

А. А. Бровкин, Ю. Д. Лазебник, Л. И. Лебедева

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮОБОРИТОВ СЕВЕРО-ВОСТОКА СССР

(Институт геологии ЯФ СО АН СССР)

Флюоборит $3\text{Mg}(\text{F}, \text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ относится к числу довольно распространенных эндогенных боратов, он был найден в Швеции, Корее, Малайе, Италии, США и СССР (в Карелии, Забайкалье и Южной Якутии). В последние годы минерал был обнаружен А. В. Дорофеевым, Л. И. Лебедевой, И. Я. Некрасовым и Н. Н. Перцевым в магнезиальных скарнах северо-восточной части СССР, на трех разобщенных участках¹. В данном сообщении приводятся результаты исследования флюоборитов с этих участков.

Мы сопоставили химический состав, показатели преломления и удельные веса различных образцов и попытались определить зависимость параметров элементарной ячейки флюоборитов от их гидроксильности ($h = \frac{\text{OH}}{\text{OH} + \text{F}}$ мол. %). При выяснении последнего вопроса были исследованы дополнительно флюоборит из магнезиальных скарнов Южной Якутии, любезно предоставленный нам Н. Н. Перцевым, и два синтетических флюоборита: фтор-флюоборит и разновидность, содержащая 2,20% H_2O , т. е. с гидроксильностью $h = 15\%$. Синтетические образцы были подготовлены по нашей просьбе А. П. Григорьевым соответственно при температуре 1050° путем нагревания смеси MgO , B_2O_3 и MgF_2 в соотношении 3:1:3 (Brisi, Eitel, 1957) и гидротермальным путем из смеси 0,65 г MgO , 0,35 г H_3BO_3 , 0,32 г HF и 3,4 мл H_2O , нагревавшейся в автоклаве емкостью 12 мл при 750° .

Условия нахождения флюоборита в северо-восточной части СССР. Магнезиальные скарны, с которыми генетически связана флюоборитовая минерализация, возникли на контакте среднепалеозойских доломит-содержащих отложений с гранитоидами нижнемеловых интрузивов, гранодиоритами первой фазы или чаще всего с биотитовыми гранитами второй фазы.

Флюоборит отлагался в магнезиальных скарнах, судя по парагенезисам минералов в конце ранней щелочной — начале кислотной стадии минералообразования, т. е. в условиях промежуточных для образования магнезиальных скарнов и грейзенов, на что недавно обратили внимание Л. И. Шабынин и другие (1964). Состав флюоборитов разных генераций существенно различается. Более ранний флюоборит, ассоциирующийся с флюоритом, гумитом, суанитом, флогопитом, магнетитом и людвигитом, является существенно фтористой разновидностью ($h < 30\%$). В ряде участков этот высокотемпературный флюоборит рассекает людвигит и сам рассекается последним. Более поздний флюо-

¹ Первая находка флюоборита в северо-восточной части СССР принадлежит И. П. Атласову.

борит, слагающийся в грейзеновый этап, ассоциируется с магнетитом, серпентином, ссайбелиитом и кальцитом, он представляет собой разность, обогащенную гидроксидом ($h > 30\%$).

В зоне окисления флюоборит первоначально мутнеет вследствие обогащения водой, а затем замещается ссайбелиитом, нами нередко наблюдались псевдоморфозы ссайбелиита по флюобориту. В процессе ссайбелинитизации (ашаритизации) меняются оптические свойства флюоборита, характер изменений показателей преломления измененных флюоборитов представлен в табл. 1. Как видим, существенно фтористые разности флюоборита изменяются в зоне окисления более интенсивно, чем гидроксильные.

Таблица 1

Показатели преломления флюоборитов

№ образца	Значение h неизмененного флюоборита, %	Неизмененный прозрачный флюоборит		Частично ашаритизированный мутный волокнистый флюоборит	
		N_0	N_e	N_0	N_e
3	20	$1,533 \pm 0,002$	$1,504 \pm 0,002$	$1,545 \pm 0,002$	$1,514 \pm 0,002$
8	—	$1,547 \pm 0,002$	$1,516 \pm 0,002$	$1,550 \pm 0,002$	$1,517 \pm 0,002$
9	47	$1,560 \pm 0,002$	$1,530 \pm 0,002$	$1,563 \pm 0,003$	$1,531 \pm 0,002$

Химический состав и оптические свойства флюоборитов. Химические анализы флюоборитов, приведенные в литературе (Schaller, 1942), указывает на широкий изоморфизм между F^- и OH^- . В природе встречены как почти чисто фтористая разность (Ночэра, Италия; Brisi, Eitel, 1957), так и флюоборит гидроксильностью 70% (Норберг, Швеция; Geijer, 1926). В отношении других компонентов состав флюоборита отличается постоянством. В флюоборитах (Schaller, 1942) отмечается присутствие FeO , MgO , ZnO соответственно до 1,16; 2,09; 2,41 вес. %. Спектральный анализ наших образцов (3, 6, 8, 9) показал, что содержание элементов-примесей в них имеет один порядок и составляет для Fe , Si и Ca от 0,3 до 0,1%, для Mn — от 0,1 до 0,03%, для остальных менее 0,01%.

