

© В. В. РУДНЕВ

**МОНОКЛИННЫЕ ЖЕЛЕЗО-МАГНИЕВЫЕ ОКСИБОРАТЫ
ГУЛСИТОВОЙ ИЗОМОРФНОЙ СЕРИИ**V. V. RUDNEV. MONOCLINIC FERROMAGNESIAN OXIBORATES
OF HULSITE ISOMORPHIC SERIES

Chemical composition, crystallographic parameters, morphology, optic and physical properties, typical mineral associations have been studied for hulsite series oxiborates from Northern Yakutia and Karelia mineral deposits. X-ray structural and thermic analyses allow to consider more than one variants of possible isomorphous substitutions. Generalization of obtained results with available data of published literature confirms the existence of a continuous isomorphous row encompassing monoclinic tin-rich Fe-Mg oxiborates of the hulsite series from their magnesian variety to ferrous one.

Моноклинные железо-магниево-оксидбораты с общей формулой $Me_2^{2+} Me^{3+} BO_5$, представленные изоморфной гулситовой серией, обычны для пород магнезиально-апомагнезиально-известково-скарновых контактовых образований гипабиссальной фации глубинности.

В природных объектах моноклинные оксидбораты в отличие от представителей ромбической людвигит-вонсенитовой серии имеют более локальное распространение и встречаются исключительно в метасоматически измененных доломитах, магнезитах, магнезиальных скарнах и кальцифирах, испытавших известково-скарновые преобразования. Наряду с месторождениями и рудопоявлениями в скарнах экзоконтактовых ореолов гранитных интрузий гор Брукс и Ир на п-ве Сьюард на Аляске, США (Knopf, Schaller, 1908; Schaller, 1910; Александров, 1975) широкое развитие моноклинных оксидборатов установлено на северо-востоке России в Верхояно-Индибирской рудной провинции Полярной Якутии и на Чукотке (Александров, 1974, 1982, 1990 и др.). Исследования в других регионах привели к находкам гулсита на месторождениях Килипин в провинции Хунань, КНР (Yang e. a., 1985), Сент-Дизер в округе Тасмания, Австралия (Kwak, 1987), Хопунваара в Карелии, Россия (Лисицын и др., 1991).

Недостаточная охарактеризованность в справочной и оригинальной литературе моноклинных оксидборатов гулситовой серии (Дэна и др., 1953; Кондратьева, 1969; Малинко и др., 1991, и др.), а иногда и противоречивость в их классификации (Watanabe, Ito, 1954; Vlisidis, Schaller, 1974), на что неоднократно справедливо указывал С. М. Александров (1976, с. 6–7; 1990, с. 196), определили необходимость написания данной статьи.

Авторская коллекция моноклинных оксидборатов была собрана в течение нескольких полевых сезонов при изучении борных месторождений и минералопроявлений Верхоянья и Карелии.

УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ОРУДЕНЕНИЯ

В пределах Верхояно-Индибирской рудной провинции выделяется несколько бороносных рудных районов, объединяющих группы собственно борных (с железо-магниево-магниево-магнезиальными, магнезиальными, магнезиально-кальциевыми и кальциевыми боратами,

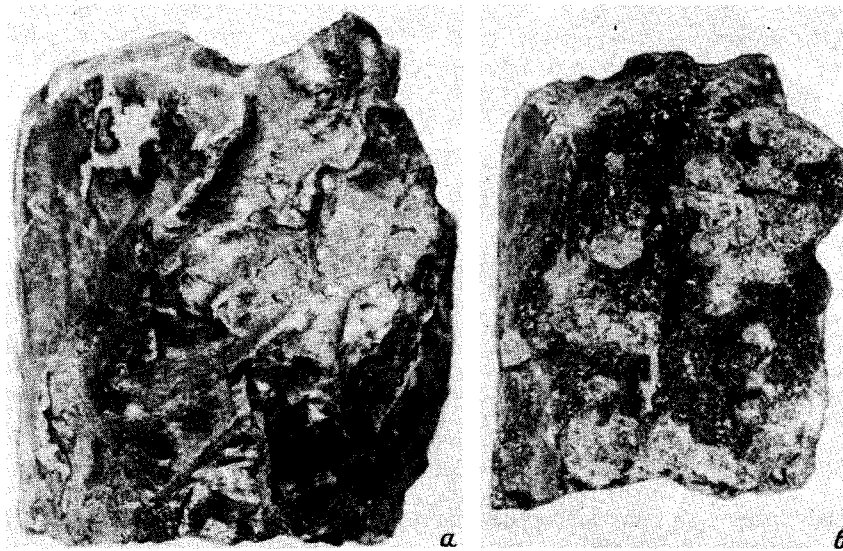


Рис. 1. Гулситовые руды, месторождение Титовское, штуфы, 1/2 натуральной величины.
 а — массивная руда со следами пластичных деформаций, обр. В-607; б — вкрапленная руда по гранат-пироксеновому скарну; гулсит — черное, гранат и пироксен — темно-серое; обр. В-610.

Fig. 1. Hulsite ores, Titovskoye deposit: lumps, 1/2 natural size.

карбонато- и силикатоборатами) и комплексных борооловянных (с оловосодержащими железо-магниевыми боратами, в меньшей степени с касситеритом, гидростаннатами и норденшильдином) месторождений и рудопроявлений. Оруденение сформировалось в процессе взаимодействия продуктов раннемелового гранитоидного магматизма с карбонатными и карбонатно-терригенными отложениями нижнего и среднего палеозоя.

