2	-	-	0,48	0,3	1,45	1,0	0,43	0,3																														
		B=6,1		B=6,0		B=6,4		B=7,2		B=7,0		B=5,4		B=5,8		B=6,4		B=7,1		B=6,2		B=6,6		B=7,3		B=6,3																														
SiO <sub>2</sub>	45,73	24,3	46,48	24,9	47,73	25,2	48,00	24,8	48,36	25,0	49,73	25,0	50,88	26,1	50,85	26,0	49,97	26,01	47,46	24,1	47,80	24,3	47,50	25,6	48,16	24,7																														
H <sub>2</sub> O	2,40	9,9	2,19	5,9	1,42	5	1,94	6,7	0,46	1,4	2,26	6,7	1,45	5,0	0,90	3	1,50	4	0,92	3,1	1,20	4	3,39	11,4	1,43	4,1																														
Cl	0,16	0,1	-	-	0,28	-	-	-	1,35	1,2	0,82	0,7	0,62	0,5	1,40	1,7	1,65	1,5	-	1,0	1,10	1	1,42	1,3	1,77	1,5																														
		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=		ОН, Cl=																														
		10,0		5,9		5,2		6,7		2,6		7,4		5,5		4,7		5,5		4,1		5		12,7		5,6																														
Σ	100,08	вкл.	100,27		100,27		100,53		100,36		100,40		100,44		100,18		100,04		99,33, включая		100,78		100,48		100,30																															
	-0,04	0,07%F			-0,05				-0,31		-0,20		-0,15		-0,30		-0,40		-0,64	0,64%F		-0,25		-0,35		-0,44																														
о-Cl	100,04				100,22				100,05		100,20		100,29		99,88		99,64		99,08		100,53		100,13		99,86																															
ε																																																								
Удельный вес и оптический знак	3,016(±)		3,03(-)		2,991(-)		2,92(+)		2,88(+)		2,88(+)		2,855(?)		2,88(-)		2,94(-)		2,87(+)		2,883(+)		Не опред.		Не опред.																															
Аналитик	Бурова				Столярова				Синьшина				Исаева				Назаренко				Шумкова				Шумкова				Казакова				Тумилтович				Кухарчик				Забавникова															
Месторождение	Енисейский хряк								Бурпала								Турий Мыс								Северная Якутия								Ковдор				Тува				Красноярский край,				Таласский хребет											
Источник	Свешникова, Бурова, 1965								Портнов, 1964								Кухаренко и др., 1965								Бородин, Назаренко, 1957								Хомяков, 1972								Семенов, 1972				Яшина, 1959				Тихоненков, 1966				Козлов, 1959			

\* Б - анализ рассчитан по параметрам, приводимым в статье Гольшева и др. (1971); Г - по параметрам из статьи Госснера и Мус-снуга (Gossner, Musgnug, 1930); ΣК - по сумме катионов.

\*\* 41-53 - номера анализов.

Таблица 8

Данные анализов и состав элементарной ячейки эвдиалитов (Гренландия, Норвегия)

Расчет	ΣK=51*		ΣK=53		ΣK=52		ΣK=51		ΣK=53		B*		B			
Номер	54**		55		56		57		58		59		60***			
Оксид	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.	%	э.я.		
Na <sub>2</sub> O	15,90	15,1	14,18	14,2	11,59	12,2	10,50	10,9	11,17	12,0	12,01	11,6	13,6	13,5		
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	0,43	0,3	0,11	0,1	2,09	1,3	0,5	0,3		
MnO	0,42	0,2	2,74	1,2	2,35	1,1	2,04	0,9	3,60	1,7	1,09	0,5	0,4	0,2		
CaO	10,57	5,6	9,12	5,0	9,66	5,6	10,61	6,1	12,11	7,2	9,81	5,3	11,0	6,0		
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42	0,1	-	-		
BrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,1	-	-		
TR	2,27	0,4	3,05	0,6	3,60	0,7	5,19	1,0	5,12	1,0	2,11	0,4	1,3	0,3		
		A=21,3		A=21,0		A=19,6		A=19,2		A=22,0		A=19,3		A=20,3		
ZrO <sub>2</sub>	14,49	3,5	12,40	3,1	14,22	3,8	15,74	4,1	12,51	3,4	12,80	3,4	14,0	3,5		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	6,65	3,0	-	-	0,11	-	0,5	0,2		
FeO	5,54	2,3	6,70	2,9	6,83	3,1	-	-	3,90	1,8	3,07	1,3	6,4	2,7		
MgO	0,15	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,1	-	-		
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42	0,2	-	-		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,41	0,1	2,35	0,6	-	-	3,52	0,9	0,88	0,2	1,1	0,3		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,67	1,0	-	-		
		B=5,9		B=6,1		B=7,5		B=7,1		B=6,1		B=6,2		B=6,7		
SiO <sub>2</sub>	48,63	23,9	50,39	25,9	45,70	24,9	46,54	24,8	45,15	25,0	50,28	25,1	49,1	25,1		
H <sub>2</sub> O	1,91	6,3	0,26	1,3	1,83	6,7	1,77	6,3	2,11	7,8	1,19	4,0	1,1	3,8		
Cl	1,04	0,9	1,29	1,1	1,11	1,0	1,44	1,3	0,55	0,5	1,61	1,4	1,2	1,0		
		ОН, Cl=7,2		ОН, Cl=2,4		ОН, Cl=7,7		ОН, Cl=7,6		ОН, Cl=8,3		ОН, Cl=5,4		ОН, Cl=4,8		
Σ	100,92		100,54		99,24		100,91		99,85		100,79	выключа- чая 0,85%ZnO	100,2			
	-0,23		-0,29		-0,34		-0,32		-0,12				-0,3			
O-Cl	100,69		100,25		98,90		100,59		99,73		-0,40		99,9			
											100,39					
Удельный вес и оптический знак	2,85(+)		2,91(+)		3,007(-)		3,001(-)		3,104(-)		2,83(?)		2,90(?)			
Аналитик	Лоренцен(1882)		Кристенсен(1905)		Ламур(1836)		Раммельсберг(1836)		Клеве(1890)		Катаева		Тадии			
Месторождение	Кангерлуарсук(Гренландия)		Нарсарсук(Гренландия)		Баркевик(Норвегия)		Арё(Норвегия)		Баркевик(Норвегия)		Илимасук(Гренландия)		Науякасκι(Гренландия)			
Источник	Костылева, 1936												Семенов, 1969		Giuseppetti et al., 1971	

