

УДК 549.73

М. И. НОВИКОВА, Г. А. СИДОРЕНКО и Н. Н. КУЗНЕЦОВА

ЯРОСЛАВИТ — НОВЫЙ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫЙ ФТОРИД¹

В 1964 г. на одном из гидротермальных флюорит-редкометалльных месторождений Сибири был обнаружен гипергенный фторид, который по составу относится к группе водных алюмокальциевых фторидов, но по своим свойствам резко отличается от ранее известных минералов этой группы — прозопита и геарксутита (Минералы, 1963).

Характерной особенностью месторождения, на котором встречен исследуемый минерал, является широкое развитие минералов фтора и бора. В порядке распространенности они представлены флюоритом, его землистой разновидностью, топазом, турмалином, селлаитом, аксинитом и хондродитом. Из гипергенных минералов сравнительно широко развиты флюорит, геарксутит, меньше ральстонит (?) и чухровит.

Описываемый минерал встречается в небольших количествах в зоне окисления полосчатых селлаит-турмалин-флюоритовых руд. Выделяется он в пустотах выщелачивания селлаита, нарастая непосредственно на флюорит. Минерал присутствует в овальных сферических сростках (рис. 1), размером 2—3 мм. Упомянутые сростки имеют радиально-лучистое строение, причем в них обычно наблюдается два центра кристаллизации, вокруг которых вначале отмечаются концентрические слои, образованные минералом сливного, плотного строения (рис. 2), которые далее сменяются слоями, имеющими радиальное расположение конических кристалликов. Длина последних измеряется десятками и сотыми долями миллиметра. В отдельных скоплениях минерала наблюдаются включения углистого вещества, характерного для минералов данного месторождения. Изредка сростки покрыты налетами гидроокислов железа.

Минерал белый, полупрозрачный, блеск стеклянный, излом неровный. Спайность наблюдается по пинакоиду поперек удлинения. Микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3 ($H=264$ кг/мм²), в единицах шкалы М. М. Хрущева 4.5. Удельный вес, определенный из малых навесок методом Н. И. Руденко и М. М. Василевского, равен 3.09. В ультрафиолетовых лучах минерал очень слабо люминесцирует в бледных фиолетовых тонах.

Под микроскопом — бесцветный, прозрачный, обладает лучисто-мозаичным строением (рис. 3). Показатели преломления, измеренные методом фокального экранирования: $N_g=1.423$, $N_p=1.413$, $N_g-N_p=0.01$.

Минерал оптически двуосный, положительный. Угасание прямое, удлинение отрицательное. $2V=+74^\circ$ (измерен на столике Федорова).

Рентгенометрическое исследование производилось методом порошка. Дебаеграмма образца, полученная в камере РКД ($2R=57.3$ мм) на железном нефилтрованном излучении (35 кв., 12 ма), позволила говорить об индивидуальности кристаллической структуры минерала. Поскольку монокристалльных образований, пригодных для рентгеноструктурных исследований, пока не найдено, сделана попытка определить симметрию и размеры элементарной ячейки минерала по его дебаеграмме. Для большей

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 10 апреля 1965 г.

точности экспериментальных значений межплоскостных расстояний получена дополнительная рентгенограмма минерала в камере РКУ-114 (излучение и режим — те же); промер рентгенограммы проведен с помощью геодезической линейки с точностью ± 0.05 мм, относительная интенсивность отражений оценивалась визуально

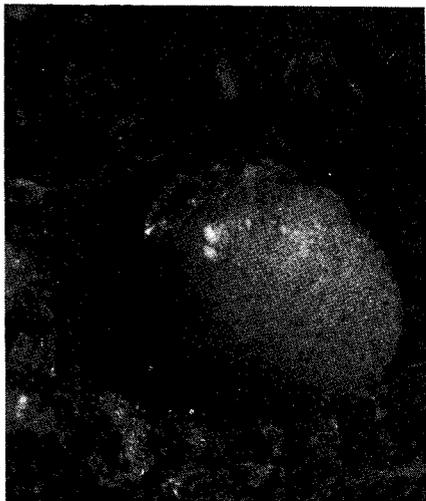


Рис. 1. Внешний вид сферического сростка ярославита. На поверхности минерала видна присыпка углестого вещества. (Увел. 10).

по 10-балльной шкале. Значения $\frac{d}{n}$ экспериментальные и вычисленные даны в табл. 1.

Индицирование проводилось по методу Ито (см. Азаров, Бурге, 1961). По значениям $\frac{d}{n}$ определены $Q = \frac{1}{d^2}$, первые три из которых приняты в качестве значений Q_{100} , Q_{010} , Q_{001} .

