

УДК 549.731.33

Д. чл. А. А. КОНЕВ, В. С. ЛЕБЕДЕВА, А. А. КАШАЕВ  
и З. Ф. УЩАПОВСКАЯ

### АЗОПРОИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ЛЮДВИГИТА<sup>1</sup>

В 1966 г. при петрографических исследованиях апопериклазовых бруситовых мраморов и магнезиальных скарнов Тажеранского щелочного массива нами был обнаружен минерал, принятый вначале за людвигит из-за сходства их оптических свойств и дебаеграмм. Однако химический анализ двух разновидностей этого минерала неожиданно выявил в них значительное количество двуокиси титана: около 7 и 15%. Как известно (Александров и др., 1968), людвигит обычно содержит весьма незначительную примесь титана. Лишь в редких случаях количество  $TiO_2$  превышает 0.5% : 1.21% в якутском людвигите (Маракушев, Луговская, 1965), 1.5% в людвигите из Крестмора (Schaller, Vlisidis, 1961) и 3.2% в забайкальском минерале (Канищев, 1965). По своему химическому составу более титанистая разновидность тажеранского минерала, скорее, близка к варвикиту, но монокристалльные рентгеноструктурные исследования не оставляют сомнений в ее изоструктурности с людвигитом. Основное различие их заключается в том, что трехвалентное железо, характерное для людвигита, замещается в описываемом минерале титаном и магнием по схеме гетеровалентного изоморфизма:  $2Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Mg^{2+}$ . Таким образом, новый компонент, обнаруживающий широкую, если не полную, смесимость с людвигитом, можно написать в окисной форме в виде  $4MgO \cdot (TiO_2, MgO) \cdot B_2O_3$ . В изученных нами разновидностях количество этого компонента составляет 39 и 65 мол. %. Естественно, что азопроитом предлагается называть только те разновидности, в которых новый компонент преобладает, т. е. где титан и магний занимают более 50% позиций трехвалентного железа. Если замещение не превышает этой цифры, то минералы можно именовать титанистыми людвигитами.

Название минерала дано в честь Международной геологической ассоциации по изучению глубинных зон земной коры — АЗОПРО, поскольку он был обнаружен в процессе подготовки путеводителя по Тажеранскому массиву к 12-й сессии этой ассоциации, состоявшейся на Байкале летом 1969 г.

Азопроит развит в виде хорошо образованных длиннопризматических кристаллов от 1 до 20 мм длиной и от 0.1 до 5 мм толщиной. Отношение толщины к длине обычно варьирует от 1 : 5 до 1 : 10. Иногда кристаллы имеют внутреннюю полость, выполненную кальцитом, и минерал приобретает скелетную форму. Кристаллы его, как правило, характеризуются многочисленными блестящими гранями в зоне ромбической призмы. Обилие граней в зоне призмы и остановки роста нередко дают своеобразные гофрированные поверхности с входящими улами. Концевые грани почти всегда присутствуют, но развиты слабо (рис. 1). Ориентировка кристал-

<sup>1</sup> Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам Всесоюзного минералогического общества 5 ноября 1969 г.

лографических осей и осей оптической индикатрисы азопроита схематически изображена на рис. 2.

Макроскопически азопроит — черный шерлоподобный минерал с алмазным блеском; излом раковистый. Минерал хрупкий, твердость около 5.5.

