АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Вып. 24

Труды минералогического музея им. А. Е. Ферсмана Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов 1975

А. П. ХОМЯКОВ, А. А. ВОРОНКОВ, М. Е. КАЗАКОВА, Е. В. ВЛАСОВА, Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КЕЛДЫЩИТА

В последние годы в Ловозерском и Хибинском массивах А. П. Хомяковым было обнаружено пять близких по свойствам минералов, обладаюших тем же типом химической формулы, что И келлышит (Na, H)ZrSi₂O₇ (Герасимовский, 1962). Один из них, имеющий формулу K2ZrSi2O7, описан недавно под названием хибинскит (Хомяков и др., 1974). Данные о других минералах, частично описанных ранее (Хомяков и др., 1969; Воронков и др., 1970; Хомяков, Воронков, 1973), в более полном объеме рассматриваются в настоящей статье. Вопросам систематики и номенклатуры всей группы келдышитоподобных минералов будет посвящена специальная работа.

Среди изученных щелочных силикатов циркония выделены четыре натриевые фазы, обозначенные номерами в порядке обнаружения (табл. 1). Каждая из них обладает индивидуальной рентгенограммой порошка (табл. 2, 3) и другими отличительными особенностями.

Фаза I установлена в керне буровой скважины из северо-западной части Ловозерского массива (гора Аллуайв) и в оригиналах келдышита из того же района (р. Тавайок)⁴. Образует в фойяитах нижних горизонтов дифференцированного комплекса скопления мелких (1—5 мм) зерен неправильной формы, ксеноморфных по отношению к породообразующим (калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, Эгирин) и акцессорным (эвдиалит, рамзаит, ломоносовит, лампрофиллит, апатит, ильменит, сфен) минералам. Наряду с монофазными зернами широко распространены совместные выделения фаз I и II, иногда находящихся в эндотаксических срастаниях друг с другом (рис. 1).

Минерал окрашен в снежно-белый цвет, непрозрачен, обладает матовым или шелковистым блеском, совершенной спайностью по (100), (001), (111), (111). Очень хрупкий, растирается пальцами, при дроблении породы переходит в пылевидную фракцию. В шлифах и иммерсионных препаратах бесцветный, прозрачный, представлен сложными индивидами, содержащими тончайшие двойниковые вростки по (001) и (111).

¹ В оригиналах келдышита из фондов Минералогического музея АН СССР (обр. 46710) и из личной коллекции В. И. Герасимовского нами обнаружены сростки двух разных силикатов циркония, один из которых (преобладающий) по свойствам и рентгенограмме порошка идентичен фазе I, а второй — фазе II. При этом ни в сростках (чрезвычайно характерных для всех наших находок), ни в самостоятельных выделениях силикатов циркония не удалось встретить минерал, тождественный келдышиту. Очевидно, под названием келдышит в работе В. И. Герасимовского (1962) была описана смесь близких по свойствам фаз I и II, которые первоначально не удалось индивидуализировать.

Состав (вес.%) и свойства	Хибинскит Қ ₂ ZгSi ₂ O ₇	Фаза II Na₂ZrSi₂O7	Φasa I Φasa III Φasa IV Na _a HZr ₂ (Si ₂ O ₇) ₂ .O, nH ₂ O				
ZrO ₂	37.8	38 7	40.5	41.0	40.4		
SiO ₂	33.8	33.8	39.8	39.8	39.5		
CaO	Сл.	3.5	1.4	2 1	5.0		
$Na_2O + K_2O$	27.0	19.1	14.3	14.2	11.1		
H ₂ O		0,0	2,6	2,8	4.1		
a ₀ , Å	19,22 (9,61)	9.31	,	·			
c ₀ , Å	11, 10 (5, 55)	5,42					
b ₀ , Å	14,10(7,05)	6.66					
α	90°	94°15′					
β	116°30′	115°20'		(
γ	90°	89°35′		1			
2	16	2	l	[
Сингония	Моноклинная		Трик	линная			
Характерные	3-4,15	6,5-4,18	8-4,18	79-4,17	21-4,18		
линии порошко-	-	6—3,93	10—3,9J	100-3,99	42-3,99		
граммы (I и	3-3,35		3-3,33	88-3,40	100-3,40		
d в ангстремах)	7-2,97		5-2,97	72-2,97	40-2,98		
		10-2,91	3-2,90	28-2,90	8-2,90		
	10-2,76	6,5-2,71	2-2,74	33-2,74	27-2,74		
Спайность	Совершенная	по псевдором(боэдру (100), (ī11), (īī1) и пи	накоиду (001),		
Двойникование	Не набл.	Система	пересекающи инді	ихся полисинт ивидов	етических		
Уд. вес	3,4	3,33	3,22	3,24	3,28		
Твердость, кГ/мм ²	363-687	406-687	344-458	-			
Цвет	Бесцве	тный		Снежно-белы	й		
Блеск	Стекля	нный	Мат	овый, шелков	истый		
Прозрачность	Водяно-пр	озрачный	Просвечи	вает в тонких	х осколках		
Свечение в у. — ф. лучах	Среднее	Слабое		Интенсивное	•		
n _g	1,715	1,718	1,710	1 —			
n _m	1,715	1,697	1,632		_		
np	1,665	1,670	1,662				
2V	—11°	—83°	+83°	70°	—70°		

