

Межплоскостные расстояния гетеролита

Хан-Богдо		Стерлиг-Хил			Хан-Богдо		Стерлиг-Хил		
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
101	4,84	101	1	4,87	220	2,02	220	3	2,017
112	3,04	112	7	3,45	204	1,78	204	3	1,792
200	2,56	200	4	2,855	105	1,75	105	5	1,752
103	2,69	103	9	2,698	321	2,55	—	—	—
211	2,45	211	10	2,460	224	1,52	224	8	1,518
004	2,33	004	3	2,300	400	1,43	400	4	1,430

но-микроскопическое изображение, электроннограмму и энергодисперсионный спектр характеристического рентгеновского излучения.

Проведенное исследование позволило установить следующее. Минерал на электронно-микроскопических фотографиях представлен агрегатом тонкодисперсных частиц, размером 40–70 мкм. Энергодисперсионные спектры таких агрегатов содержат только характерные для него пики цинка и марганца, подтвердившие результаты микрозондового анализа. От этих поликристаллических частиц получена электронограмма с кольцевыми рефлексами. Ее расчет, приведенный в таблице, и параметры элементарной ячейки ($a_0 = 5,74$, $c_0 = 9,10$) в сопоставлении со значениями гетеролита из Стерлиг-Хила позволяют однозначно идентифицировать минерал как гетеролит.

Образование гетеролита, приуроченного к осветленным участкам черного редкоземельного минерала, связано с распадом твердого раствора. При понижении температуры входящие в состав первозданного минерала цинк (ZnO – 2,34%) и марганец (MnO – 4,14%) отделились и образовали самостоятельную фазу со структурой решетки типа шпинели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владыкин Н.В., Коваленко В.И., Дорфман М.Д. Гранитов (МНР). Новосибирск: Наука, 1983. Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов (МНР). Новосибирск: Наука, 1983. 118 с.
 2. Минералы. М.: Наука, 1967. Т. 2, вып. 3. 676 с.

УДК 549.73

С.В. РЯБЕНКО, Н.П. ДЕМИНА, И.С. НАУМОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАЛЬСТОНИТЕ

Фторалюминат натрия и магния – ральстонит $Na_x[Mg_xAl_{2-x}(F, OH)_6]^{\infty 3} \cdot H_2O$ – ранее считался исключительно редким минералом. Кроме первоначальной находки на криолитовом месторождении Ивигтут в Гренландии, были известны его единичные проявления в амазонитовых пегматитах Ильменских гор на Урале и в зоне окисления Верхне-Кайрактинского вольфрамового месторождения в Казахстане [3]. Отмечался он также в возгонах фумарол вулканов Камчатки и Везувия [1, 5]. В последние годы ральстонит был обнаружен в различных по генезису образованиях. Он был найден в миароловых пустотах щелочных гранитов Норвегии [7], гидротермальных жилах карбонатитов Голди (штат Колорадо, США) [8], щелочных редкометальных метасоматитах [2] и в продуктах вулканической деятельности многих вулканов мира [4]. Несмотря на многочисленные находки, которые позволяют исключить этот минерал из числа

очень редких, ральстонит остается малоизученным, что обусловлено нахождением его в малых количествах, сложностью состава и диагностики.

Нами изучен ральстонит из двух массивов щелочных гранитоподобных метасоматитов Восточной Сибири и Тувы. Они обладают многими сходными чертами минерально-петрографического состава, отвечающего щелочным (бескальциевым) гранитам—граносиенитам, и характеризуются единой фтор-редкометальной геохимической специализацией, известны в литературе как "апограниты", "редкометальные гранитоиды" и т.д.

Важнейшей минералого-геохимической особенностью этих образований является необычно высокое содержание в них фтора (на порядок превышающее кларк для щелочных гранитов), заключенного главным образом во фторидах. Наибольшим распространением среди них пользуются криолит, флюорит, гагаринит, слагающие совместно с танталониобатами и цирконо-силикатами комплексные фтор-редкометальные руды. В меньшей степени развиты фторалюминаты — томсенолит, прозопит, ральстонит, пахнолит, замещающие криолит. В приповерхностных участках отмечаются гипергенные фторалюминаты — геарксутит, чухровит.