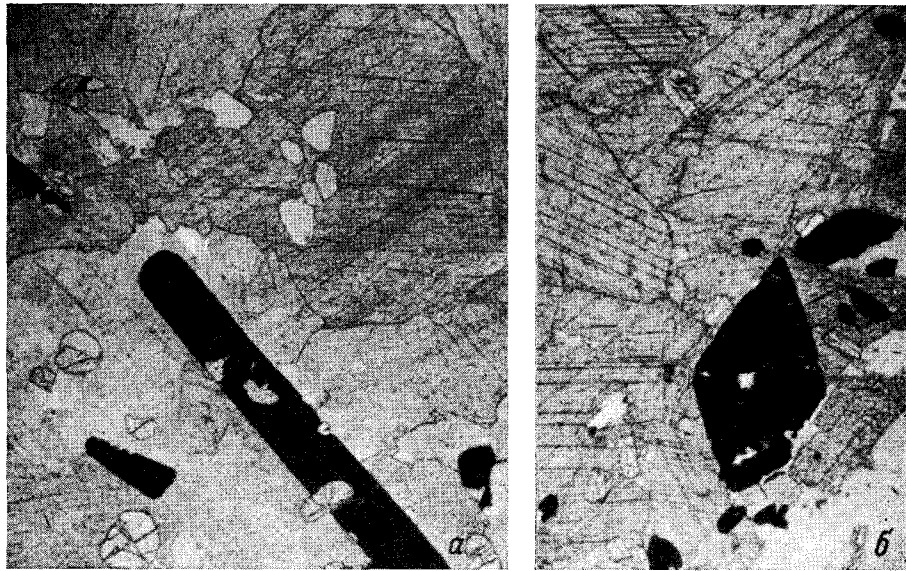


Рис. 1. Кристалл азопроита (черное).

а — разрез параллельный (100); б — разрез параллельный (001); увел. 29, без анализатора.

Парамагнитный; легко растворяется в разбавленной соляной кислоте; в азотной кислоте 1 : 3 не растворяется. Удельный вес  $3.63 \pm 0.02$  (измерен в растворе Клеричи с определением удельного веса последнего по показателю преломления).

В шлифах нормальной толщины азопроит прозрачен и плеохроитует в ярких тонах: по  $N_g$  окраска красно-коричневая, по  $N_m$  минерал темно-зеленый, почти непрозрачный, по  $N_p$  — светло-зеленый. Absorbция  $N_m > N_g > N_p$ . По  $N_m$ ,  $N_p$  характерен синеватый оттенок, подмеченный Н. Н. Перцевым и С. М. Александровым (1964) для алюмолюдвиговитов. По оптическим константам он отличается как от людвиговитов, так и от более близких по свойствам алюмолюдвиговитов. Главное отличие — значительно более низкое двуупределение и больший угол оптических осей. Так, в обычных людвиговитах соответствующей железистости  $N_g=1.98$ ,  $N_p=1.840$ , а угол оптических осей варьирует от  $+10$  до  $+45^\circ$ . Для химически проанализированного азопроита (табл. 2, ан. 2)  $N_g=1.855 \pm 0.05$ ,  $N_m=1.822 \pm 0.03$ ,  $N_p=1.799 \pm 0.02$ ;  $N_g - N_p=0.056$  (по разности). Замеры азопроита на федоровском столике в ориентированных поперечном и продольном срезам показали, что угол оптических осей в нем превышает  $+70^\circ$  (точный замер затруднен интенсивной окраской минерала при больших наклонах). Вычисленный по показателям преломления угол  $2V=+80^\circ$ . Наблюдается хорошая спайность (или отдельность?) по 010 (не подмеченная у людвиговитов) и менее совершенная по 001.

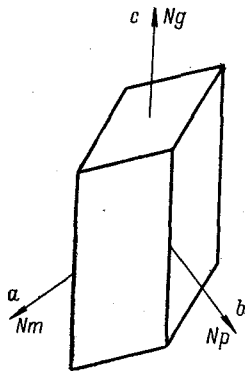


Рис. 2. Ориентировка кристаллографических осей и осей оптической индикатрисы в кристалле азопроита.

Титанистый людовигит макроскопически довольно трудно отличить от азопроита, хотя иногда он развит в сноповидных агрегатах, типичных для людовигитов, но нехарактерных для азопроита. Однако иногда титанистый людовигит также образует изолированные идиоморфные кристаллы размером до 30 мм в длину и до 10 мм в поперечнике. В шлифах он менее прозрачен, часто просвечивает лишь с включенной линзой Лазо, обнаруживая при этом плеохроизм, аналогичный плеохроизму азопроита. Для анализированного образца (табл. 2, ан. 3)  $N_p=1.813$ ; удельный вес  $3.79 \pm 0.01$  (определен в пикнометре). В отраженном свете белый с кремовым оттенком; по отражательной способности уступает магнетиту,

