

С. В. МАЛИНКО, Г. С. РУМЯНЦЕВ, Г. А. СИДОРЕНКО
СВАБИТ ИЗ КОНТАКТОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ И УРАЛА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 6 IX 1965)

Свабит $\text{Ca}_5[\text{AsO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, мышьяковый аналог апатита, является весьма редким минералом. До сего времени он был найден лишь в трех месторождениях в Швеции (рудник Якобсберг близ Нордмаркена; рудник Харстиг, Пайсберг; Лонгбан), в месторождении Франклин (Нью-Джерси, США) и в одном из скарновых месторождений Средней Азии (¹). Изучение двух месторождений Сибири и Урала в последние годы привело к установлению этого минерала и здесь.

В железорудном контактово-метасоматическом месторождении Сибири свабит приурочен к зонам пироксен-гранатовых и гранат-везувиановых скарнов с интенсивной сфалеритовой минерализацией и установлен в керне скважин на глубине 41—254 м от поверхности. В этих породах свабит образует зерна, находящиеся в тесном сростании с пироксеном, везувианом, магнетитом и более поздним сфалеритом (рис. 1); в некоторых участках свабит почти нацело слагает породу. В результате более поздних изменений свабит интенсивно замещается ссайбелиитом и бруситом.

Кристаллы свабита имеют призматический габитус и характерные гексагональные очертания в поперечных срезах. Обычно бесцветны, изредка окрашены в светло-сиреневый цвет. Удельный вес минерала составляет 3,53. В длинных у.ф. лучах свабит люминесцирует красновато-оранжевым цветом, в катодных — светло-розовым. Оптически одноосный, отрицательный, с прямым угасанием по отношению к удлинению; удлинение отрицательное. Показатели преломления составляют: $N_e = 1,698 \pm 0,001$; $N_o = 1,716 \pm 0,001$; $N_o - N_e = 0,018 \pm 0,001$.

Рентгенографическое изучение свабита проведено только методом Дебая, поскольку монокристаллов, достаточных по размеру для монокристаллических структурных исследований, найдено не было. Дебаграмма получена в камере РКУ-114 ($\text{Fe } K_{\alpha\beta}$ -излучение 35 кв, 12 ма). Промер пленки проведен с помощью геодезической линейки с точностью $\pm 0,05$ мм; относительная интенсивность отражений оценивалась визуально по 10-балльной шкале. Полный набор межплоскостных расстояний образца дан в табл. 1. Дебаграмма позволяет отнести минерал к кристаллохимической группе апатита. Диагностика структурного типа позволила провести

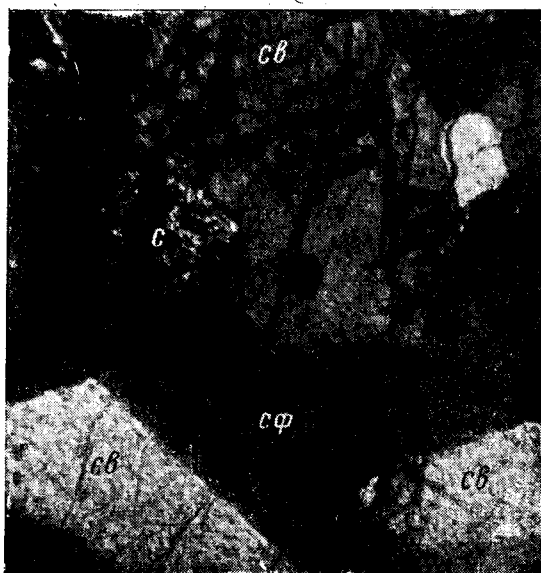


Рис. 1. Взаимоотношения зерен свабита (sw) и сфалерита (sf). с — ссайбелиит. 72×. Ник. +