Ральстонит обычно приурочен к участкам развития мономинеральных скоплений криолита, который слагает тела линзовидной гнездообразной формы в кварц-полевошпатовых пегматоидных, кварцевых обособлениях среди амфиболовых и эгирин-амфиболовых метасоматитов. Он отмечается в кавернах, пустотах выщелачивания крупнозернистого криолитового агрегата, в виде хорошо ограненных кристаллов, их друз, образуя тесные срастания с томсенолитом (рис. 1). Реже ральстонит образует ячеистые каолиноподобные корочки в виде тонкокристаллического мономинерального агрегата, выполняет отдельные трещинки в криолите.

Отдельные кристаллы ральстонита, размером от десятых долей миллиметра до 1,5–2 мм, прозрачные, бесцветные, иногда окрашены в молочно-белый, желтоватый цвет. Блеск стеклянный. Габитус октаэдрический, кубооктаэдрический, иногда с развитием граней ромбододекаэдра (рис. 2). Облик, близкий к изометрическому. Формы: $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$. Грани октаэдра гладкие, блестящие, часто слегка искривленные. Иногда на них четко проявлено блочное строение и слабая штриховка в одном или нескольких направлениях. Грани куба сильно матированы и обычно состоят из многочисленных ступеней полицентрического роста. Грани ромбододекаэдра также имеют хорошо выраженную ступенчатость, образованную гранями октаэдра. Отмечаются как закономерные, так и случайные срастания индивидов. Наиболее достоверно устанавливается двойникование по шпинелевому закону. Спайность по (111) несовершенная. Плотность и показатели преломления изученных образцов резко различны, как и для ральстонитов из других месторождений (табл. 2).

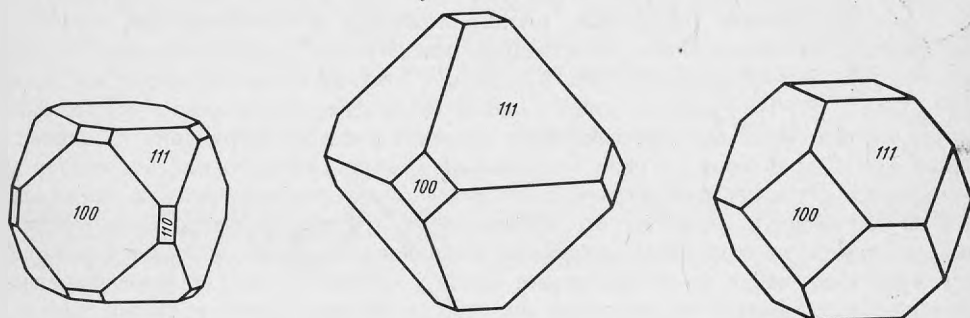
Оптическое изучение образцов из обоих месторождений показало, что они обладают различными свойствами. Ральстонит из Восточной Сибири, представленный главным образом хорошо окристаллизованными кубооктаэдрическими кристаллами, характеризуется секториальным строением и сильной аномальной анизотропией. При повороте столика микроскопа отдельные участки секторов гаснут не одновременно с волнообразными очертаниями светлых и темных пятен. Показатели преломления в отдельных зернах колеблются $n_g = 1,391–1,386$, $n_p = 1,387–1,383$; $+2V = 3–5^\circ$, оптически отрицательный. Образец из Тувы, не обнаруживающий кристаллических форм и характеризующийся скрытокристаллическим строением зерен, является изотропным и не обнаруживает даже следов анизотропии.

Термические исследования, выполненные для ральстонита из Восточной Сибири Р.Н. Юдиным на термоанализаторе "Setaram", Франция, показали отличия дифференциальных кривых нагревания и потери веса от приведенных для ральстонита из Гренландии [3]. На кривой ДТА наблюдается двойной эндотермический эффект при 302°C , что обусловлено обезвоживанием минерала и ступенчатым выделением воды. При этом потери в весе составляют 12,7% (содержание воды по химическому анализу 12,51%). При температуре 548°C наблюдается сильный экзотермический эффект, фиксирующий образование новой кристаллической фазы. Небольшой эндотермический эффект при



Рис. 1. Нарастание кубооктаэдрических кристаллов ральстонита на томсенолит; увел. 200

Рис. 2. Габитус кристаллов ральстонита из Восточной Сибири



717°С и особенно четкий при 786°С, по-видимому, связан с фазовыми переходами. При 852°С происходит инконгруэнтное плавление образца. Последующие эндотермические эффекты с максимумами 915, 968 и 1003°С характеризуют сложные процессы разложения ральстонита с выделением газовой фазы. Интегральное изменение массы составляет 54,3%.