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки минералов группы людовигита (в Å)

| Анализы |           |           |                    |        |                    |        |
|---------|-----------|-----------|--------------------|--------|--------------------|--------|
| 1       |           |           | 2                  |        | 3                  |        |
| I       | d         | hkl       | I                  | d      | I                  | d      |
| 4       | 7.42      | 110       | —                  | —      | 2                  | 7.20   |
| 4       | 6.12      | 020       | —                  | —      | —                  | —      |
| 100     | 5.12      | 120       | 8                  | 5.07   | 7                  | 5.05   |
| 1       | 4.62      | 200       | 2                  | 4.56   | —                  | —      |
| 4       | 3.73      | 130, 220? | 2                  | 3.70   | 1                  | 3.65   |
| 1       | 3.204     | Н. и.     | 1                  | 3.17   | 3                  | 3.30   |
| 4       | 3.06      | 040, 230  | —                  | —      | —                  | —      |
| 25      | 2.99      | 310       | 4                  | 2.99   | 4                  | 2.99   |
| 4       | 2.902     | 140       | —                  | —      | 1                  | 2.88   |
| 6       | 2.812     | 111 β?    | —                  | —      | —                  | —      |
| 14      | 2.77      | β?        | 5+β                | 2.77   | 4+β                | 2.79   |
| 2       | 2.697     | Н. и.     | —                  | —      | 2                  | 2.68   |
| 70      | 2.547     | 240, 201  | 10 дв.             | 2.52   | 10                 | 2.52   |
| 70      | 2.515     | 211?      | —                  | —      | —                  | —      |
| 2       | 2.459     | 330       | 1                  | 2.45   | 1                  | 2.46   |
| 2       | 2.363     | 150, 131  | 2                  | 2.37   | 3+β                | 2.36   |
| 10      | 2.327     | 400       | 3                  | 2.32   | 4                  | 2.32   |
| 2       | 2.309     | Н. и.     | —                  | —      | —                  | —      |
| 1       | 2.271     | 410       | —                  | —      | —                  | —      |
| 35      | 2.167     | 250, 340  | 6                  | 2.16   | 6                  | 2.15   |
| 14      | 2.145     | 311       | —                  | —      | —                  | —      |
| 18      | 2.116     | 141       | 5                  | 2.11   | 5                  | 2.11   |
| 50      | 2.027     | 321, 060  | 6                  | 2.02   | 8                  | 2.02   |
| 18      | 1.995     | 160       | 2                  | 1.988  | 3                  | 1.982  |
| 6       | 1.946     | 241?      | 2                  | 1.940  | 3                  | 1.939  |
| 4       | 1.917     | 350, 331  | —                  | —      | —                  | —      |
| 25      | 1.903     | Н. и.     | 5                  | 1.900  | 6                  | 1.896  |
| 4       | 1.873     | 151       | 1                  | 1.862  | 2                  | 1.859  |
| 1       | 1.849     | 440, 401  | —                  | —      | —                  | —      |
| 2       | 1.831     | 510       | —                  | —      | —                  | —      |
| 1       | 1.771     | 520, 341  | —                  | —      | —                  | —      |
| 10      | 1.757     | 421       | 3                  | 1.757  | 5                  | 1.754  |
| 4       | 1.721     | 170       | —                  | —      | —                  | —      |
| 2       | 1.704     | 360       | —                  | —      | —                  | —      |
| 1       | 1.683     | 450, 431  | —                  | —      | —                  | —      |
| 6       | 1.664     | 161       | 3+β                | 1.658  | 4+β                | 1.659  |
| 2       | 1.644     | 270       | —                  | —      | —                  | —      |
| 2       | 1.619     | 351       | 2                  | 1.618* | 2                  | 1.617* |
|         | $a=9.26$  |           | $a=9.26 \pm 0.01$  |        | $a=9.23 \pm 0.01$  |        |
|         | $b=12.26$ |           | $b=12.25 \pm 0.01$ |        | $b=12.29 \pm 0.01$ |        |
|         | $c=3.05$  |           | $c=3.01 \pm 0.01$  |        | $c=3.02 \pm 0.01$  |        |

Примечание. Н. и. — линия не индифицирована; звездочкой (\*) показано, что остальные линии до 0.996 опущены. Ан. 1 — магниолюдовигит (Leopold и др., 1962); ан. 2 — азопроит, ан. 3 — титанолюдовигит. Условия съемки: трубка БСВ-2, Fe-анод,  $D=57.3$  мм,  $d=0.4$  мм, 30 кв, 16 ма, 3 часа. Аналитик З. Ф. Ушаповская.