Сравнительная характеристика минералов группы келдышита

Примечание. Для хибинскита в скобках приведены псевдопериоды ячейки. Для фаз III и IV, изученных на дифрактомстре, интенсивности линий даны в 100-балльной шкале. Микротвердость измерена-С. И. Лебедевой на приборе ПМТ - 3. Уд. вес определен В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания с точностью ±0,02. Показатели преломления определены в иммерсии методом фокального. экранирования (точность ±0,002). Углы оптических осей измерены коноскопированием на столике Федорова (точность ±1°).

> Из-за отсутствия совершенных монокристаллов детальное рентгеноструктурное исследование этого минерала не проводилось. На основании результатов кристаллооптического исследования (см. ниже) он отнесен к триклинной сингонии.

> Фаза III установлена в пегматоидных нефелиновых сиенитах первого восточного цирка горы Тахтарвумчорр (юго-западная часть Хибинского массива). Образует зерна неправильной формы размером до-1-3 мм, мелкозернистые агрегаты и порошковатые массы, развивающиеся в виде частичных или полных псевдоморфоз по фазе II. Указанные псевдоморфозы являются главной составной частью овоидов (диаметром до 1 см), внешняя зона которых сложена эвдиалитом, а цент-

		Таблица 2	2	
Расчет	дебаеграмм	минералов	группы	келдышита

	1			2	[1		······································	2
I	d (Å)	I	d (Å)	hk1	I	d (Å)	I	d (Å)	hkI
2 8 10 3 1 5 3 3 2 4 3 2 4 3 1	6,24 4,18 3,99 3,38 3,27 2,97 2,90 2,83 2,74 2,67 2,62 2,42 2,33	3,5 6,5 6 2 3,5 - 10 - 6,5 - 2,5 2 -	6,14 4,18 3,98 3,50 2,91 2,712 2,508 2,466 	$\begin{array}{c} 001\\ 101,\ 200,\ 11\overline{1}\\ 111\\ 21\overline{1}\\ 20\overline{2},\ 111\\ 11\overline{2},\ 201\\ 020,\ \overline{1}12,\ 01\overline{2},\\ 31\overline{1},\ 30\overline{2}\\ 211,\ \overline{3}10\\ 340,\ 31\overline{2}\\ \end{array}$	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	$1, 648 \\ 1, 614 \\ 1, 575 \\ 1, 547 \\ 1, 547 \\ 1, 493 \\ 1, 453 \\ \\ 1, 323 \\ 1, 276 \\ 1, 233 \\ 1, 23$	1,5 2 1,5 2,5 2,5 2,5 2 2,5 2 2,5 2 2,5 2	1,649 1,618 1,592 1,543 	$\begin{array}{c} \\ 411, \ 113, \ \bar{2}23, \ \bar{3}04, \ \bar{2}04 \\ \ \bar{5}10, \ \bar{3}23, \ 21\bar{4} \\ 510, \ 222, \ \bar{5}13 \\ \ \bar{3}31, \ \bar{6}02, \ 023, \\ \ \bar{3}14, \ \bar{2}14, \ 41\bar{4}, \\ \ 1\bar{2}3, \ 52\bar{2} \\ \ - \\ \ \bar{5}20, \ 32\bar{4}, \ 421 \\ \ \bar{4}30, \ 0\bar{3}3, \ 412 \\ \ - \\ \ 313, \ 62\bar{1} \\ \ \bar{5}30, \ 2\bar{1}4 \\ \ 2\bar{3}3, \ 43\bar{4} \end{array}$
2 2 3	2,26 2,22 2,16	$2 \\ 4 \\ 2,5$	2,292 2,225 2,110	$ \overline{2}21 301, 112, 20\overline{3} 30\overline{3}, 21\overline{3}, 22\overline{2}, 400 400 $	2	1,235	2,5 1,5	1,230 1,206 1,194	$\begin{array}{c} 255, \ 454\\ 332, \ 340, \ 611\\ \overline{5}33, \ 71\overline{4}\\ 042, \ 0\overline{1}5, \ \overline{7}14, \ 124\end{array}$
3 2 3 1 3 2	1,998 1,946 1,903 1,721 1,708 1,683	2 2,5 2 2,5 -	2,006 1,947 1,893 1,767 1,719	$\overline{222}, 003, 31\overline{3}, \overline{122}, 311$ $32\overline{2}, 410$ 212 $401, \overline{4}21, 42\overline{1}, 42\overline{1}, 422, 22\overline{3}, 12\overline{3}$ $302, 22\overline{3}$	2 3 2 2 2	$\begin{array}{c}\\\\ 1,159\\ 1,103\\ 1,049\\ 1,028\\ 1,016\end{array}$	2 2 2,5 — —	1,173 1,166 1,161 	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
ā	фаза I (Ловоз	еро, Алл	туайв), Fe — излучение, D=	=5 7, 3	мм;		·	

