

Рис. 6. Налеты флоренцита (белое) поверх золото-палладиевой пленки (серое) на алмазе проявления Ичетью.

Fig. 6. Florencite thin coating (white) over gold-palladium film (grey) on Ichetju diamond.

Список литературы

- Макеев А. Б., Макеев Б. А. Новые данные об алмазах и минералах спутниках Тимана. Сыктывкар, 2000. 32 с. (Научные доклады / Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 424).
- Макеев А. Б., Дудар В. А. Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
- Макеев А. Б., Иванух В., Обыден С. К. и др. Минералогия, состав включений и катодолюминесценция карбонадо из штата Байя, Бразилия // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 2. С. 99—115.
- Макеев А. Б., Макеев Б. А. Алмазы проявления Ичетью (Средний Тиман) — производные эклогитовой мантии / Углерод: минералогия, геохимия, космохимия: Матер. Межд. конф. Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 37—39.
- Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И. Гидрогеохимическая характеристика природных вод Среднего Тимана: Возможность использования при поисках коренных источников алмаза. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 31 с.
- Чайковский И. И. Редкоземельные алюмофосфаты из алмазоносных месторождений Урало-Тиманской провинции // ЗВМО. 2003. № 1. С. 101—109.
- Швецова И. В., Лихачев В. В., Ширяева Л. Л. Стронциевый алюмофосфат в бокситоносной коре выветривания полевошпатовых метасоматитов на Среднем Тимане / Минералогия Тимано-Североуральского региона. Сыктывкар, 1989. С. 17—26.

Поступила в редакцию
15 февраля 2010 г.

УДК 549.651.26 : 548.33 : 543.42

ЗРМО, № 3, 2010 г.
Zapiski RMO, N 3, 2010

© А. Г. СИМАКИН,* В. Е. ЕРЕМЯШЕВ,** Я. В. КУЧЕРИНЕНКО***

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ДМИШТЕЙНБЕРГИТЕ

* Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка;
e-mail: simakin@iem.ac.ru

** Институт минералогии УрО РАН, 456317, Челябинская обл., Миасс,
e-mail: veezlat@mineralogy.ru

*** МГУ им. М. В. Ломоносова, 119899, Москва, Воробьевы горы

В работе приводятся результаты комплексного исследования дмиштейнбергита — природного гексагонального минерала состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, найденного в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (Южный Урал).

Ключевые слова: дмиштейнбергит, гексагональный анортит, колебательная спектроскопия, пик Бозона, горелые шахтные отвалы, Южный Урал.

A. G. SIMAKIN, V. E. EREMYASHEV, Ya. V. KUCHERINENKO. NEW DATA ON DMISTEINBERGITE

Crystal of the natural hexa-anorthite (dmisteinbergite) have been found occurring in the burnt coal waste dumps at the South Urals. Presumably, the mineral was formed from the gas phase at the temperature about 1000 °C. Composition of its hexagonal flakes, 100—300 μm in size, have been studied with microprobe analysis and appears to be precisely stoichiometric $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Vibrational spectra have been measured with micro-FTIR and micro-Raman technique. Its specific modes in Raman and IR spectra correspond to vibrations connected with the vertical crystallographic T—O—T bonds connecting aluminosilicate layers in the double layered structure of hexa-anorthite. Bands about 650—655 cm^{-1} in IR and Raman spectra arise in the different crystal phases with apparently vertical T—O—T links. Oxygen in such T—O—T bonds rotates (or undergoes rotational oscillations) around a center on the axis T—T giving rise to the Boson peak in the Far-IR range. That band around 650—655 cm^{-1} ought to be a combination of configurational and rotational (Boson) modes.

Key words: dmisteinbergite, hexagonal anorthite, micro-Raman technique, Boson peak, burnt coal waste, the South Urals.