В Верхоянье моноклинные оксибораты гулситовой серии установлены на месторождениях Титовское, Докучанское, Снежное, Гольцовое и др., где образуют пласто- и линзообразные тела, сложенные массивными и вкрапленными рудами (рис. 1), и участки рассеянной минерализации. Рудовмещающими породами являются пироксеновые, гранат-пироксеновые, гранатовые и гранат-везувияновые скарны, реже кальцифиры. На отдельных участках скарны испытали интенсивную актинолитизацию. Моноклинные оксибораты представлены преимущественно высокожелезистыми разностями и ассоциируют кроме уже указанных породообразующих минералов с магнетитом, вонсенитом, арсенопиритом, леллингитом, марказитом, реже котоитом, сахаитом, ссайбелиитом, касситеритом, норденшильдином и гидростаннатами. На месторождениях Титовское и Снежное, по данным С. М. Александрова (1990), в доломитах, форстеритовых и клиногумитовых кальцифирах встречается магнезиальный гулсит.

На территории Северного Приладожья (Карелия) борная минерализация установлена в пределах Питкярантского рудного района, металлогеническая специализация которого определяется развитием оловянно-медно-редкометалльно-флюорит-титан-полиметаллического оруденения, сформированного в ранне- и среднерифейские эпохи тектоно-магматической активизации. Рудовмещающими являются карбонатсодержащие горизонты питкярантской свиты, по которым развиты скарны различного состава и апоскарновые метасоматиты.

В Питкярантском районе борные минералы не образуют значительных

скоплений, встречаются в виде рассеянной минерализации на оловорудных месторождениях и представлены флюоборитом, людвигитом, котоитом, ссайбелинитом, гулситом, гамбергитом, берборитом и турмалином. Гулситовая минерализация установлена на месторождении Хопунваара и приурочена к участкам развития шпинель-клиногумитовых (хондродитовых) кальцифиров. Гулсит нередко находится в тесном сростании с людвигитом, ассоциирует с котоитом, ссайбелинитом и флюоборитом.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ИЗУЧЕНИЯ

Железо-магниево-оксиды гулситовой серии впервые были открыты А. Кнопфом и В. Т. Шаллером при изучении оловорудных проявлений в западной части п-ва Сьюард, Аляска, США (Knopf, Schaller, 1908). Минерал с более магнезиальным составом получил название гулсит (hulsite) – в честь Альфреда Гулса Брукса, геолога из Отдела Минеральных Ресурсов Аляски, а существенно железистую разновидность авторы называли пайгеитом (paigeite) – в честь геолога Сиднея Пайга из Геологической Службы США. Следует отметить, что предложенные первооткрывателями названия для крайних членов ряда моноклинных железо-магниево-оксидов широко используются в практике минералогов России, однако термин „пайгеит” не имеет официального подтверждения КНМ МА. Автор предполагает рассмотреть в самостоятельной публикации вопросы номенклатуры и названий в группе моноклинных железо-магниево-оксидов, а в данной статье эти минералы объединены под общим названием „оксиды гулситовой серии”.

При первоначальном изучении химического состава этих оксидов А. Кнопфом и В. Т. Шаллером в катионной группе были определены только Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg. В дальнейшем В. Т. Шаллер провел дополнительные исследования химического состава минералов и установил присутствие в анализируемом материале олова в количестве от 2.8 до 7.2 % SnO_2 (Schaller, 1910). После исключения из результатов анализов возможных минеральных примесей максимальное содержание SnO_2 в „чистом” минерале достигает 11.14 %. Пересчеты отдельных химических анализов оксидов приводят к следующим эмпирическим формулам: гулсит – $(Fe_{1.55}^{2+} Mg_{0.43})_{1.98} (Fe_{0.77}^{3+} Sn_{0.19})_{0.96} B_{1.06} O_5$; пайгеит – $(Fe_{2.00}^{2+} Mg_{0.18})_{2.18} (Fe_{0.82}^{3+} Sn_{0.08})_{0.90} B_{0.92} O_5$.

Следует отметить, что оксиды гулситовой серии все-таки представляли собой достаточно высокожелезистые разновидности, хотя и отличались друг от друга по соотношениям $FeO : MgO$ (в молекулярных количествах): гулсит – от 1.8 : 1.0 до 3.6 : 1.0 и пайгеит – от 8.7 : 1.0 до 17.2 : 1.0. Существенно магнезиальные ($MgO \gg FeO$) представители этой серии были изучены позднее (Александров, 1975, 1976, 1980 и др.; Yang e. a., 1985; Лисицын и др., 1991). Для минерала с соотношением $FeO : MgO = 1.0 : 2.2$ было принято название магнезиогулсит (magnesiogulsite) (Yang e. a., 1985). Гулсит и его разновидности имеют моноклинную ячейку и принадлежат к пространственной федоровской группе $P2/m$ (Clark, 1965; Ямнова и др., 1975, 1978; Konnert e. a., 1976).

Наличие у моноклинных оксидов единой изоморфной серии от существенно магнезиальных разновидностей до чисто железистых подтверждается в настоящее время исследованиями их химического состава и структуры. Кроме того, опыты по синтезу оксидов с составами без изоморфных замещений в позиции $Me^{3+} - (Fe^{2+}, Mg)_2 Fe^{3+} BO_5$, а также с меняющимся в этой позиции количеством олова – $(Fe^{2+}, Mg)_2 (Fe^{3+}, Sn^{4+}) BO_5$ и последующее всестороннее изучение полученных продуктов подтвердили, что минералы гулситовой серии, являясь аналогами по химическому составу людвигиту и вонсениту, представляют другую структурную модификацию (Диман, Некрасов, 1969; Некрасов и др., 1970). Отмечено, что олово, входящее изоморфно в моноклинные оксиды, стабилизирует их кристаллическую решетку и расширяет поля устойчивости этих минералов в гидротермальном процессе (Диман, Некрасов, 1969; Григорьев, 1971).

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА

Оксиды гулситовой серии встречаются в виде призматических, пластинчатых и игольчатых кристаллов, удлиненных по [010] и уплощенных по (100). Нередко поперечные сечения кристаллов имеют форму правильных ромбов.

