

В.Г. ФЕКЛИЧЕВ, Т.Н. ИВАНОВА, Г.И. БОЧАРОВА,  
М.Д. ЖЕЛЯЗКОВА-ПОНАЙОТОВА, Г.Ф. ПЛАХОВ, С.А. ГОРБАЧЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИТОВ – КОЧУБЕИТА И КЕММЕРЕРИТА

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование каждого минерала с противоречивыми данными требует особого внимания. Но это совершенно необходимо для пополнения системы минералов. Ниже даются результаты такого комплексного исследования хромосодержащих хлоритов.

Хромосодержащие хлориты впервые были открыты в России. В 1836 г. Ф.И. Герман послал для исследования образец такого хлорита из месторождения Бисерское (Урал), и вскоре его описание появилось в Горном журнале [15] под названием "кеммерерит" (в честь русского горного инженера Кеммерера). В том же году было введено еще одно название для хромосодержащих хлоритов — "родохром", для образца с Урала [42]. Найденный Н.П. Барбот де Марни образец также на Урале, в Каркодинском руднике около Уфалея, был исследован Н.И. Кокшаровым [11] и описан под названием "кочубейт" (в честь П.А. Кочубея). Все три введенных названия использовались неоднократно в последующем при описании хромосодержащих хлоритов. Наряду с этим использовалось название с приставкой "хромовый" (хромосодержащий), прибавляемой к названию хлорита, например хромовый клинохлор.

Представления о том, что такое кеммерерит и кочубейт (название "родохром" с самого начала использовалось для обозначения хромосодержащих хлоритов в виде порошковатых налетов бледно-розового цвета) менялись. Были попытки дать разграничения между ними по химическому составу, оптическим свойствам, структурным, морфологическим особенностям. Некоторые из этих попыток имели основания и многократно подтверждались, другие — опровергались в дальнейших исследованиях.

В последнее время появились предложения упразднить названия "кочубейт" и "кеммерерит" как лишние на основании только того, что некоторые, позднее введенные новые представления о природе кочубейта и кеммерерита (например, в работе Д. Лафама [33]) не оправдались. С этим трудно согласиться.

Наши исследования хромосодержащих хлоритов были направлены на анализ имеющегося литературного материала о природе хромосодержащих хлоритов. Кроме того, было проведено комплексное изучение состава и свойств хлоритов с различным содержанием  $Cr_2O_3$  (пять образцов, для четырех из которых впервые выполнены химические анализы).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Химический состав хромосодержащих хлоритов невозможно рассматривать в отрыве от химизма хлоритов вообще. В одной из ранних обширных сводок по химизму хлоритов [38] хромосодержащие хлориты выделены в особую группу, и к ним применяются характерные для них названия — "кочубейт" и "кеммерерит" ("родохром"), правда, отмечается близость по химизму кочубейта к клинохлору, а кеммерерита к пеннину. Особо выделяются также хромисто-железистые прохлориты. В сводке Ж. Орселя собрано 28 анализов хромосодержащих хлоритов, большинство из которых выполнены в середине и в конце прошлого века и не являются достаточно полными и точными. Для классификации хлоритов Ж. Орсель [38] применяет коэффициенты (характеристики) состава:  $s = \frac{SiO_2}{R_2O_3}$ ,  $f = \frac{FeO}{MgO}$ ,  $a = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ . Для хромосодержащих хлоритов

применяется коэффициент  $c = \frac{Cr_2O_3}{Al_2O_3}$ . При  $c > 0,1$  хлориты называются "хромовые", при  $c < 0,1$  — "хромосодержащие".

Современная классификация хлоритов возникла благодаря послевоенным работам [39, 19, 28]. Здесь хромосодержащие хлориты не образуют самостоятельных класси-

фикационных единиц. Так, по [19], хромсодержащие (хромовые) хлориты рассматриваются как разновидности в рядах пеннина и пеннин — клинохлора, клинохлора и клинохлор-прохлорита, амезита. М. Хеем [28] построена единая двумерная (плоскостная) диаграмма для классификации хлоритов, где по координатам откладывается формульное количество Si (кремнистость) и сумма  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  (железистость). В ней отсутствуют названия "кочубеит" и "кеммерерит" (родохром). Правда, М.Хей [28] сохранил особое название "кочубеит" за хлоритами с содержанием  $Cr_2O_3$  более 4,0 мас.%. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман [5] склоняются к использованию названия "хромовый", добавляемому к основному названию хлорита по номенклатуре М. Хея, хотя в сводке химических анализов хлоритов в своей книге используют самостоятельное название "кеммерерит".

