

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В СССР

УДК 549.322

*Н. И. ОРГАНОВА, А. Д. ГЕНКИН, В. А. ДРИЦ, С. П. МОЛОТКОВ,
О. В. КУЗЬМИНА и А. Л. ДМИТРИК*

**ТОЧИЛИНИТ — НОВЫЙ СУЛЬФИД-ГИДРООКИСЕЛ ЖЕЛЕЗА
И МАГНИЯ¹**

При изучении керна из Нижнемамонского медно-никелевого месторождения С. П. Молотковым в 1966 г. в серпентиновых прожилках среди серпентинизированных перидотитов был обнаружен неизвестный минерал. Предварительное исследование минерала, произведенное в Минераграфической лаборатории ИГЕМ АН СССР с помощью рентгеновского и микроспектрального изучения его микроколичеств, извлеченных из полированных шлифов, и наблюдение его в отраженном свете позволили предположить, что минерал представляет собой новый сульфид железа, содержащий значительные количества магния.

Дальнейшее изучение минерала в различных лабораториях ИГЕМА и ГИНа показало, что он является новым минеральным видом и, подобно валлерииту — $2(\text{Cu, Fe})\text{S} \cdot 1.526 [(\text{Mg, Fe, Al})(\text{OH})_2]$, — относится (Evans и др., 1964; Evans, Allmann, 1968) к группе сложных сульфид-гидроокислов — $2\text{FeS} \cdot 1.67 [(\text{Mg, Fe, Al})(\text{OH})_2]$ со смешаннослойной структурой.

В память о профессоре Воронежского университета Митрофане Степановиче Точилине, известном исследователе геологии и орудения Воронежской обл. и Курской магнитной аномалии, минерал назван точилинитом (tochilinite, to-chi-lin-ait).

**КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ УЧАСТКА РАЗВИТИЯ
ТОЧИЛИНИТА И УСЛОВИЯ ЕГО НАХОЖДЕНИЯ**

Исследуемый минерал был установлен в керне ряда скважин Нижнемамонского месторождения, связанного с гипербазитами мамоновского интрузивного комплекса (Чернышев, Молотков, 1966; Молотков, 1967) и несколько позднее — в пределах базито-гипербазитового Старомеловатского интрузива (юго-восточная часть Воронежской обл.).

Нижнемамонский интрузив базито-гипербазитового состава имеет в целом северо-западное простирание и северо-восточное направление падения контактов под углом 70—80°. В всячем боку интрузив сложен преимущественно апооливинитовыми серпентинитами. Центральная часть массива и зона лежащего бока представлены относительно слабо серпентинизированными перидотитами. На контакте этих двух групп пород прослежена рудная залежь сингенетических и эпигенетических сульфидных медно-никелевых руд.

Находки точилинита в пределах интрузива связаны с поздними гидротермальными образованиями — прожилками серпентина и кальцита, секущими гипербазиты. Различаются темные (зеленые и темно-зеленые) и светлые (светло-зеленые и белые) прожилки. Выделения точилинита при-

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 27 сентября 1970 г.

урочены постоянно к светлым прожилкам. Последние пересекают иногда и серпентиниты, и темные прожилки (рис. 1). Рентгеновское исследование серпентиновых минералов, слагающих прожилки, показало, что в темных прожилках они представлены лизардитом (с незначительной примесью хризотила), а в более поздних светлых прожилках — хризотилом.

Нередко в участках развития точилинита наблюдаются зеркала скольжения, по плоскостям которых распределяются тонкие примазки точилинита, являющиеся ввиду очень низкой твердости и слоистой структуры минерала дополнительной «смазкой» при тектонических подвижках. Следует отметить, что П. Рамдор (1967) в своей работе по парагенезисам рудных минералов, возникающих при серпентинизации, обращает внимание на довольно широкое распространение в серпентинитах сульфидов со слоистыми решетками (например, макинавит, валлериит и др.).

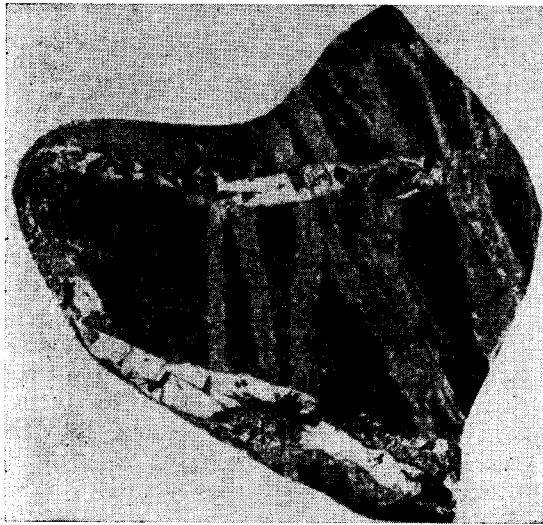


Рис. 1. Серпентиновые (хризотилловые) прожилки (белые) с точилинитом пересекают апериодитовый серпентинит (темное) и секущие его лизардитовые прожилки (серое). Точилинит (черное) в хризотилловых прожилках представлен радиальнолучистыми и игольчатыми образованиями, нарастающими на троилит. Штуф, натур. вел.