ВВЕДЕНИЕ

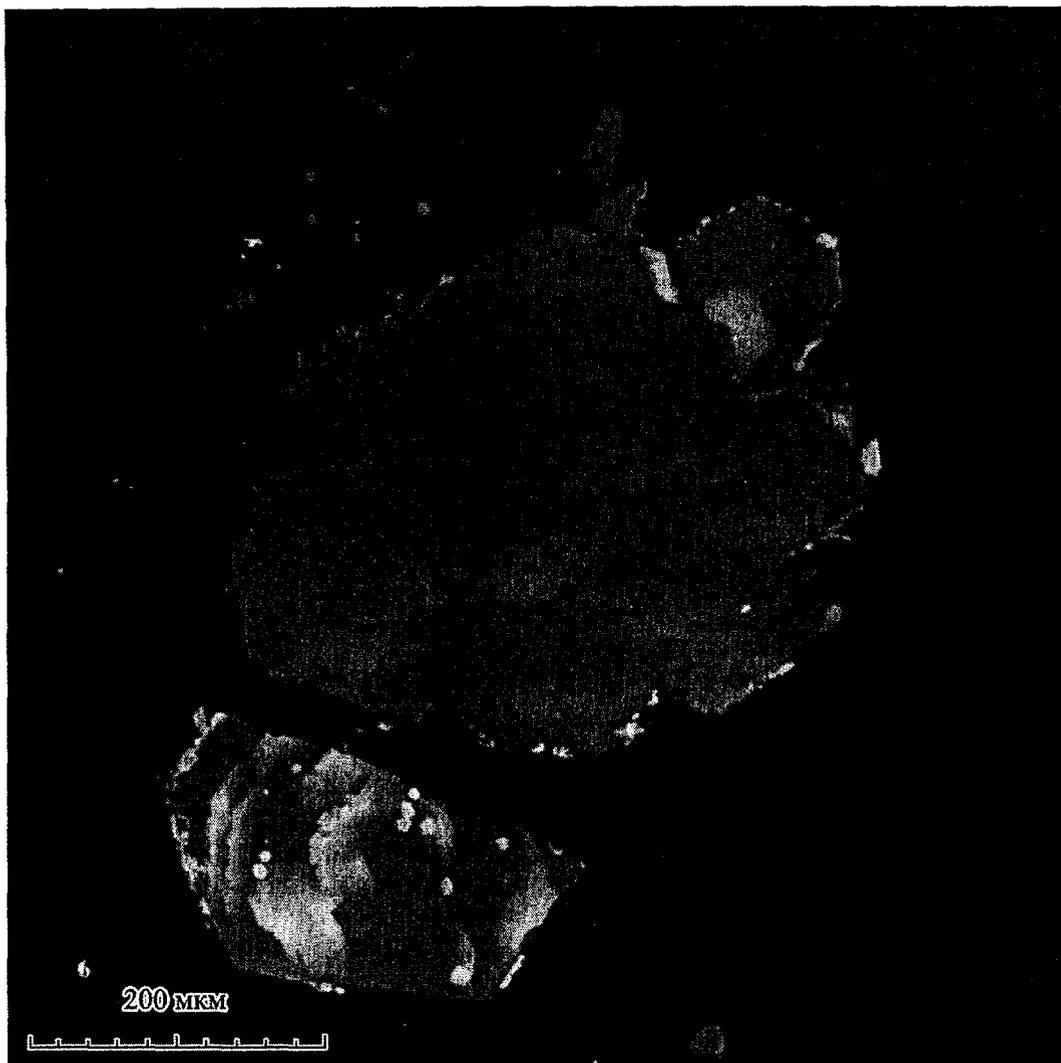
Полевые шпаты являются типичными каркасными алюмосиликатными минералами и наиболее распространены в природе в виде низкосимметричных полиморфов (триклинных, моноклинных). Менее распространена и известна слоистая гексагональная разновидность полевых шпатов, структура которой представлена сдвоенными шестерными алюмокремневыми кольцами, а щелочные и щелочноземельные металлы занимают межслоевое положение. Такие полиморфы известны для калиевого полевого шпата (Fasshauer, 1997) и всех щелочноземельных полевых шпатов (Narottam, 1991; Colomban, 2000).

В данной работе приводятся результаты комплексного исследования структуры природного гексагонального анортита из коллекции музея Ильменского государственного заповедника (обр. 16301). Этот природный гексагональный минерал состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ был впервые найден в 1987 году на горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (Южный Урал) и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) как новый минерал дмиштейнбергит (Чесноков, 1990, 1991), однако широкое распространение имеет название «гексагональный анортит» (Hong, 1999).

