

В.А. КОРНЕТОВА, Г.Е. КАЛЕНЧУК, О.Л. СВЕШНИКОВА,
Е.В. КОРНЕТОВА, Е.В. ВЛАСОВА

КАЛЬЦИЕВЫЙ РОДОХРОЗИТ, БЛИЗКИЙ К КУТНАГОРИТУ В КЕРЧЕНСКИХ ЛИМОНИТОВЫХ БОБОВЫХ РУДАХ

Кальциевый родохрозит (инв. № 83736) встречен в некоторых горизонтах керченских позднегерцинских железных руд в карьере Е. Он образует псевдоморфозы облекания, а иногда и замещения по раковинам моллюсков или корки на скоплениях оолитов лимонита, намытых в полости раковин. Цвет Са-родохрозита бледно-розовый, обычно он полупрозрачен. Когда же он покрывает тонкой (до 0,1 см) корочкой оолиты и они просвечивают сквозь нее, корка приобретает голубовато-синий оттенок. Минерал, слагающий корки, очень вязкий, его трудно расколоть или раздробить. Корочка, облекающая почти целиком измененную известковую стенку раковины (рис. 1, а), состоит из сферолитов, которые слагаются кристаллами-волоконцами. Под микроскопом при большом увеличении видно, что сферолиты образованы тончайшими неделимыми (рис. 1, б), а вещество минерала вполне однородно. Легко вскипает в HCl. $n_o = 1,70$, $n_e = 1,520$, оптически отрицательный.

Иногда Са-родохрозит находится в ассоциации с темно-желтым баритом, но последний образуется позже, формируя на поверхности Са-родохрозита радиально-лучистые игольчатые агрегаты.

Дифрактограмма Са-родохрозита практически идентична рентгенограмме кутнагорита из Франклина, Нью-Джерси [3] (табл. 1). Однако необходимо отметить расщепление ряда пиков, что может быть связано с различными причинами (неоднородностью состава, снижением симметрии за счет упорядочения структуры и т.п.), что требует специального исследования.

Был произведен химический анализ Са-родохрозита (табл. 2). Помимо элементов, определенных химическим анализом, в минерале были спектрально установлены: Ag ~ 0,08; Si, Al, Nb, Ti ~ 0,1; Ba ~ 0,05; Y, La ~ 0,01 (?); Sr ~ 0,02; Bi ~ 0,002%.

Было произведено термическое изучение образца Са-родохрозита на дериватографе фирмы "МОН", Венгрия, системы Паулик и др. (рис. 2, а). Исходная навеска 900 мг, потеря веса 320 мг ~ 36%; чувствительность 500 мг, ДТА 1/10, скорость съемки 10 град/мин. Температурные (max) эндопики: 592, 708, 750, 783, 840, 883, 951°. Форма кривой ДТА-а достаточно своеобразна.

Условия съемки: Дрон-2; 40 kV – 20ма, излучение медное, внутренний стандарт – германий.

Т а б л и ц а 1

Рентгенограмма Са-родохрозита (1) и сравнение ее с кутнагоритом (2)
из Франклина, Нью-Джерси [3]

1		2		1		2	
I	d	I	d	I	d	I	d
8	4,270	5	4,268	—	—	4	2,095
10	3,738	20	3,753	40	2,014	19	2,043
100	2,950	100	2,935	—	—	9	1,876
—	2,903	—	—	30	1,831	27	1,837
—	—	5	2,730	35	1,800	31	1,814
—	—	4	2,593	—	—	6	1,588
20	2,442	—	—	10	1,565	4	1,566
10	2,404	14	2,437	10	1,546	3	1,540
20	2,191	19	2,225	—	—	7	1,486