обычно 2—4 мм. Встречаются и более крупные (до 5—6 мм) агрегаты, но последние характеризуются чаще не изометричной, а уплощенной блюдцеобразной формой.

Радиальнолучистые агрегаты точилинита также приурочены к серпентиновым прожилкам, где они благодаря своему бронзово-черному цвету четко выделяются на фоне белого хризотила (рис. 1 и 3). Размер агрегатов от 1—2 до 5—10 мм. Изредка по трещинкам в серпентинитах встречаются скопления радиальнолучистых агрегатов точилинита, образующие тонкие пленки вдоль плоскости трещины и не сопровождающиеся хризотилом.

Наряду с радиальнолучистыми агрегатами в хризотиле наблюдаются и отдельные игольчатые кристаллы точилинита (рис. 4), достигающие 1.5—2 мм в длину. В полированных шлифах в сечениях, проходящих вдоль удлинения иголок, центральная часть их оказывается плохо отполированной, что создает впечатление о возможности трубчатого их строения. В кальцитовых участках хризотилловых прожилков щеточки игольчатых кристаллов точилинита, нарастающие на хризотил, располагаются среди кальцита. Кристаллы кальцита скаленоэдрического габитуса, образующие друзы в некоторых более крупных трещинах, иногда бывают переполнены игольчатыми кристаллами точилинита.

По форме выделений наблюдаются две разновидности точилинита: 1) изометричные образования, приближающиеся к сферическим или эллипсоидальным, состоящие из тонкоигольчатых агрегатов с беспорядочным расположением игольчатых индивидов; 2) радиальнолучистые агрегаты игольчатых кристаллов и отдельные игольчатые индивиды.

Изометричные агрегаты точилинита образуют местами скопления в прожилках серпентина (рис. 2). Размер отдельных агрегатов составляет

Изометричные агрегаты точилинита образуют местами скопления в прожилках серпентина (рис. 2). Размер отдельных агрегатов составляет

В хризотилковых прожилках точилинит находится в тесной ассоциации с другими сульфидами железа, и прежде всего с троилитом и пирротином, представленными хорошо образованными кристаллами призматического габитуса. Точилинит нарастает на кристаллы троилита и пирротина (рис. 1). Значительно реже среди хризотила совместно с точилинитом наблюдаются кристаллики сфалерита.



Рис. 2. Скопление изометричных агрегатов точилинита в прожилке серпентина.



Рис. 3. Радиальнолучистые образования точилинита (черное) среди хризотила (белое). Увел. 8.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЧИЛИНИТА

Оптические свойства.² По своим свойствам в отраженном свете точилинит относится к сравнительно небольшой группе минералов (вал-



Рис. 4. Игольчатые выделения точилинита (светло-серое) среди хризотила (темно-серое). Полир. шлиф, увел. 90.

² В связи с невозможностью приготовить высококачественные полированные шлифы из изометричных агрегатов оптические свойства изучались лишь в радиальнолучистых и игольчатых образованиях точилинита.

лериит, графит, макинавит и др.), характеризующейся очень сильным двуотражением и анизотропией. Под микроскопом при наблюдении с одним николем и вращении столика микроскопа цвет минерала изменяется от розовато-кремового до серого. Цветной эффект анизотропии в скрещенных николях от черного до кремово-белого.

Отражательная способность (R) точилинита измерялась Л. Н. Вальсовым на спектрофотометре его конструкции при тех же условиях, что и R валлериита (Генкин, Вальсов, 1967). Значения R точилинита, приведенные в табл. 1, довольно близки значениям R валлериита и графита.

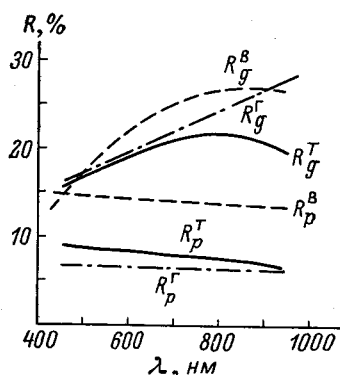


Рис. 5. Кривые дисперсии отражательной способности валлериита, графита и точилинита.

Для более наглядного сопоставления этих трех минералов на рис. 5 изображены кривые дисперсии их отражательной способности. Наиболее близки кривые дисперсии точилинита и графита для R_g в области 450—700 нм для R_p в области 700—950 нм. Кривая дисперсии R_g точилинита располагается между кривыми R_g и R_p валлериита. Кривая R_p точилинита во всей измеряемой области находится более чем на 5% ниже кривой R_p валлериита.