2 - фаза II (Там жс), Сг - нэлучение, D=57,3 мм, проиндицировано с помощью ЭВМ «НАИРИ - 2».

ральная — цирконом. В ассоциации с силикатами циркония находятся эгирин, натролит, канкринит, измененный нефелин, микропертит, энигматит. Второстепенные и акцессорные минералы представлены апатитом, лампрофиллитом, ловчорритом, ильменитом, флюоритом, молибденитом.

Фаза IV встречена на отроге, разделяющем первый и второй цирки горы Тахтарвумчорр. По морфологии выделений и парагенезису она аналогична фазе III.

Фаза II¹⁾ установлена в виде включений в фазах I, III, IV и хибинските (Хомяков и др., 1974), а также в виде самостоятельных выделе-

³⁾ В более ранних публикациях обозначалась как «новая кристаллическая фаза» (Хомяков и др., 1969), «новая природная модификация Na₂ZrSi₂O₇» (Воронков и др., 1970), «Минерал № 1» (Хомяков, Воронков, 1973). Детальное исследование этой фазы проводилось на ловозерском материале. Структурная идентичность ловозерских и хибинских образцов доказана визуальным сравнением дебаеграмм.



Рис. 1. Закономерные вростки фазы I (белое) в фазе /I. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 100



Рис. 2. Пересекающиеся полисинтетические двойники фазы. П. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 300

ний (неограненные зерна и мелкозернистые агрегаты) размером до 5 мм. Минерал бесцветный, прозрачный или слегка мутноватый. Блеск сильный, стеклянный. Спайность совершенная по (100) и (001), менее совершенная по (111) и (111). Характерны пересекающиеся полисинтетические двойники, представленные одной сильно развитой (А) и двумя угнетенными (В и С) системами индивидов (рис. 2). Индивиды А и В сдвойникованы по закону оси Y, плоскость срастания (001). Индивиды А и С сдвойникованы по закону оси X, плоскость срастания (132). Вростки, подобные полисинтетическим двойникам, отмечаются также по плоскостям (111), (112), (302). На основании оптических свойств ($+2V \approx 80^{\circ}$) вростки по (112) и (302) (см. рис. 1) диагностированы как фаза I.