НАХОДКА, АССОЦИАЦИЯ

Исследованный образец дмиштейнбергита был найден в так называемых «черных блоках» — отдельных участках отвала, изначально имевших силикатно-карбонатный состав и прокаленных при температурах до 800—900 °C и выше в условиях резкого недостатка кислорода (без доступа воздуха). «Черные блоки» полиминеральны, в их состав входят различные силикаты и фторосиликаты магния, кальция и алюминия (кордиерит, волластонит, муллит, норбергит, хондродит), карбиды и моносulfиды железа (когенит Fe_3C , троилит FeS , пирротин Fe_{1-x}S), графит и тонкодисперсный углерод, придающий блокам характерную черную окраску. Отмечаются также самородное железо, фториды и хлориды магния и кальция (селлаит, рорисит, флюорит), фторсодержащие амфиболы и слюды. Примечательно, что во всех фторсодержащих силикатах (норбергите, хондродите, амфиболах, слюдах и др.) фтор полностью замещает гидроксил. Нередко в «черных блоках» встречаются обломки древесного угля — продукта прокаливания в сухих условиях обычной древесины (крепи в шахтах).

Исследованный дмиштейнбергит образует гексагонально-таблитчатые кристаллы до 0.7 мм в поперечнике, нарастающие на эти блоки вместе с анортитом, святославином (ромбическая модификация $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), троилитом FeS и когенитом Fe_3C . Харак-



SEM MAG: 400 x DET: BSE Detector
 HV: 20.0 kV DATE: 05/18/06
 Nekrasov Device: Vega TS5130MM

Vega © Tescan
 RSMA Group IEM RAS

Рис. 1. Изображение кристалла дмиштейнбергита (гексагонального анортита) в отраженных электронах.

Fig. 1. Image of a dmisteinbergite crystal (natural hexa-anorthite) in reflected electrons.

Химический состав дмиштейнбергита (данные девяти локальных анализов)

Chemical composition of dmisteinbergite (data of nine local analyses)

Компонент	Содержание, мас. %								
CaO	20.04	19.95	20.49	19.83	20.16	20.41	19.81	19.65	19.57
Al ₂ O ₃	35.94	36.71	36.22	36.54	36.31	36.87	36.45	37.08	36.72
SiO ₂	44.02	43.34	43.29	43.64	43.53	42.72	43.74	43.27	43.70

Примечание. Приведенные анализы отвечают формуле $Ca_{1.00}Al_{2.01 \pm 0.04}Si_{2.03 \pm 0.04}O_{8.07 \pm 0.14}$.

терно, ч
 на стен
 сколько
 Предпо
 образ
 витель
 Исс
 плоски
 (001) в
 стехиом
 близки

Для
 дика с
 ИК Фу
 КР был
 заторе
 Уста
 максим
 моды
 490—49
 ИК-спе
 гональн
 указыва
 лоса ма

Рис. 2. Ил

Fig. 2. IR

терно, что кристаллы всех трех модификаций $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ иногда не только находятся на стенках одной трещины, но и на расстоянии друг от друга, не превышающем нескольких миллиметров. Тем не менее взаимные срастания между ними не отмечены. Предполагается, что дмиштейнбергит, как и другие ассоциирующие с ним минералы, образовывался из газовой фазы при температурах порядка 1000°C в резко восстановительных условиях.

Исследованные кристаллы имеют размер $100\text{--}300$ мкм, они образуют сростки плоских гексагональных слюдоподобных пластинок (рис. 1). На базальной плоскости (001) видны ступени роста. Состав кристаллов по основным компонентам близок к стехиометричному. Отношение Al/Si колеблется около единицы с отклонениями, близкими к ошибке анализа (см. таблицу).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Для исследования методом ИК-спектроскопии использовалась стандартная методика с прессованием в KBr. ИК-спектры (рис. 2) регистрировались на однолучевом ИК Фурье-спектрометре NEXUS (ЦКП Институт минералогии УрО РАН). Спектры КР были получены с монокристаллов дмиштейнбергита на рамановском микроанализаторе Renishaw 1000 (Англия) в 180° геометрии в диапазоне $300\text{--}1400$ cm^{-1} (рис. 3).