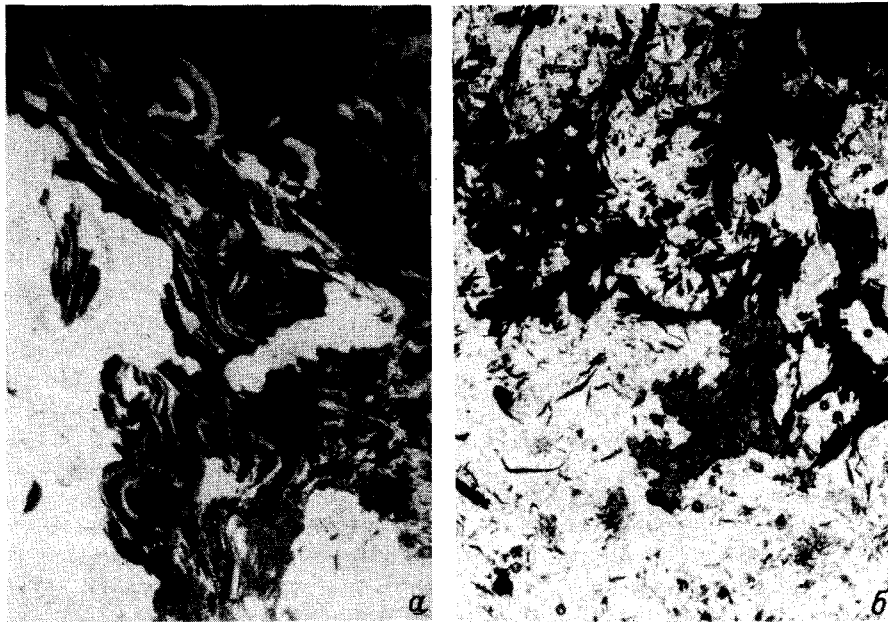


Рис. 2. Морфологические особенности выделений гулсита, месторождение Титовское.

a — волокнисто-плоскостные агрегаты гулсита (черное) в котонг-ссайбелиитовой руде (белое), шлиф В-547, без анализатора, увел. 54; *b* — радиально-лучистые и спутанно-волокнистые агрегаты гулсита (черное) и касситерит (темно-серое) в хлоритизированном актинолитовом метасоматите (светлое), шлиф В-794, без анализатора, увел. 45.

Fig. 2. Morphological features of the hulsite segregations, Titovskoe deposit.

В некоторых кристаллах наблюдается двойникование по (101) с образованием простых или полисинтетических двойников, в которых один индивидуум повернут относительно другого на 120° , а два базальных пинакоида остаются в одной и той же плоскости (Knopf, Schaller, 1908). В массивных и вкрапленных рудах моноклинные оксибораты представлены пластинчатыми, спутанно-волокнистыми, перисто- и войлокоподобными агрегатами, нередко несущими следы пластинчатых деформаций (рис. 2). Размеры индивидуальных кристаллов по удлинению обычно не превышают 0.1–1 мм. Цвет минералов черный, у магниезных разновидностей имеет зеленоватый оттенок; черта темная, зеленовато-бурая (магниезная) до черной (железистый); блеск от жирного до полуметаллического. Спайность по призме (110) отмечается у железистых разновидностей и отсутствует или несовершенная у магниезных. Излом раковистый. Хрупкие до вязких; железистые представители серии на ощупь жирные, иногда пачкают пальцы подобно графиту и при раскалывании молотком проявляют „ковкость”. Сравнительно хорошо растворяются в слабозабавленных соляной и плавиковой кислотах, хуже — в других.

В прозрачных петрографических шлифах нередко зерна магниезного гулсита просвечивают и обладают сильным плеохроизмом от темно-зеленого по *Np* до темно-бурого почти черного по *Ng*. С увеличением железистости прозрачность минералов уменьшается. Для магниезного гулсита ($f_m = 31\%$)¹ К. Янг с соавторами (Yang e. a., 1985) определил показатели преломления ($\lambda = 589$ нм): $N_g = 1.95$ и

¹ f_m — железистость (мол. %) — рассчитывалась по формуле $f_m = 100\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$.

Таблица 1

Оптические константы и микротвердость гулсита
Optical constants and microhardness of hulsite

λ, нм и другие параметры	Гольцовое м-ние		Титовское м-ние				
	В-1391 ($f_m = 69\%$)		В-752 ($f_m = 95\%$)		В-794 ($f_m = 99\%$)		
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	
420	10.8	12.7	12.3	13.9	11.2	11.5	
440	10.8	12.4	11.8	13.5	11.3	11.9	
460	10.8	12.3	11.3	13.3	11.0	11.9	
480	10.7	12.2	10.9	13.2	10.6	11.4	
500	10.6	12.1	10.5	13.0	10.3	10.9	
520	10.5	11.8	10.2	12.9	10.0	10.6	
540	10.4	11.7	9.8	12.9	9.7	10.4	
560	10.2	11.6	9.6	13.1	9.4	10.3	
580	10.1	11.5	9.1	13.0	9.1	10.2	
600	9.9	11.4	8.8	13.1	8.8	10.2	
620	9.8	11.2	8.4	13.1	8.5	10.2	
640	9.7	11.2	8.0	13.0	8.2	10.1	
660	9.6	11.1	7.7	13.0	7.9	10.1	
680	9.5	11.1	7.4	12.9	7.7	10.1	
700	9.5	11.1	7.1	12.9	7.5	10.2	
Сила анизотропии A , %	12.0		28.6		10.7		
Координаты цвета по источнику A	x	0.440	0.441	0.423	0.447	0.427	0.439
	y	0.408	0.406	0.403	0.406	0.404	0.402
	Y	10.20	11.59	9.33	13.07	9.27	10.39
Микротвердость $H_{(50)}$, кг/мм ²	937		250		184		
Твердость по Моосу H_0	6.8		4.4		4.0		

$n_p = 1.88$. В синтезированных препаратах гулсита ($f_m = 50\%$) установлено закономерное увеличение показателей преломления минерала с ростом в нем содержания олова: $n_g = 2.12$ и $n_p = 1.94$ при $Sn = 1.5\%$ до $n_g = 2.26$ и $n_p = 1.976$ при $Sn = 14\%$ (Диман и Некрасов, 1969).