В этом предположении удается проиндицировать 62 отражения с удовлетворительной точностью, что подтверждается сопоставлением экспериментальных и вычисленных значений межплоскостных расстояний. Исключением являются отражения 011 и 300, для которых Δd превышают допустимые значения. Возможной причиной этого является общая слабость дифракционной картины минерала. Проведенное индицирование позволяет определить симметрию минерала как ромбическую, а размеры его наиболее вероятной элементарной ячейки равными:

$a = 8.74 \pm 0.01$; $b = 5.53 \pm 0.03$; $c = 4.51 \pm 0.02$ кХ. Число молекул в элементарной ячейке $K = V \cdot d \cdot 0.006023 = 4.05$.

Однозначное подтверждение правильности выбора ячейки и ее размеров может быть получено исследованием монокристаллов (или монокри-

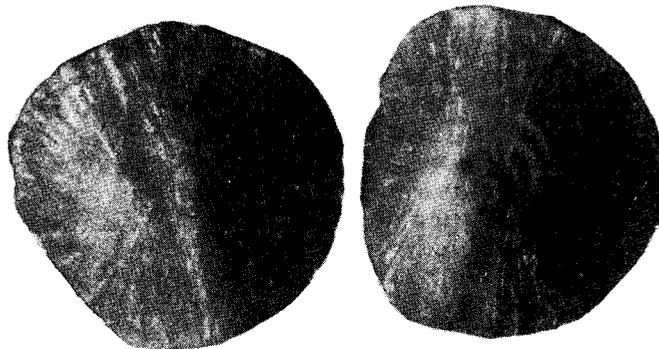


Рис. 2. Внутреннее строение сростков ярославита. (Увел. 15).

стальных осколков). Сравнение данных рентгеновского анализа исследуемого минерала с межплоскостными расстояниями геарксутита и прозопита подтверждает индивидуальность минерала.

Н. Н. Кузнецовой из навески 30 мг был произведен микрохимический анализ минерала (табл. 2).

Пересчет результатов анализа минерала проводился по формуле, предложенной И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964).

Кристаллохимическая формула минерала

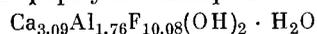
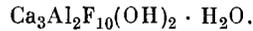


Таблица 1

Межплоскостные расстояния ярославиита и других фторидов алюминия и кальция

hkl	Ярославит			Прозопит			Ярославит			Гейрксунит			Прозопит			
	I	измеренное	вычисленное	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	hkl	I	измеренное	вычисленное	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	
100	1	8.74	8.739	—	—	5.75	—	600 β	1	(1.601)	—	—	—	—	—	1.599
010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
001 β	1	5.49	5.525	—	—	—	—	402	1	1.572	1.584	1.584	—	1.584	—	1.571
001 α	2	(5.00)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
001	6	4.50	4.510	—	—	—	—	412	1	1.519	1.510	1.538	2	1.538	—	1.520
200	2	4.348	4.370	4.56	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101 \rightarrow 011 p	4	(4.025)	4.007	—	—	4.35	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210 p	5	(3.798)	—	—	—	—	—	331	1	1.469	1.471	—	3	1.495	—	—
011	7	3.653	3.494	3.50	4	—	—	600	6	1.454	1.456	1.460	5	1.460	—	—
210	10	3.445	3.426	3.33	6	3.66	20	113	1	1.431	1.431	1.438	3	1.438	—	1.426
—	—	—	—	—	—	—	—	430	1	1.410	1.408	—	—	—	—	—
411	1	3.225	3.245	3.33	6	3.34	10	530 β	1	(1.395)	—	—	4	1.395	—	1.396
201	1	3.112	3.137	3.15	8	3.24	40	192, 040	1	1.376	1.381	1.371	5	1.371	—	1.376
—	—	—	—	—	—	3.07	50	422	2	1.366	1.365	—	—	—	—	—
300	5	2.827	2.913	—	—	3.03	5	140	2	1.358	1.364	—	—	—	—	1.355
020	3	2.768	2.763	—	—	2.86	30	—	—	—	—	—	—	—	—	1.327
—	—	—	—	—	—	2.75	5	—	—	—	—	—	—	—	—	1.286
120	1	2.633	2.634	2.70	1	—	—	133	—	—	—	—	—	—	—	1.276
—	—	—	—	2.64	1	—	—	530	1	(1.270)	—	—	—	—	—	1.262
002 β	1	—	—	2.53	1	2.60	5	241	2	1.266	1.267	1.263	1	1.263	—	—
301	3	(2.485)	—	2.47	1	—	—	403	3	1.253	1.264	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	β	1	1.239	1.239	—	—	—	—	—
002	5	2.254	2.255	—	—	2.77	20	631 β	1	(1.228)	—	—	—	—	—	—
311	8	2.222	2.237	2.29	9	2.31	40	—	1	(1.205)	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2.22	40	042	1	1.174	1.178	—	—	—	—	—

или в общем виде



По аналогии с другими алюмокальциевыми фторидами (геарксутитом и прозопитом) в минерале предполагается замещение части фтора группой OH.