В работе Д. Лафама [33] доказывалось, что в хромсодержащих хлоритах (принимались во внимание хлориты с содержанием  $Cr_2O_3 > 2,0$  мас.%) Cr замещает Al в тетраэдрической координации (такие хлориты он предложил называть кочубеитами) или Cr располагается в октаэдрической координации (такие хлориты он предложил называть кеммереритами).

Точной расшивкой кристаллической структуры хромсодержащих хлоритов было доказано, что Cr располагается только в октаэдрической позиции при любом его содержании [40]. Эти структурные исследования сопровождаются 10 новыми микрозондовыми анализами хромсодержащих хлоритов, которые пересчитаны в этой работе на кристаллохимические формулы, с отдельным представлением тальковых и бруситовых слоев (вода в анализах не определялась и взята по разности). Cr помещался в формулах в октаэдры бруситового слоя. Все 10 исследованных в этой работе хлоритов относятся к маложелезистым клинохлорам — пеннинам ( $Si\ 2,93-2,23$ ,  $\Sigma Fe\ 0,06-0,19$ ). При расчете кристаллохимических формул мы Cr также помещали в октаэдрические позиции.

В дальнейшем будем пользоваться при классификации хромсодержащих хлоритов диаграммой М. Хея и соответствующими номенклатурными названиями (клинохлор, пеннин и т.п.), а названия "кочубеит" и "кеммерерит" применять как названия хромсодержащих разновидностей этих хлоритов, причем название "кочубеит" будем применять к разновидностям хлоритов, содержащим  $\sim 1,5-4,5$  мас.%  $Cr_2O_3$ , а название "кеммерерит" — к разновидностям хлоритов, содержащим  $> 4,5$  мас.%  $Cr_2O_3$ . Полное обоснование этому будет дано после наших комплексных исследований состава и свойств хромсодержащих хлоритов.

Нами из литературы собраны по возможности все химические анализы хлоритов с содержанием  $Cr_2O_3$  более  $\sim 1\%$  (максимально 13,46%). При этом пересчитывались на формулу только анализы, выполненные в XX в., так что многие устаревшие анализы из обзора Ж. Орсея [38] на кристаллохимическую формулу мы не пересчитывали. Анализы хромсодержащих амезитов из работ Д.П. Сердюченко [19] и И.А. Зимина [6] не учитывали, так как амезит, по новейшим данным [5], относится к группе не хлоритов, а септехлоритов; более близких по структуре к минералам группы серпентина. Всего нами было пересчитано на кристаллохимическую формулу 36 анализов хромсодержащих хлоритов, взятых из литературы. Краткие данные об образцах хромсодержащих хлоритов, представленных в табл. 1, следующие (помимо указанных в таблице): 1 — образец из Патеви, Того [37]; 2 — из кварц-кальцитовых жил в вулканических осадочных породах, Волярна, ЧССР [31]; 3 — из серпентинита, Каукапакана, Новая Зеландия [29]; 4 — из Западного Честера [33]; 5 — с р. Малки, Северный Кавказ [19]; 6 — из прожилков в перидотитах и серпентинитах, Урал (Кац, 1941 г.); 7 — из Халилово, Урал (Калганов, 1942 г.); 8 — из Ньюкасла [44]; 9 — из хромитовых тел, гора Верблюжья, Урал [20]; 10 — из лерцолитов, Локача, Пьемонт, Италия [43]; 11 — из серпентинизированного пироксенита, Сьерра Канелада, Галисия [27]; 12 — из Уфалея, Урал [8]; 13 — гидротермальные образования в хромитовом месторождении, Калранги, Орисса, Индия [24]; 14 — из Сискайоу, Калифорния [33]; 15 — из хромитового месторождения, Индия? [26]; 16 — из шпинель-хлоритовой породы среди рассланенных серпентинитов, Южно-Муйский хребет, Восточная Сибирь [13]; 17 — из контактной зоны хромитового тела с серпентинизированным перидотитом [14]; 18 — из Миасса, Урал [9]; 19 — из Патеви, Того [37]; 20 — на хромите со змеевиком, р.Картали, Урал [12]; 21 — из хромита в серпентинизированном дуните (?), р. Большая Лаба, Северный Кавказ [18]; 22 — из хромита в серпентините, гора Беден,