В полированных шлифах оксибораты гулситовой серии обладают средней отражательной способностью, ясным двуотражением от серовато-белого до серого с голубым оттенком, отчетливой анизотропией, увеличивающей свой эффект в иммерсии.

Количественные определения оптических и физических констант выполнены в лаборатории световой и электронной микроскопии ВИМСа Е. Г. Рябевой и Д. К. Щербачевым. Оптические характеристики получены на универсальном автоматизированном диагностическом комплексе МСФУЛ-312-ЭВМ, увеличение объектива – 21, эталон – Si, измеряемый участок – 15 мкм, относительная погрешность 1%. Микротвердость измерялась на установке ПМТ-3 с автоматизированной системой нагружения, $P = 50$ г, экспозиция 15 с, $n = 6$.

Спектральные характеристики отражения оксиборатов с разной железистостью ($f_m = 69-99\%$) приведены в табл. 1, а сравнение спектральных кривых отраже-

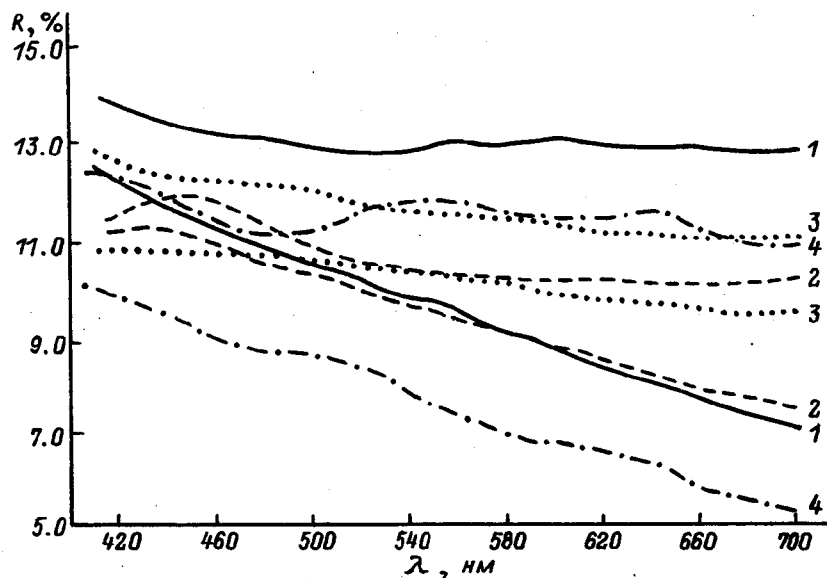


Рис. 3. Спектры отражения оксиборатов гулситовой серии.

Образцы: 1 - В-752 ($f_m = 95\%$), 2 - В-794 ($f_m = 99\%$), 3 - В-1391 ($f_m = 69\%$), 4 - Yang e. a., 1985 ($f_m = 31\%$).

Fig. 3. Reflection spectra of hulsite series oxiborates.

ния - на рис. 3. Как видно в таблице и на рисунке, принципиальный характер кривых отражения для минералов гулситовой серии с отличающимися составами идентичен. Интенсивности отражения постепенно уменьшаются от коротковолновой части спектра в длинноволновую и для каждого образца имеют индивидуальные абсолютные значения. У некоторых образцов кривая отражения максимального показателя обладает незначительной инверсией значений в видимой части спектра (линии 1 и 4 на рис. 3), в то время как минимальный показатель для всех разновидностей закономерно снижается от ультрафиолетовой области к красной. Т. е. для моноклинных железо-магниевого оксиборатов величина частной дисперсии (в отн. %) - $100 (R_{420} - R_{700}) / R_{420}$ - у показателя R_1 всегда больше таковой, чем у показателя R_2 .

Твердость микровдавливания у железистых разновидностей гулсита из месторождений Верхоянья изменяется от 184 до 937 кг/мм² (табл. 1). Для магниезального гулсита ($f_m = 31\%$) она составляет 689-825 кг/мм² (Yang e. a., 1985).

При проведении оптико-минералогических исследований полированных шлифов в некоторых образцах отмечается оптическая неоднородность отдельных зерен оксиборатов. В ромбическом сечении призматического кристалла (обр. В-1391) наблюдались участки, различающиеся по характеру погасания в скрещенных николях. Установлено, что часть кристалла сложена слабо анизотропным веществом ($A = 2.7\%$) с $R_1 = 9.2\%$ и $R_2 = 9.6\%$ ($\lambda = 546$ нм), микротвердость $H_{(50)} = 854$ кг/мм². Другие участки характеризуются слабой анизотропией ($A = 1.8\%$) с $R_1 = 9.6\%$ и $R_2 = 9.9\%$; выполнить количественные измерения микротвердости не удалось из-за небольших размеров участков, но в качественном выражении они обладают большей пластичностью, чем первые.

Наблюдаемые оптические эффекты предположительно могут быть вызваны различной степенью раскристаллизации или структурной упорядоченности

отдельных блоков единого кристалла и/или могут отражать результат полиморфных преобразований ромбической структурной модификации оксибората в моноклинную под воздействием меняющихся физико-химических условий минералообразования по аналогии с процессами, описанными Е. Н. Диманом и И. Я. Некрасовым (1969), Дж. Купером и Р. Тилли (Cooper, Tilley, 1985).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ

Химический состав оксиборатов гулситовой серии изучался с помощью электронно-зондового микроанализа. Для образцов 141-Ка, 147-Ка, 150-Ка, В-752 анализы выполнены в ВИМСе К. В. Юркиной и Н. И. Чистяковой на микрозонде Superprobe-ICXA-733 формы Jeol (ток зонда 20 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ); эталоны: диопсид (Mg, Ca), андрадит (Si), альбит и микроклин (Al), рутил и анатаз (Ti), металлическое железо и алмадин (Fe), родонит (Mn), касситерит и герценбергит (Sn); содержания элементов рассчитывались методом ZAF по программе Зонд. Образцы В-794, В-1391, В-1442 проанализированы в ИГЕМе РАН А. И. Цепиным на микроанализаторе SX-50 фирмы Cameca (ток зонда 50 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ); эталонами служили искусственные и природные образцы: элементарный бор (B), Fe_2O_3 (Fe), MgO (Mg), SnO_2 (Sn), $MnTiO_3$ (Mn, Ti), SiO_2 (Si), корунд (Al), андрадит (Ca); относительные интенсивности пересчитывались на концентрации по программе PAP.