но превосходит шпинель; анизотропен, характерны тускло-сиренево-коричневые рефлексы.

Азопроит изредка вдоль трещин замещается бруситом, слегка окрашенным окислами железа. Титанистый людвигит более интенсивно замещается красно-бурым гетитом (диагностирован по порошкограмме) и, очевидно, также бруситом. В одном случае внутри азопроита отмечен бесцветный вторичный минерал неясной природы.

Исследование монокристаллов азопроита методами рентгеноструктурного анализа показало, что минерал имеет структуру, аналогичную структуре людвигита. При этом были получены развертки слоевых линий (нулевые и первые) при вращении кристалла вокруг осей  $a$  и  $c$ . Съемка проводилась в эквинаклонном рентгенометре Вайсенберга на  $\text{Cu}$ -излу-

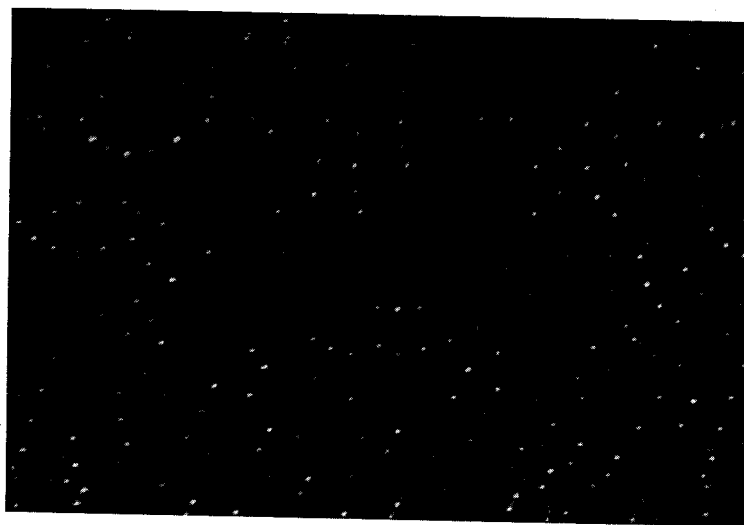


Рис. 3. Развертка нулевой слоевой линии азопроита; вращение вокруг оси  $c$ .

$\text{Cu}$ -излучение, без фильтра.

чении (диаметр кассеты 57.3 мм). Параметры элементарной ячейки, определенные на монокристалле и уточненные методом порошков, приведены в табл. 1. Анализ систематических погасаний подтвердил принадлежность минерала к пространственной группе  $P6am$ , характерной для людвигитов. Однако на нулевой слоевой линии ( $hko$ ) имеется запрещенный для данной пространственной группы рефлекс (100) заметной интенсивности (рис. 3). Возможно, наличие этого рефлекса свидетельствует об изменении (снижении) симметрии и вызвано упорядоченным распределением катионов в структуре. Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линии на дебаеграммах исследованных минералов приведены в табл. 1.

Отбор минералов на химический анализ производился с помощью магнитного сепаратора и в растворе Клеричи путем неоднократного центрифугирования во фракции 0.1—0.01 мм; при этом было выделено около 1 г азопроита и 3 г титанистого людвигита. Контроль под микроскопом показал наличие в анализируемой навеске азопроита незначительных примесей форстерита, шпинели ( $N=1.730$ — $1.780$ , в среднем 35% герцинита) и брусита, слегка окрашенного гетитом. В навеске титанистого людвигита отмечены также весьма редкие зерна гейкилита.

Химический анализ азопроита и титанистого людвигита производился, согласно методике И. А. Столяровой и И. Б. Мойжес (1966), с изменением ионного обмена и комплексометрии.

