

отсутствуют. Вблизи рефлекса {111} на лауэграммах кристаллов второй разновидности дополнительные экстраотражения типа "шипов" не наблюдаются (рис.3а). Полученные результаты показывают, что ни одно из двух необходимых условий, определяющих структурный дефект в виде  $Ns_{(100)}$  (ИК-полоса  $1365\text{ см}^{-1}$  и дополнительные экстраотражения типа "шипов"), для кристаллов этой разновидности не выполняется. Следовательно, поглощение алмазов в ИК-области  $1358\text{--}1378\text{ см}^{-1}$  и дополнительные экстраотражения типа "шипов" на лауэграммах, действительно связаны с одним и тем же дефектом. Примесный азот, проявляющийся в ИК-спектрах полосой  $1282\text{ см}^{-1}$ , в алмазах второй разновидности образует дефекты в виде  $N_2$ , в то время как сегрегации многочисленных атомов в виде  $Ns_{(100)}$  для этой разновидности не характерны.

Таким образом, очевидно, что изменение внутреннего строения кристаллов II разновидности (по сравнению с кристаллами I разновидности) приводит не только к появлению не характерного для структурной морфологии алмаза кубического габитуса [3], но и к изменению формы вхождения азота в структуру алмаза.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1-2. *Elliot R.I.* Speculation on the centres formed by nitrogen in diamond. — Proc. Phys. Soc., London, 1962.
3. *Соболев Е.В., Бокий Г.Б.* К вопросу о природе экстрарефлексов типа "шипов" на лауэграммах природных алмазов. — Ж. структурн. хим., 1965, № 3.
4. *Соболев Е.В., Лисойван В.И.* О связи экстрарефлексов типа "шипов" в лауэграммах природных алмазов с оптическими свойствами. — ДАН СССР, 1967, № 3.
5. *Kaiser W., Bond W.L.* Nitrogen — a major impurity in common type diamond. — Phys. Rev., 1959.
6. *Evans T., Phall C.* Dislocation loops in diamond. — Phil. Mag., 1962, N 77.
7. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. Наука, 1973.
8. *Хартман П.* Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. — В кн.: Рост кристаллов, 1967, т.УП.
9. *Клюев Ю.А., Дуденков Ю.А., Непша В.И.* Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределению примесных оптически активных центров. — Геохимия, 1973, № 7.
10. *Соболев Е.В.* Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза. Тр. ин-та геол. и геофиз. Сиб. отд. АН СССР, 1978, № 403.

УДК 549

В.Г. ФЕКЛИЧЕВ

### ПРИРОДНЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ В ГРУППЕ ЭВДИАЛИТА

В некоторых пегматитах и гидротермалитах, залегающих в приконтактовых областях между фойяитами и рисчорритами юкспорского типа в Хибинском щелочном массиве, особенно в районе Лопарского перевала и на г.Эвеслогчорр наблюдаются выделения зонального эвдиалита. Внутренняя часть кристаллических зерен или выделений эвдиалита обычно светло-желтая или розовато-желтая, а их поверхностная корка окрашена в различной интенсивности лиловые тона. Более ранними исследованиями было установлено, отчетливое различие в оптических свойствах внешних и внутренних частей таких выделений эвдиалита как в Ловозерском [1], так и в Хибинском [2] щелочных массивах. Было установлено, что изменение желтого эвдиалита в лиловый идет не только в краях зерен, но и вдоль трещин, и оно сопровождается увеличением светопоглощения и дупреломления, появлением плеохроизма [2]. Причем оптический знак может меняться на противоположный, а может оставаться тем же, что и у неизмененного эвдиалита. Предположительно процесс изменения объяснялся окислением Mn и его продукты были названы оксизвдиалитами и оксизвколитами [1].

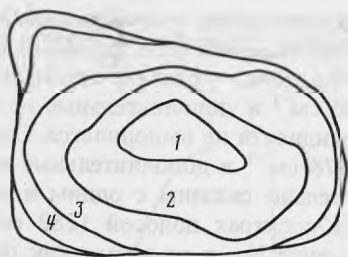


Рис. 1. Карта распределения оптической плотности в зернах зонального эвдиалита обр. 201 (значения плотности в условных величинах)

Образование отличающегося по свойствам эвдиалита не только во внешней зоне, но и по трещинам однозначно свидетельствует о том, что это процесс вторичный, не связанный с ростом первичного эвдиалита.