Сопоставление данных по отражательной способности точилинита, валлериита и графита показывает, что при установлении кривых дисперсии R на хорошо подобранных сечениях все эти минералы могут быть определены на основании оптических исследований. Однако в полированных шлифах под

микроскопом их трудно отличить друг от друга. Некоторые различия оптических свойств точилинита, валлериита и графита, приведенные в табл. 2, вряд ли могут иметь решающее значение при их диагностике.

Таким образом, мы приходим к выводу, что надежная диагностика точилинита может быть проведена лишь на основании точных оптических исследований, изучения особенностей его состава и структуры. В этом нас убеждает также история изучения валлериита и макинавита, которых, несмотря на очень большие различия в дисперсии отражательной способности (Генкин, Вальсов, 1967), на протяжении более 30 лет путали друг с другом. Вполне возможно, что точилинит принимают за валлериит или графит.

Микротвердость точилинита в различных сечениях колеблется от 15.0 до 48.8 кГ/мм² (нагрузка 5 Г, прибор ПМТ-3, тарирован по NaCl).

Удельный вес точилинита определялся методом гидростатического взвешивания. Для точилинита, представленного радиальнолучистыми

Таблица 1

Значения отражательной способности (в %) точилинита, валлериита и графита в области 450—950 нм

λ (в нм)	Точилинит		Валлериит		Графит		λ (в нм)	Точилинит		Валлериит		Графит	
	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'		Rg'	Rp'	Rg'	Rp'	Rg'	Rp'
450	15.4	9.1	14.0	14.3	15.7	6.8	700	21.0	7.8	25.1	13.9	21.6	6.6
500	16.7	8.8	17.6	14.3	17.0	6.8	750	21.4	7.7	26.0	13.8	23.0	6.6
550	18.1	8.5	20.2	14.2	18.3	6.7	800	21.4	7.4	26.6	13.7	24.0	6.6
589	18.9	8.4	22.0	14.2	19.0	6.7	850	21.3	7.2	26.7	13.6	25.2	6.6
600	19.3	8.3	22.4	14.1	19.5	6.7	900	20.4	7.0	26.8	13.6	26.1	6.6
650	20.2	8.0	23.6	14.0	20.6	6.6	950	19.3	6.8	26.6	13.5	27.4	6.6

Таблица 2

Сравнение оптических свойств точилинита, валлериита и графита

Оптические свойства	Точилинит	Валлериит	Графит
Цвет (при вращении столика микроскопа)	Розовато-кремовый до серого	Коричневато-желтый до темно-серого	Желтовато-белый до темно-серого
Двуотражение	Очень сильное	Очень сильное	Очень сильное
Анизотропия	» »	» »	» »
Цветной эффект анизотропии			
при скрещенных николях	От черного до кремово-белого	От синевато-серого до белого	От черного до желтовато-белого
при неполно скрещенных николях	От серого до кремово-белого	От голубого до красно-коричневого	От серого до желтовато-белого
Отражательная способность (в %) при $\lambda=598$ нм			
R_g	18.9	22	19.0
R_g-R_p	10.5	7.8	12.3
R_p	8.4	14.2	6.7

агрегатами, удельный вес оказался равным 2.96. У точилинита из изометричных округлых образований удельный вес равен 2.99.

Термические свойства точилинита изучались³ на установке ПРТ и венгерском дериватографе. Исследование показало наличие у точилинита эндотермического эффекта при 430—500°, обусловленного, видимо, реакцией дегидратации минерала. Аналогичный эффект, но при немного более низкой температуре характерен для брусита $Mg(OH)_2$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТОЧИЛИНИТА

Для химического анализа были отобраны навески из округлых изометричных образований (анализ I) и радиальнолучистых агрегатов (анализ II) точилинита. Результаты анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав точилинита

Компоненты	Анализ I		Анализ II	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества
Fe	37.48	669	40.25	719
S	21.39	668	23.00	719
FeO	7.34	102	6.56	91
MgO	15.72	393	16.87	421
Al ₂ O ₃	5.04	49	1.60	16
H ₂ O	12.70	705	11.25	625
Сумма	99.67		99.53	

Примечание. При проведении анализов, выполненных В. А. Молевой, определялось общее железо (в виде FeO). Фигурирующее в таблице Fe получено путем расчета на молекулу FeS исходя из атомного количества серы.

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ТОЧИЛИНИТА⁴

В поисках объяснения своеобразного химического состава точилинита, в котором «молекула» сульфида железа сочетается с «молекулой»

³ Изучение проводилось в лаборатории высоких температур ИГЕМа АН СССР.