Таблица 1

Важнейшие химические характеристики и физические свойства хромсодержащих хлоритов, взятых по литературе

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Название хлорита	Клинохлор	Шериданит	Клинохлор	Клинохлор	Шериданит-рипидолит	Клинохлор-шериданит	Рипидолит-корундофиллит
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	0,85	0,90	1,10	1,14	1,25	1,25	1,42
Формульное количество							
Si	3,004	2,712	3,079	2,975	2,327	2,855	2,435
Al	1,851	2,513	1,652	1,988	2,313	2,051	2,583
Mg	4,957	4,147	2,718	4,634	1,977	4,697	0,348
Σ Fe	0,125	0,392	0,424	0,272	3,044	0,221	4,553
Cr	0,063	0,068	0,084	0,086	0,112	0,095	0,142
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,188	0,498	0,529	0,366	3,197	0,332	4,748
Цвет			Светло-зеленый	Бледно-зеленый	Темно-зеленый	Зеленый	Желто-зеленый
<i>n<sub>g</sub></i>	1,576	1,594	1,586	1,581			
<i>n<sub>m</sub></i>	1,571		1,581	1,578			
<i>n<sub>p</sub></i>	1,571		1,581	1,577			
<i>n<sub>ср</sub></i>	1,573		1,583	1,579			
<i>n<sub>g</sub>-n<sub>p</sub></i>	0,005		0,005	0,004			
Знак, 2V°	(+)		(+) 0-20	(+) 5-25			
<i>d</i>	2,657	2,692	2,60				

Номер образца	8	9	10	11	12	13	14	15
Название хлорита	Шериданит	Клинохлор	Клинохлор	Шериданит	Клинохлор-пеннин	Пеннин	Клинохлор	Клинохлор
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	1,53	1,67	1,70	1,88	2,49	3,29	3,40	3,60
Формульное количество								
Si	2,678	2,897	3,105	2,773	3,178	3,235	3,049	3,000
Al	2,022	1,906	1,488	2,010	1,271	3,418	1,566	1,390
Mg	4,849	4,888	4,891	4,584	5,181	2,921	4,910	5,117
Σ Fe	0,126	0,156	0,272	0,484	0,160	0,095	0,138	0,089
Cr	0,110	0,125	0,129	0,147	0,188	0,254	0,255	0,261
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,236	0,281	0,417	0,633	0,369	0,351	0,402	0,377
Цвет		Розовый				Фиолетовый	Бесцветный	
<i>n<sub>g</sub></i>	1,593	1,583	1,580		1,592	1,580	1,583	
<i>n<sub>m</sub></i>	1,582	1,583					1,580	
<i>n<sub>p</sub></i>	1,582	1,577	1,576		1,585	1,574	1,579	
<i>n<sub>ср</sub></i>	1,586	1,581	1,577		1,587	1,578	1,581	
<i>n<sub>g</sub>-n<sub>p</sub></i>	0,011	0,006	0,004		0,007	0,006	0,004	
Знак, 2V°	(+)	(+) 0-30	(+)		(+)	(-) 0	(+) 0-30	
<i>d</i>								

Северный Кавказ [17]; 23 — из хромитов в дунитах [36]; 24 — из Эрриккана, Турция [33]; 25 — из серпентинита, Краубат, Альпы [30]; 26 — из Дир Крик, Вайоминг (Ross, 1921 г., [3, 44]); 27 — из хромитов, Ела Вироте, Югославия [46]; 28 — из Калифорнии [34]; 29 — из Саксонитов, Швеция [41]; 30 — прожилок вблизи линзы хромитов, массив г. Агарадаг, Тува [3]; 31 — скопления внутри хромитового тела, Наранский массив, Монголия [3]; 32 — оторочки около зерен хромшпинели в гарцбургите, Чоган-