В табл. 2 представлены результаты анализов трех образцов флюоборита, не затронутого процессом ашаритизации, там же помещены показатели преломления, измеренные иммерсионным методом. Показатели преломления иммерсионных жидкостей проверялись непосредственно перед измерениями. Ошибка измерения показателей преломления этих флюоборитов, а также рассматриваемых нами ниже, составляла $\pm 0,002$.

Поскольку ионы F^- и OH^- имеют существенно различные рефракции, соответственно 2,40 и 4,61 (Бацанов, 1959), а также несколько отличные атомные веса, то при изменении соотношения F и OH в флюоборитах изменяются и показатели преломления минералов и их удельные веса. Зависимость показателей преломления и удельного веса флюоборитов от их состава впервые привел В. Т. Шаллер (1942), в дальнейшем этот вопрос был рассмотрен и другими авторами (Eskola, Juuinen, 1952; Brisi, Eitel, 1957; Перцев, Никитина, 1959; Segnit, Lancuski, 1963).

На рис. 1 сопоставлены показатели преломления и состав флюоборитов по нашим и литературным данным. Разброс точек на диаграмме в несколько раз превосходит точность измерения показателей преломления. Учитывая, что в катионной части флюоборита изоморфизм проявляется слабо, это обстоятельство можно объяснить только ошибками в химическом анализе. Последний вследствие совместного присутствия в минерале больших количеств бора и фтора представляет известные трудности (Перцев, Никитина, 1959).

Таблица 2

Химический состав флюоборитов

Компоненты	Искусственный		Искусственный		Северо-восточная часть СССР		Южная Якутия		Северо-восточная часть СССР			
	обр. 1		обр. 2		обр. 3		обр. 5		обр. 7		обр. 9	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
MgO	64,07	1589	65,73	1630	62,60	1553	63,20	1568	63,77	1574	62,60	1552
B ₂ O ₃	18,44	530	18,91	543	18,80	270	17,38	500	18,30	525	20,20	580
F	30,20	1589	26,32	1385	26,41	1390	22,73	1196	21,36	1141	16,15	850
H ₂ O ⁺	—	—	2,20	244	3,10	344	3,41	379	3,65	405	6,90	7,67
FeO	—	—	—	—	0,38	5	—	—	1,40	19	0,22	3
Прочее	—	—	—	—	—	—	2,51	—	0,60	—	—	—
Σ	112,71	—	113,16	—	111,29	—	109,23	—	109,08	—	106,07	—
—O = F ₂	12,71	—	13,16	—	11,12	—	9,55	—	8,97	—	6,79	—
Σ	100,00	—	100,00	—	100,17	—	99,68	—	100,11	—	99,28	—
$\frac{OH}{OH + F}$ мол. %	0		15		20		23		26		47	
N ₀	1,503		—		1,533		1,530		1,542		1,560	
N _e	1,482		—		1,504		1,503		1,510		1,530	
N ₀ - N _e	0,021		—		0,029		0,024		0,032		0,030	
Ассоциирующиеся минералы .					<i>phl, Mgt, fl, chum, sp, ldt</i>		<i>phl, Mgt, fl, chum, sp, cal</i>		<i>Mgt, sp, ss, cal</i>			

Примечания: 1. *a* — весовые проценты; *b* — атомные количества.

2. Анализы выполнены: обр. 3 и 9 — К. И. Каширцевой в институте геологии ЯФ СО АН СССР на материале Л. И. Лебедевой; обр. 7 — И. Б. Никитиной в ИГЕМе АН СССР на материале Н. Н. Перцева; анализ обр. 5 взят из статьи Н. Н. Перцева и И. Б. Никитиной (1959 г.); состав обр. 2 рассчитан исходя из предположения, что содержание H₂O⁺ составляет 2,20%. Содержание воды во всех образцах определялось методом Пенфильда. Для фторфлюоборита состав рассчитан на основе формулы; показатели преломления для него измерены на кристаллах, полученных при 1400° путем нагревания смеси MgO, B₂O₃, MgF₂ в соотношении 3:1:3.