Установлено, что в ИК-спектре исследованного образца присутствуют полосы с максимумами около $490, 510, 650, 905$ и 935 cm^{-1} . Как показано (Colomban et al., 2000), моды колебаний, соответствующие полосам в колебательных спектрах около $490\text{--}495$ cm^{-1} , отвечают Т—О—Т колебаниям в шестерных кольцах. Сопоставление ИК-спектров гексагонального и триклинного анортита показало, что в спектре гексагонального минерала имеются признаки обычного (триклинного) анортита. На это указывает присутствие в ИК-спектре полосы с максимумами около 510 cm^{-1} . Эта полоса максимально проявляется в спектре триклинного анортита и соответствует

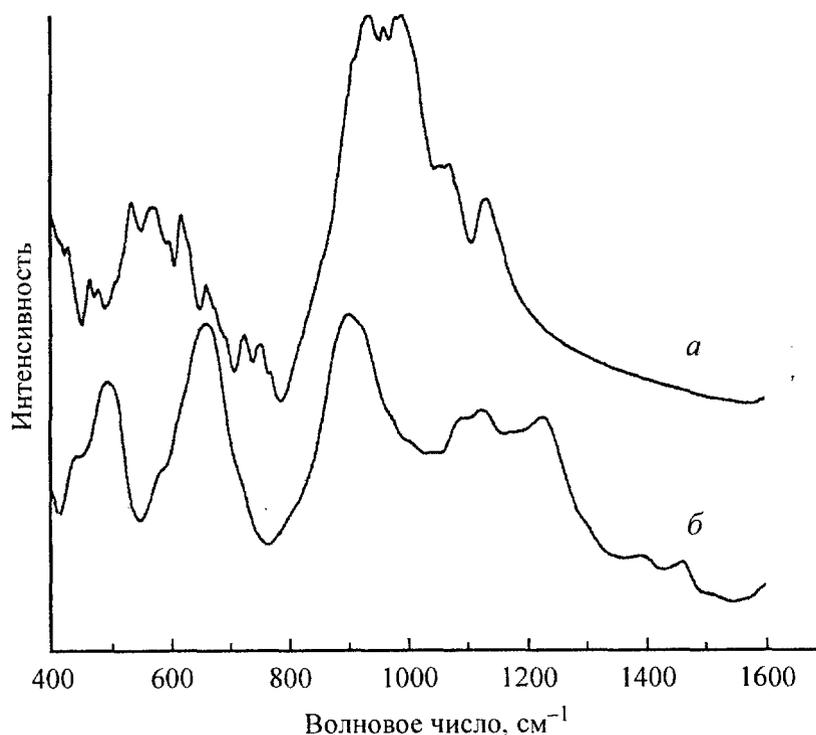


Рис. 2. ИК-спектры поглощения обычного (триклинного) анортита (*a*) и дмиштейнбергита (гексагонального анортита) (*б*).

Fig. 2. IR absorption spectra of the common (triclinic) anorthite (*a*) and the natural hexagonal anorthite — dmisteinbergite (*b*).