	Ta	блица З		
Расчет	дифрактограмм м	инералов	группы	келдышита

	1		2		3		4		1		2		3	ľ	4
I	d(Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)
	_	_		3	9,80			13	2.88	25	2.88				
2	8,91		-	3 <u>m</u>	9,06		_	15	2,83	19	2.82	7	2 83		
4	8,33					8	8,33	1					_,00	13	 2 70%
6	7,99	_	-	3	8,00			9	2,745	38	2,744	27	2.745	10	4,704
2	6,81	40	6,80	17	6,80					_			_, • 10	25	 9 748
5	6.5t	35	6,50	32	6,50					33	2,702	12	2.708	35	2,710
4	6,38	_		-	-			35	2,677	38	2,674	11	2,677	36	2,104
15	6,22	30	6,23	8	6,23		_	37	2,631	35	2,637	10	2,632	28	2 645
2	6,02	10	6,01	-		11	5,99	_		_		4	2,604	_	<u> </u>
2	5,88	5	5,88	-				11	2,586	10	2,586	4	2,585	2	2.591
		5	5,51	4	5,49		-	5	2,554	5	2,546	3	2,547	2	2,541
2	5,40	8	5,39			_	—		_	27	2,516				
2	4,87	4	4,89	2	4,87			3	2,506	14	2,495	10ш	2,500	9	2.499
-		4	4,76	}		-		2	2,459	_		2	2,454		
5	4,62	11	4 58	8 ₁₁₁	4,64	5	4,65	14	2,423	21 _Ш	2,421	11 _Ш	2,414	11	2,444
8	4, 53	ш	x ,05	-		16	4,59	2	2,394					_	
45	-		-	-		5	4,48	3	3,231	11	2,335		—	_	
15	4, 39	28	4,42	8	4,41	9	4,38	6	2,263	32	2,269	27	2,270	12	2,260
	—	29	4,30	23	4,31			10	2,217	13	2,216	4 _Ш	2,211	-	
		38	4,21		-	50	4,22	4	2, 192	13	2,195	4	2,186	18	2,197
.00 //	4,18	79	4,17	21	4,18	100	4,17	10	2,156	30ш	2,156	24	2,156	7	2,172
400	4,12	68	4,12	23	4,12	13	4,12	6	2,126	5	2,127	3	2,134	5	2,444
49.	3,99	100	3,99	42	3,99	70	3,96	3ш	2,083	8	2,037	-		14	2,085
2	3,94	67	3,95	32	3,94		—	6	2,058	19	2,063	2	2,063		
2 5	3,86			—		-		2	2,034	5	2,034	2	2,036	4	2,036
2	3,74	6	3,75	11	3,75			4	2,016	7	2,009	-		7	2,013
2	3,68	4	3,68	1	3,66	-	<u> </u>	13ш	1,996	16	1,994	9m	1,992		
2	3,58	-	_	1	3,57			2	1,974	12	1,983	4	1,979	19	1,982
20	3,49	5	3,49	4	3,49	13	3,46	2	1,966	8	1,969			9	1,965
20	3,40	80	3,40	100	3,40		-	6	1,945	8	1,948	3	1,948	4	1,942
Ĵ	3, 37	0.0		13	3,37					5	1,924		-	11	1,926
13	2 00	40	3,30	4	3,28	2	3,30	8ш	1,899	10	1,903	6ш	1,908		
10	3,20	13	3,20	-			-			10	1,892	—		7	1,887
8			-			4	3,20			4	1,849	-		·	
4	3,18 9 / 1	ษ	3,18	3	3,18	6	3, 17	-		3	1,828		-		
5	0,14	10			-			-		17	1,794	14 ₁₁	1,794		<u> </u>
ß	3,14	10 10	3,12	13	3,12	5	3,13	-	-			-	—	3	1,782
,	0,00	02 70	3,03	49	3,04	9	3,05	-	-			-		4	1,767
40 E	4,91	/ J 00	2,97	40	2,98	4	2,93					-		7	1,756
D	2,91	28	2,90	8	2,90	45	2, 91	4	1,749			4ш	1,744	8	1,746.
1				ļ	l										

Таблица 3 (окончание)

1			3	4		1		3			4
1	d (Â)	1	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I	đ (Å)	I	d (Å)
9 43 9 6 5 3 4	1,730 1,705 1,638 1,630 	2 19 _{III} 2 2 3 5 2	1,730 1,704 1,630 1,653 1,644 1,630 1,614	$ \begin{array}{c c} 6 \\ 7 \\ 42 \\ -4 \\ 9 \\ -5 \\ 12 \\ \end{array} $	$\begin{array}{c} 1,730\\ 1,717\\ 1,704\\\\ 1,678\\ 1,663\\\\ 1,633\\ 1,606\\ \end{array}$	4	1,518	2 4 2 2 2 2 2	1,531 1,518 1,507 1,492 1,465 1,454 	7 3 4 3 3 5 5 3	1,523 1,520 1,510 1,499 1,491 1,476 1,446 1,438 1,424
2 5	1,597 1,579			10	1.533			2 3ш	1,403 1,338	4	1,413
5 _ш 8 _ш	$1,570 \\ 1,546$	8 _Ш —	1,56) —	5	1,560 1,544						1,352 1,337

Условня съемки: камера УРС — 50И со сцинтилляционным счетчиком; Fe — излучение, Mn — фильтр, V = 0,5 град/мии; ш — широкая линия.

1 — фаза I, Ловозеро, Тавайок, обр. 46710; 2 — фаза III, Хибины, Тахтарвумчорр;

.3 - фаза IV, там же; 4 - фаза II, там же (из ассоциации с фазой IV).

Монокристальными методами (Лауэ, качания и КФОР) для минерала определена триклинная симметрия, пространственная группа $C_i^1 =$ = P1. При структурном исследовании (Воронков и др., 1970) за основу была принята так называемая приведенная ячейка, выбранная в строгом соответствии с правилами установки триклинных кристаллов (Делоне и др., 1934). Она характеризуется следующими параметрами: a₀=6.66, b₀=8.83, c₀=5.42 Å, α=92°45′, β=94°15′ и γ=72°20′, z=2. В результате расшифровки структуры оказалось, что эта верная по существу, но формально выбранная ячейка, случайно связана с архитектурой кристалла и не отражает некоторых важных особенностей его строения. В связи с этим для дальнейшего использования и занесения в справочники нами предлагается иной аспект ячейки, которую в отличие от «приведенной» можно назвать рациональной. Параметры этой рациональной ячейки имеют значения: $a_0 = 9.31$, $b_0 = 5.42$, $c_0 = 6.66$ Å, $\alpha = 94^{\circ}15'$, β=115°20', γ=89°35''. Обе ячейки характеризуются равным объемом (302.8 Å³) и связаны следующими векторными соотношениями: $\ddot{a}_{np} =$ $=\bar{c}_{\text{part}}, \ \bar{b}_{np}=\bar{a}_{\text{part}}+\bar{c}_{\text{part}}, \ \bar{c}_{up}=\bar{b}_{\text{part}} \quad \text{H, Haodopot;} \quad \bar{a}_{\text{part}}=\bar{b}_{np}-\bar{a}_{up}, \quad \bar{b}_{\text{part}}=\bar{c}_{up},$ $\bar{c}_{pan} = \bar{a}_{np}$. Отметим, что новый аспект ячейки не только логически вытекает из архитектурных особенностей минерала, но и делает явной его связь с другими диортосиликатами Zr, Hf, Sc и TR, обладающими композицией A₂+BSi₂O₇ (Воронков и др., 1973).

