

Таблица 4

датолита и бакерита

Датолит			Бакерит		
Дальний Восток, [15]			Калифорния, [12]		
Вес, %	Атомные количества	Количества атомов катионов в эл. ячейке	Вес, %	Атомные количества	Количества атомов катионов в эл. ячейке
37,69	0,627	4,03	28,25	0,470	2,63
0,02	—	—	} 0,94	0,014	0,08
0,30	0,006	0,04			
21,79	0,626	4,02	} 27,30	0,784	4,39
0,27	0,008	0,05			
35,02	0,624	3,97	35,04	0,623	4,49
не обн.	—	—			
" 5,51	0,612	3,94	8,46	0,940	4,26
100,60			100,00		
$(Ca_{3,97}Na_{0,05})_{4,02}B_{4,02}(Si_{4,03}Al_{0,04})_{4,07}O_{16,11} \cdot (OH)_{3,94}$			$Ca_{4,49}B_{4,39}[Si_{2,83}(Al, Fe^{3+})_{0,88}]_{2,71}O_{14,32}(OH)_{4,26}$		

9. Штрунц Х. Минералогические таблицы. Гос. научно-техн. изд-во лит. по горн. делу. М., 1962.
10. Cipriani C. — Atti Soc. tosc. sci. natur., A. 65, N 2, 1958.
11. Chester A. H. A dictionary of the names of minerals. New York, London, 1896.
12. Giles W. B. — Min. Mag., 13, 1903.
13. Hintze C. Handbuch für Mineralogie, II, 1897.
14. Ito I., Erondel C. — Am. Min., v. 52, N 7—8, 1967.
15. Kramer H., Allen R. D. — Amer. miner., v. 41, N 9/10, 1956.
16. Lacroix A. — Bull. Soc. Min. de France, v. VIII, 1885.
17. Mc Lintock W. F. P. — Min. Mag., 15, 1910.

ON BOTRYOLITE

S. V. MALINKO, N. N. MOZGOVA

Summary

The results are presented on a study of two samples of botryolite established in limestone-skarn deposits in the Northern Caucasus and Transbaikal region. The study showed that two samples of botryolite considerably differ between themselves and from datolite in physical properties and chemical composition, which, in the authors opinion, is connected with isomorphic substitutions within the datolite structure. Assumptions are advanced on the nature of these substitutions.

О НОВОМ МИНЕРАЛЬНОМ ВИДЕ КАЛЬКЯРЛИТЕ

А. С. ПОВАРЕННЫХ

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

В 1933 г. в криолитовом месторождении Ивигтут в Гренландии датский минералог Р. Бегвад открыл новый минерал ярлит [10], состав которого близок к формуле $NaSr_3Al_3(F, OH)_{16}$ [1, 10]. Правда, несколько позже Р. Бегвад [11], ссылаясь на неопубликованный анализ

ярлита, выполненный А. Нильсеном, предложил другую формулу, более простую — $\text{NaSr}_2\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_{11}$ [1, 5]. Не только химический состав, но и физические свойства ярлита были исследованы недостаточно полно. Так, удельные веса ярлита и его кальциевой разновидности — «метаярлита» — определены Р. Бегвадом [10] и Р. Фергусоном [13] неоднозначно. Данные первого очень завышены и не согласуются с параметрами элементарной ячейки для формулы $\text{NaSr}_3\text{Al}_3(\text{F}, \text{OH})_{16}$ ($Z \neq$ целому числу); у второго цифры несколько ниже, особенно для «метаярлита», но, к сожалению, для него не определены параметры элементарной ячейки, хотя межплоскостные расстояния обонх очень близки [12, 13]. Кроме твердости и оптики, остальные свойства ярлита не изучались.

В 1963 г. А. Д. Ножкин в Енисейском кряже обнаружил два новых минерала: усовит — $\text{Ba}_2\text{MgAl}_2\text{F}_{12}$ [2] и ярлит — $\text{NaSr}_3\text{Al}_3(\text{F}, \text{OH})_{16}$ с большим содержанием изоморфного кальция [3]. Параметры ячейки последнего не определены, но значения межплоскостных расстояний этого ярлита по сравнению с гренландским совпадают или оказываются немного ниже. Невзирая на химический анализ, который подтверждает формулу, выведенную первоначально из анализов Бликса [10], авторы [3] приходят к заключению, что найденный ими ярлит относится к кальциевой разновидности ярлита. И хотя авторы подчеркивают эту разновидность словом «особая», она остается все-таки разновидностью ярлита.