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Номер образца	16	17	18	19	20	21	22	23
Название хлорита	Клинохлор	Талькохлорит	Клинохлор-пеннин	Клинохлор	Клинохлор	Клинохлор	Клинохлор	Пеннин
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	3,61	3,89	3,92	4,16	4,20	4,80	6,31	6,39
Формульное количество								
Si	2,999	3,471	3,158	2,988	3,108	3,006	2,976	3,240
Al	1,443	0,206	1,433	1,689	1,422	0,943	0,914	1,361
Mg	5,091	5,616	4,976	4,887	4,993	5,317	5,303	4,765
Σ Fe	0,192	0,196	0,138	0,128	0,163	0,169	0,184	0,105
Cr	0,263	0,332	0,295	0,309	0,313	0,362	0,480	0,477
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,455	0,553	0,433	0,437	0,477	0,556	0,664	0,616
Цвет	Бледно-фиолетовый		Красный		Фиолетово-красный	Малиновый	Светло-сиреневый	
$n_g$				1,584		1,581	1,584	
$n_m$	1,585			1,579				
$n_p$				1,579		1,578	1,582	
$n_{cp}$				1,581		1,580	1,583	
$n_g - n_p$				0,005		0,003	0,002	
Знак, 2 V °	(+)			(+) 0		(-) 0-10		
$d$		2,68	2,644	2,673				

Номер образца	24	25	26	27	28	29
Название хлорита	Клинохлор-пеннин	Клинохлор	Клинохлор	Клинохлор-пеннин	Клинохлор	Пеннин-талькохлорит
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	6,47	7,49	7,88	10,19	11,39	13,46
Формульное количество						
Si	3,146	3,032	3,052	3,167	3,089	3,541
Al	0,996	1,505	1,064	0,814	0,773	1,500
Mg	5,103	4,726	5,009	5,170	5,104	3,341
Σ Fe	0,146	0,164	0,157	0,077	0,100	0,524
Cr	0,499	0,574	0,592	0,772	0,876	0,093
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,646	0,738	0,749	0,849	1,015	1,617
Цвет	Желтовато-розовый	Малиново-красный	Фиолетово-розовый			Фиолетово-розовый
$n_g$	1,586-1,589		1,589-1,590			1,590
$n_m$	1,586-1,588		1,588-1,590			
$n_p$	1,582-1,584	1,579	1,580-1,583			1,586
$n_{cp}$	1,586		1,587			1,587
$n_g - n_p$	0,004-0,005		0,006-0,009			0,004
Знак, 2 V °	(-) 0-10	(+) 0-31	(-) 8			(+)
$d$	2,645		2,718			2,709

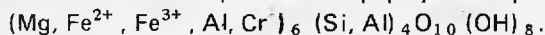
Узунский массив, Горный Алтай [3]; 33 — каймы около хромшпинели в оливините, массив г. Зеленой, Кузнецкий Алатау [3]; 34, 35 — в карбонатных жилах среди хромитов, Сарановское месторождение, Урала [7]; 36 — в измененном хромите, Коп Даг, Турция [32].

В табл. 1 названия хлоритов даны такими, какими они оказались при использовании классификационной диаграммы М. Хей [28]. Исходя из двухслойной структуры хлорита и согласно рекомендациям И.Д. Борнман-Старынкевич [2], пересчет осуществлял-

Таблица 1 (окончание)

Номер образца	30	31	32	33	34	35	36
Название хлорита	Пеннин	Пеннин	Клинохлор	Пеннин	Корундофиллит	Корундофиллит	Клинохлор
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	2,20	4,19	4,07	2,62	1,60	3,63	8,31
Формульное количество							
Si	3,322	3,156	2,980	3,216	2,445	2,382	2,953
Al	1,515	1,366	1,360	1,406	2,822	2,714	0,937
Mg	4,974	5,060	5,138	4,880	4,348	4,518	5,438
Σ Fe	0,014	0,100	0,210	0,295	0,184	0,090	0,051
Cr	0,164	0,316	0,299	0,196	0,130	0,268	0,621
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,186	0,416	0,522	0,498	0,314	0,358	0,672
Цвет		Розовый					Розовый
<i>n<sub>g</sub></i>		1,583–1,592			1,608–1,616	1,603–1,609	
<i>n<sub>m</sub></i>					1,592–1,598	1,595–1,597	
<i>n<sub>p</sub></i>		1,579–1,585			1,584–1,590	1,588–1,594	
<i>n<sub>ср</sub></i>		1,585			1,598	1,597	
<i>n<sub>g</sub>–n<sub>p</sub></i>		0,001–0,010					
Знак, 2V°					2,69–2,70	2,71–2,72	2,93
<i>d</i>							