⁴ При описании кристаллической структуры изометричные и округлые агрегаты точилинита будут нами для краткости называться изометричной, или первой, разновидностью, а радиальнолучистые агрегаты и игольчатые образования — игольчатой, или второй, разновидностью точилинита.

гидроокисла магния, мы нашли ряд структурных работ (Allmann Lohse, 1966; Ingram, Taylor, 1964; Kohls, Rodda, 1967), в которых расшифровываются структуры минералов, названных Х. Эвансом и Р. Альманом (Evans, Allmann, 1968) «гибридными». К этой группе отнесены минералы со структурами, составленными из слоев брусита $Mg(OH)_2$, переложенных другими типами слоев. Х. Эванс и Р. Альман выделяют в этой группе семь следующих минералов:

валлериит — $1.526[Mg_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2][Fe_{1.06}Cu_{0.93}S_2]$;
 кененит — $1.78[Mg_{0.64}Al_{0.36}(OH)_2][Na_{0.65}Mg_{0.35}Cl_2]$;
 шегренит и пироаурит — $8.0[Mg_{0.75}Fe_{0.25}(OH)_2][CO_3(H_2O)_4]$;
 монассейт и гидроталькит — $8.0[Mg_{0.75}Fe_{0.25}(OH)_2][CO_3(H_2O)_4]$;
 стихтит и барбертонит — $8.0[Mg_{0.75}Cr_{0.25}(OH)_2][CO_3(H_2O)_4]$;
 хлорит — $3.0[Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2][Mg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$;
 литиофорит — $[Al_{0.67}Li_{0.33}(OH)_2][MnO_2]$.

Слои в перечисленных структурах удерживаются относительно друг друга электростатическими и водородными связями. Электростатические заряды возникают вследствие изоморфных замещений в бруситовом слое (Mg^{2+} на Al^{3+} или Fe^{3+}). Слои-партнер имеет избыток отрицательного заряда.

Наибольший интерес для нас представляет то, что к этой же группе относится валлериит, который, как показано выше, по своим свойствам и составу весьма близок точилиниту.

Структура валлериита, согласно Х. Эвансу и Р. Альману, состоит из чередующихся бруситовых и сульфидных слоев. Сульфидные слои образованы поставленными на основания тетраэдрами серы, заполненными атомами меди и железа. Так как все тетраэдрические позиции заняты, каждый тетраэдр окружен тремя соседями. Исходя из химических анализов (табл. 3) мы предположили, что точилинит, как и валлериит, представляет собой гибридную структуру.

Таблица 4

Порошкограммы точилинита

Анализ I		Анализ II		hkl	Анализ I		Анализ II		hkl
I	d	I	d		I	d	I	d	
2	12.7 β				5 ш.	2.04	6 ш.	2.03	203
9	10.68	6	10.7	001	< 1 р.		1 р.	1.980	260
8	5.91 β	8	5.86 β		< 1 р.	1	1 ш.	1.948	204, 154
> 10	5.34	> 10	5.35	002	7 ш.	1.845	7 ш.	1.864	204, 261, 064
1 р.	3.86 β	1 ш.	4.14	(200)*			1 р.	1.838	243, 261
4	3.57	2 ш.	3.58	131			3	1.801	006
		< 1 ш.	3.27	131	3	1.788	5	1.759	262
1 р.	2.87	1 р.	2.97	(220)*			2	1.718	205
				(220)*	4 ш.	1.722	4	1.623	205
3	2.68	2 ш. р.	2.67	201, 13 $\bar{3}$	3 ш. р.	1.619	4 ш.	1.562	0.10.1
4	2.60	2 р.	2.56	151			2	1.544	0.10.0
2 р.	2.44 β	4	2.47 β	20 $\bar{2}$	5 о. ш.	1.537	< 1 ш.	1.528	156
		2 ш.	2.39	152			1	1.489	
2 ш. р.	2.30	2	2.33	202	4 о. ш.	1.348	8 ш.	1.351	40 $\bar{1}$, 15 $\bar{7}$
6 ш.	2.20	9	2.24	20 $\bar{3}$, 13 $\bar{2}$	2 ш.	1.318			401
2	2.14	< 1 р.	2.13	153, 13 $\bar{2}$, 063	4 р.	1.303			

Примечание. Условные съемки: Fe излучение, $2R = 86$ мм (в камере РКГ), $d = 0.3$ мм. Точность измерения $d = 1\%$. Звездочкой отмечены линии, соответствующие отражениям от сульфидной части эпитаксической примеси.