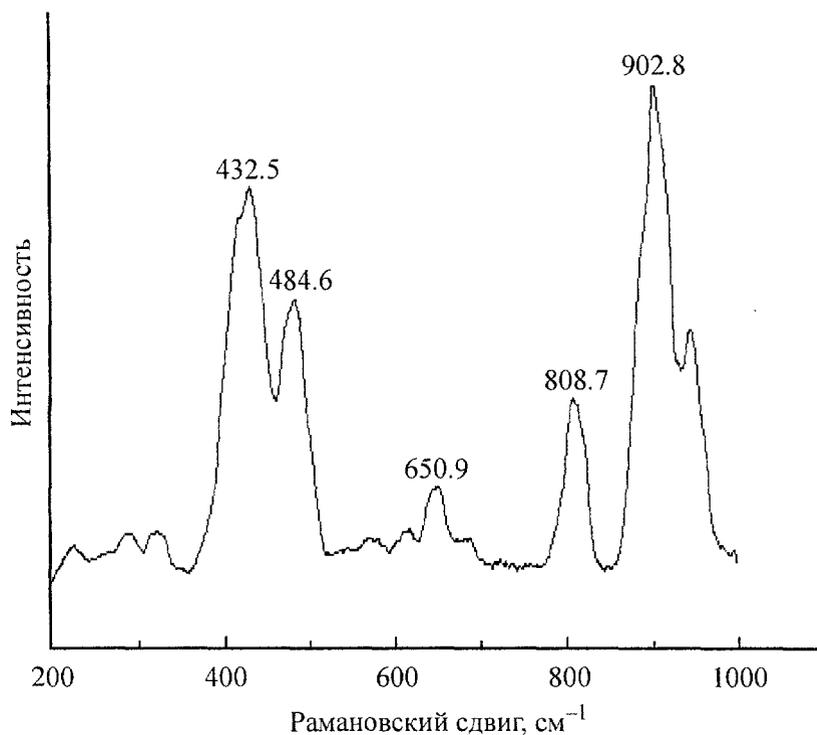


Рис. 3. Спектр КР дмистейнбергита (гексагонального анортита).

Fig. 3. RAMAN spectrum of dmisteinbergite (natural hexagonal anorthite).

T—O—T колебаниям четверных колец — главных структурных единиц этого мало-симметричного полиморфа. Аналогичный вывод можно сделать и по полосе с максимумом около 905 см^{-1} , также проявляющейся в спектре только триклинного полевого шпата. В спектрах КР отмечено присутствие полос с максимумами около 435 , 486 , 655 , 812 , 903 и 945 см^{-1} .

Присутствие в спектрах хорошо проявленной полосы с максимумом около 650 см^{-1} (ИК) и 655 см^{-1} (КР) является отличительной особенностью гексагональной фазы. Природа этой полосы, наблюдаемой в колебательных спектрах алюмосиликатных стекол и расплавов, имеет разное толкование, и нередко эту линию приписывают T—O—T связям, принадлежащим тройным циклам (Kubicki, 1993). Линейные T—O—T связи также могут быть источником этих колебаний. Но существование линейных связей T—O—T противоречит квантовохимическим представлениям о природе направленных ковалентных T—O связей. Помимо этого в таких сегментах структуры длина связи T—O меньше суммы радиусов атомов кремния и кислорода. Анализ данных рентгеновского исследования позволил установить, что связи, определяемые в структуре гексагонального анортита как вертикальные, фиксируют усредненное по времени положение кислорода, описывающего вращательное движение вокруг оси T—T. Согласно модели RIGID UNIT MODE (Dove, 2000), в некоторых кристаллических структурах возможны такие движения без искажения кремнекислородных тетраэдров TO_4 , участвующих в T—O—T сегменте. При этом мгновенное значение (в любой момент времени) угла T—O—T мало отличается от $143\text{--}147^\circ$. Для возбуждения таких вращательных колебаний требуется минимальная энергия, поэтому они проявляются в ИК-спектрах в дальней области ($20\text{--}200\text{ см}^{-1}$) в виде так называемых бозоновых пиков. Можно предположить, что обсуждаемые линии около 650 см^{-1} (ИК) и 655 см^{-1} (КР) являются комбинацией конфигурационного колебания ($<600\text{ см}^{-1}$) и бозоновского пика ($<100\text{ см}^{-1}$).

Это предположение основано на том, что линия $630\text{--}670\text{ см}^{-1}$ характерна и для других кристаллических веществ с «вертикальными» T—O—T связями. Так, при нагревании нефелина до $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит структурный переход с появлением «вер-

тикаль
гураци
часть с
в стру
ление
ложени
натрия
спектр
ang, 19
диуса и
рех ато
Все вы
с макс
тита к
ные ко.