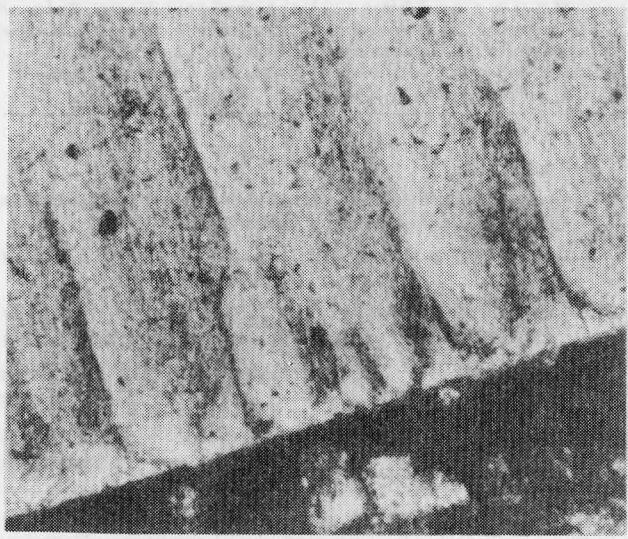
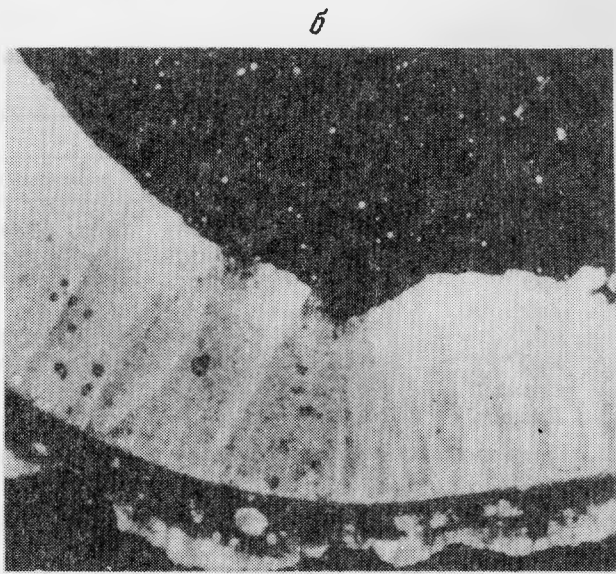
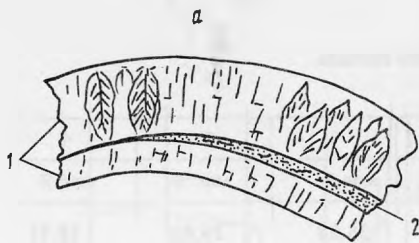


Рис. 1. Разрез через стенку раковины моллюска (2), на которой в виде сферолитовой корки (1) развился Сародохрозит (а); сферолитовая корка Са-родохрозита (б) под микроскопом, николи скрещены, увел. 30 и 120

В том же режиме были сняты кутнагорит из Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси (инв. № 66285), бледно-розовый и крупнокристаллический (образца из Франклина, Нью-Джерси, в нашем распоряжении не оказалось).

Кривая для кутнагорита из Стерлинг-Хилл (рис. 2, ДТА-б) по конфигурации совпадает с кривой, приводимой К. Фронделем [3] для образца кутнагорита из Франклина, Нью-Джерси (на кривой видны два крупных эндопика). Однако для кривой ДТА-а исследуемого Са-родохрозита можно отметить лишь совпадение температур эндотермических пиков кривых а и б: это 783 и 785°, а также 883 и 881°. Кривая ДТА-а также не похожа на кривую родохрозита из Джидинского месторождения, полученную при тех же условиях, хотя положения первого главного эндопика для исследуемого образца (597°) и эндопика родохрозита (593°) совпадают.