Т а б л и ц а 2

## Химический анализ азопроита и титанистого людвига

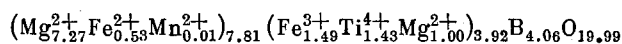
| Компоненты                               | Анализы |        |        |
|--|---------|--------|--------|
|  | 1       | 2      | 3      |
| SiO <sub>2</sub> . . . . .               | 1.35    | —      | —      |
| TiO <sub>2</sub> . . . . .               | 14.78   | 15.40  | 7.35   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 0.38    | —      | 1.30   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 15.37   | 16.01  | 23.18  |
| FeO . . . . .                            | 5.04    | 5.16   | 10.80  |
| MnO . . . . .                            | 0.11    | 0.11   | 0.30   |
| MgO . . . . .                            | 45.09   | 45.01  | 37.39  |
| CaO . . . . .                            | 0.35    | —      | 0.43   |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | Сл.     | Сл.    | 0.62   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .  | 18.30   | 19.07  | 18.28  |
| H. о. . . . .                            | —       | —      | 0.50   |
| Сумма . . . . .                          | 100.77  | 100.76 | 100.15 |
| Уд. вес . . . . .                        | 3.62    | 3.63   | 3.79   |

Примечание. Ан. 1 — азопроит; ан. 2 — ан. 1 после вычета примесей форстерита, шпинели и кальцита; ан. 3 — титанистый людвигит. Аналитик В. С. Лебедева. Полуколичественный спектральный анализ обнаруживает в азопроите и титанистом людвигите до 0.1% циркония, 0.03% стронция, 0.01% ванадия и тысячные доли галлия, скандия, олова, никеля, хрома и меди.

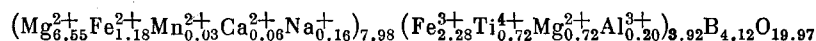
Примесь шпинели, форстерита и гейкилита из навески титанистого людвига осталась после растворения в слабом растворе соляной кислоты в нерастворимом остатке, что проверено под микроскопом. В азопроите часть титана выпадала в коллоидной форме в нерастворимый остаток, поэтому последний был переведен в раствор после сплавления с углекислым натрием. В связи с этим в химический анализ азопроита были внесены поправки на примеси форстерита, шпинели и на окись кальция с учетом, что она может быть связана с примесью кальцита. К сожалению, в процессе анализа не могли быть определены CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, поэтому нельзя учесть примесь брусита.

Пересчет химических анализов азопроита и титанистого людвига на кристаллохимические формулы в соответствии со структурой людвига с использованием найденных удельных весов и параметров решеток удовлетворителен лишь в случае, если предположить, что часть позиций Fe<sup>3+</sup> занята титаном и магнием. При этом структура не должна испытывать заметных искажений, поскольку размеры ионов Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и Mg<sup>2+</sup> весьма близки между собой: соответственно 0.64, 0.67 и 0.66 Å (по Аренсу).

## А з о п р о и т



## Т и т а н и с т ы й л ю д в и г и т

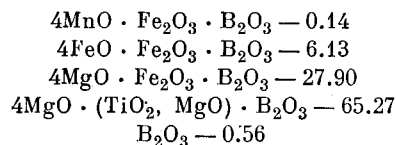


Как видно из приведенных формул, в обоих минералах наблюдается некоторый дефицит катионов при небольшом избытке бора. При этом в титанистом людвигите атомные количества титана и магния хорошо соответствуют указанной схеме гетеровалентного изоморфизма, тогда как в азопроите мы видим преобладание титана над магнием, так что около 10% позиций трехвалентного железа занято только титаном, без компенсации

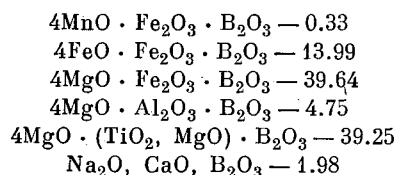
их избыточной валентности. Однако нельзя исключать, что этот титан находится в трехвалентной форме. В частности, в тажераните, который находится в парагенезисе с азопроитом, присутствует одновременно и трех-, и четырехвалентный титан (Конев и др., 1969).

Пересчет анализов на конечные молекулы обнаруживает следующее их соотношение.

#### А з о п р о и т ( в % )



#### Т и т а н и с т ы й л ю д в и г и т ( в % )



На Тажеране, вероятно, встречаются разновидности и с несколько большим содержанием нового компонента. Частичный анализ одного из образцов азопроита обнаружил в нем 18.65%  $\text{TiO}_2$ , 46.16%  $\text{MgO}$  и 7.20%  $\text{FeO}$ , что соответствует 80% конечного члена. К сожалению, из-за недостатка материала мы не могли провести его полный удовлетворительный анализ.