Для полных химических анализов, выполненных М. Е. Казаковой (табл. 4), под бинокулярным микроскопом были отобраны чистые фракции минералов весом от 90 до 200 мг. Составы водосодержащих фаз I, III, IV пересчитаны на 6(Si+Zr). На каждую формульную единицу этих минералов приходится примерно 3(Na, K, Ca), 2Zr, 4Si. Число атомов кислорода, необходимое для компенсации валентностей указанных катионов, составляет 13,5, а при включении в катионную часть одного атома водорода около 14. Результатам пересчета соответствуют эмпири-

¹ Аналог фазы II из Ловозера, изученный И. В. Буссен, Е. А. Гойко и Ю. П. Меньшиковым (1972), имеет близкие размеры ячейки: *a*₀=6,60, *b*₀=5,45, *c*₀=8,81 Å, *α*=93°, β=72°, γ=96°, или в рекомендуемой нами рациональной установке: *a*₀=9,23, *b*₀=5,45, *c*₀=6,66 Å, *α*=96°, β=115°, γ=88,5°.

 $\begin{array}{l} (\mathrm{Na}_{2,72}\mathrm{K}_{0,08}\mathrm{Ca}_{0,15})_{2,00}\mathrm{H}_{1,00}Z\mathrm{r}_{2,00}\mathrm{Si}_{4,00}\mathrm{O}_{14,02}\cdot0,36\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\ (\mathrm{\varphi}aaa\ \mathrm{I}),\\ (\mathrm{Na}_{2,72}\mathrm{K}_{0,03}\mathrm{Ca}_{0,23})_{2,98}\mathrm{H}_{1,00}Z\mathrm{r}_{2,01}\mathrm{Si}_{3,99}\mathrm{O}_{14,10}\cdot0,42\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\ (\mathrm{\varphi}aaa\ \mathrm{III}),\\ (\mathrm{Na}_{2,00}\mathrm{K}_{0,12}\mathrm{Ca}_{0,55})_{2,67}\mathrm{H}_{1,00}Z\mathrm{r}_{1,99}\mathrm{Si}_{4,01}\mathrm{O}_{14,11}\cdot0,90\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\ (\mathrm{\varphi}aaa\ \mathrm{IV}), \end{array}$

или обобщенная идеализированная формула

 $Na_{3}HZr_{2}(Si_{2}O_{7})_{2} \cdot 0, nH_{2}O = Na_{3}Zr_{2}Si_{4}O_{13}(OH) \cdot 0, nH_{2}O.$

Состав фазы II из Хибинского массива пересчитывается при Si+Zr = = 3 (z=2) на эмпирическую формулу (Na_{1,81}K_{0,07}Ca_{0,19})_{2,07}Zr_{0,88}Si_{2,02}O_{7,13}, близкую к теоретической Na₂ZrSi₂O₇. Для фазы II из Ловозера, встреченной в ограниченном количестве, соответствие формуле Na₂ZrSi₂O₇.



Рис. 3. Термограмма фазы III. Навеска 323,7 *мг*. Потеря веса 9,8*мг* ≈ 3% (дериватограф ИГЕМ АН СССР)

было установлено ранее, исходя из тождества дебаеграмм природного и синтетического аналогов¹ и подтверждено успешной расшифровкой атомного строения минерала².

В отличие от фазы II, являющейся безводным соединением, фазы I, III, IV содержат воду в качестве обязательного компонента. В процессе дегидратации при термической обработке все они переходят в новую фазу, близкую по дебаеграмме и ИК-спектру к фазе II. Отметим характерную особенность указанного перехода на примере фазы III, обезвоживающейся при температуре 340 и 460° (сопряженные минимумы на кривых ДТА и ДТГ, рис. 3). Судя по конфигурации ИК-спектров, полученных Е. В. Власовой от одного образца, прогретого при различных температурах (рис. 4), переход минерала в новую фазу происходит лишь после его полной дегидратации, в то время как потеря части воды, менее прочно связанной со структурой, не сопровождается фазовым превращением.