В на
тита. О
(Abe, 19
способ
ный ан
мельны
ры с ге
кремне
 CaAl_2Si
гексаго
встраи

Осо
мосили
ратура
 $T > 159$
 CaAl_2Si
анорти
возмо
гональ

Пер
структу
рически
нально
ходит
виднос
наприм
конден
гональ
ции газ

Бла
анорти
фазы в
тельно
поведн
услови

тикальных» Т—О—Т сегментов, но при этом также наблюдается смещение конфигурационной полосы с максимумом около 600 см^{-1} на 30 см^{-1} в высокочастотную часть спектра. Искажение (смятие) одинарных слоев, состоящих из шестерных колец в структурах некоторых дисиликатов щелочных металлов, также порождает появление Т—О—Т связей, близких к линейным, и полос поглощения с близким положением максимума. Сопоставление ИК- и КР-спектров модификаций дисиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и силианита ($\text{NaLiSi}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) показывает, что только для спектров силианита характерно присутствие интенсивной полосы 630 см^{-1} (Huang, Jiang, 1999). Присутствие в структуре этого соединения двух катионов различного радиуса и приводит к деформации слоя кремнекислородных тетраэдров, и один из четырех атомов кислорода попадает в позицию с углом Т—О—Т связи, близким к 180° . Все вышеперечисленные доводы могут служить основанием для отнесения полосы с максимумом около 650 см^{-1} (ИК) и 655 см^{-1} (КР) в спектрах гексагонального анортита к проявлению колебаний вертикальной Т—О—Т связи, соединяющей шестерные кольца.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

В настоящий момент известны различные способы получения гексагонального анортита. Он может быть получен в виде метастабильной фазы кристаллизации расплава (Abe, 1991) и стекла состава $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Wittman, 2000), существуют и гидротермальные способы его синтеза (Hong, 1999). Как и все гексагональные полевые шпаты, гексагональный анортит отличается большей способностью к изоморфизму. Алюминаты щелочноземельных металлов, имеющие структуру, подобную нефелину, образуют твердые растворы с гексагональным $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ с избытком глинозема. Тридимитовая модификация кремнезема способна замещать шестичленные кольца в структуре гексагонального $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, образуя твердые растворы с избытком кремнезема. В состав кристаллов гексагональной модификации может входить молекулярная вода, предположительно встраиваясь в двойной алюмокремниевый пакет (Graham, 1992).

Особенностью гексагональных полиморфов щелочных и щелочноземельных алюмосиликатов является их термодинамическая неустойчивость при низких температурах. У бариевого гексацельзиана поле устойчивости начинается только при $T > 1590^\circ\text{C}$, а температура его плавления 1770°C (Zhang, 1998). У гексагонального $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ температура плавления (1400°C) ниже температуры плавления обычного анортита (1550°C) (Abe, 1991). Поэтому при кристаллизации из расплава становится возможным образование метастабильной гексагональной фазы. Стабильность гексагональных разновидностей растет в ряду Ca—Sr—Ba.

Переход из гексагональной разновидности в триклинную не требует большой структурной перестройки, связанной с перемещением атомов, занимающих тетраэдрические позиции. У кристаллов кальциевого состава переход к стабильной тригональной разновидности при температуре, близкой к температуре плавления, происходит за несколько минут (Abe, 1991). Это является причиной того, что эта разновидность мало известна и в природе встречается в исключительных условиях — например, в случае образования дмиштейнбергита в горелых отвалах, в результате конденсации высокотемпературного возгона в терриконе. Можно ожидать, что гексагональная разновидность $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ также может быть распространена при конденсации газообразных силикатов в космосе.

Благодарности. Работа финансировалась за счет темы ОНЗ № 9. Спектры КР анортита были измерены Г. В. Бондаренко (ИЭМ РАН), микронзондовые анализы фазы выполнены А. Некрасовым (ИЭМ РАН). Авторы выражают глубокую признательность сотруднику Естественнонаучного музея Ильменского государственного заповедника Щербаковой Е. П. за предоставленные образцы и полезное обсуждение условий их образования.