В заключение коснемся условий генезиса титанистого людвигита и азопроита. Основные сведения по истории формирования и геологическому строению гетерогенного Тажеранского массива приведены в ряде статей (Конев и др., 1967, 1968, 1969; Конев, 1969), поэтому здесь отметим лишь, что щелочная интрузия является близповерхностной. Об этом свидетельствуют наличие брекчий взрыва в пределах массива и обилие амфиболоидных минералов в контактовом ореоле, таких как монгичеллит, мелилит, параволластонит,  $\beta$ -калсилит. Азопроит и титанистый людвигит тесно связаны с магниезиальными скарнами, развитыми в контактовом ореоле тажеранской интрузии щелочных и нефелиновых сиенитов. Они приурочены к внешней зоне этих скарнов, окаймляющих тела сиенитов, которые залегают среди апотериклазовых бруситовых мраморов. Описанные бораты обычно наблюдаются в кальцитовых оторочках, отделяющих шпинель-форстеритовые скарны и кальцифиры от бруситовых мраморов, но иногда встречаются непосредственно в бруситовых мраморах и в кальцитовых прожилках среди скарнов. Борная минерализация, безусловно, завершала процесс формирования магниезиальных скарнов.

Вариации в содержании титана в минералах описываемой серии в пределах одного месторождения, вероятно, связаны с длительностью процесса минералообразования и изменением потенциала титана в метасоматических растворах. Обычно азопроит и титанистый людвигит развиты в разных участках массива, но в одном случае отмечено их совместное нахождение и наблюдалось обрастание азопроита титанистым людвигитом.

В парагенезисе с описанными минералами встречаются, помимо указанных выше кальцита, шпинели варьирющей железистости и форстерита, также клиногумит, магнизоферрит, бадделеит, тажеранит, перовскит и гейкилит. Позже боратов развивались магнизоферрит, железистая шпинель и, видимо, клиногумит. Количество азопроита и титанистого людвигита в кальцитовых зонах мощностью 1—10 см варьирует в широких пределах: от единичных кристаллов до 50—70%.

Следует обратить внимание на сосуществование описываемых боратов с гейкилитом. Обычно людовигит и гейкилит не встречаются совместно, поскольку могут реагировать с образованием варвикита. На Тажеране мы не смогли обнаружить этот минерал. Вероятно, вместо того чтобы образовать варвикит, титан вошел в структуру людовигита благодаря низкому давлению и повышенной температуре.

Образцы исследованных минералов переданы в Минералогический музей АН СССР им. А. Е. Ферсмана.

#### Литература

- Александров С. М. и др. (1968). Геохимия эндогенного бора. Изд. «Наука».
- Канищев А. Д. (1965). Глиноземистый людовигит из центрального Забайкалья. Вестн. научн. информ. Заб. отд. Геогр. общ. СССР, № 3.
- Конов А. А. (1969). Тажеранский массив габбро, щелочных и нефелиновых спенитов. В кн.: Геология Прибайкалья (путеводитель). Иркутск.
- Конов А. А. и др. (1967). Тажеранский щелочно-габброидный массив в Приольхонье. Геол. и геофиз., № 8.
- Конов А. А. и др. (1968). Первая находка гейкилита в Сибири. ДАН СССР, т. 180, № 3.
- Конов А. А. и др. (1969). Тажеранит — новый кальций-титан-циркониевый минерал. ДАН СССР, т. 186, № 4.
- Маракушев А. А., Е. А. Луговская. (1965). О влиянии химического потенциала бора в гидротермальных растворах на состав людовигита в парагенезисах с магнетитом. Сообщ. Дальневост. фил. СО АН СССР, вып. 24.
- Перцев Н. Н., С. М. Александров. (1964). Людовигит с высоким содержанием глинозема. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 93, вып. 1.
- Столярова И. А., И. Б. Мойжес. (1966). Анализ борсодержащих минералов с применением ионного обмена и комплексометрии. Тр. ВСЕГЕИ, т. 125.
- Leonard и др. (1962). Petrologic Studies Geol. Soc. Amer. (Buddington vol.).
- Schaller W. T., A. C. Vlisidis. (1961). The composition of the aluminian ludwigite from Crestmore, California. Amer. Miner., v. 46, № 3—4.

Институт земной коры СО АН СССР,  
Иркутск.