Представленные в табл. 2 химические составы моноклинных оксиборатов получены в результате усреднения данных рядовых микрозондовых анализов. Для отдельных образцов с высокой дисперсией содержания магния и закисного железа рассчитаны среднеарифметические значения содержаний компонентов после предварительной группировки первичных анализов по железистости через 10 % (рис. 4).

Обобщение полученных (табл. 2) и опубликованных (Vlisidis, Schaller, 1974; Александров, 1976, 1980 и др.; Yang e. a., 1985) аналитических данных показывает, что специфической особенностью химического состава природных моноклинных железо-магниевого оксиборатов является повсеместное присутствие в них олова. Установлено, что олово в оксиборатах находится в виде изоморфной примеси в форме Sn^{4+} (Александров и др., 1967; Сукнев, Диман, 1975; Koppert e. a., 1976, и др.).

В опытах по синтезу верхний предел вхождения олова в структуру оксиборатов гулситовой серии определен на уровне 35.5 мас. % SnO_2 (Диман, Некрасов, 1969), что соответствует теоретическому пределу содержания олова в соединении $Mg_2(Sn_{0.5}Mg_{0.5})VO_5$. Возможно, в природных условиях могут образовываться и безоловянистые разновидности, по крайней мере в эксперименте удается синтезировать моноклинную модификацию бороферрита с составом $Fe_2^+Fe^{3+}VO_5$ (Некрасов и др., 1970).

Из известных в настоящее время полных (Vlisidis, Schaller, 1974; Yang e. a., 1985; табл. 2 в данной статье) или частичных (Александров, 1976, 1980, и др.) характеристик химического состава природных оксиборатов гулситовой серии следует, что основными минералообразующими катионами в них являются Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} и Sn^{4+} ; в заметных количествах могут присутствовать Mn и Al; содержание титана незначительное.

Железистость моноклинных оксиборатов (f_m) изменяется от 10 (вполне возможно от 0) до 100 мол. %: FeO — от 7–8 до 50–56 мас. % при синхронном уменьшении содержания MgO от 36–37 мас. % до практически полного отсутствия. Количество окисного железа обычно составляет 15–25 мас. %, редко достигая величины 30–31 % Fe_2O_3 .

Олово — характерный элемент моноклинных оксиборатов — присутствует в них в количестве от первых долей до 13.5 мас. % SnO_2 (оловянистость sn — до 26 % табл. 2). Ранее установленная зависимость содержаний олова от железистости оксиборатов (Александров, 1976, 1980 и др.) не всегда совпадает в числовом выражении с полученными нами аналитическими результатами, особенно для высокомагнезиальных составов. Из данных табл. 2 следует, что при $f_m = 11–26$ % количество SnO_2 в гулсите составляет 10–12.4 мас. %, а в упомянутых выше

Таблица 2

Химический состав железо-магниевого оксибората гультитовой серии (мол. %)
Chemical composition of ferro-magnesian oxiborates of hulsite series (wt. %)

Компонент	Карелия							Полярная Якутия				
	141/1-Ка (1 ан.)	147/1-Ка (4 ан.)	150-Ка (16 ан.)	147/2-Ка (1 ан.)	141/2-Ка (2 ан.)	141/3-Ка (1 ан.)	147/3-Ка (14 ан.)	147/4-Ка (3 ан.)	В-1391 (1 ан.)	В-1442 (2 ан.)	В-752 (3 ан.)	В-794 (1 ан.)
TiO ₂	0.1	Не огр.	0.6	Не огр.	Не обн.	Не обн.	Не огр.	Не огр.	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	1.3	2.1	1.8	1.3	0.8	1.2	0.8	0.8	< 0.1	0.1	Не обн.	< 0.1
Fe ₂ O ₃	24.8	24.8	19.7	25.5	20.4	22.3	21.8	20.1	24.7	17.6	25.8	26.0
FeO	7.8	11.5	18.6	19.5	19.4	23.9	24.3	27.3	42.1	49.9	50.7	56.3
MgO	36.7	34.8	29.5	30.0	29.3	24.8	24.4	22.3	10.5	6.6	1.4	0.3
MnO	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	1.4	1.6	0.4
SnO ₂	10.7	10.1	12.4	10.2	13.5	10.5	11.0	12.2	8.8	10.8	3.5	2.8
CaO	0.4	0.6	0.3	0.4	0.3	0.4	0.6	0.3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.1
B ₂ O ₃	16.7	16.9	15.9	16.7	15.9	15.5	15.3	15.0	13.2	13.5	12.9	13.9
Сумма	98.9	101.1	99.1	103.9	99.9	98.9	98.5	98.3	100.0	100.0	96.0	99.9
Железистость f_{Fe} , %	10.7	15.6	26.2	26.7	27.1	35.1	35.9	40.7	69.3	80.9	95.2	99.0
Оловянистость sp , %	18.6	17.8	25.0	17.5	26.0	20.0	21.0	24.3	15.8	24.6	6.6	5.5
Глиноземистость al , %	7.7	11.9	12.8	7.5	5.9	7.9	5.5	6.0	0.3	0.9	0.0	0.2

Примечание. Соотношения FeO и Fe₂O₃ определены по FeO_т исходя из электронейтральности при расчете кристаллохимических формул (приведены в табл. 4); для всех образцов, кроме В-1391 и В-1442, количество В₂O₃ рассчитывалось из условия $B = 1.00$. Расчетные формулы: $f_{Fe} = 100FeO/(FeO + MgO)$, мол.%; $sp = 100SnO_2/(SnO_2 + Fe_2O_3)$, ат.%; $al = 100Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$, мол. %.