3. Ассоциирующиеся минералы: *fl* — флюорит, *chum* — гумит, *cal* — кальцит, *phl* — флогопит, *Mgt* — магнетит, *ldt* — людвигит, *sp* — серпентин, *ss* — ссайбеллит.

Термические исследования. Нами были получены термограммы и кривые потери веса (рис. 2) двух образцов (3 и 9) флюоборита с минимальной (20%) и максимальной гидроксильностью (47%). В обр. 3 потеря веса началась с 900° и не сопровождалась заметными термическими эффектами, что уже отмечалось в литературе (Перцев, Никитина, 1959). Термограмма флюоборита с гидроксильностью $h=47\%$ имеет два небольших, но отчетливых эндотермических пика в областях 780 и 975°, выделение воды начинается значительно раньше — уже при 700°. Таким образом, как и следовало ожидать, термическая устойчивость структуры флюоборита уменьшается для гидроксильных разностей.

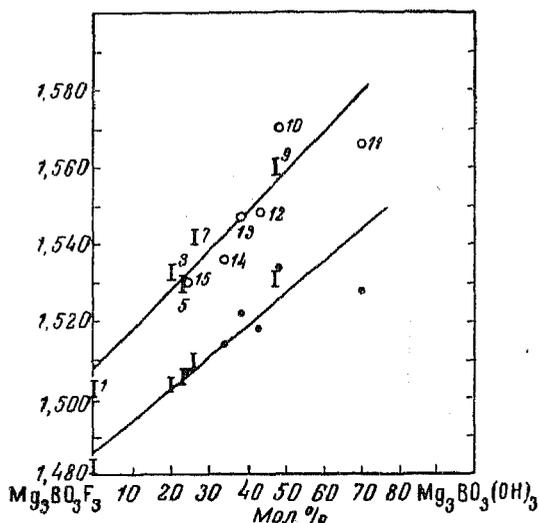


Рис. 1. Зависимость показателей преломления флюоборита от его состава

Образцы: 1 — искусственный флюоборит; 3, 7 и 9 — из северо-восточной части СССР (наши данные); 5 — из Южной Якутии (Перцев, Никитина, 1959); 10 — из Крестмора, США (Segnit, Lancuski, 1963); 11 — из Норберга, Швеция (Geijer, 1927, заимствовано из работы Schaller, 1942); 12 — из Франклина, Нью-Джерси, США (заимствовано из работы Schaller, 1942); 13 — из Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси (Vaper, Bergman, 1929, взято из работы Schaller, 1942); 14 — из Питкяранты, Карелия (Eskola, Jaurinen, 1952); 15 — из Селибина, Малайя (Johnston, Tilley, 1940, заимствовано из работы Schaller, 1942)

ванных атомами О и F (или группами OH), окружающими атомы Mg. Октаэдры, спаренные по общему ребру O—F(OH), образуют вдоль оси бесконечные колонки, связь между двумя колонками осуществляется

Зависимость параметров элементарной ячейки флюоборита от его состава. Флюоборит имеет пространственную группу $R\bar{6}_3/m$. Структура гидроксильной разновидности флюоборита из Норберга (Швеция) была определена в 1950 г. Такеучи (Takeuchi, 1950). На рис. 3 представлена проекция этой структуры на плоскость (001). Структура состоит из октаэдров, образо-

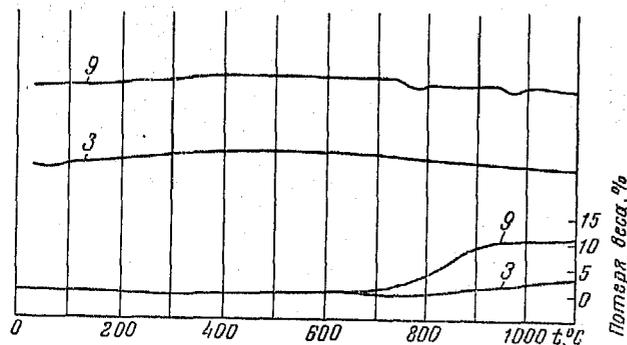


Рис. 2. Термограммы и кривые потери веса флюоборитов

через общие одновалентные анионы. Шесть параллельных колонок образуют трубку с каналом внутри (рис. 4), соседние трубки смыкаются по общему ребру O—O; связь между трубками осуществляют атомы В, которые находятся в центре правильных треугольников. Эти особенности структуры обуславливают игольчато-призматический облик кристаллов,

а вследствие того, что плоские комплексы (VO_3^{-3} расположены параллельно плоскости (001), минерал имеет отрицательный знак.