Таблица 1

hkl	Свабит из Сибири		Свабит из Средней Азии		Свабит с Урала		hkl	Свабит из Сибири		Свабит из Средней Азии		Свабит с Урала	
	I	d _α , кХ	I	d _α , кХ	I	d _α , кХ		I	d _α , кХ	I	d _α , кХ	I	d _α , кХ
1010	4	8,414					4260	1	1,610				
1011	1	7,312						1	1,591				
1120	2	5,281	1	5,28				3	1,567	1-2	1,567	3	1,560
1121β	3	4,892	2	4,88	2	4,93	1234	5	1,525	4	1,528	4	1,520
1121	3	(4,399)						3	1,494	1	1,496		
1121	7	3,933	5	3,93	7	3,997	1561; 3362	4	1,471	3	1,471	5	1,474
0002β	2	(3,773)			3	3,86	1563	2	(1,396)	1p	(1,395)	2	(1,395)
2021	1	3,618					6061	2	1,372	1	1,369	2	1,360
1230β	1	(3,519)	4	3,53			2571	4	1,318	3	1,319	2	1,316
0002	6	3,425	5	3,44	7	3,47	6062	2	1,295	3	1,293	3	1,297
1230 + β	6	(3,207)	5	(3,22)	5	(3,18)		2	1,275				
1122	4	(3,112)	4	(3,12)	4	(3,13)	1563	4	1,269	4-5	1,268	4	1,268
2131	10	2,904	10	2,91	10	2,897		1	1,239	1	1,239		
1122	9	2,834	10	2,84	10	2,82		1	1,212	1-2	1,215	2	1,211
3030	9	2,814	1	2,76				2	1,196	2p	1,197	2	1,195
2022	7	2,662	4	2,68	6	2,689	7071; 4264	2	1,178	3	1,178	2	1,180
					1	2,59				2	1,152		
1341β	1	(2,450)			1	(2,46)		4	1,147	2	1,144	3	1,145
1340	2	2,350	1	2,37	2	2,359		2	1,128	2	1,129	3	1,128
			1	2,33				3	1,117	3	1,119	1	1,115
1341	5	2,226	4	2,25	5	2,21		1	1,103	2	1,106		
2351β	2	(2,050)						1	1,090				
4041	1	2,030	3	2,07	3	2,06		1	1,079	1	1,071		
2242	6	1,995	6	1,993	6	1,995		1	1,073				
1342	2	1,949	3	1,953	2	1,940		1	1,066				
2351	8	1,867	9	1,871	9	1,872		2	1,048	1	1,048	1	1,050
1343β -	2	(1,810)	6	1,811				1	1,040	1	1,040	1	1,043
-1124β			1	1,772				1	1,030	1	1,030	1	1,029
			3	1,731	5	1,729		3	1,025				
2352	3	(1,716)						1	1,002				
	5	1,696	4	1,702	6	1,690		1	0,9953				
			1	1,678				2	0,9913				
1343, 1124	4	1,643	4	1,651	3	1,649		1	0,9893				
								3	0,9832				
								1	0,9810				
								1	0,9788				

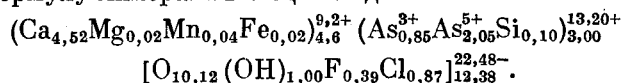
Таблица 2

Компонент	Вес. % в свабите	Молекулярные коли- чества				Вес, % в свабите		Молекуляр- ные количе- ства в свабите после пересче- та на 100 %	Атомные коли- чества в свабите	
		всего	в примесях		в свабите	после исклю- чения приме- сей	в пересчете на 100 %		катионов	кислорода
			каль- цит	осай- белит						
Al ₂ O ₃	Сл.	—			—					
TiO ₂	Необн.	—			—					
SiO ₂	1,10	0,018			0,018	1,10	1,12	170	170	340
As ₂ O ₃	14,05	0,071			0,071	14,05	14,24	705	1410	2115
As ₂ O ₅	38,22	0,166			0,166	38,22	38,74	1684	3368	8420
CaO	41,67	0,743	0,01		0,733	41,11	41,68	7432	7432	7432
MgO	0,63	0,015		0,012	0,003	0,12	0,12	30	30	30
MnO	0,41	0,036			0,006	0,41	0,42	59	59	59
Fe ₂ O ₃	0,21	0,001			0,001	0,21	0,21	13	26	39
F	0,45	0,024			0,024	0,45	0,46	242		242
Cl	1,88	0,053			0,053	1,88	1,91	538		538
H ₂ O+	1,21	0,067		0,006	0,061	1,10	1,12	617		617
H ₂ O-	Необн.	—			—					
CO ₂	0,41	0,01	0,01							
B ₂ O ₃	0,45	0,006		0,006						
—O = Cl ₂	100,59					98,65	100,00			19332
—O = F ₂	0,42									
	0,19									
	99,98									