\* B - анализ рассчитан по параметрам, приводимым в статье Гольшева и др., (1971);

ΣK - по сумме катионов.

\*\* 54-60 - номера образцов.

\*\*\* На образце 60 расширена структура (Giuseppetti et al., 1971).

Таблица 9

Примеры формул, рассчитанных по данным расшифровки структуры (Гольшев и др., 1971, 1972)

Номер формулы	Группа А (Na, K, Ca, Sr, Ba, Mn, TR)												Группа В (Zr, Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mg, (Mn), Ti, Nb, Al)										Группа S, (S, Al)					Группа (O, OH, Cl)				Удельный вес	Оптический знак	Пьезоэффект	Месторождение		
	[Na] <sub>12</sub>			[Ca] <sub>6</sub>			Добавочный [K] <sub>1</sub>			Добавочный (Na)	A	[Zr <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> ] <sub>6</sub>						B	A+B	[S] <sub>24</sub>		Добавочный Si	S: Al	Сумма катионов	W <sub>K</sub>	[OH, Cl]		[O, OH, Cl]									
	Na	Mn	Ca	Ca	P3	Mn	Na	K	Sr(Ba)P33			(Na)	Na	Σ	Zr	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>			Mg	(Mn)					Ti	Nb	Al	Fe	Σ	Σ					Si	Al
6	11,8	-	0,2	5,9	0,1	-	-	0,9	0,1	-	-	2,0	21,0	2,9	0,2	2,2	0,2	0,3	0,2	-	-	0,1	6,1	27,1	24	-	1,3	25,3	52	147	3,8	1,6	7,4	75	2,87	+	Жкспор (расшифрована структура)
10	7,2	4,7	0,1	6,0	-	-	-	0,3	0,1	0,2	0,4	0	19,0	2,8	0,7	-	-	0,4	0,9	0,9	0	5,7	24,7	23,8	0,2	0,0	24,0	49	149	8,5	0,6	75	79	2,874	-	Вуоннейок	
22	11,0	0,8	0,2	5,7	0,3	-	-	0,4	0,4	-	-	0	18,8	4,0	0,3	1,1	-	-	0,4	0,2	1,0	7,0	25,8	23,8	0,2	2	26	53	154	1,5	1,3	77	78	3,013	-	г.Петрелиуса (барсановит)	
23	10,7	0,5	0,8	5,3	0,7	-	-	0,4	0,4	0,2	-	2	21,0	3,0	0,4	0,5	0,9	0,3	0,2	0,4	0,3	2	8,0	29	24,1	-	0	24	53	150	2	1	74	76	3,00	-	Часночорр
30	12,0	-	-	5,7	0,3	-	-	0,8	-	0,2	-	2,1	21,1	3,4	0,4	0,8	0,3	0,8	0,1	0,2	-	0,6	6,6	27,7	24	-	1,0	25,0	52,7	149	5	1	75	78	2,92	±	Карнасурт
34	12,0	-	-	4,3	-	1,3	0,4	0,3	0,2	0,4	-	0	18,9	3,7	1,0	0,5	0,1	-	0,2	0,2	0,3	0,9	6,9	25,8	23,9	0,1	2	26	52	154	6	0,7	78	80	2,978	?	Сенгисчорр
42	10,0	2,0	-	4,6	0,7	0,7	-	0,4	0,2	0,4	-	1,9	20,9	3,3	0,6	1,1	-	-	0,1	0,6	0,3	0	6	26,9	24,0	-	0,9	24,9	52	152	6	-	79	78	3,031	-	Енисейский Кряж
46	9,4	-	2,6	6,0	-	-	-	0,6	-	-	0,4	1,3	20,3	3,0	0,3	1,7	-	0,3	0,2	0,2	-	0	5,7	26	24	-	1	25	51	148	7	1	74	78	2,86	+	Турий Мыс
55	11,2	0,8	-	5,0	0,6	0,4	-	-	-	-	1,0	2,0	21,0	3,1	-	2,8	-	-	-	0,1	-	0,1	6,1	27,1	24	-	1,9	25,9	53	151	1	1	76	77	2,91	+	Нарсарсух (Гр)
60	12,0	-	-	6,0	-	-	-	0,3	-	0,3	0,4	1,1	20,1	3,5	0,2	1,8	-	0,2	-	0,3	-	0,9	6,9	27,0	24	-	1,1	25,1	52	149	3,8	1	75	77	2,90	?	Науякаска (Гр) (расшифрована структура)

\* Номера формул соответствуют номерам анализов в табл. 5-8

нижний  
обознач