Список литературы

- Чесноков Б. В., Лотова Э. В., Нигматулина Е. Н., Павлюченко В. С., Бушмакин А. Ф. Дмиштейнбергит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (гексагональный) — новый минерал // ЗВМО. 1990. № 5. С. 43—46.
- Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. М.: Наука, 1991. 152 с.
- Abe T., Tsukamoto K., Sunagawa I. Nucleation, growth and stability of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs // Phys. Chem. Miner. 1991. Vol. 17. P. 473—484.
- Colomban P., Courret H., Romain F., Gouadec G., Michel D. Sol—gel—prepared pure and lithium doped hexacelsian polymorphs: an infrared, raman, and thermal expansion study of the b-phase stabilization by frozen short-range disorder // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 12. P. 2974—2982.
- Dove M. T., Pryde A. K. A., Keen D. A. Phase transitions in tridymite studied using 'Rigid Unit Mode' theory, Reverse Monte Carlo methods and molecular dynamics simulations // Miner. Mag. 2000. Vol. 64. N 2. P. 267—283.
- Fasshauer D. W., Chatterjee N. D., Marler B. Synthesis, structure, thermodynamic properties, and stability relations of K-cymrite, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]\text{H}_2\text{O}$ // Phys. Chem. Miner. 1997. Vol. 24. P. 455—462.
- Graham C. M., Tareen J., McMillan P. F., Lowe B. M. An experimental and thermodynamic study of cymrite and celsian stability in the system $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ // Eur. J. Miner. 1992. Vol. 4. P. 251—269.
- Hong S.-H., Young J. F., Yu P., Kirkpatrick R. J. Synthesis of anorthite by the Pechini process and structural investigation of the hexagonal phase // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. N 5. P. 1828—1833.
- Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates // Chem. Mater. 1999. Vol. 11 (5). P. 1210—1217.
- Keen D. A., Dove M. T. Total scattering studies of silica polymorphs: similarities in glass and disordered crystalline local structures // Miner. Mag. 2000. Vol. 64. N 3. P. 447—457.
- McMillan P. F., Wolf G. H. Vibration spectroscopy of silicate liquids // Miner. Geochem. 1995. Vol. 32. P. 247—315.
- Kubicki J. D., Sykes D. Molecular orbital calculations of vibrations in 3-membered aluminosilicate rings // Phys. Chem. Miner. 1993. Vol. 19. P. 381—391.
- Narottam P., Bansal, Drummond C. Kinetics of hexacelsian-to-celsian phase transformation in $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76. N 5. P. 1321—1324.
- Roskosz M., Toplis M. J., Besson P., Richet P. Nucleation mechanisms: a crystal-chemical investigation of phases forming in highly supercooled aluminosilicate liquids // J. Non-Cryst. Sol. 2005. Vol. 351. P. 1266—1282.
- Takeuchi Y., Donnay G. The crystal structure of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Acta Cryst. 1959. Vol. 12. P. 465—470.
- Withers R. L., Tabira Y., Valgoma J. A., Aroyo M., Dove M. T. The inherent displacive flexibility or the hexacelsian tetrahedral framework and its relationship to polymorphism in Ba-hexacelsian // Phys. Chem. Miner. 2000. Vol. 27. P. 747—756.
- Wittman E., Zanotto E. Surface nucleation and growth in anorthite glass // J. Non-Cryst. Sol. 2000. Vol. 271. P. 94—99.
- You J., Jiang G., Xu K. High temperature Raman spectra of sodium disilicate crystal, glass and its liquid // J. Non-Cryst. Sol. 2001. Vol. 282. P. 125—131.
- Zhang X.-D., Sandhage K. H., Fraser H. L. Synthesis of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ from solid $\text{Ba—Al—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ precursors: II, TEM analyses of phase evolution // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. N 11. P. 2983—2997.

Поступила в редакцию
13 июня 2009 г.

УДК 550.72

ЗРМО, № 3, 2010 г.
Zapiski RMO, N 3, 2010

© Д. чл. А. М. ПЛЯКИН, О. В. ЕРШОВА

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ДЕВОНСКИХ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ ТИМАНА

Ухтинский государственный технический университет, 169300, Ухта, ул. Первомайская, 13;
e-mail: aplyakin09@yandex.ru; omiga03@mail.ru

Тиманские девонские россыпные месторождения (Ярегское на Южном Тимане и Умбинско-Средненское на Среднем) образованы несколькими россыпями, расположенными непосредственно одна над другой. Кроме преобладающих титановых минералов (лейкоксона, ильменита, ру-