Таблица 1
Сравнение химических анализов ярлита и калькярлита

Компонент	Месторождение Ивигтут в Гренландии		Енисейский кряж (Сибирь)	Компонент	Месторождение Ивигтут в Гренландии		Енисейский кряж (Сибирь)
	Ярлит	„Метаярлит“	Калькярлит		Ярлит	„Метаярлит“	Калькярлит
Li	0,08	0,04	—	Fe	0,17	0,31	—
Na	3,23	3,54	3,54	F	43,23	45,50	47,50
K	—	—	0,80	O	—	—	2,75
Mg	0,90	1,38	2,54	H_2O^+	2,91	2,14	3,10
Ca	0,55	3,20	12,44	H_2O^-	0,08	0,08	—
Sr	35,60	28,70	9,58				
Ba	0,99	2,25	3,99				
Al	12,16	12,49	14,00	Сумма	99,90	99,63	100,24

Однако при взгляде на сравнительную таблицу химического состава ярлита, «метаярлита» и кальциевого ярлита из Сибири (табл. 1) и особенно на барицентрическую тройную диаграмму состава этих минералов (рис. 1), становится ясно, что так называемая кальциевая разновидность ярлита никакой разновидностью на самом деле не является, а относится к другому виду — калькярлиту $\text{NaCa}_3\text{Al}_3(\text{OH})_2\text{F}_{14}$, точнее — к стронциевой его разновидности. Предлагаемое название калькярлит строится по правилам, рассмотренным в [5]; оно рекомендуется для сходных видов, так как название кальцийярлит относилось бы к подвиду, а кальциевый (или кальцистый) ярлит — к разновидности.

Если бы на трехкомпонентной диаграмме (рис. 1) точки состава распределялись бы по всей поверхности треугольника ABC , то это была бы диаграмма для единого вида ярлита, а три области этой диаграммы Aab , Bbc и Cca относились бы к трем подвидам. Но поскольку совершенного изоморфизма между тремя этими компонентами пока не установлено, названные три области являются пограничными для каждого из трех видов соответственно.

И
совер
ные и
Так
бой к
приме
самос
ласть
а закл
приме
3). Т
(или
нами
кальк
видно
тому,
назыв
цита,
Магни
незита
нию ч
(пред
просм
мент
К
метит
состав
свыше
(табл.
ны уд
ветств
считат
этого
циево
повой
рать с
того
кальк
ярлит
вого ч
вита,
пропор
ностей
равны
(3,65)
Д
и спел
нагрев
терми
терми
возмо
а втор
держа
турны
связи
ряду
И
но им

Из рис. 1 следует, что гренландский ярлит (рис. 1, 1) не является совершенно чистым (идеальным) ярлитом, а содержит незначительные изоморфные примеси кальция, магния и бария (см. табл. 1). Так называемый метаярлит (название неудачное) представляет собой кальцио-бариевую разновидность ярлита (рис. 1, 2), с заметной примесью магния. Ярлит с Енисейского кряжа относится к новому самостоятельному минеральному виду (область *Сса*), но также неидеального состава, а заключающего существенные изоморфные примеси стронция, бария и магния (рис. 1, 3). Таким образом, если опустить магний (или объединить его с кальцием), перед нами стронциево-бариевая разновидность калькярлита, а вовсе не кальциевая разновидность ярлита. Последнее равносильно тому, чтобы магнезит с примесью кальция называть магниевой разновидностью кальцита, или, наоборот, кальцит с примесью магния — кальциевой разновидностью магнезита. Можно лишь удивляться невниманию членов комиссии по новым минералам (председатель В. А. Франк-Каменецкий), просмотревших этот принципиальный момент при открытии новых минералов.

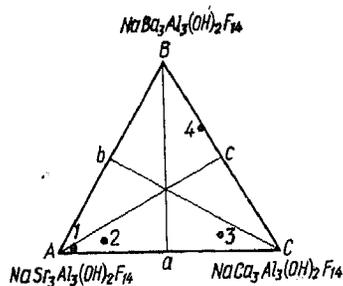


Рис. 1. Трехкомпонентная диаграмма состава изоструктурных алюмофторидов с общей формулой $\text{NaR}_3\text{Al}_3(\text{OH})_2\text{F}_{14}$: 1 — ярлит, 2 — «метаярлит», 3 — Sr, Ba-калькярлит, 4 — усовит (показанный здесь условно с отожествлением магния с кальцием).