Дебаеграммы, полученные от округло-изометричных выделений минерала и из игольчатых агрегатов (табл. 4, ан. I и II соответственно), показали, что точилинит не похож ни на один из известных рудных минералов. Порошковые диаграммы обеих разновидностей немного отличаются по интенсивностям и межплоскостным расстояниям. Рентгенограммы удалось проиндексировать (табл. 4) в базоцентрированной моноклинной ячейке с размерами $a = 5.37$, $b = 15.65$, $c = 10.72 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$ для первой разновидности и $a = 5.42$, $b = 15.77$, $c = 10.74 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ$ — для второй.

Электронномикроскопическое изучение изометрической разновидности точилинита показало, что и при большом увеличении пластинчатые микрочастицы имеют изометричную форму, в то время как у игольчатой разновидности лежащие на пинакоиде (001) кристаллики представляют собой плоские ленты. Благодаря спайности по (001) минерал оказался подходящим объектом для исследования методом микродифракции. Из микродифракционного снимка первой разновидности точилинита, имею-

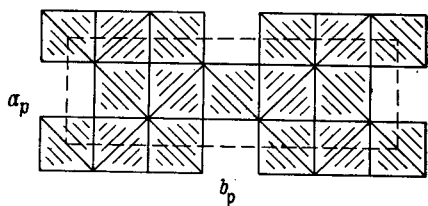


Рис. 6. Нормальная проекция сульфидного слоя точилинита в полиэдрах.

Пунктиром обозначена элементарная ячейка.

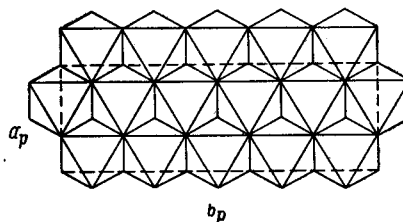


Рис. 7. Нормальная проекция бруситового слоя в точилините.

Пунктиром выделена элементарная ячейка.

щего плоскую ромбическую симметрию C_{2m} , были определены параметры $a \sin \beta = 5.35$ и $b = 15.65 \text{ \AA}$, при этом $b \sim 3a$.

Знание химического состава и параметров элементарной ячейки точилинита позволило провести геометрический анализ для построения структурной модели.

При определении строения сульфидного слоя мы воспользовались данными о структуре макинавита (Berger, 1962). Тетрагональный сульфид железа с формулой FeS — макинавит имеет слоистую структуру, размер элементарной ячейки в плоскости слоя равен 3.679 \AA . Для $a \times \sqrt{2}$ получаем значение 5.24 \AA , которое почти совпадает с периодом a в точилините. На этом основании можно предположить, что сульфидный слой точилинита, так же как и в макинавите, составлен из стоящих на ребре тетраэдров серы, заполненных атомами железа (рис. 6). Каждый тетраэдр окружен 4 соседями. На элементарную ячейку приходится 12 тетраэдров. Дальнейшее исследование показало, что тетраэдры, изображенные на рис. 6 пусты, лишь частично заняты атомами, т. е. в сульфидном слое присутствуют вакансии, расположенные упорядоченно.

Применим тот же геометрический подход к бруситовой части структуры точилинита. В известных гибридных минералах бруситовая составляющая имеет параметр, близкий параметру a брусита, равному 3.12 \AA .

На рис. 7 показан бруситовый слой в точилините. Вдоль оси b точилинита параметр a брусита укладывается 5 раз ($3.12 \text{ \AA} \times 5 = 15.6 \text{ \AA}$). Второй параметр точилинита получаем из $3.12 \times \sqrt{3} = 5.41 \text{ \AA}$.

Привлечение интенсивностей отражений, полученных методом микродифракции, позволило в результате построения проекций электронной плотности и применения метода УМНК (R -фактор удалось довести

до 12.3%) конкретизировать способ сочленения сульфидного и бруситового слоев и отклонение положений атомов от идеальной модели.⁵

На рис. 8 представлена проекция структуры точилинита вдоль оси *b*. В этой проекции взаимное расположение атомов серы и гидроксиллов приблизительно одинаково для соответствующих пар соприкасающихся слоев из анионов. В результате создается закономерный сдвиг последовательно накладывающихся слоев, обеспечивающий наблюдающийся угол моноклинности.

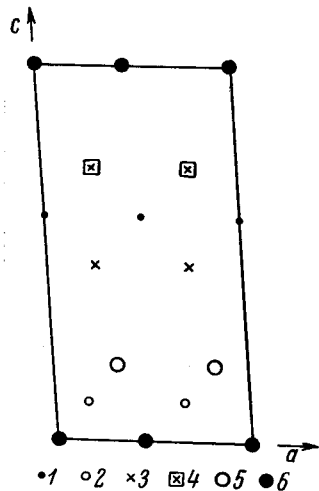


Рис. 8. Проекция структуры точилинита вдоль [010].

1 — железо, 2 — магний, 3 и 4 — сера, 5 и 6 — гидроксил.