Рентгеновское изучение образцов ральстонита из обоих месторождений (ДРОН-3, CuK_α), несмотря на различие их физических свойств, показало близость дифракционных картин по всем наиболее интенсивным рефлексам, а также подобие с ральстонитами из других месторождений (табл. 2). Расчет рентгенограмм, выполненный исходя из пространственной группы ральстонита $O_h^7 - Fd\bar{3}$, не выявил никаких отклонений от кубической симметрии, хотя в области дальних углов отмечается ряд слабых линий для образцов из Тувы и Казахстана, не обнаруженных у ральстонитов из других месторождений, что обусловлено, по-видимому, отличиями химического состава образцов.

Химический состав ральстонита сложный и изучен недостаточно. Большинство анализов, известных по литературным данным, являются неполными либо не рассчитываются на его формулу из-за аналитических ошибок и неоднородности исследованного материала.

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния ральстонита

Восточная Сибирь			Тува		Казахстан [3]		Ивигтут [3]		Ивигтут [10]		Айдахо [6]	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
111	5,75	100	5,741	100	5,71	10	5,68	9	5,74	100	5,72	100
211	—		3,995	1	—		—		—		—	
211,300	—		3,34	2	—		—		—		—	
311	3,01	100	2,986	60	2,97	10	3,00	9	3,01	53	2,97	60
222	2,88	100	2,864	50	2,86	10	2,86	8	2,88	75	2,85	25
400	—		2,481	5	2,48	4	2,45	1	2,49	14	2,46	20
331	2,288	30	2,278	12	2,27	5	2,27	4	2,29	32	—	
422	—		2,026	14	2,02	8	2,01	4	2,04	27	2,01	10
511,333	1,920	50	1,903	23	1,905	10	1,897	7	1,923	38	1,899	15
440	1,762	70	1,755	31	1,750	10	1,745	10	1,765	86	1,743	20
531	1,685	10	1,678	5	1,677	4	1,677	2	1,689	9	1,667	5
620	1,576	10	1,570	4	1,567	6	1,572	2	1,581	15	1,563	3
533	1,519	10	1,514	5	1,514	8	—		1,525	16	1,503	5
622	1,502	30	1,497	10	1,495	8	1,498	5	1,508	40	1,485	5
444	1,438	5	1,433	2	1,431	3	1,433	1	1,443	6	1,423	3
711,551	1,395	15	1,390	7	1,388	9	1,387	4	1,400	23	—	
731,553	1,296	15	1,293	5	1,290	9	1,290	5	1,302	14	1,284	5
800	—		1,241	2	1,241	5	1,241	1	1,250	20	1	
822,660	—		1,170	3	1,168	9	1,170	4	1,179	16	1,161	5
662	—		1,139	2	1,138	7	1,138	3	1,146	14	1,129	2
840	—		1,110	1,5	1,108	7	1,109	2	1,119	10	—	
931	—		1,04	1,3	1,088	3	1,041	2	—		—	
844	—		1,013	1	—		1,013	1	—		—	
933,771, 755	—		0,997	1	—		0,997	1	—		—	
10.1.0	—		0,987	0,5	—		—		—		—	
942,861	—		—		—		—		—		—	
10.2.2	—		0,955	1,5	—		—		—		—	
666	—		—		—		—		—		—	

Т а б л и ц а 2
Химический состав (в мас.%) и физические свойства ральстонита

Компоненты	Айдахо (США) [6]	Казахстан [3]		Ивигтут (Гренландия) [3]		Тува	Восточная Сибирь	Ивигтут (Гренландия) [10]
		ан. 1	ан. 2	ан. 1	ан. 2			
Na	0,27	3,33	3,84	4,20	4,25	5,51	7,58	10,28
Mg	0,1	3,60	4,34	4,44	4,39	6,09	7,88	9,86
Al	25,9	23,74	23,28	23,99	24,33	20,71	18,42	14,67
K	2,1	0,30	0,38	Не обн.	0,12	Не обн.	0,17	Не опр.
F	33,1	39,36	39,90	40,48	39,82	45,45	48,70	51,36
OH	21,4	17,29	17,43	18,48	19,54	11,25	7,78	4,22
H ₂ O	14,3	11,21	9,65	8,82	8,38	10,54	9,55	8,65
Прочие	2,88	1,58	1,58	—	0,16	2,28	0,90	0,95
Сумма	99,95	100,43	100,40	100,41	100,89	100,23	100,08	100,00
H ₂ O [±] (хим. ан.)	—	20,50	18,88	18,61	18,73	16,64	12,51	10,30
Формульные количества								
х	—	0,30	0,34	0,47	0,46	0,49	0,64	0,88
у	1,45	1,21	1,03	0,92	0,90	1,12	1,04	0,99