Касаясь свойств рассматриваемых гидроксифторидов, следует отметить, что ни один из них не представлен индивидами идеального состава. Даже наиболее близкий к таковому — ярлит — содержит свыше 2,5% изоморфных примесей, а остальные — и того больше (табл. 1). Поэтому, принимая во внимание, что точнее всего определены удельные веса «метаярлита» [13] и калькярлита [3], равные соответственно 3,65 и 3,51, можно путем подстановки приблизительно рассчитать вероятные удельные веса чистых ярлита и калькярлита. Для этого необходимо, зная относительное количество кальциевого, стронциевого, бариевого и магниевых компонентов с общей для всех типовой формулой $\text{NaR}_3\text{Al}_3(\text{F}, \text{OH})_{16}$ (где R—Ca, Sr, Ba и Mg), подобрать соответствующие удельные веса для каждого. Ясно, что для чистого ярлита плотность выше 3,65 (у «метаярлита»), а для чистого калькярлита — ниже 3,51 (у ярлита Енисейского кряжа). Плотность ярлита 3,72, калькярлита — 3,34. Принимая для магниевых и бариевых членов величины 3,46 и 4,00 (последняя немного ниже, чем у усовита, состав его показан на рис. 1) и подставляя все эти значения в пропорциональных количествах, получим вычисленные величины плотностей «метаярлита» и сибирского ярлита, которые соответственно равны 3,66 и 3,48, очень близкие к экспериментальным значениям (3,65 и 3,51).

Для сравнения этих разных видов мы изучили еще термические и спектроскопические свойства ярлита и Ca, Ba-калькярлита. Кривые нагревания этих минералов близки между собой и имеют один экзотермический пик (325° у ярлита и 340° у калькярлита) и один эндотермический (800° у ярлита и 730° — у калькярлита). Первый, возможно, является следствием незначительной перестройки структуры, а второй отвечает точке плавления минералов [3, 7]. Увеличение содержания более электроотрицательного кальция в составе изоструктурных минералов приводит к повышению степени ковалентности связи и понижению точки плавления [4], как это подтверждается и в ряду простых фторидов кальция, стронция и бария [9].

Инфракрасные спектры обоих минералов (рис. 2) также сходны, но имеют все же некоторые различия, обусловленные разницей в хи-

мическом составе. Основные полосы поглощения валентных колебаний OH-связей (OH-(Sr, Ca) и OH—Al) у них неодинаковы; главные пики полос OH—R²⁺ составляют для ярлита 3612 см⁻¹, для калькярлита 3590 см⁻¹; это обусловлено меньшим расщеплением гидроксила

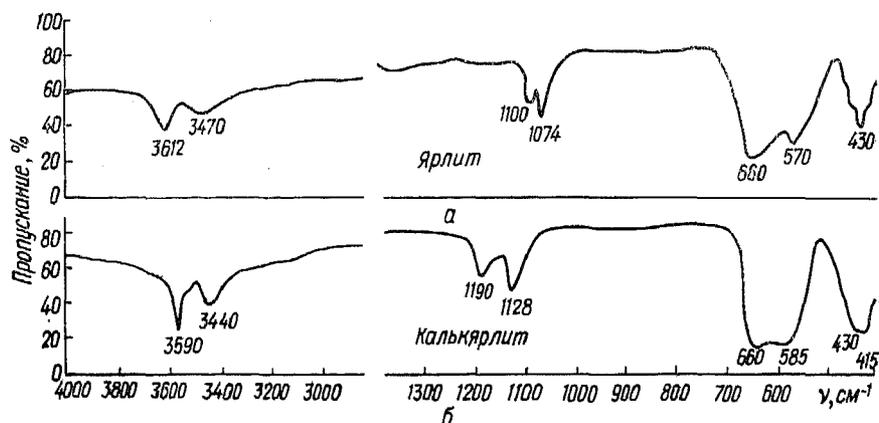


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения ярлита (а) и Sr, Ba-калькярлита (б).