В целом форма кривой ДТА-а свидетельствует о возможной неоднородности состава исследуемого минерала. Последнее подтверждается и изучением на рентгене. Эта неоднородность может найти свое объяснение в небольшом геологическом возрасте

Т а б л и ц а 2

Химический состав Са-родохрозита из Керчи и сравнение его состава с кутнагоритом и родохозитами

Окислы	1			2	3	4
	мас.%	атом. кол-во	формульн. ед.	мас.%	мас.%	мас.%
MnO	36,40	0,5131	0,5549	35,28	29,80	28,31
CaO	23,40*	0,4178	0,4518	—	3,13	27,44
FeO	0,017 ² *	—	—	26,18	13,93	0,50
ZnO	0,006	—	—	—	14,88	—
CO ₂	39,59	0,8998	0,9732	37,98	37,45	41,80
MgO	0,65	0,0161	0,0174	—	Сл.	2,21
Сумма	100,15 ³ *			99,44	99,44 ⁴ *	100,26
Делитель	1,6741					

* Среднее из трех определений. Са при разведении в 1000 раз — 25, 22; в 50 раз — 21,76; в 33,4 раза — 22,90.

²* Пересчет из Fe₂O₃ = 0,02%.

³* В сумму также входят: Na₂O — 0,06; K₂O — 0,02; Fe₂O₃ — 0,02; CoO < 0,002; NiO < 0,0002; PbO < 0,003; CuO < 0,001%.

⁴* В сумму входят S — 0,05, H₂O — 0,20.

П р и м е ч а н и е. 1 — кальциевый родохрозит, Керчь. Аналитик Г.Е. Каленчук, ИГЕМ АН СССР; 2 — железистый родохрозит ("олигонит"), Ледвилл, Колорадо [2, с. 265]; 3 — цинковый родохрозит (капиллит), Капиллитас, Аргентина [2, с. 265]; 4 — кутнагорит, Франклин, Нью-Джерси [3]. После пересчета химического анализа Са-родохрозита из Керчи и умножения на 2 его формула: (Ca_{0,90}Mg_{0,03}Mn_{0,10})Mn_{1,00}[CO₃]_{1,95}.

Т а б л и ц а 3

Сравнительная таблица частот поглощения деформационных колебаний CO₃-иона в родохрозите и кутнагоритах

Минерал	ν_2 внеплоскостные колебания	ν_4 плоскостные колебания	Минерал	ν_2 внеплоскостные колебания	ν_4 плоскостные колебания
Родохрозит	870	730	Кутнагорит, инв. № 79407	877	725
Кутнагорит, инв. № 66285	875	724	Са-родохрозит из Керчи, инв. № 83736	868	722

образца (около 2 млн. лет), в его тончайшей сферолитовой структуре, в степени упорядоченности и т.д.

Проводилось исследование ИК-спектра образца Са-родохрозита из Керчи и сравнение полученной кривой с кривыми кутнагорита из Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси (инв. № 66285), кутнагорита из Кутна Гора, Чехословакия (инв. № 79407), а также родохрозита из Джидинского месторождения (рис. 3). ИК-спектры этих образцов были получены на приборе UR-10 фирмы "Карл Цейс, Йена", в диапазоне 400–2000 см⁻¹. Препараты для съемки готовились методом суспендирования в изобутиловом спирте с последующим осаждением частиц на пластинку КВг. В ИК-спектре для исследованного Са-родохрозита из Керчи отмечены следующие полосы поглощения: 722 см⁻¹ — плоскостные деформационные колебания CO₃-иона, 868 см⁻¹ — внеплоскостные деформационные колебания CO₃-иона, 1420–1430 см⁻¹ антисимметричные валентные колебания С–О. Положение этих полос поглощения ближе к родохрозиу (727, 870, 1435 см⁻¹), чем к доломиту (729, 880, 1450 см⁻¹). Однако и в том и другом случае можно говорить лишь о практически неискаженной локальной симметрии треугольников CO₃.