Преобладающие габитусные формы	Октаэдрические					Зернистые массы	Кубооктаэдрические	Кубические
Параметр элементарной ячейки, А	9,861	9,88	9,91	9,90	—	9,926	9,97	10,02
Оптические свойства	Изотропный			Слабо анизотропный	Изотропный		Сильно анизотропный	
Показатель преломления	1,462	1,424	1,419	1,421	—	1,407	1,389	1,37
Плотность	2,47	2,50	2,54	2,56	2,5	2,60	2,65	2,67
Примечание. Тувинский образец из коллекции Т.Н. Шуриги (ВИМС).								

Состав изученных образцов был определен химическим анализом из микроаналитических проб на тщательно отобранном материале (аналитик С.П. Пурусова, ВИМС). Как видно из результатов анализа (см. табл. 2), помимо основных элементов — Na, Mg, Al, F, H₂O, в составе ральстонита отмечаются кремний, кальций, железо в количестве 0,0n—n%, которые объясняются примесями томсенолита, кварца, гематита. Это подтверждается предварительным изучением образцов оптическим методом и на микронзондовом анализаторе "Самебах". Присутствующий во всех анализах калий, по-видимому, является изоморфным, замещающим натрий.

При расчете формул изученных образцов ральстонита были использованы данные А. Пабста [9], установившего для минерала дефектную структуру, близкую структуре пирохлора. В ее основе лежит каркас из Al—(F, OH) октаэдров, в центрах которых находятся Mg и Al, распределенные статистически в эквивалентных позициях. Молекулы H₂O, имеющие цеолитный характер, размещены в крупных полостях структуры, где также находятся атомы Na. Количество Na должно быть равным количеству Mg, замещающего Al по схеме $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Na^+$, в объеме, необходимом для компенсации отрицательного заряда каркаса. Общая формула ральстонита — $Na_x[(Mg_xAl_{2-x}) \times (F, OH)_6] \cdot yH_2O$.

При расчете были исключены примеси кальция, кремния, железа, а остаток пересчитан на 100%. Сумма атомных количеств магния и алюминия, согласно структурной формуле, была принята равной 2. Коэффициент при (OH) рассчитывался из учета необходимости компенсации валентностей катионной группы. Количество кристаллизационной воды, определение которой наименее точное, было рассчитано из суммы, равной 100%. Количество воды по химическим анализам приведено в табл. 2.

Произведенные расчеты привели к эмпирическим формулам ральстонита:



(Восточная Сибирь);



(Тува).

Сравнение полученных результатов и литературных данных по составу ральстонита из различных месторождений показывает исключительно широкие изменения в соотношении катионов Na, Mg и Al (см. табл. 2), закономерно отражающие гетеровалентный изоморфизм по схеме $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+} + Na^+$. Это свидетельствует о существовании изоморфного ряда с конечными членами $[Al_2 (F, OH)_6] \cdot H_2O - Na [MgAl (F, OH)_6] \cdot H_2O$, ранее предполагаемого Г. Паули на основании близости структурных характеристик ральстонита и гидроксил-фторалюмината, полученного искусственным путем [10]. Подтверждением его существования явилась находка ральстонита в гидротермально-измененных риолитах Биг-Саутерн-Бьютт, США, не содержащего в своем составе натрия и магния [6]. Другой конечный член ряда пока не найден в природе, но близким к нему является ральстонит из месторождения Ивигтут с формульным количеством натрия и магния, равным 0,88. Образцы ральстонита из Восточной Сибири, Тувы, как и из других месторождений, приведенные в настоящей работе, принадлежат к промежуточным членам ряда.

С переменным составом минерала связано колебание его физических свойств. Анализ их взаимосвязи, несмотря на ограниченность данных, позволил выявить некоторые зависимости, обусловленные гетеровалентным изоморфизмом между магнием и алюминием.