Чтобы решить, как будет изменяться объем элементарной ячейки структуры флюоборита при замещении в ней ионов фтора на гидроксил, рассмотрим сначала соотношение размеров последних. Возникает вопрос, какую величину принять для радиуса ОН-иона.

Одни авторы (Елисеев и другие, 1960; Сидоренко, 1964), рассматривая влияние замещения фтора гидроксидом на параметры элементарной ячейки апатита и ссылаясь на данные Аренса, принимают $r_{\text{OH}} = 1,54 \text{ \AA}$ и $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$. Другие (Белов, 1950; Борнemann-Старынкевич, 1964) считают, что радиус ОН-иона можно принять равным радиусу O^{2-} , т. е. равным $1,36 \text{ \AA}$. Даже для одной и той же группы соединений — гидроокисей со структурой бруситового типа — при различном подходе к вычислению значения r_{OH} разные авторы получают существенно различные величины. Так, Н. А. Шишаков (1961), определяя величину r_{OH} путем вычитания из межзатомных расстояний $\text{Me}^{+2} - \text{OH}$ радиуса катиона ($\text{Me}^{+2} - \text{M}^{+2}$, Fe^{+2} , Ca^{+2} и др.), находит, что для всех гидроокисей получается практически одинаковая величина r_{OH} , равная $1,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Если же исходить из расстояния между ОН-ионами, как это делает, например, С. С. Бацанов (1959), то величина r_{OH} будет значительно больше. Например, для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ r_{OH} равен $1,68$ и $1,61 \text{ \AA}$ соответственно.

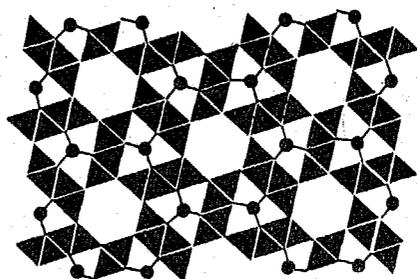


Рис. 4. План структуры флюоборита (Мамедов, Белов, 1964)

Мы считаем, что говорить об определенной величине ионного радиуса ОН можно только в случае слабой водородной связи, когда расстояние $\text{O} - \text{H}$ меньше 1 \AA , и гидроксил с большим приближением можно рассматривать как монолитный сферический ион. При этом, естественно, радиус ОН-иона следует принимать равным радиусу O^{2-} . Учитывая, что радиус O^{2-} несколько больше радиуса F^- , т. е. $1,36$ против $1,32 \text{ \AA}$, априори можно утверждать, что при замещении фтора гидроксидом объем элементарной ячейки должен увеличиваться. В работах Brisi, Eitel (1957); Segnit, Lancuski (1963) уже отмечалось, что у гидроксильных разностей флюоборита заметно увеличивается параметр a . Имея

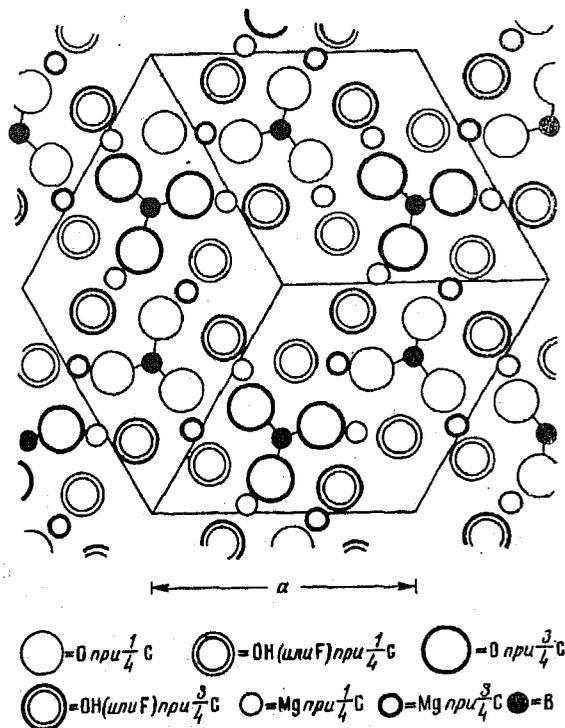


Рис. 3. Проекция структуры флюоборита на плоскость (001) Takeuchi, 1950)

Межплоскостные расстояния флюоборитов
(в ангстрёмах)