сопоставительное индицирование и определить размеры гексагональной элементарной ячейки минерала, которые оказались типичными для As-аналогов апатита и равными: $a = 9,78 \pm 0,01$ кХ; $c = 6,95 \pm 0,01$ кХ; $c/a = 0,711$. Завышенные значения параметра a связаны с установленной для структурного типа апатита зависимостью величины этого параметра от состава анионной части минерала при относительном постоянстве c ; a увеличивается при увеличении ионного радиуса катиона, будь то катион комплексной тетраэдрической группы или дополнительный анион (F, OH, Cl).

Химическому, спектральному и термическому анализам была подвергнута фракция с удельным весом 3,35—3,6, выделенная путем центрифугирования в тяжелых жидкостях тонкоизмельченного образца, состоящего из свабита, сфалерита, диопсида, магнетита, ссайбелиита и брусита. Выделенная фракция состояла практически нацело из свабита с незначительной примесью кальцита и ссайбелиита. Химический анализ свабита производился из 2-граммовой навески К. А. Дорофеевой и Л. С. Абрамовой. Результаты анализа и данные его пересчета представлены в табл. 2.

Структурная аналогия свабита с апатитом обязывает и кристаллохимическую формулу исследуемого минерала привести к принятой для апатита форме A_5X_3Y , где $A = Ca, Mn, Na, TR, Pb$ и пр.; $X = (PO_4)^{5-}, (AsO_4)^{3-}, (SiO_4)^{4-}$ и др.; $Y = O, OH, F, Cl$, т. е. рассчитывать формулу по данным химического анализа на $X = 3$. Учитывая, что химический анализ свидетельствует о содержании части мышьяка в трехвалентном состоянии, формулу минерала в общем виде можно написать так:



Видимый дефицит ионов в группе А не изменяет баланса валентностей, который дает $(9,2 + 13,2)^+ - 22,48^- = \Delta = 0,08$ и может быть следствием невысокой точности коэффициентов при каждом элементе в формуле. В формуле минерала обращает на себя внимание: 1) дефицит катионов (вместо суммы катионов, равной 5, имеем 4,6); 2) присутствие As^{3+} наряду с As^{5+} ; 3) явный недостаток кислорода, количество которого только для построения As — Si-тетраэдров должно быть равным 12. Однако все три особенности состава, по-видимому, взаимосвязаны.

Прежде всего следует рассмотреть вопрос положения As^{3+} в структуре минерала. Исходя из размеров ионных радиусов * r_{As}^{3+} (0,58), r_{As}^{4+} (0,46) и r_{O}^{2-} (1,32), можно полагать, что для As^{3+} типичны координационное число 6 ($r_x : r_a = 0,44$) и форма полиэдр — октаэдр; это и наблюдается в простейшем соединении трехвалентного мышьяка As_2O_3 (хотя известна и структура арсената $CuAs_2O_4$ — трипкеит, где координационное число As^{3+} равно трем). Для As^{5+} $r_x : r_a = 0,35$, что ведет к тетраэдрическому окружению элемента ионами кислорода. Казалось бы, изоморфное замещение As^{5+} на As^{3+} невозможно. Однако в работе (3) показана изоструктурность двух арсенатов свинца:

	a , кХ	c , кХ	Сингония	c/a	z
$Pb_5(AsO_4)_3Cl$	10.01	7.28	Гексагональная	0,727	2
$Pb_5(AsO_3)_3Cl$	10.21	6.98	»	0,683	2

Полной расшифровки структуры авторы не дали, однако их анализ позволяет предположить ограниченный изоморфизм $(AsO_4)^{3-}$ и $(AsO_3)^{3-}$.

Возвращаясь к кристаллохимической формуле исследуемого свабита, следует отметить, что при допущении статистического замещения $(AsO_4)^{3-}$ на $(AsO_3)^{3-}$ и $(SiO_4)^{4-}$ средний ионный радиус катиона комплекса при найденных содержаниях As^{3+} , As^{5+} и Si^{4+} равен 0,494, что дает $r_h : r_x = 0,374$; это обеспечивает тетраэдрическое окружение катиона ионами кислорода.