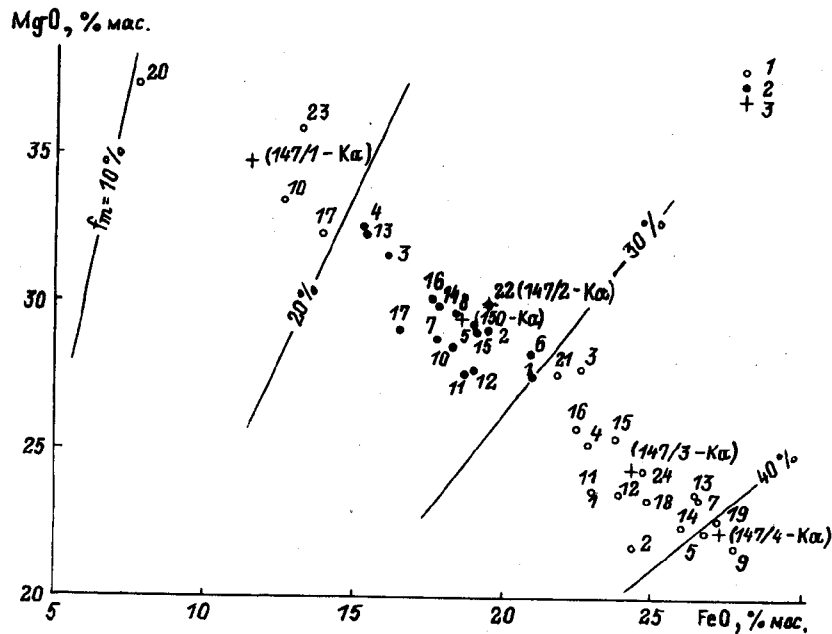


Рис. 4. Соотношения MgO и FeO в гулсите, месторождение Хопунваара.

1 — обр. 147-Ка, 2 — обр. 150-Ка, 3 — средние значения по группам железистости. Цифры соответствуют номерам индивидуальных микрозондовых анализов (Лисицын и др., 1991).

Fig. 4. MgO and FeO relations in hulsite, Hopunvaara deposit.

работах для моноклинных оксиборатов с железистостью до 25 % определен интервал с содержаниями SnO_2 от 0.5 до 5 мас. %. Однако при отмеченных расхождениях общая тенденция к увеличению содержания олова в моноклинных оксиборатах средней железистости ($f_m = 30-70\%$) проявляется отчетливо (рис. 5).

Переменное количество алюминия характерно практически для всех изученных образцов разновидностей гулсита, где оно колеблется от сотых долей до 1.5–2.1 мас. % Al_2O_3 (глиноземистость al — до 12.8 %, табл. 2). В отличие от оловянистости глиноземистость в моноклинных оксиборатах имеет иной характер зависимости от железистости минералов. Как уже отмечалось при изучении глиноземистого людвигита (Перцев, Александров, 1964), максимальные содержания алюминия характерны для высокомагнезиальных представителей людвигит-вонсенитовой серии. Эта же тенденция прослеживается и для оксиборатов гулситовой серии (рис. 5).

Аномальный химический состав по сравнению с большинством изученных моноклинных оксиборатов показали два микрозондовых анализа гулсита² (обр. 8-Ка) из месторождения Хопунваара (Лисицын и др., 1991; ан. 3/6 и 3/7 в табл. 3 указанной статьи). В образце установлены: 13.6 и 14.3 мас. % Al_2O_3 , высокая магнезиальность (33.5–36.1 мас. % MgO), существенное преобладание FeO (12.9–13.1 мас. %) над Fe_2O_3 (0.0–1.2 мас. %), высокое содержание олова (14.4–14.7 мас. % SnO_2), отсутствие марганца и титана; сумма 93.3 %. Пересчет усредненных по двум анализам аналитических данных (для условия $V = 1.00$) приводит к следующей кристаллохимической формуле: $(\text{Mg}_{1.62}\text{Fe}_{0.38}^{2+})_{2.00}(\text{Al}_{0.58}\text{Sn}_{0.20}^{4+} \cdot \text{Mg}_{0.20}\text{Fe}_{0.02}^{3+})\text{VO}_5$. Рассматриваемый состав характеризуется низкой железистостью ($f_m = 17.2\%$), практически предельными глиноземистостью ($al = 96.8\%$) и оловя-

² Принадлежность оксибората к моноклинной сингонии подтверждена электронно-микроскопическими исследованиями (табл. 3).