В нашем распоряжении отсутствовали ограненные зерна минералов. В связи с этим на федоровском столике А.П. Хомяковым исследовалась ориентировка плоскостей спайности и двойникового срастания относи-

² Методами структурного анализа (Воронков и др., 1970) определены координаты атомов и порядковые номера элементов, составляющих рассматриваемую фазу: два катиона ячейки, обладающих наибольшей рассеивающей способностью и октаэдрической координацией, отождествлены с цирконием (Z=40), четыре катиона со средней рассеивающей способностью и тетраэдрической координацией — с кремнием (Z=14) и еще четыре катиона, рассеивающая способность которых лишь незначи-

¹ Искусственный апалог фазы II получен путем спекания смеси NaOH, Na₂CO₃, ZrO₂, кварца и циркона, а также при обработке циркона содой при 1100°С (Полежаев и др., 1966; Чухланцев и др., 1968). Соединение плавится инконгруентно при 11480°. Кипячение в воде при 200° приводит к его разрушению с появлением циркона, кварца, силиката натрия и едкого натра. Прокаливание соединения при 1100—1300° приводит к потере части натрия с сохранением прежней кристаллической структуры. Полученные нами для сравнительного исследования синтетические кристаллы проанализированы М. Е. Казаковой из навески 100 мг (вес. %): ZrO₂—44,11, SiO₂—36,98, Na₂O—18,51, сумма 99,60. Эта же фаза экспериментально получена при гидротермальном синтезе эвдиалита (Michel-Lévy, 1961). В указанной работе природа данной фазы (Z₄) не была установлена. Нами она отождествлена с фазой II по совпадению показателей преломления и главных линий дебаеграмм.

⁽Z=14) и еще четыре катиона, рассеивающая способлость которых лише пелнена тельно превышает аналогичную характеристику атомов кислорода, с натрием (Z=11). Всего, таким образом, элементарная ячейка содержит две формульные единицы Na₂ZrSi₂O₇.

		Таблица 4		
Химический	состав	минералов	группы	келдышита

		Фаза I		Фаз	3a III	Φ	аза IV	¢		
Компоненты	BC	c.%								Келдышит (по В.И. Герасимовскому, 1962) Вес.%
	с примесями	без примесей ¹	атомные колич.	Bec.%	атомные колич.	Bec.%	атомные колич.	вес.%	атомные колич	
ZrO2	40,46	41,30	0,33517	41,00	0,33274	40,10	0,32543	33,70	0,31407	40,35
SiO2	39,80	40,27	0,67016	39,80	0,66234	39,50	0,65735	38,80	0,64570	39,39
TiO ₂	0,60					0,00	-	Сл.	-	0,60
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,09		_		_	0,23	_	0,29	_	0,31
CaO	1,40	1,43	0,02550	2,10	0,03745	5,03	0,08969	3,50	0,06241	_
Na_2O	14,05	14,11	0,45531	14,00	0,45176	10,13	0,32688	17,97	0,57986	16,03
K ₂ O	0,28	0,28	0,00591	0,20	0,00425	0,95	0,02017	1,13	0,02399	0,94
H_2O^+	2,58	2,61	0,28974	2,75	0,30555	4,14	0,45959	0,00	-	0,95
H_2O^-	0,00	0,00	_		_	—	-	0,00	- 1	0,35
Сумма	99,24	100,00		100,05		100,08		100,39		98,92
Уд. вес	3,22	·		3,24		3,28		3,33		3,3
Местонахожде- ние	Ловозеро (ке	, Тавайок, сб рновый мате	йр. № 46710 риал)	Штуф	из осыпи	Хибины, Средня	Тахтарвумчорр я проба одноти:	пных штуфс	ов из осыпи	Ловозеро, Та- вайок, керновый матернал
¹ Примесь ТіО ₂ нсы	и ключена в виде	рамзанта Na _z Ti _z	Si ₂ O ₈ .	I	I					l



Рис. 4. ИК-спектры поглощения минералов группы келдышита

И — фаза III в естественном состоянии; 2—4 — то же после прокаливания при температурах 200, 400 и 600°; 5 — фаза II (Ловозеро, Аллуайв). Спектрофотометр UR=10.