Образец	Искусственный			Северо-восточная часть СССР, обр. 3			Южная Якутия, обр. 5			Северо-восточная часть СССР, обр. 9		
	0%			20%			23%			47%		
	hkl	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$
10 $\bar{1}$ 0	3	7,60	7,62	3	7,66	7,66	3	7,68	7,65	3	7,72	7,72
11 $\bar{2}$ 0	6	4,38	4,41	6	4,41	4,42	6	4,414	4,420	6	4,46	4,46
21 $\bar{3}$ 0				2	2,893	2,897	1	2,886	2,894	3	2,918	2,918
10 $\bar{1}$ 1	2	2,864	2,869	2	2,872	2,874				3	2,880	2,888
30 $\bar{3}$ 0	5	2,539	2,542	4	2,551	2,555	5	2,550	2,552	5	2,567	2,574
11 $\bar{2}$ 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,558	2,552
20 $\bar{2}$ 1	10	2,403	2,405	10	2,407	2,410	10	2,408	2,409	10	2,420	2,424
3140			2,115	9	2,122	2,125	—	—	—	9	2,137	2,141
21 $\bar{3}$ 1	10	2,108	2,110	7	2,116	2,116	10	2,115	—	8	2,131	2,129
40 $\bar{4}$ 0	—	—	—	2	1,913	1,916	2	1,914	1,914	3	1,927	1,930
22 $\bar{4}$ 1	8	1,795	1,795	9	1,800	1,801	10	1,799	1,800	10	1,811	1,813
31 $\bar{4}$ 1	5	1,748	1,747	6	1,754	1,754	9	1,754	1,752	6	1,764	1,764
41 $\bar{5}$ 0	—	—	—	1	1,672	1,672	2	1,670	1,671	1	1,684	1,685
40 $\bar{4}$ 1	—	—	—	—	—	—	3	1,624	1,629	2	1,638	1,640
0002	8	1,549	1,548	7	1,549	1,550	7	1,550	1,550	7	1,555	1,557
32 $\bar{5}$ 1	4	1,523	1,523	5	1,530	1,529	7	1,527	1,529	5	1,539	1,540
41 $\bar{5}$ 1	10	1,465	1,466	10	1,472	1,472	10	1,171	1,471	10	1,480	1,482
11 $\bar{2}$ 2										1	1,468	1,470
42 $\bar{6}$ 0	1	1,441	1,441	2	1,447	1,448	2	1,447	1,447	3	1,458	1,459
50 $\bar{5}$ 1										3	1,385	1,384
51 $\bar{6}$ 0	—	—	—	1	1,377	1,377	4	1,375	1,375	—	—	—
21 $\bar{3}$ 2	—	—	—	—	—	—	0,5	1,367	1,367	—	—	—
33 $\bar{6}$ 1	—	—	—	1	1,332	1,332	1	1,332	1,331	1	1,341	1,341
30 $\bar{3}$ 2	3	1,323	1,323	2	1,325	1,325	4	1,324	1,325	3	1,332	1,332
42 $\bar{6}$ 1	1	1,308	1,307	1	1,3121	1,3121	4	1,311	1,311	3	1,321	1,322
31 $\bar{4}$ 2	2	1,250	1,249	1	1,252	1,2525	3	1,2519	1,252	—	—	—
52 $\bar{7}$ 0	—	—	—	1	1,226	1,227	2	1,2257	1,2254	1	1,236	1,236
40 $\bar{4}$ 2	—	—	—	1	1,205	1,205	2	1,2050	1,205	1	1,211	1,211
60 $\bar{6}$ 1	1	1,174	1,175	1	1,180	1,181	2	1,1794	1,180	1	1,188	1,189
61 $\bar{7}$ 0				1	1,170	1,169	2	1,1698	1,1686	1	1,177	1,177
32 $\bar{5}$ 2	2	1,158	1,159	1	1,161	1,162	3	1,1621	1,1623	2	1,167	1,169
52 $\bar{7}$ 1							2	1,1402	1,1401			
41 $\bar{5}$ 2							2	1,1370	1,1364			
70 $\bar{7}$ 0							1	1,0937	1,0936			
33 $\bar{6}$ 2	2	1,0646	1,0651	2	1,0680	1,0684	5	1,0680	1,0681	1	1,0758	1,0750
62 $\bar{8}$ 0	5	1,0574	1,0575	6	1,0631	1,0628	10	1,0616	1,0618	5	1,0707	1,0708
42 $\bar{6}$ 2				2	1,0582	1,0582	3	1,0578	1,0578	1	1,0649	1,0647
44 $\bar{8}$ 1	2	1,0376	1,0376	1	1,0414	1,0419	7	1,0409	1,0410			