Дальнейшее исследование этих образцов было нами продолжено. Были приготовлены прозрачные шлифы зональных выделений обр. 201 и профотометрированы на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Фиксировалась оптическая плотность по профилям при длине волны 518 нм (область максимума полосы поглощения в оксиэвдиалитах по результатам наших измерений [2]).

На рис. 1 приведено распределение поглощения света в условных единицах в разрезе зонального выделения эвдиалита. Видно, что изменение желтого эвдиалита в лиловый идет постепенно с краев выделения и отдельных изолированных зерен. Постепенно к краям зерен и выделений меняется величина двупреломления.

Определение содержания MnO в желтых и лиловых зернах одних и тех же выделений эвдиалита показало, что его количество почти не меняется в процессе образования оксиэвдиалитов с учетом точности анализа (табл. 1).

С увеличением содержания марганца рефракция у оксиформ резко уменьшается, в то время как у неизмененного эвдиалита рефракция меняется в меньшей мере (табл. 1, рис. 2). Объясняется это, по-видимому, тем, что с увеличением содержания марганца у неизмененных эвдиалитов рост плотности опережает рост светопреломления. Весовая плотность окисных форм несколько меньше, а светопреломление больше, чем у соответствующих неизмененных эвдиалитов. Ранее [3] было замечено, что оксиэвдиалиты плохо растворяются в кислотах, например, в соляной, в то время как обычный эвдиалит растворяется хорошо. Гораздо устойчивее оксиформы и в процессе выветривания, чем обычный эвдиалит.

Все сказанное заставляет предположить, что с окислением происходят более глубо-

Таблица 1  
Свойства зон ( $n$  – светопреломление,  $d$  – удельный вес)  
и расчет из рефракций  $r_D$  у марганцовистых эвдиалитов

Образец	Зона	Цвет	Содерж. MnO, %	$n_{cp}$	$d_{cp}$	$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
85	внутр.	желт.	2,17	1,618	2,910	0,12040
	внешн.	красн.	2,20	1,625	2,905	0,12170
201a	внутр.	желт.	2,88	1,624	2,937	0,12022
	внешн.	лилов.	3,17	1,627	2,936	0,12072
2016	внутр.	желт.	3,65	1,625	2,940	0,12025
	внешн.	пепельно-лиловый	3,87	1,625	2,931	0,12062