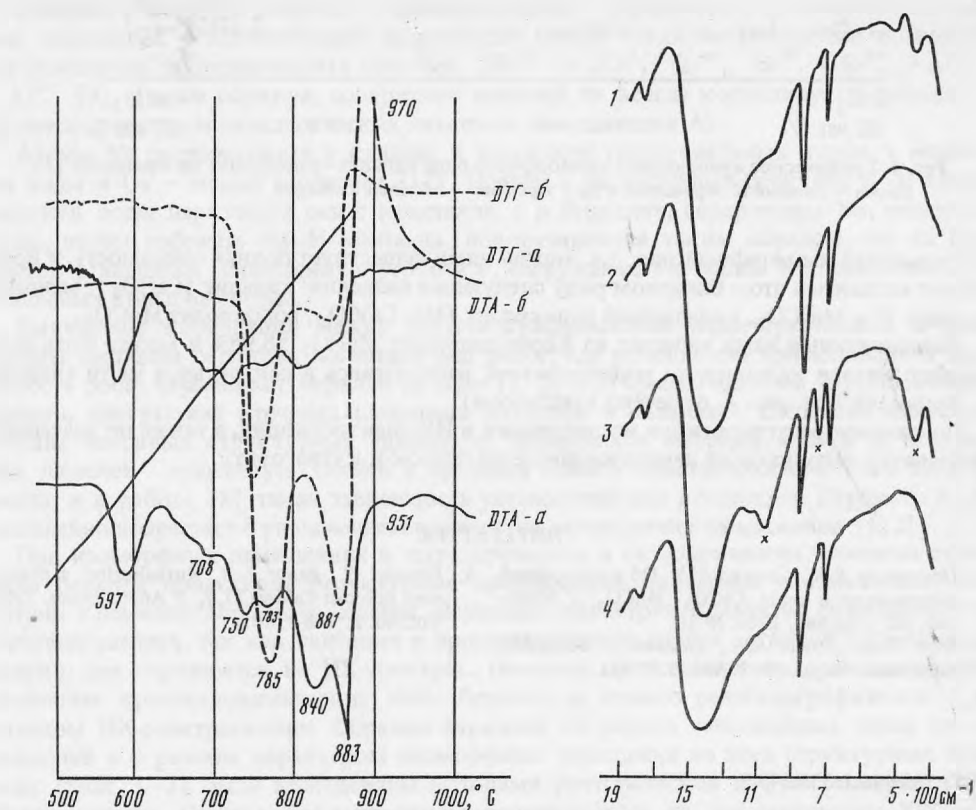


Рис. 2. Кривые нагревания Са-родохрозита (ДТА-а) и кутнагорита (ДТА-б) из метеорождения Стерлинг Хилл, Нью-Джерси, США

Рис. 3. ИК-спектры: родохрозита из Джидинского месторождения (1), кутнагорита из Стерлинг Хилл (обр. 66285) (2), кутнагорита из Кутна Гора, Чехословакия, крестик — примесь кварца (3), Са-родохрозит из Керчи (4)

Но поскольку для карбонатов наиболее характеристична полоса ν_4 , то сравнение данных ИК-спектроскопии (табл. 3) этих карбонатов свидетельствует в пользу близости керченского образца к кутнагориту.

Пересчет же данных химического анализа вполне удовлетворяет составу Са-родохрозита — $(Mn, Ca)CO_3$.

В природе известны железистый родохрозит (см. табл. 2, ан. 2) и цинковый родохрозит (см. табл. 2, ан. 3) [2], а также кутнагорит, представляющий собой карбонат Mn и Ca, содержащий примерно в равных количествах СаО и MnO и имеющий структуру доломита. Однако во всех приводимых примерах для химического состава кутнагоритов характерна некоторая примесь Mg и Fe [3]. При этом, по-видимому, незначительная примесь железа достаточна, чтобы Са-Mn-карбонат приобрел структуру доломита. В случае же нашего минерала (см. табл. 2, ан. 1) содержание этих элементов весьма невелико — менее 1%. Наиболее чистый от примесей кутнагорит из Франклина, Нью-Джерси (см. табл. 2, ан. 4), содержит примесь MgO и FeO в сумме 2,71%.

К. Фрондель и Л. Бауэр [3] приводят график изоморфных взаимоотношений между кальцитом и родохрозитом (рис. 4). В средней части графика обнаруживается разрыв смесимости от 36,14 до 81,47 содержания $MnCO_3$, а точки, соответствующие Са-родохрозитам, соответствуют минералам с высоким марганцевым компонентом — 81,77–83,5 мас.% $MnCO_3$.