Спектральным анализом в минерале обнаружены примеси бора (0.1%), бериллия (0.01%), кремния, железа, титана, иттрия (0.001%), меди и иттербия (0.0001%).

Приведенная выше характеристика позволяет сделать вывод, что изученный нами алюмокальциевый фторид является новым минералом, который мы назвали ярославитом (jaroslavite).

Выявление ярославита представляет несомненный интерес, так как дополняет наши сведения о поведении минералов фтора в гипергенном процессе и расширяет группу вторичных алюмокальциевых фторидов. Первоисточником фтора, содержащегося в ярославите, является, по-видимому, селлаит, который в поздние стадии гидротермального процесса интенсивно замещается землистой разновидностью флюорита, часто наследующей внутреннее строение селлаита. В зоне гипергенеза землистый флюорит легко растворяется с образованием вторичных фторидов — геарксутита, чухровита и ярославита. Кристаллический флюорит в зоне окисления в основном механически разрушается, в меньшей степени по нему развивается гипергенный флюорит.



Рис. 3. Лучисто-агрегатное строение ярославита. Шлиф с анализатором. (Увел. 80).

При сравнении минералов группы алюмокальциевых фторидов (табл. 3) от прозопита к исследуемому минералу наблюдается увеличение кальция, фтора, сопровождающееся уменьшением алюминия и воды. Вариации

Таблица 2

Химический состав минерала (аналитик Н. Н. Кузнецова)

Компоненты	Весовые %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Атомные количества кислорода	Число атомов в элементарной ячейке
Al_2O_3	21.55	0.212	0.424	0.634	1.76 ± 0.02
CaO	42.77	0.763	0.763	0.763	3.09 ± 0.03
MgO	0.24	0.006	0.006	0.006	—
H_2O^+	8.97	0.498	0.996	0.498	4.03 ± 0.03
F	46.90	2.468	2.468	1.234	10.08 ± 0.08
Сумма	120.43				
—O=F ₂	19.70				
Сумма	100.77				

Таблица 3

Химический состав и свойства алюмокальциевых фторидов

Компоненты	Прозопит	Геарксутит	Ярославит
Na	0.33	0.04	—
K	—	0.07	—
Mg	0.11	—	0.14
Ca	16.19	22.41	30.51
Al	23.37	15.11	11.44
F	35.01	41.00	46.90
H ₂ O	12.41	15.64	8.97
O	12.58	5.73	2.04
Сумма	100.00	100.00	100.00
Удельный вес	2.895 (выч.) (2.83—2.89 экспер.)	2.768 (выч.) (2.68—2.78 экспер.)	3.09 (экспер.)
<i>N_g</i>	1.510	1.460	1.421
<i>N_p</i>	1.501	1.448	1.413
Твердость	3.0	1—2.5	4.5
Сингония	Моноклинная.	Моноклинная (псевдотетрагональная).	Ромбическая.
Формула	CaAl ₂ (F,OH) ₈	CaAlF ₄ (OH)·H ₂ O	Ca ₃ Al ₂ F ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O
Ca + Al	3	2	5
Ca : Al	1 : 2	1 : 1	3 : 2
Fe : H ₂ O	1.3 : 1	1.2 : 1	4.7 : 1
Fe : OH	4.5 : 3.5	4 : 1	5 : 1
<i>a</i>	6.70	—	8.74
<i>b</i>	11.13	—	5.52
<i>c</i>	7.73	—	4.51
β	95°00'	—	90°00'

в химическом составе минералов влекут за собой сильное изменение физических и оптических свойств.

С увеличением отношения Ca : Al и содержания F уменьшаются показатели преломления и растет удельный вес. Исключение представляет геарксутит, у которого имеется одна особенность — повышенное содержание воды, что и определяет снижение удельного веса. В данном ряду идет некоторое повышение симметрии от моноклинной через псевдотетрагональную к ромбической.

По составу и прочим свойствам, по-видимому, намечается не изоморфный, а морфотропный ряд минералов группы прозопит—ярославит, так как сравниваемые три минерала вряд ли являются производными по одному структурному типу. Для окончательного суждения о последнем необходимы определения кристаллических структур, которые пока не решены ни для одного из трех фторидов.

Литература

- Азаров Л., М. Бурге. (1961). Метод порошка в рентгенографии. Изд. ИЛ.
 Борнеман-Старынкевич И. Д. (1964). Руководство по расчету формул минералов. Изд. «Наука».
 Минералы. (1963). Справочник, том 2. Изд. АН СССР.