в связях OH—Sr и смещением полосы поглощения у ярлита в область больших частот [6, 8]. Для колебаний связей OH—Al наблюдается примерно такое же смещение полос поглощения: у ярлита составляет 3470, а у калькярлита 3440 см⁻¹. Полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям OH-связей (OH—R²⁺ и

Таблица 2
Важнейшие физические свойства ярлита и калькярлита

Свойство	Ярлит	Калькярлит
Плотность	3,65 (3,72)	3,51 (3,34)
Твердость (по Моосу)	4—4,25	4—4,5
Микротвердость (на приборе ПМТ-3)	186—210	206—221
Слайность	Нет	Нет
<i>N_g</i>	1,435—1,437	1,432
<i>N_m</i>	1,432—1,435	1,428
<i>N_p</i>	1,427—1,430	1,425
<i>N_g—N_p</i>	0,007—0,008	0,007
<i>2V</i>	90±10°	72°
Температура плавления, °C	800	730
ИК-спектры (пики главных полос поглощения), см	3612, 3470, 1100, 1074, 660, 570, 430	3590, 3440, 1190, 1128, 660, 585, 430, 415

Примечание. В скобках приведены значения для минералов идеального состава.

OH—Al), расположены у них в обратном порядке: для ярлита пики, соответственно, имеют величины 1100 и 1074 см⁻¹, а для калькярлита — 1190 и 1128 см⁻¹. Полосы поглощения валентных колебаний Al—F и Al—OH у них почти одинаковы и составляют 660 и 570 см⁻¹ для ярлита и 660 и 585 см⁻¹ для калькярлита [6, 8]. Полосы поглощения с пиками 430 см относятся к валентным колебаниям связей Sr—OH и Ca—OH, причем у калькярлита строение этой полосы дублетное.

В заключение приводим сводную таблицу основных свойств ярлита и калькярлита (табл. 2) — двух самостоятельных изоструктурных видов. Естественно, что наличие значительных изоморфных примесей стронция, бария и магния в калькярлите несколько приближает его по свойствам (особенно оптическим) к ярлиту, но в наиболее идеальном своем составе (если такие индивиды, будут когда-нибудь найдены) калькярлит будет достаточно существенно отличаться.

Автор благодарит А. Д. Ножкина за образцы материала калькярлита, необходимого для получения ИК-спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минералы, 2, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
2. Ножкин А. Д., Гавриленко В. А., Молева В. А. — Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1967, 96, 1.
3. Ножкин А. Д., Молева В. А., Чубкова Т. П. — Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1970, 99, 4.
4. Поваренных А. С. — Зап. Узб. отд. Всесоюзн. мин. об-ва, 1956, 10.
5. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», К., 1966.
6. Поваренных А. С. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1970, 24, 1.
7. Поваренных О. С., Пилоян Г. О. — ДАН УРСР, 1969, сер. Б, № 11.
8. Поваренных О. С., Лебедева А. Д. — ДАН УРСР, 1970, сер. Б, № 1.
9. Справочник химика, 2. «Химия», М.—Л., 1964.
10. Bögvad R. — Medd. om Grönland, 1933, 92, 8, 3.
11. Bögvad R. — Medd. Dansk. geol. för., 1951, 12, 1, 109.
12. Brosset C. — Chem. Abstr., 1943, 37, 13.
13. Ferguson R. B. — Amer. Mineral., 1949, 34, 5—6.

ON THE NEW MINERAL SPECIES CALCJARLITE

A. S. POVARENNYKH

Summary

The mineral jarlite discovered in 1963 by A. D. Nozhkin in the Yenisei Mountains (Siberia) is shown really a new mineral species, which should be given a special name — calcjarlite. A three-component diagram is presented where the compositions of the known minerals from Greenland and Siberia are compared, and, besides, the results of a thermic analysis and infrared absorption spectra of these minerals are also given.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КАОЛИНИТА МИНЕРАЛАМИ СВОБОДНОГО ГЛИНОЗЕМА

Н. П. МОВЧАН, А. Б. ОСТРОВСКАЯ

(Институт геохимии и физики минералов АН УССР)

При изучении профилей на Высокопольском и Смелянском месторождениях бокситов УССР установлено наличие минералов свободного глинозема в верхних частях каолинов, непосредственно подстилающих бокситы и постепенно переходящих в них. Такая закономерность свойственна подавляющему большинству латеритных профилей мира [3, 5, 6, 8]. Это обусловило большой интерес геологов к детальному изучению взаимоотношений данных минералов. В результате были установлены псевдоморфозы гиббсита по каолиниту [2, 4]. Однако возможности исследователей ограничивались разрешающей способностью оптических микроскопов, соизмеримой с размерами кристаллов каолинита, гиббсита и бемита. Это вызвало необходимость применения принципиально новых методов исследования.