Расчеты показали, что тетраэдры, изображенные на рис. 6 пустыми, заполнены атомами железа с вероятностью 0.65. В результате структурного исследования установлено, что симметрия элементарной ячейки понижается до триклинной.

Из анализа соотношения между содержанием сульфидного и бруситового слоев в элементарной ячейке можно получить идеальную формулу точилинита. Как видно на рис. 6, в пределах элементарной ячейки находятся 12 атомов серы. Число атомов железа равно $11.3: 10 + (0.65 \times 2)$. В бруситовом слое (рис. 7) на ту же поверхность проектируются 10 атомов металла и 20 — гидроксила. Всего на элементарную ячейку приходится $\text{Fe}_{11.3}\text{S}_{12} \cdot 10[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{OH})_2]$ или для удобства сравнения с формулами других гибридных структур — $2(\text{Fe}_{0.94}\text{S}) \cdot 1.67[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{OH})_2]$.

Для компенсации отрицательной валентности вакантного сульфидного слоя следует предположить, что существует избыток положительной валентности в бруситовом слое за счет трехвалентных катионов алюминия и железа. Простой арифметический расчет приводит к формуле $2(\text{Fe}_{1-x}\text{S}) \cdot 1.67\{[(\text{Mg}, \text{Fe})_{1-2.4x}^{2+}(\text{Al}, \text{Fe})_{2.4x}^{3+}](\text{OH})_2\}$ или для данного образца — $2(\text{Fe}_{0.94}\text{S}) \cdot 1.67\{[(\text{Mg}, \text{Fe})_{0.856}^{2+}(\text{Al}, \text{Fe})_{0.144}^{3+}](\text{OH})_2\}$.

Пересчет результатов химического анализа (табл. 3, ан. 1), выполненный в предположении, что все позиции катионов бруситового слоя заняты, приводит к формуле $2(\text{Fe}_{0.832}\text{S}) \cdot 2.11\{[\text{Mg}_{0.557}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}_{0.303}](\text{OH})_2\}$.

Различие между идеальной и рассчитанной формулами — в избытке коэффициента при бруситовой молекуле и недостатке железа в сульфидном слое. Это расхождение находит объяснение в обнаруженной при электронномикроскопическом изучении образца примеси гексагональной или псевдогексагональной фазы с параметром 5.2 Å.

Т а б л и ц а 5

Экспериментальные и теоретические структурные амплитуды точилинита

<i>hkl</i>	<i>F</i> _{экспер.}	<i>F</i> _{теор.}	<i>hkl</i>	<i>F</i> _{экспер.}	<i>F</i> _{теор.}
000		78.4	006	15.7	14.2
001	7.72	8.9	007	7.54	7.66
002	39.4	39.5	008	20.2	19.5
003		-0.07	009	3.44	-2.95
004	7.03	7.05	00.10	7.35	7.39
005	4.46	4.65			

⁵ Подробное изложение хода структурного исследования и его результатов будет опубликовано в отдельной статье.

Дифракционное исследование второй разновидности точилинита с радиальнолучистой морфологией проводилось в рентгеновских лучах не только методом порошка (табл. 4), но и в монокристалльных камерах, так как удалось получить снимки от иголки минерала диаметром около 0,1 мм. Рентгенограмма вращения вокруг оси иголки имеет такой же вид, как снимок при неподвижном образце. Нулевая развертка, снятая на рентгеновском гониометре, показала непрерывный по всей угловой области 2π разворот составляющих образец кристаллов.

На нулевой слоевой линии рентгенограммы вращения содержатся выделяющиеся по форме и интенсивностям базальные отражения, которые позволили получить одномерную проекцию электронной плотности и установить координаты z атомов. Применение метода УМНК привело к фактору недостоверности, равному 3,1%. Экспериментальные и теоретические значения структурных амплитуд приведены в табл. 5. В табл. 6 сведены значения координат z атомов и проекций расстояний между ними. На рис. 9 представлен заключительный синтез Фурье. Небольшой дополнительный максимум снимается при подсчете нулевого синтеза, что свидетельствует о наличии волн обрыва (экспериментальные значения интенсивностей получены на железном излучении). На рентгенограмме вращения кроме интенсивной системы слоевых линий, соответствующих

Таблица 6

Значения координат z и проекций межатомных расстояний точилинита

z	z (в долях c)	z (в Å)
z (Fe)	0.0237	0.254
z (S)	0.129	1.38
z (OH)	0.402	4.3
z (Mg)	0.5	5.35
Fe—S		1.13
Mg—OH		1.05
S—OH		2.91
	$B=1.70$	$R=3.1\%$

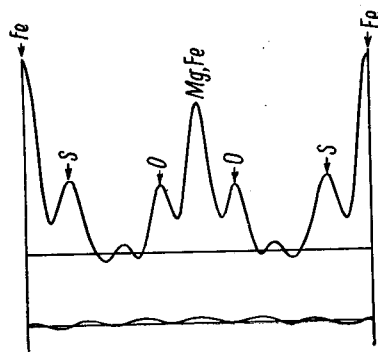


Рис. 9. Заключительный одномерный синтез Фурье для второй разновидности точилинита.