ся на 10 катионов теоретической формулы хлорита



В табл. 1 представлены важнейшие результаты обработки 36 анализов хлоритов, взятых из литературы, которые (кроме дополнительно включенных № 30–36) расположены в порядке увеличения содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в мас. %). Указаны формульные количества Si, Al, Mg, Σ (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>), Cr, Σ (Fe, Cr, Mn, Ni) в расчете на 10 катионов.

На рис. 1 представлено распределение этих хлоритов на модифицированной диаграмме М. Хей [28] в координатах: формульное<sup>1</sup> количество Si—сумма формульных количеств Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. 34 хлорита оказались маложелезистыми (Σ Fe < 0,5) и распределились в самом низу диаграммы в ряду корундофиллит—шериданит—клинохлор—пеннин—талько-хлорит. Только 2 анализа (№ 5 и 7) имели значительное содержание железа, но Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было менее 1,5 мас. %. Существенно отметить, что 28 хлоритов попали в компактную группу маложелезистых клинохлора и пеннина с интервалом формульных количеств Si 2,8–3,5 и Σ Fe 0–0,5. Три хлорита (№ 2, 8, 11) попали в группу шериданита, но близки к границе с клинохлором, один образец (№ 29) попал в группу талько-хлоритов, но близко к границе с пеннином, два — в группу корундофиллита.

На рис. 2 представлено распределение тех же 36 хлоритов в координатах формульных количеств Si Σ Fe, Cr. Распределение получилось близким к предыдущему. Кроме упомянутых высокожелезистых образцов № 5 и 7, а также обр. № 29, обладающего максимальным содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,46 мас. %), все остальные 34 образца расположены в интервале Σ Fe, Cr 0–1.

В связи с детальным комплексным изучением 5 образцов хромсодержащих хлоритов было выполнено 4 новых химических анализа — двух кочубейтов (обр. К из Минералогического музея АН СССР, музейный номер 12683, Средний Урал; обр. А, представленный А.В. Миловским, месторождение Бисерское, Урал) и двух кеммереритов, представленных М.Д. Желязковой-Панайотовой (обр. Т, месторождение в Турции; обр. Б, месторождение в Болгарии). В табл. 2 даны результаты анализа и расчета формульных количеств атомов в этих хлоритах, а также в пятом детально изученном образце кочубейта из Восточной Сибири, представленном В.В. Ляховичем (анализ

<sup>1</sup> На диаграмме Хей формульные количества представлены исходя из расчета на 20 катионов, у нас — на 10.