Образец	Искусственный			Северо-восточная часть СССР, обр. 3			Южная Якутия, обр. 5			Северо-восточная часть СССР, обр. 9		
	0%			20%			23%			47%		
Значение $\frac{OH}{OH+F} \cdot 100$												
hkl	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$	J	$d_{изм}$	$d_{выч}$
7071				1	1,0319	1,0324	7	1,0315	1,0315	2	1,0399	1,0398
5162	2	1,0268	1,0266	3	1,0291	1,0292	8	1,0287	1,0286			
6281	4	1,0008	1,0008	5	1,0052	1,0053	10	1,0044	1,0045	4	1,0128	1,0126
2023	2	0,9966	0,9966	3	0,9974	0,9976	10	0,99774	0,9975	3	1,0025	1,0025
6062							1	0,9868	0,9855			
5490							5	0,9851	0,9805			
4372												
2133							2	0,97319	0,9733			
a	8,805 ₆ ± 0,0015			8,850 ₈ ± 0,0015			8,841 ± 0,002			8,917 ± 0,0015		
c	3,097 ₅ ± 0,001			3,100 ₆ ± 0,001			3,100 ₅ ± 0,001			3,114 ± 0,001		

в своем распоряжении несколько образцов флюоборита с различным соотношением F и OH, мы попытались установить зависимость размеров элементарной ячейки от состава минерала. Рентгенометрически нами были изучены девять образцов флюоборита с различными показателями преломления и разными удельными весами; шесть из них были проанализированы химически и охватывали область замещений от $h=0$ до $h=47\%$.

Определение размеров элементарной ячейки проводилось порошковым методом в два этапа. Вначале для получения полной дифракционной картины образцы 1, 3, 5 и 9 снимались в камере РКУ-114; использовалось FeK_{α} -излучение; в качестве внутреннего стандарта применялся NaCl. Затем в фокусирующей камере РКЭ определялись параметры элементарной ячейки как этих образцов, так и всех остальных. Индексирование дебаеграмм проводилось в гексагональной установке по параметрам, ранее вычисленным Такеучи (Takeuchi, 1950). Полученные нами индексы отражений совпадают с данными других авторов (Brisi, Eitel, 1957; Segnit, Lancucki, 1963). Характерно, что на дебаеграммах флюоборитов различного состава наблюдается хорошее совпадение интенсивностей отражений, что обусловлено близостью атомных факторов рассеяния OH^{-} и F^{-} . Межплоскостные расстояния на дебаеграммах флюоборитов различного состава заметно изменяются, они увеличиваются по мере возрастания гидроксильности минералов (табл. 3).

Для увеличения точности измерения межплоскостных расстояний была использована камера РКЭ. Съемка проводилась на железном излучении $FeK_{\alpha}\lambda=1,935979\text{А}$ при температуре $19\pm 2^{\circ}$. Расстояние между образцом и пленкой составляло 65 мм, фокусировались линии 2023 и 6281 в области углов $\theta=72\div 76^{\circ}$. В качестве внутреннего стандарта был выбран оптически чистый кварц с Алдана, подвергшийся спектральному анализу и практически не содержащий примесей, использовались отражения кварца 2243 и 3143, которые находятся в той же области углов. Абсолютных измерений параметров элементарной ячейки эталона не проводилось; размеры элементарной ячейки кварца были приняты равными: $a=4,9126\text{А}$ и $c=5,4044\text{А}$, что характерно для природного

Химический состав (в % вес.) параметры элементарной ячейки (в ангстрёмах) и физические свойства флюоборитов