* Ионные радиусы даны по Аренсу (2).

Ион As^{3+} для построения тетраэдра и сохранения заряда может быть окружен не только атомами кислорода, но и гидроксидом. Это объяснит повышенное содержание (ОН) в минерале. Однако расчеты показывают, что гидроксид, который способен на создание в структуре водородных связей и может «встроиться» в принятую структуру апатитового типа, явно недостаточно. Тогда на его место может встать F, а это изолирует

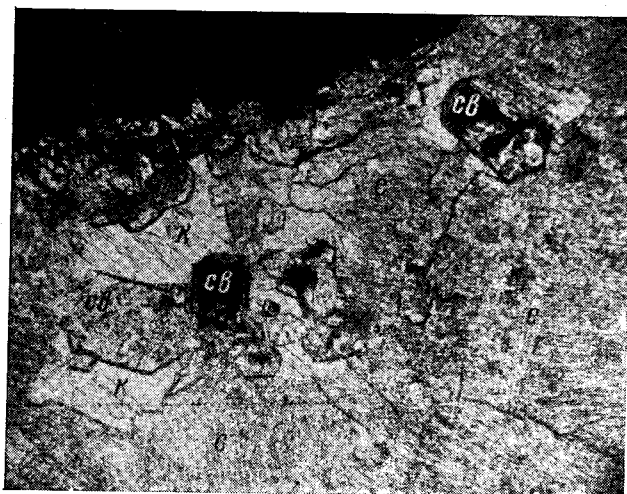


Рис. 2. Кристаллы свабита (sw) в кальциборите (к).
с — сибирскит. 72×. Ник. +

анионные тетраэдры от катиона, что может привести к уменьшению их количества, к дефициту катионов. «Встроив» F в тетраэдры, мы ограничиваем число Y-анионов до числа, вполне уместного в структуре апатита, т. е. до числа имеющихся больших ионов Cl, и тем самым в какой-то мере находим объяснение своеобразию кристаллохимической формулы исследуемого минерала.

Кривая нагревания свабита из сибирского месторождения от 20 до 1000° характеризуется полным отсутствием термических эффектов

и свидетельствует о термостойкости минерала в данном интервале. В связи с этим необходимо отметить, что эндотермическая реакция при 450° на кривой нагревания, приводимой Г. М. Утехиным⁽¹⁾ и приписываемая им свабиту, в действительности, по-видимому, принадлежит другому минералу, вероятно развивающемуся по свабиту водному арсенату.

В меднорудном контактово-метасоматическом месторождении Урала свабит установлен в слабоскарнированных известняках, несущих боратовую минерализацию на глубине 250—300 м от поверхности⁽⁴⁾. Здесь мелкие, размером до 0,15 мм, идиоморфные призматические и гексагональные очертания зерна свабита спорадически встречаются в кристаллах кальциборита (рис. 2), объясняет появление небольших количеств мышьяка в химических анализах боратов этого месторождения⁽⁵⁾.

Дебаграмма уральского свабита показала дифракционную картину, аналогичную полученной для образцов свабита из Сибири и Средней Азии (табл. 1). Показатели преломления уральского свабита составляют: $N_e = 1,696 \pm 0,001$; $N_o = 1,710 \pm 0,001$; $N_o - N_e = 0,014 \pm 0,001$. Удельный вес 3,502.

Обращает на себя внимание определенная аналогия в характере проявления свабита в месторождениях Сибири, Урала и Средней Азии. Во всех случаях свабит наблюдается вблизи зон гранат-диопсидовых скарнов в непосредственной ассоциации с боратами и сам интенсивно ими замещается. Вопрос взаимосвязи мышьяка и бора в этом процессе требует особого изучения.

Всесоюзный институт минерального сырья
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IX 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Утехин, Зап. Всесоюз. мин. общ., 90, в. 6 (1961). ² L. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, 8, NOS 1/2 (1955). ³ G. Aminoff, A. L. Pargas, Geol. fören. i Stockholm förhandl., 49, 438 (1927). ⁴ С. В. Малинко, Геол. рудн. месторожд. № 6 (1963). ⁵ С. В. Малинко, Н. Н. Кузнецова и др., Зап. Всесоюз. мин. общ., 92, в. 6 (1963).