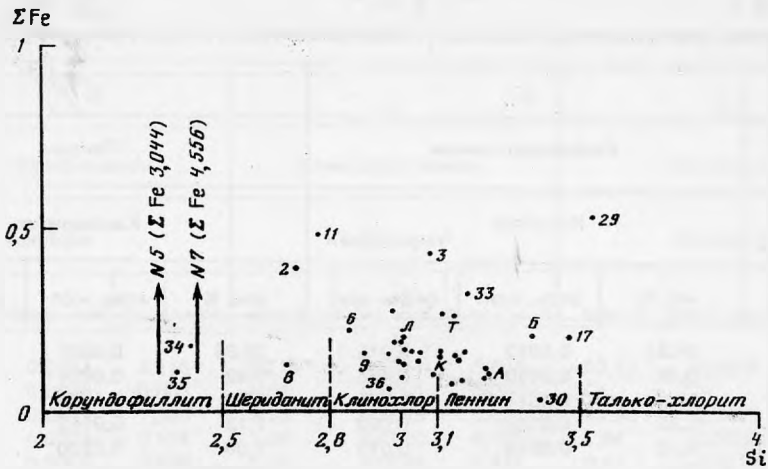


Рис. 1. Распределение хромсодержащих хлоритов в поле координат Si—Σ Fe

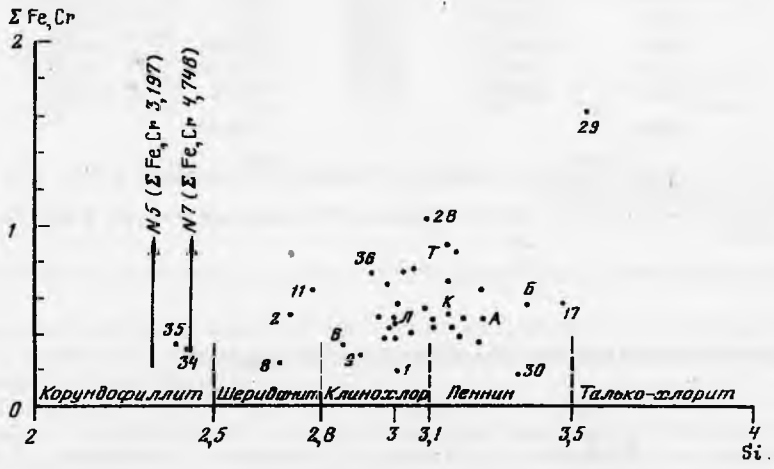


Рис. 2. Распределение хромсодержащих хлоритов в поле координат Si—Σ Fe, Cr

взяты из работы В.В. Ляховича [13]. По содержанию  $Cr_2O_3$  (2,26—8,33 мас.%) эти хлориты — их типичные представители. Важнейшие химические характеристики 5 образцов (аналогично табл. 1) даны в табл. 3. Образец Л идентичен №16 из табл. 1. На диаграммах на рис. 1 и 2 все 5 хлоритов группируются в поле маложелезистых клинохлоров и пеннинов.

Кристаллохимические формулы 5 хлоритов представлены ниже:

- А.  $(Si_{3,24}Al_{0,75}Ti_{0,01})_4(O_{10,65}Cr_{0,17}Fe_{0,01}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Ca_{0,11}Na_{0,01}K_{0,01})_6(O_{1,0,60}OH_{0,96})_{17,56}$
- Б.  $(Si_{3,37}Al_{0,63})_4(O_{10,50}Mg_{5,01}Al_{0,35}Cr_{0,35}Fe_{0,12}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Ca_{0,01}Na_{0,02})_6(O_{1,0,51}OH_{7,12})_{17,63}$
- К.  $(Si_{3,12}Al_{0,88})_4(O_{10,92}Mg_{4,92}Al_{0,52}Cr_{0,35}Fe_{0,03}^{2+}Fe_{0,13}^{3+}Ca_{0,01}Na_{0,04})_6(O_{1,0,38}OH_{6,62})_{17,00}$
- Т.  $(Si_{3,15}Al_{0,85})_4(O_{10,07}Mg_{5,07}Al_{0,02}Cr_{0,63}Fe_{0,14}^{2+}Fe_{0,12}^{3+}Ca_{0,01}Na_{0,01})_6(O_{1,0,38}OH_{7,15})_{17,53}$
- Л.  $(Si_{3,00}Al_{1,00})_4(O_{10,09}Mg_{5,09}Al_{0,45}Cr_{0,27}Fe_{0,06}^{2+}Fe_{0,13}^{3+})_6(O_{1,0,99}OH_{6,26})_{17,25}$

В целом они рассчитывались хорошо. Однако отмечается небольшой недостаток в сумме анионов — в идеале должно быть 18. Мы объясняем это небольшой примесью диоктаэдрической составляющей (вместо талькового и бруситового слоев частично присутствуют пирофиллитовый и гиббситовый). Аналогичное мнение высказано в работе У.А. Дира и др. [5].