Автор	Образцы	$\frac{\text{OH}}{\text{OH} + \text{F}} \cdot 100$	Показатели преломления			Параметры элементарной ячейки				Удельный вес, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	
			N_o	N_e	$N_o - N_e$	a	c	$\frac{c}{a}$	V	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{изм}}$
Наши данные Brisi Eitel, 1957	Искусственный, обр. 1	0	1,503	1,482	0,021	8,805 ₆	3,097 ₅	0,3517	208,08	3,012	—
	Ночера, Италия	—	1,5098	1,4855	0,0243	8,82	3,10	0,3514	208,8	—	2,96
Наши данные	Искусственный, обр. 2	15				8,841 ₀	3,098 ₄	0,3506	209,7	2,975	
	Северо-восточная часть СССР:										
	обр. 3	20	1,533	1,504	0,029	8,850 ₃	3,100 ₆	0,3503	210,33	2,963	2,99
	обр. 4*	—	1,533	1,506	0,027	8,852	3,100 ₁	0,3502	210,36	—	—
	Южная Якутия, обр. 5	23	1,530	1,503	0,027	8,841	3,100 ₅	0,3507	209,88	2,964	2,947
	Северо-восточная часть СССР:										
	обр. 6	—	1,541	1,510	0,031	8,871	3,103 ₃	0,3498	211,47	—	2,93
	обр. 7	26	1,542	1,510	0,031	8,867	3,103 ₃	0,3500	210,89	2,942	2,92
	обр. 8	—	1,547	1,516	0,031	8,882	3,105 ₈	0,3496	212,2	—	2,91
обр. 9	47	1,560	1,531	0,029	8,917	3,114	0,3492	214,43	2,882	2,87	
Segnit, Lancuski, 1963	Крестмор, Калифорния, США	48	1,570	1,534	0,036	8,924 ± 0,001	3,115 ± 0,003	0,3490	214,8	2,872	—
Аминов в работе Geijer, 1926	Норберг, Швеция	70	1,566	1,528	0,038	9,07** ± 0,02	3,10** ± 0,01	0,3417	220,8	2,784	2,89
Такучи, 1950	Норберг, Швеция	70	1,566	1,528	0,038	9,06 ± 0,02	3,06 ± 0,01	0,337	217	2,824	2,89

Примечание. Удельные веса определялись капиллярным методом с точностью ± 0,02 г/см³.

* Образец любезно предоставлен Е. Н. Граменицким.
** Значения параметров переведены нами в ангстрёмы.

кварца, содержащего мало примесей (Франк-Каменецкий, 1964). Отклонения абсолютных значений параметров элементарной ячейки кварца из различных месторождений от принятых нами величин, как правило, не превосходили 0,0005 Å (Франк-Каменецкий, 1964; Каменцев, Прияткин, 1963). Ошибка измерения при определении параметров a и c флюоборита в камере РКЭ составляла соответственно 0,0015 и 0,001 Å, расхождение этих параметров с параметрами элементарной ячейки, вычисленными из d_{2023} и d_{6281} дебаеграмм, не превышало указанных ошибок измерения. Межплоскостные расстояния, вычисленные по параметрам, найденным в РКЭ, также хорошо соответствуют расстояниям, измеренным по дебаеграммам (см. табл. 3). Результаты определения параметров элементарной ячейки наших образцов сведены в табл. 4, где для сравнения помещены данные других авторов.

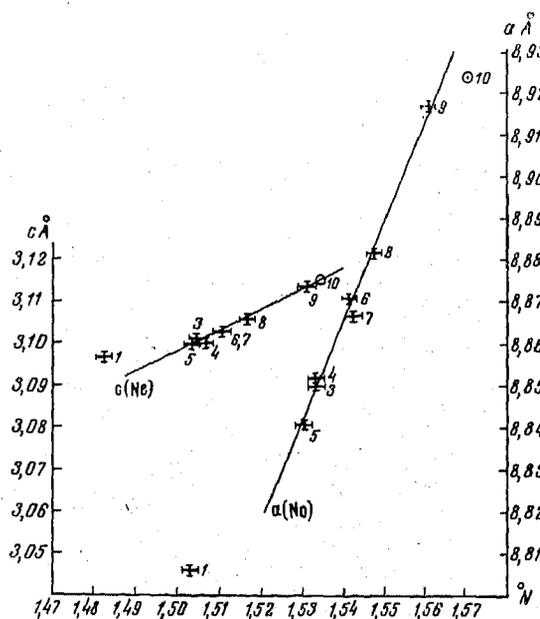


Рис. 5. График зависимости между показателями преломления и размерами элементарной ячейки флюоборитов:
1-9 — наши данные; 10 — данные Segnit, Lancucki (1963), образец из Крестмора, США

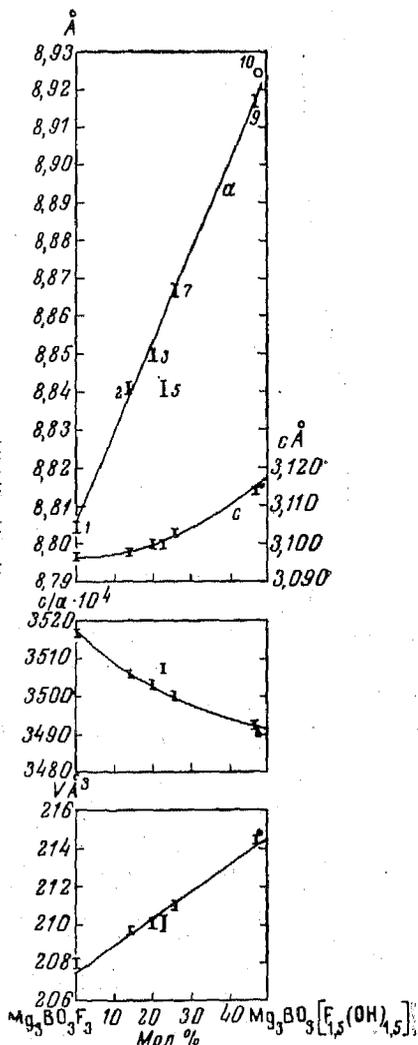


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки флюоборита от его состава