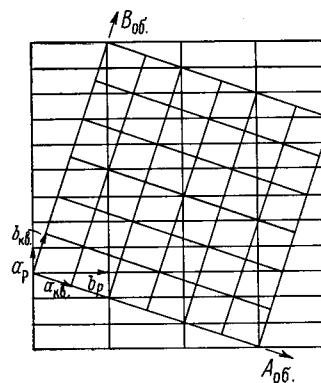


Рис. 10. Идеализированная схема соотношения между ромбической и псевдоквадратной решеткой игольчатой разновидности точилинита.

периоду повторяемости в 5,42 Å, видна система слабых слоевых линий, расстояния между которыми соответствуют периоду в 26,8 Å.

Микродифракционный снимок второй разновидности содержит систему рефлексов с ромбической симметрией, аналогичную соответствующей системе в первой разновидности. Однако на нем видна вторая, очень слабая система отражений, располагающаяся по узлам псевдоквадратной сетки, нормальная проекция параметров которой в прямом пространстве имеет значения $a=8.34$, $b=8.54$ Å с углом γ , на 2° отличающимся от прямого.

На рис. 10 изображена идеализированная схема соотношений между основной ромбической и псевдоквадратной решеткой минерала в прямом пространстве; на этом рисунке видно, что обе подрешетки можно описать в одной общей ячейке ($\sim 48 \cdot 48 \text{ \AA}$).⁶ Просмотр микродифракционных картин от многих кристаллов показал, что почти во всех случаях фаза с псевдоквадратной сеткой содержится в игольчатой разновидности точилинита в малом количестве. Однако в двух случаях обе фазы обладали приблизительно одинаковыми интенсивностями. Отсюда можно сделать вывод об эпитаксиальном характере второй фазы.

На проекции Патерсона псевдоквадратной структуры содержатся только максимумы, размеры и расположение которых соответствуют опи-

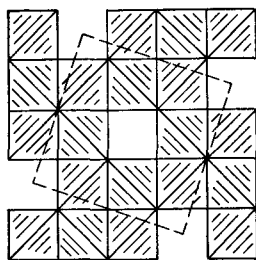


Рис. 11. Нормальная проекция сульфидного слоя эпитаксиальной примеси во второй разновидности точилинита.

санный ранее структуре точилинитового сульфидного слоя. Рассмотрение проекции Патерсона, а также соотношения между интенсивностями отражений квадратной сетки типа $h00$ и $0k0$ позволило построить модель сульфидной части структуры второй фазы (рис. 11). На этом рисунке видно, что в данном случае макинавитовый сульфидный слой по сравнению с уже разобранным ромбическим случаем имеет другое распределение вакансий железа по тетраэдрам из атомов серы. Тетраэдры, изображенные на рис. 11 пустыми, не содержат атомы железа (по предварительным подсчетам).

Малая величина R -фактора для одномерного синтеза Фурье, а также рассмотрение всех интенсивностей микродифракционных снимков второй разновидности точилинита показывают, что сульфидные слои, представленные на рис. 11, когерентно переложены слоями брусита, размеры элементарной ячейки которых в плоскости слоя совпадают с соответствующими периодами повторяемости подавляющего объема точилинита. Изменение в распределении вакансий железа в сульфидной части структуры эпитаксиальной примеси приводит к изменению ее параметров. Соотношение между содержанием сульфидного и бруситового слоев на элементарную ячейку дает ту же идеальную формулу, что и для предыдущего случая.

Пересчет данных химического анализа (табл. 3, ан. II) привел к формуле $2(\text{Fe}_{0.89}\text{S}) \cdot 1.73[(\text{Mg}_{0.675}\text{Al}_{0.050}\text{Fe}_{0.275})(\text{OH})_2]$.

Игольчатая разновидность точилинита содержит, как и первый образец, гексагональную или псевдогексагональную фазу. В плоскости слоя ее размеры близки размерам элементарной ячейки гиббсита — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

И. Д. Борнеман⁷ произвела пересчет химических анализов обоих образцов, предполагая, что весь Al_2O_3 присутствует в них в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Для первой разновидности результат можно записать в виде суммы: $2(\text{Fe}_{0.91}\text{S}) \cdot 1.67[(\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.29})(\text{OH})_2] + 0.29\text{Al}(\text{OH})_3$, что соответствует содержанию 8 вес. % $\text{Al}(\text{OH})_3$, для второй разновидности — $2(\text{Fe}_{0.88}\text{S}) \times 1.67[(\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.29})(\text{OH})_2] + 0.09\text{Al}(\text{OH})_3$ с 2.5 вес. % $\text{Al}(\text{OH})_3$.