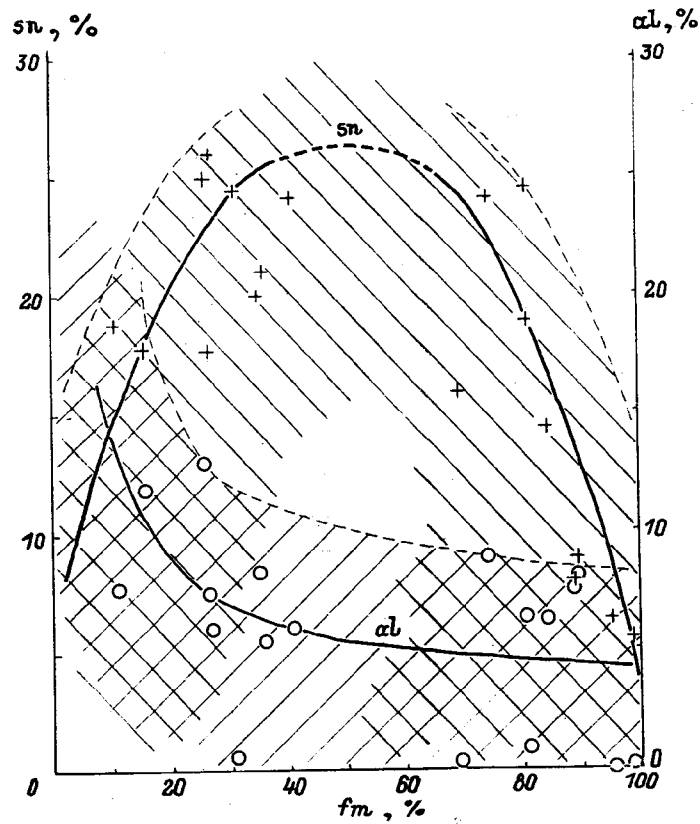


Рис. 5. Зависимость оловянистости (sn) и глиноземистости (al) оксиборатов гулситовой серии от их железистости (f_m).

Положение аппроксимирующих кривых определено по результатам анализов химических составов минералов (табл. 2 настоящей статьи; Vlisisis, Schaller, 1974; Yang e. a., 1985); пунктирными линиями ограничены поля возможного изменения показателей.

Fig. 5. Dependence of stannity (sn) and aluminosity (al) in oxiborates of hulsite series on their ferrousness (f_m).

Таблица 3

Расчет МДК гулсита
(обр. 8-Ка, Хогунваара, Карелия)
Calculation of the hulsite microdiffraction pattern

8-Ка		Кондратьева, 1969		
$d_{изм}, \text{нм}$	I	$d_{изм}, \text{нм}$	I	hkl
10.7	3	10.8	5	100
5.34	10	5.35	70	200
3.56	5	3.55	10	300
2.67	10	2.64	100	400
2.13	5	2.13	10	500
1.78	5	1.77	5	600

Примечание. Аналитик Т. С. Уланова, ВИМС.

нистостью ($sp = 91.4\%$). Дефицит в общей сумме анализа химического состава (6–7%) может быть вызван недостаточным набором определяемых катионов, в первую очередь сурьмы, возможное присутствие которой предполагается по аналогии с другим моноклинным оксиборатом – пинакиолитом (Norrestam, Hansen, 1990). Высокое содержание алюминия позволяет надеяться на наличие у моноклинных оксиборатов непрерывного изоморфного ряда гулсит–глиноземистый гулсит, соответствующего таковому у оксиборатов ромбической сингонии.

В гулситах из месторождений Килипин (Yang *et al.*, 1985), п-ва Сьюард на Аляске (Vlisidis, Schaller, 1974) и Полярной Якутии (табл. 2) содержание MnO изменяется в пределах от десятых долей до 1.7 мас.%. Для гулсита месторождения Хопунваара характерна низкая марганцовистость – не более 0.3–0.4 мас. % MnO.

Достаточно сложный химический состав оксиборатов гулситовой серии определил многообразие возможных изоморфных замещений в этих минералах. Для них обычен взаимообмен катионов в группе двухвалентных химических элементов (позиция Me^{2+}) с близкими ионными радиусами и соответствующими координационными числами – КЧ=6 (данные взяты из работы Р. Д. Шаннона – Shannon, 1976). В первую очередь он происходит между Me^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$) и Fe^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) в широком интервале содержаний, вплоть до полной замены одного элемента другим с образованием непрерывной серии по железистости ($f_m = 0–100\%$). Наряду с этим магний и/или железо могут замещаться на Mn^{2+} ($r = 0.83 \text{ \AA}$); возможно, в незначительных количествах в этом процессе участвует Ca ($r = 1.00 \text{ \AA}$).

Более сложный характер имеет изоморфизм катионов в позиции Me^{3+} . Здесь реализуется изовалентное замещение между Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) и Al^{3+} ($r = 0.54 \text{ \AA}$), и, судя по отдельным анализам химического состава минералов, может произойти полная замена трехвалентного железа алюминием. В присутствии Sb^{3+} ($r = 0.76 \text{ \AA}$) возможно замещение по схеме $Fe^{3+} \rightleftharpoons Sb^{3+}$.

Особый интерес представляют гетеровалентные замещения Fe^{3+} катионами Sn^{4+} ($r = 0.68 \text{ \AA}$) и Ti^{4+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$). Если вхождение титана в структуру моноклинных оксиборатов, по имеющимся в настоящее время аналитическим данным, ограничивается десятками долями процента, то олово, являясь типичным катионом в составе минералов гулситовой серии, может полностью заместить трехвалентное железо. Сомнительна возможность изоморфизма между Al^{3+} и Sn^{4+} из-за значительной разницы между размерами их ионных радиусов (около 26%).

Вероятнее всего, гетеровалентный изоморфизм с сохранением электронной-тральности соединений происходит по схеме $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Me^{4+} + Me^{2+}$, где $Me^{4+} = Sn^{4+}$ и Ti^{4+} , а в роли двухвалентного элемента-компенсатора (Me^{2+}) могут выступать Mg, Fe^{2+} и Mn^{2+} . Есть предположение о преимущественной роли магния при гетеровалентном замещении трехвалентного железа четырехвалентным оловом, основанное на наблюдениях аномальной просвечиваемости тонких зерен оксиборатов по сравнению с их ромбическими аналогами (Александров, 1980). В то же время в других публикациях (Александров, 1982, 1990) обосновывается механизм компенсации заряда двухвалентным железом. Возможно, элементами-компенсаторами могут быть любые из указанных выше двухвалентных катионов как по отдельности, так и совместно в зависимости от их химической активности в конкретных условиях минералообразования. Для упрощения расчетов и записи кристаллохимических формул оксиборатов в статье принято допущение, что при $f_m \leq 50\%$ гетеровалентный изоморфизм происходит по схеме $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Mg^{2+}$, а при $f_m > 50\%$ – $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Fe^{2+}$. Аналогичный характер замещения допускается для титана; марганец из-за его невысоких содержаний в изученных оксиборатах в качестве катиона-компенсатора не рассматривается. С учетом вышесказанного выполнен расчет кристаллохимических формул минералов гулситовой серии для образцов автора и по данным литературных источников (табл. 4).