Уже отмечалось, что ион OH^- по сравнению с ионом F^- имеет большую рефракцию и больший радиус, поэтому между показателями преломления и размерами ячейки существует отчетливая корреляция (см. табл. 4). При этом линейная зависимость наблюдается только для N_o и a , N_e и c (рис. 5), т. е. для величин, характеризующих свойства структуры по одним и тем же направлениям. К этому можно добавить также, что уменьшение отношения $\frac{c}{a}$ по мере увеличения гидроксильности сопровождается повышением двупреломления ($N_o - N_e$).

На рис. 6 графически представлены данные о параметрах элементарной ячейки и составе изученных нами флюоборитов, а также флюоборита из Крестмора. Период повторяемости по оси a в рассматриваемой области изоморфизма ($h=0 \div 50\%$) изменяется линейно. Эта зависимость выражается формулой $a=8,806+0,0024 h$, которая может быть использована для определения гидроксильности флюоборитов. Параметр c в отличие от параметра a увеличивается в меньшей степени и характер его изменения нелинейный, поэтому для гидроксильных разностей отношение c/a закономерно уменьшается. Такое поведение параметров a и c по мере изменения состава вызвано тем, что ионы F^- и OH^- располагаются на внутренних стенках каналов структуры и, вероятно, наиболее сильно взаимодействуют с атомами Mg, находящимися на одной и той же высоте, т. е. плоскости (0001). Аналогичное предположение было высказано для объяснения изменения параметров элементарной ячейки при замещении в ней ионов F^- ионами OH^- , Cl^- в гексагональной структуре апатита (Елисеев и другие, 1960).

В заключение авторы выражают большую признательность Н. Н. Перцеву, Е. Н. Граменицкому и А. П. Григорьеву за предоставленные образцы флюоборитов, К. И. Каширцевой — за выполнение химических анализов, а И. Я. Некрасову — за ценные советы, которые были использованы при подготовке статьи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

- Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. Изд-во МГУ, стр. 130, 1959.
 Белов Н. В. Кристаллохимия минерализаторов. ДАН СССР, 71, 1, 1950.
 Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», стр. 110, 1964.
 Елисеев Э. Н., Волкова М. И., Денисов А. П. Влияние изоморфных замещений на размеры элементарной ячейки апатита. Вестник ЛГУ, № 6, вып. 48, 1960.
 Каменцев И. Е., Прияткин А. А. Изменение параметров элементарной ячейки кварца в зависимости от условий его образования в различных магматических породах Большого Хингана. Рентгенография минерального сырья, обр. 3, 1963.
 Мамедов Х. С., Белов Н. В. О структурной аналогии (изоструктурности) между диортосиликатами и ортоборатами. Геохимия, 11, 1964.
 Перцев Н. Н., Никитина И. Б. Флюоборит из Южной Якутии. В сб. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». Изд. АН СССР, 1959.
 Сидоренко Г. А. Кристаллохимия силикатов со структурой типа апатита. Рентгенография минерального сырья, сб. 4, 1964.
 Шабынин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В. Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений. Изд. «Недра», 1964.
 Шишаков Н. А. Основные понятия структурного анализа. Изд. АН СССР, стр. 171, 1961.
 Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах. Изд. ЛГУ, стр. 87, 1964.
 Brisi C., Eitel W. Identity of nocerite and fluoborite. Am. Mineral. 42, 3—4, 1957.
 Eskola P., Juurinen A. Fluoborite from Pitkäranta. Bull. de la Commission géol. de Finland, N 157, 1952.
 Segnit E. R., Lancucki C. J. Fluoborite from Crestmore, California. Am. Mineral. 48, 678—683, 1963.
 Schaller W. T. The identity of ascharite, camsellite, and β -ascharite with szabelyite and some relations of the magnesium borate minerals. Am. Min., vol. 27, 7, 1942.
 Takeuchi Y. The structure of fluoborite. Acta Cryst. 3, 1950.
 Geijer P. Norbergite und fluoborite two new minerals from the Norberg mining district. Geol. Fören. i Stockholm Förhandl., 48, 84—85 (1926).