Образцы приготовлены методом суспензирования в бутиловом спирте с последующим осаждением на пластике КВг

тельно главных сечений оптической индикатрисы. Измерения выполнялись в специально изготовленных шлифах. Точность не выше ±3°. Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов, харак-терные для фазы I, отражены в табл. 5 и на рис. 5, а. Наличие данных о параметрах элементарной ячейки фазы II дало возможность не только успешно проиндицировать плоскости спайности и срастания, но и привязать оптическую индикатрису кристалла к его кристаллографическим осям Х, Ү, Z. Поскольку такая задача для неограненных триклинных кристаллов не является тривиальной, остановимся на ее решении несколько подробнее. Исходя из параметров рациональной ячейки минерала, были рассчитаны теоретические значения полярных координат ф и о важнейших сеток решетки и на их основе методом развития зон построен более полный комплекс граней, охватывающих все четыре независимых квадранта триклинного кристалла. Так как данные измерений на федоровском столике привязывались к единственно возможной в данном случае системе координат, а именно - к осям оптической индикатрисы, дальнейшая задача сводилась к отысканию таких преобразований

Таблиц	a 5
--------	-----

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы І*

		C		Углы на	клона к ося	м (град.)
№ пп	Кристаллографические элементы	Символы и оук- венные обозна- чения	Число на- блюдений	Ng	Nm	Np
1	Плоскость срастания двойни- ков <i>А</i> и <i>В</i> , спайность совер-	- (004)	0	7 0	20	05
•	шенная		0	79	55	35
2	Спайность совершенная	a (100)	3	84	56	35
3	Плоскость срастания двойни- ков А и С, спайность совер- шенная	o (111)	4	24	68	82
4	Спайность совершенная	w (111)	3	59	33	80

Плоскости спайности и срастания в кристалле фазы I проиндицированы по аналогии с кристаллом фазы II.



Рис. 5. Кристаллооптические диаграммы фазы I (a) и фазы II (б)

1 — экспериментальные точки; 2 — усредненные положения; 3, - кристаллографические оси (проекции положительных направлений на верхней и нижней полус терах); 5 — оси оптической индикатрисы

(поворотов) экспериментально найденной си *ге*мы полюсов, которые совместили бы ее с описанным выше комплексом граней в стандартной установке. Опорными при идентификации двух картин служили плоскости спайности *a*, *w*, *o*, образующие в своей совокупности псевдоромбоэдр, а также плоскость двойникового срастания *c*. Результаты вычислений и обработки полученных данных с помощью сетки Вульфа отражены в табл. 6 и 7. Рис. 5, *б* дает графическое представление о расположении основных элементов в кристалле; там же стрелкой обозначена ось вращения, при повороте вокруг которой на угол 13° и последующем повороте вокруг центра проекции на угол 29° (оба поворота против часовой стрелки) вся система полюсов и осей переводится в положение, отвечающее стандартной установке триклинного кристалла.

> Рис. 6. Кристалл синтетического аналога фазы II



Н. Н. Смольяниновой на двукружном гониометре Гольдшмидта измерено 6 кристаллов синтетического аналога минерала (табл. 8). Кристаллы таблитчатые по {100} и несколько вытянутые по оси Y (рис. 6), очень мелкие (0,0*n*—0, *n мм* в поперечнике). Грани дают плохие сигналы, поэтому данные измерений недостаточно точны. На всех кристаллах присутствуют формы c{001}, a{100}, o{111}, w{111}, соответствующие направлениям совершенной спайности в природном аналоге (см. табл. 6). Кроме того, на 4 кристаллах установлена форма к {101}. Морфологическое отношение осей a:b:c=1,706:1:1,219 соответствует вычисленному из рентгеновских данных ($a_0:b_0:c_0=1,7177:1:1,2287$).

Искусственные кристаллы, помещенные в иммерсионный препарат с канадским бальзамом, исследовались на столике Федорова. Все просмотренные кристаллы оказались полисинтетически сдвойникованными по закону оси *Y*, плоскость срастания (001). Кроме того, в них наблюдались тончайшие двойниковые вростки по плоскостям (111) и (311).

Таблица 6

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы П

			Угл	ынак	лона	Полярные координаты *				
Venera reprodute entre	Символы и	Число	кос	ям в	град.	теоретич. эксперим.				
кристаллог рафические элементы	буквенные обозначения	наблю- дений	Ng	Nm	Np	φ	٩	φ	ρ	
Спайность совершен- ная То же	a (100) $o (\overline{1}11)$	10 5	63 32	31 84	76 59	88°27′ 346°14′	90°00' 53°11'	88°30′ 346°30′	90°	
»	w (111)	6	64	47	54	195°17′	50°21'	198°	4 9°	
Плоскость срастания двойников <i>А</i> и <i>В</i> Спайность в том же направлении	c (001)	7 2	89	83	7	79°36′	25°42′	79°	21°	
Плоскость срастания двойников А и С Плоскость срастания	q ($\overline{1}32$)	4	34 79	63	66 33	2°48′ 50°36′	62°41′ 48°21′	2°30' 53°	65° 48°	
То же	$\left \begin{array}{c} q & (\overline{112}) \\ d & (\overline{302}) \end{array}\right $	4	66	48	52	274°23′	35°36′	276°	38°	

* В стандартной установке триклинного кристалла. Координаты ф и р осей оптической индикатрисы равны, соответственно: для Ng — 332 и 84°, для Nm — 240 и 79°, для Np — 91 и 13°.