Характеристика железо-магниевого оксибората гупкитовой серии
 Characteristics of the hulsite series ferromagnesian oxiborates

Месторождение, регион	Параметры элементарной ячейки, Å			Плотность, г/см ³	Кристаллохимическая формула, железистость (f _m), мол. %	Номер образца, литературный источник
	a	b	c			
Холунваара, Питкяранта, Карелия, Россия То же	Нет данных			Нет данных	(Mg _{1.75} Fe _{0.23} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.15}) [·] Al _{0.02} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 10.7	141/1-Ка
	10.677 (6)	93.10 (1)	180.06	—	(Mg _{1.64} Fe _{0.33} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14}) [·] Al _{0.08} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 15.6	147/1-Ка
	3.108 (3)	180.06	—	3.84		
	5.434 (3)	—	—	—		
	10.686 (6)	94.91 (1)	174.37	4.13	(Mg _{1.41} Fe _{0.57} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Mg _{0.19} Sn ⁴⁺) [·] Al _{0.08} [·] Ti ⁴⁺ _{0.01} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 26.2	150-Ка
" "	Нет данных			—	(Mg _{1.41} Fe _{0.57} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14}) [·] Al _{0.02} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 26.7	147/2-Ка
	10.677 (6)	93.10 (1)	180.06	3.99		
	3.108 (3)	180.06	—	—		
	5.434 (3)	—	—	—		
	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	(Mg _{1.39} Fe _{0.59} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.20}) [·] Al _{0.04} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 27.1	141/2-Ка
Килипи, Хунань, КНР	Нет данных			Нет данных	(Mg _{1.90} Fe _{0.66} Mn _{0.03} Ca _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14}) [·] Al _{0.01} [·] Ti ⁴⁺ _{0.01} [·] 0.95[B _{1.00} O ₃]O ₂ f _m = 31.2	Yang e. a., 1985
	10.70 (10)	94.6 (5)	177.87	4.18 (2)		
	3.06 (3)	180.06	—	4.15		
	5.45 (5)	—	—	—		
	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	(Mg _{1.22} Fe _{0.75} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.16}) [·] Al _{0.05} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 35.1	141/3-Ка
Холунваара, Питкяранта, Карелия, Россия То же	Нет данных			—	(Mg _{1.20} Fe _{0.77} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.17}) [·] Al _{0.04} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 35.9	147/3-Ка
	10.677 (6)	93.10 (1)	180.06	—		
	3.108 (3)	180.06	—	4.14		
	5.434 (3)	—	—	—		
	10.677 (6)	93.10 (1)	180.06	—	(Mg _{1.10} Fe _{0.88} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.19}) [·] Al _{0.04} [·] 1.00[BO ₃]O ₂ f _m = 40.7	147/4-Ка

Таблица 4 (продолжение)

Брукс-Маунтин, Аляска США	10.681 (5)	94.15 (4)	4.51	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.73} \text{O}_{2.00}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+}_{0.20}) [\text{BO}_3] \text{O}_{2.00}$ $f_m = 66.6$	Ямнова и др., 1975, 1978
	3.094 (2)	179.08	4.60		
	5.433 (3)				
Гольцовое, Тас- Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.684 (1)	94.20 (2)	4.36 (7)	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.65} \text{Mn}^{2+}_{0.03}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+}_{0.14}) [\text{BO}_3] \text{O}_{2.00}$ $f_m = 69.3$	B-1391
	3.087 (1)	177.99	4.64		
	5.411 (2)				
Брукс-Маунтин, Аляска, США	10.695 (4)	94.21 (3)	4.57	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.65} \text{Mn}^{2+}_{0.03}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+} \text{Al}_{0.06})$ $[\text{B}_{0.95} \text{O}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 69.4$	H-10-C, Visidis e. a., 1974 Konert e. a., 1976
	3.102 (1)	179.69	4.65 (4.62)		
	5.431 (1)				
То же	Нет данных		4.54	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.40} \text{Mn}^{2+}_{0.04}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+} \text{Al}_{0.05})$ $[\text{B}_{0.94} \text{O}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 80.5$	H-12, Visidis e. a., 1974 B-1442
	10.703 (5)	93.88 (3)	4.75		
	3.086 (5)	178.93	4.48 (3)		
Брукс-Маунтин, Аляска, США	5.430 (5)		4.83	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.42} \text{Mn}^{2+}_{0.05}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+})$ $[\text{B}_{0.98} \text{O}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 80.9$	P-1, Visidis e. a., 1974
	Нет данных		4.41		
	Нет данных		4.74		
Брукс-Маунтин, Аляска, США	Нет данных		4.54	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.21} \text{Mn}^{2+}_{0.06}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Al}_{0.07} \text{Fe}^{2+})$ $[\text{B}_{0.95} \text{O}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 84.1$	P-5, Visidis e. a., 1974
	Нет данных		4.75		
	Нет данных		4.67		
То же	"	"	4.74	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.21} \text{Mn}^{2+}_{0.06}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Al}_{0.07} \text{Fe}^{2+})$ $[\text{B}_{0.94} \text{O}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 89.2$	P-8, Visidis e. a., 1974
	"	"	4.74		
	"	"	4.77 (1)		
Титовское, Тас- Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.671 (6)	94.2 (1)	4.82	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.03} \text{Mn}^{2+}_{0.06}) (\text{Fe}^{3+} \text{Sn}^{4+} \text{Fe}^{2+}_{0.06})$ $[\text{BO}_3] \text{O}_{2.00} f_m = 95.2$	B-752
	3.094 (3)	178.47			
	5.42 (3)				