В.И. Павлишин и М.М. Сливко [1] считают, что кальцит и родохрозит составляют

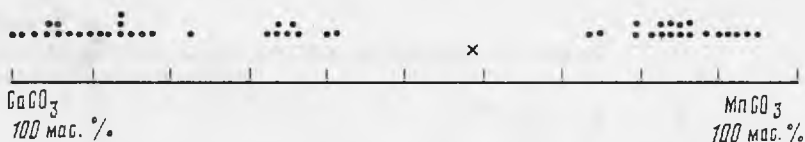


Рис. 4. Графическое изображение изоморфного ряда кальцит—родохрозит по Фронделю [3]
Точки — данные К. Фронделя и др.; крестик — образец из Керчи

непрерывный изоморфный ряд, т.е. между ними существует полная смесимость, и предлагают оставить в этом бинарном ряду следующие названия: кальцит (CaCO_3), манганокальцит $(\text{Ca, Mn})\text{CO}_3$, кальциевый родохрозит $(\text{Mn, Ca})\text{CO}_3$, родохрозит MnCO_3 .

Исследованный нами минерал из Керчи содержит MnCO_3 58,98% и может быть справедливо назван кальциевым родохрозитом, располагаясь в центральной части графика К. Фронделя (см. рис. 4, отмечено крестиком).

По данным рентгеновского исследования и ИК-спектроскопии, а также по значениям температур эндопиков на дериватограмме он близок к кутнагориту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлишин В.И., Сливко М.М. Об изоморфной смесимости в ряду CaCO_3 — MnCO_3 // Минерал. сб. (Львов). 1962. № 16.
2. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. L., 1962. Vol. 5. P. 371.
3. Frondel C., Bauer L.H. Kutnahorite: a manganese dolomite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ // Amer. Miner. 1955. Vol. 40. P. 748—760.

УДК 549.646.1:535.343.2

В.С. КУРАЖКОВСКАЯ, И.И. КУПРИЯНОВА, М.И. НОВИКОВА

ИК-СПЕКТРЫ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ БЕРИЛЛА

Берилл кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе $P6/mcc$. Теоретические параметры чистого $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ должны быть $a_0 = 9,20$, $c_0 = 9,17 \text{ \AA}$ [11]. Однако природные бериллы всегда содержат значительное число добавочных компонентов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg , Mn , Cr , Li , Na , Cs , H_2O и др.), которые вызывают деформации кристаллической структуры и изменение параметров ячейки [1, 2, 8]. Существуют две главные схемы изоморфизма в бериллах: $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{R}^+$ и $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{R}^+$, где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}$, Mg , Mn , а R^+ — крупные щелочные катионы, заполняющие в соответствии со своими размерами пустоты в каналах структуры и служащие компенсаторами валентности при гетеровалентном изоморфизме. В соответствии с этими схемами предложено выделять три кристаллохимических типа: "нормальные", или *n*-бериллы, с составом, близким к стехиометрическому; *t*-бериллы, в которых тетраэдрические позиции Be частично заняты ионами Li ; *o*-бериллы с замещениями в октаэдрических позициях Al на Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg [1]. Однако сложная система изоморфных замещений в структуре минерала не ограничивается указанными схемами. Во всех анализах бериллов наблюдается недостаток Be , который может быть частично восполнен не только Li^+ , но также Si^{4+} и Al^{3+} . В результате замещения Be^{2+} более высоковалентными катионами суммарный коэффициент группы Be в формуле оказывается меньше трех. По определению Н.В. Белова, такие бериллы являются "дефектными", или "дефицитными", структурами вычитания [4]. Дефицит бериллия может также возникать путем вхождения лишь щелочей в каналы: $\text{Be}^{2+} \rightarrow 2\text{R}^+ + \square_{\text{Be}}$. Возможны также случаи, когда часть ионов Al^{3+} входит в Si -тетраэдры, восполняя дефицит Si^{4+} [3]. Тогда щелочные ионы, помещаясь внутри шестичленных колец, компенсируют пониженный заряд тех