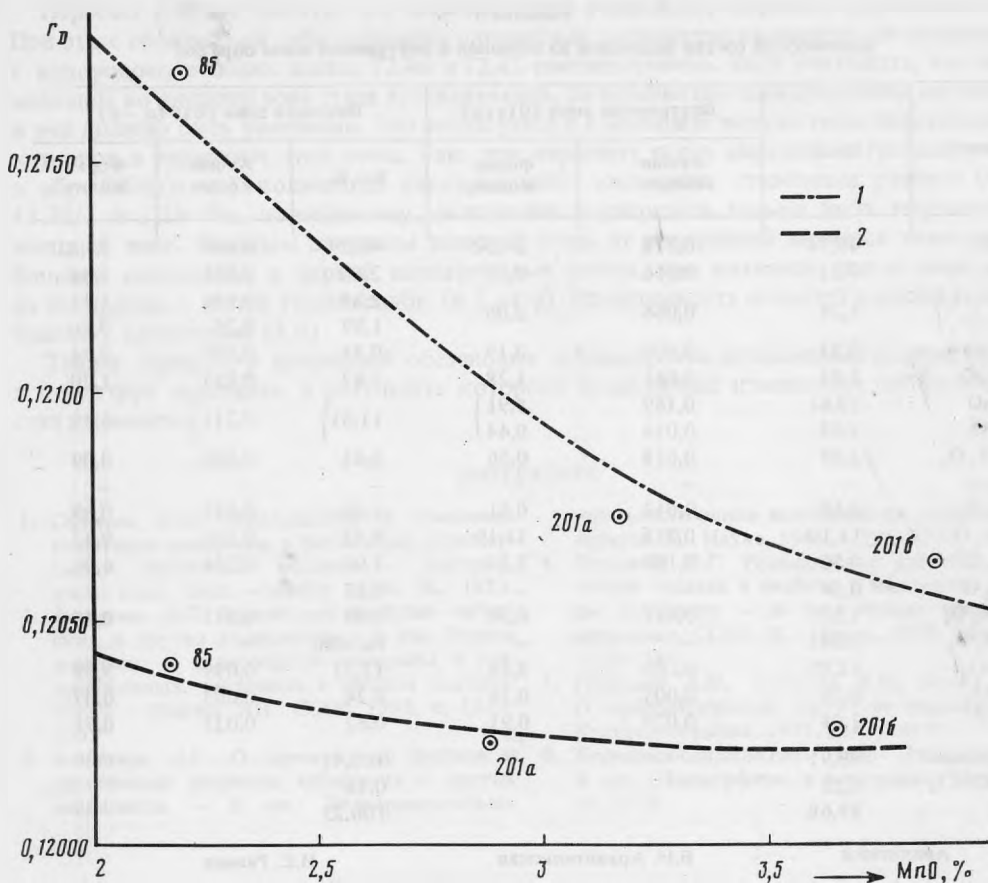


Рис. 2. Сравнение зависимостей удельной рефракции  $r_d = \frac{n^2 - 1}{D^2 + 2} \frac{1}{\alpha}$  от содержания MnO в первичных и окисленных эвдиалитах  
1 — оксисоединения, 2 — первичные эвдиалиты

кие изменения в химическом составе и структуре эвдиалита, и что эти изменения происходят постепенно, без разрушения основной структуры эвдиалита и изменения ориентировки его зерен.

Детальное изучение обр. 201 с г.Эвеслогчорр подтверждает это предположение. В этом образце желтая внутренняя зона к поверхности замещается темно-красной, а в некоторых участках у самой поверхности — пепельно-лиловой. В табл. 2 сопоставля-

Таблица 2  
Физические свойств эвдиалита в различных зонах обр. 201.

Зона	Цвет	Наличие спайности	Удельный вес	Наличие плеохроизма	Оптический знак	Светопреломление	
						$n_o$	$n_e$
Внутренняя	Желтый	Нет	2,937–2,94	Нет	—	1,627–1,628	1,621–1,622
Промежуточная	Лиловый	Нет	2,935–2,937	Слабый	+	1,624	1,629
Внешняя	Пепельно-лиловый	По (0001)	2,929–2,934	Отчетливый	+	1,620–1,622	1,630

Таблица 3

Химический состав эвдиалита из внешней и внутренней зоны обр. 201

Оксид	Вес. %	Внутренняя зона 201а (ж)		Внешняя зона 201б (п.-л.)		
		Атомн. колич.	Форм. колич.	Вес. %	Атомн. колич.	Форм. колич.
SiO <sub>2</sub>	46,74	0,778	24,32	48,29	0,804	24,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	0,016	0,50	2,60	0,051	1,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> } FeO }	5,24	0,066	2,06	2,88 1,89	0,036 0,26	1,11 0,80
MgO	0,23	0,006	0,19	0,35	0,009	0,24
MnO	2,91	0,041	1,28	3,87	0,055	1,70
CaO	10,61	0,189	5,91	11,81	0,211	6,49
SrO	1,43	0,014	0,44			
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89	0,018	0,56	0,45	0,003	0,09
BaO	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,60	0,013	0,41	1,35	0,029	0,89
Na <sub>2</sub> O	11,10	0,358	11,19	9,45	0,305	9,42
H <sub>2</sub> C <sup>++</sup>	0,96	0,107	3,35	2,02	0,224	6,95
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,54	—	—	0,15	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,52	0,011	0,34	2,03	0,015	0,46
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,045	—	—	Не обн.	—	—
ZrO <sub>2</sub>	12,89	0,105	3,28	12,21	0,099	3,39
TiO <sub>2</sub>	0,36	0,005	0,16	0,24	0,003	0,09
Cl	1,04	0,029	0,91	0,82	0,023	0,71
Сумма	99,91			100,41		
-O=Cl <sub>2</sub>	0,23			0,16		
Σ	99,68			100,25		
Аналитики		В.Н. Архангельская		И.С. Разина		

ются физические свойства трех зон, а в табл. 3 — химический состав внутренней и наружной зон. Пересчет химических анализов велся по методу Хей. При этом анализ внешней зоны и его пересчет взят из работы (4). Анализ внутренней зоны публикуется впервые и пересчитан с учетом того, что он близок к анализу желтого марганцевого эвдиалита обр. 85, исходя из чего объем элементарной ячейки взят такой же, как у образца 85 (внутренняя желтая зона).