После этого было проведено исследование образцов на микрозонде, чтобы попытаться решить вопрос о вхождении Al в бруситовую часть структуры (эта часть работы выполнена И. П. Лапутиной). Показано, что Al не входит в основную матрицу первого образца; во втором образце он равномерно распределен по исследованному объему, что не

⁶ Идеализация исходит из предположения, что для ромбической решетки справедливо соотношение $b = 3a$. В этом случае вторая фаза имеет квадратную сетку. При отступлении от приведенного соотношения квадратная сетка искажается, приобретает указанные выше значения параметров.

⁷ Авторы выражают глубокую благодарность И. Д. Борнеман за проведенную работу.

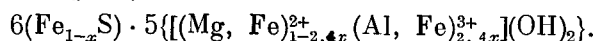
поддается однозначной интерпретации, так как разрешающая способность метода ниже, чем для метода микродифракции. Однако можно уверенно говорить о присутствии $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде примеси в обеих структурах и об отсутствии Al в решетке первой разновидности.

Рассчитанная плотность изометричной разновидности точилинита (для формулы, полученной И. Д. Борнеман-Старынкевич) 3.09 Г/см^3 . Для плотности смеси получаем значение 3.03 Г/см^3 . Измеренный удельный вес первой разновидности 2.99 , второй — 2.96 Г/см^3 .

Таким образом, минерал представляет собой гибридную структуру, построенную из слоев сульфида железа, переложенную бруситовыми слоями. Сульфидная часть имеет структуру макинавита с упорядоченным распределением вакансий. У первой разновидности $a = 5.37$, $b = 15.65$, $c = 10.72 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$. Пространственная группа $C1$. Размеры элементарной ячейки второй разновидности: $a = 5.42$, $b = 15.77$, $c = 10.74 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95^\circ$.

Игольчатый точилинит содержит в небольшом количестве эпитаксиальную примесь, отличающуюся от основной массы иным расположением вакансий в сульфидном слое, что приводит к появлению сульфидной подрешетки с размерами $a = 8.34$, $b = 8.54 \text{ \AA}$ и углом $\gamma = 92^\circ$. В плоскости (100) ось a примеси составляет угол 19.5° с осью b основной решетки.

Таким образом, в обеих морфологических разновидностях точилинита основным является ромбический в проекции вдоль оси c структурный мотив. Идеальная формула точилинита



Для первой разновидности получено $6(\text{Fe}_{0.9}\text{S}) \cdot 5[(\text{Mg}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})(\text{OH})_2]$.

Оба образца содержат в виде примеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ — во втором из них не исключено небольшое содержание $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Образцы точилинита переданы в Минералогический музей АН СССР.

Литература

- Генкин А. Д., Л. Н. Вяльсов. (1967). О валлериите и макинавите и условиях их нахождения в рудах. Геол. рудн. месторожд., № 2.
- Молотков С. П. (1967). К вопросу магматизма и размещения базитов и гипербазитов юго-восточной части Воронежского кристаллического массива в связи с его никеленосностью. В сб.: Тр. молодых ученых геол. фак. Воронеж.
- Рамдор П. (1967). О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. Геол. рудн. месторожд., № 2.
- Чернышев Н. М., С. П. Молотков. (1966). Некоторые особенности сульфидных медно-никелевых рудопроявлений юго-восточной части Воронежской антеклизы. В сб.: Тр. 3 совещ. по пробл. изучения Воронежской антеклизы.
- Allmann R., H. N. Lohse. (1966). Die Kristallstruktur des Sjögrenits und eines Umwandlungsproduktes des Koenenits. *Ns. Jb. Miner., N. 6, Abt. A.*
- Berner R. A. (1962). Tetragonal iron sulfide. *Science*, v. 137.
- Evans H. T., Ch. Milton, E. Chao, J. Adler, C. Mead, B. Ingran, R. A. Berner. (1964). Valleriite and new iron sulfide mackinawite. *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, v. 475-D, art. 33.
- Evans H. T., Jr. R. Allmann. (1968). The crystal structures and crystal chemistry of valleriite. *Zs. Krist.*, B. 127, N. 1—4.
- Ingram L., H. F. W. Taylor. (1967). The crystal structures of sjögrenite and pyroaurite. *Miner. Mag.*, v. 36, № 2.
- Kohls D. W., J. L. Rodda. (1967). Iowaite, a new hydrous magnesium hydroxide-ferric oxychloride from the precambrian of Iowa. *Amer. Miner.*, v. 52, № 9/10.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Институт геологических наук АН СССР,
Москва, и Центральная черноземная
геолого-геофизическая экспедиция,
г. Воронеж.