Параметр элементарной ячейки ральстонита колеблется в широких пределах и связан линейной зависимостью с количеством в нем магния. С увеличением формульного количества последнего на 0,1 параметр элементарной ячейки возрастает на 0,025 Å. В такой же зависимости изменяется и плотность минерала.

Соотношение плотности и показателя преломления ральстонита также выражается

линейной зависимостью, но носит обратный характер. Чем выше плотность минерала, тем меньше показатели преломления. Такая зависимость обусловлена различием ионных радиусов магния — 0,66 и алюминия — 0,51 (по Аренсу). Вхождение более крупного иона магния на место алюминия приводит к "разрыхлению" каркаса решетки и снижению ее плотности, вследствие чего уменьшается показатель преломления. При соотношении между элементами больше 0,5 : 1,5, по-видимому, происходит деформация решетки, результатом которой является аномальная анизотропия, отмечающаяся у ральстонитов из месторождений Восточной Сибири и Ивигтут.

Таким образом, точное измерение одного из физических свойств параметра элементарной ячейки, плотности и показателя преломления минерала вместе с использованием предлагаемых диаграмм позволяет устанавливать его приблизительный состав и экспрессно определять содержание основных компонентов.

Как отмечалось вначале, ральстонит может быть встречен в разнообразных по генезису образованиях. Условия нахождения минерала из массивов Восточной Сибири, Тувы и анализ литературных данных по другим его проявлениям показывают, что он образуется совместно с гидроксилсодержащими фторалюминатами — томсенолитом, пахнолитом, прозопитом, развиваясь по криолиту в обстановке, богатой фтором и щелочами, либо в продуктах вулканической деятельности и зоне гипергенеза флюоритсодержащих месторождений. Чутко реагируя на условия минералообразования, состав ральстонита отражает их особенности, что можно рассматривать в качестве типоморфного признака. В криолитсодержащих массивах Восточной Сибири, Тувы, условиям образования которых свойственна высокая активность натрия и фтора, его состав характеризуется повышенным содержанием этих элементов, приближается к максимально натриевому члену в криолитовом месторождении Ивигтут. В вулканогенных проявлениях и зоне гипергенеза некоторых флюоритсодержащих месторождений, где натрий — не характерный элемент, образуется в основном ральстонит, в составе которого преобладает алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Набоко С.И.* Вулканические эксгалации и продукты их реакций // Тр. Лаб. вулканологии. 1959. Вып. 16. С. 123—127.
2. *Рябенко С.В., Гайдукова В.С., Шурига Т.Н.* Мономинеральные скопления криолита в редкометалльных щелочных метасоматитах // Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983. С. 25—29.
3. *Степанов В.И., Молева В.А.* О ральстоните из Ильменских гор, Центрального Казахстана и с Камчатки // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1962. Ч. 91, вып. 5. С. 556—572.
4. *Bailey J.C.* Formation of cryolite and other aluminofluorides: A petrol. rev. // Bull. Geol. Soc. Denm. 1980. Vol. 20. P. 1—45.
5. *Carobbi C.* Fluoruro di alluminio, magnesio e calcio, Bisolfato sodico, merkallite ed hieratite fra i prodotti della attivita fumarolica vesuviana del 1934 // Accad. Sci., Lett. arti; Modena: atte e menor. ser. 5. 1936. Vol. 1. 33—42.
6. *Desborough G.A., Rostad Ora.* Hydrated aluminium hydroxyfluoride, ralstonite-like mineral at Big Southern Butte, Snake River Plain, Idaho // Amer. Miner. 1980. Vol. 65, N 9/10. P. 1057—1058.
7. *Gunzar R., Jan H.* Rare fluorides from a soda granite in the Oslo Region, Norway // Miner. Rec. 1980. Vol. 11, N 2. P. 83—91.
8. *Heinrich E.Wn.* Aluminofluoride minerals of the Coldie Carbotite Fremont County, Colorado // Mount. Geol. 1977. Vol. 14, N 2. P. 33—46.
9. *Pabst A.* Structural classification of fluo-aluminates // Amer. Miner. 1950. Vol. 35, N 3/4. P. 670.
10. *Pauly H.* Ralstonite from Jvigtut, Sonth Greenland // Ibid. 1965. Vol. 11/12, N 50. P. 1851—1864.