Табл. 2 показывает, что свойства эвдиалита по зонам меняются постепенно. Сопоставление пересчитанных анализов внутренней и внешней зоны эвдиалитов обр. 201 (табл.3) показывает, что многие важные компоненты почти не меняются в своем содержании с учетом ошибок анализа. Распределение компонентов по позициям в структуре эвдиалита выполнено по правилам в работе [4]:

Обр. 201а (ж) (Na<sub>11,11</sub>Ca<sub>0,91</sub>)<sub>12</sub> (Ca<sub>5,00</sub> Sr<sub>0,44</sub> TR<sub>0,56</sub>)<sub>6</sub>

(Fe<sub>0,75</sub><sup>3+</sup> Mg<sub>0,19</sub> Mn<sub>1,28</sub><sup>2+</sup> Ti<sub>0,16</sub> Zr<sub>0,28</sub> Nb<sub>0,34</sub>) Zr<sub>3</sub> Si<sub>24</sub> O<sub>72</sub>

|| (Si<sub>0,32</sub> Al<sub>0,50</sub> Fe<sub>1,31</sub><sup>3+</sup> K<sub>0,41</sub> Na<sub>0,08</sub>)<sub>2,62</sub> (O<sub>0,46</sub> (OH)<sub>3,35</sub> Cl<sub>0,91</sub>)<sub>4,72</sub>

Обр. 201б (п.-л.) (Na<sub>9,42</sub> K<sub>0,06</sub> Ca<sub>0,82</sub> Mn<sub>1,70</sub><sup>2+</sup>)<sub>12</sub> (Ca<sub>5,67</sub> Mg<sub>0,24</sub> TR<sub>0,09</sub>)<sub>6</sub>

(Fe<sub>0,80</sub><sup>2+</sup> Fe<sub>1,11</sub><sup>3+</sup> Zr<sub>0,39</sub> Nb<sub>0,46</sub> Ti<sub>0,09</sub> Al<sub>0,15</sub>)<sub>3</sub> Zr<sub>3</sub> Si<sub>24</sub> O<sub>72</sub>

|| (Si<sub>0,83</sub> Al<sub>1,39</sub> K<sub>0,83</sub>)<sub>3,05</sub> (O<sub>0,43</sub> (OH)<sub>6,95</sub> Cl<sub>0,71</sub>)<sub>8,09</sub>

Пересчет анализа 2016 (п.-л.) выполнен при учете всего марганца двухвалентным. При этом обращает на себя внимание одинаковое количество кислорода, не связанного с водородом, в обеих зонах, 72,46 и 72,43 соответственно. Если учитывать, что часть марганца во внешней зоне стала трехвалентной, то количество внекаркасного кислорода в ней должно быть увеличено. Это согласуется и с большим количеством внекаркасных катионов в эвдиалите этой зоны. Так, при пересчете всего марганца в трехвалентный в обр. 2016 (п.-л.) количество внекаркасного кислорода становится равным  $0,43 + 1,70/2 = 1,28$ . Но, по-видимому, окислению подверглась только часть марганца во внешней зоне. Главным отличием внешней зоны от внутренней является значительно большее содержание в первой внекаркасных ионов, как катионов, так и анионов, а из последних — ионов гидроксиллов (в 2 раза). Насыщенность полостей каркаса ионами близка к предельной (5,6).

Таким образом, в природной обстановке зафиксирован интенсивный ионный обмен в структуре эвдиалита, в результате которого существенно изменились состав и свойства эвдиалита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Е.И. Минералогия и геохимия вторичных процессов в пегматитах Ловозерского щелочного массива. — Автореф. дисс. канд. геол. — минер. наук. М., 1953.
2. Фекличев В.Г. Оптические свойства хибинских и других эвдиалитов — В кн.: Редкие элементы и акцессорные минералы в ультраосновных, щелочных и кислых породах. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 121—135.
3. Фекличев В.Г. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиалитов. — В кн.: Экспериментально-методологические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965, с. 195—213.
4. Фекличев В.Г. Исследование взаимозависимостей состава и свойств у минералов группы эвдиалита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28 с.126—144.
5. Голышев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. О кристаллической структуре эвдиалита. — Кристаллография, 1971, т.16, вып. 1.
6. Борнеман-Старынкевич И.Д. Эвдиалит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.