Таблица 7

Углы наклона кристаллографических осей фазы II к осям оптической индикатрисы

Параметр	Ng	Nm	Np		
X	63°	31°	77°		
Y	23	62	86		
Z	84	78	13		

Таблица 8

Сферические координаты граней кристаллов синтетического аналога фазы И

Символы и буквенные обозначе- ния	φ		ρ	
	колебания	средние	колебания	средние
c {001}	79°40′—80°10′	80°00'	24°41′—26°00′	25°02′
a {100}	89°05′—89 10	89 09	90 00	90 00
k {101}	280°50′281 20	281 00	17 36 -18 17	18 12
o {ī11}}	345°30′346 40	345 55	52 50 - 53 05	53 00
w {1 1 1}	195°00′—196°00′	195°48′	50°30′—50°00′	50° 1 0′

Примечание. ф и р, вычисленные из рептгеновских данных, приведены в табл. 6; для формы k { 101 } значения этих координат равны соответственно 281°41' и 17°59'.

Изученные диортосиликаты циркония и натрия обладают ярко выраженной тригональной псевдосимметрией. Она проявляется в характерном расположении сферического треугольника, связывающего полюса трех систем совершенной спайности по псевдоромбоэдру (см. рис. 5, а, б) относительно плоскости срастания (001). Столь же ярко выраженной тригональной псевдосимметрией обладает и моноклинный KZr-диортосиликат хибинскит (Хомяков и др., 1974). Геометрическое подобие кристаллов хибинскита и фазы II объясняется тем, что в основе их строения лежит по существу одна и та же элементарная ячейка (см. табл. 1)¹. На базе указанной ячейки оказались построенными несколько искусственных модификаций K₂ZrSi₂O₇, их Rb- и Cs-формульные аналоги, некоторые Hf-, Sc- и TR-соединения, обладающие композицией A₂+BSi₂O₇ (Boронков и др., 1973). Поэтому есть основания предполагать, что и в основе строения фаз I, III, IV лежит та же самая ячейка. Наличие тесного структурного и химического родства между различными соединениями типа A2+BSi2O7 позволяет объединить их в одну минералогическую группу, которую мы предлагаем назвать группой келдышита. Вопрос о закреплении названия келдышит за определенной фазой группы требует специального обсуждения. С нашей точки зрения, это название следовало бы закрепить за фазой І, преобладающей в материале В. И. Герасимовского, а фазу II выделить в качестве особого минерального вида с самостоятельным названием. Фазы III и IV, вероятно, также представляют собой самостоятельные минеральные виды. Однако вопрос о закреплении за ними специальных названий следует решать после завершения детального исследования всех водосодержащих членов группы. До завершения такого исследования их можно рассматривать как структурные и химические разновидности фазы I.

Типичные образцы минералов переданы в Минералогический музей АН СССР и музей ИМГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И. В., Гойко Е. А., Меньшиков Ю. П. Исследование келдышита и его «новой фазы». Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 9. «Наука». 1972.
- «Наука», 1972. Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. Щелочные боросиликаты цпркопия и скандия.— Кристаллография, 1973, 18, вып. 1. Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пя-
- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации Na₂Zr[Si₂O₇]. Журн. структурной химии, 1970, 11, № 5.
- Герасимовский В. И. Келдышит новый минерал.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4.
- Делоне Б., Падуров Н., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. ОНТИ ГТТИ, М.— Л., 1934.
- Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконо-

силиката натрия.— Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, 9, № 2. Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые си-

- Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах. Труды Минерал. муз. им. А. Е. Ферсмана АН СССР, вып. 22, 1973.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В. Хибинскит K₂ZrSi₂O₇ — новый минерал. Записки Всесоюзного минералог. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- ч. 103, вып. 1, 1974. Хомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков. А. А. Новые данные о кслдышите. Докл. АН СССР, 1969, 189, № 1.
- Докл. А. Новоне данные с мелеление Докл. АН СССР, 1969, 189, № 1. Чухланцев В. Г., Полежаеев Ю. М., Алямовская К. В. Взаимодействие ZrSiO₄ с Na₂CO₃.— Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1964, 4, № 5.
- ские материалы, 1964, 4, № 5. Michel-Lévy Ch. M. Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 84, N 3, 1961.

¹ При весьма близких угловых параметрах решеток этих фаз все линейные параметры решетки хибинскита примерно в два раза больше соответствующих констант фазы II; в то же по всем трем осям решетки хибинскита зафиксированы четкие псевдопериоды, равные a₀/2, b₀/2, и c₀/2.