Таблица 2

Новые анализы хромсодержащих хлоритов<sup>1</sup> и образца кочубейта по В.В. Ляховичу [13]

Образец	А			Б		
	Клинохлор-пеннин			Пеннин		
Название хлорита	Кочубейт			Кеммерерит		
	мас. %	атом. кол.	форм. кол.	мас. %	атом. кол.	форм. кол.
SiO <sub>2</sub>	34,92	0,5812	3,245	35,84	0,5965	3,366
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,0010	0,006	0,03	0,0004	0,002
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,83	0,2517	1,405	8,82	0,1730	0,976
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	0,0165	0,092	1,13	0,0142	0,080
FeO	0,13	0,0018	0,010	1,58	0,0220	0,124
MnO	Сл.	—	—	Не обн.	—	—
MgO	35,74	0,8868	4,951	36,20	0,8982	5,069
CaO	1,12	0,0200	0,112	0,11	0,0020	0,011
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,0013	0,007	0,11	0,0035	0,020
K <sub>2</sub> O	0,05	0,0011	0,006	0,008	0,0002	0,001
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	11,23	1,2467	6,961	11,37	1,2623	7,124
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,26	0,0297	0,166	4,72	0,0621	0,351
Σ	99,72			99,92		

<sup>1</sup> Анализы А, Б, К, Т выполнены аналитиком С.А. Горбачевой, определение К, Na — Е.Л. Бородиной (химическая лаборатория ИГЕМ).

<sup>2</sup> Сумма в анализе кочубейта (Л) — по В.В. Ляховичу [13], включает 0,16 мас. % NiO (формульное количество 0,012).

Таблица 3

Важнейшие химические характеристики исследованных хлоритов

Образец	А	Б	К	Т	Л
	Клинохлор-пеннин	Пеннин	Клинохлор-пеннин	Клинохлор-пеннин	Клинохлор-пеннин
Название хлорита	Кочубейт	Кеммерерит	Кочубейт	Кеммерерит	Кочубейт
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %	2,26	4,72	5,10	8,33	3,61
Формульное количество					
Si	3,245	3,366	3,115	3,148	2,999
Al	1,405	0,976	1,393	0,872	1,443
Mg	4,951	5,069	4,915	5,071	5,091
Fe	0,102	0,204	0,149	0,261	0,192
Cr	0,166	0,351	0,351	0,626	0,263
Σ Fe, Cr, Mn, Ni	0,268	0,555	0,500	0,887	0,455

Химическое исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Малокремнистые и сильножелезистые хлориты (корундофиллит—шериданит—рипидолит) содержат менее 1,5 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Типичные хромсодержащие хлориты (с содержанием > 1,5 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) за редким исключением образуют компактную группировку в интервалах формульных количеств Si 2,8—3,5 и Σ Fe 0—0,5 и относятся к маложелезистым клинохлорам и пеннинам.

3. В связи с малой железистостью хромсодержащих хлоритов хром выступает во многих из них важнейшим тяжелым атомом, превосходя содержание железа.

К			Т			Л		
Клинохлор-пеннин			Клинохлор-пеннин			Клинохлор		
Кочубейт			Кеммерерит			Кочубейт		
мас. %	атом. кол.	форм. кол.	мас. %	атом. кол.	форм. кол.	мас. %	атом. кол.	форм. кол.
33,63	0,5597	3,115	33,11	0,5511	3,148	32,53	0,5414	2,999
0,05	0,0006	0,003	0,01	0,0001	0,001	Сл.	—	—
12,76	0,2503	1,393	7,78	0,1526	0,872	13,28	0,2605	1,443
1,78	0,0223	0,124	1,68	0,0210	0,120	1,84	0,0230	0,128
0,32	0,0045	0,025	1,77	0,0246	0,141	0,83	0,0116	0,064
Необн.	—	—	Не опр.	—	—	—	—	—
33,59	0,8830	4,915	35,78	0,8877	5,071	37,04	0,9190	5,091
0,14	0,0025	0,014	0,10	0,0018	0,010	—	—	—
0,19	0,0062	0,034	0,06	0,0019	0,011	—	—	—
0,018	0,0004	0,002	0,003	0,0001	0,000	—	—	—
10,72	1,1901	6,624	11,28	1,2523	7,153	10,18	1,1302	6,261
5,10	0,0631	0,351	8,33	0,1096	0,626	3,61	0,0475	0,263
100,298			99,90			99,47 <sup>2</sup>		

4. Небольшой дефицит в анионной части кристаллохимических формул (при пересчете на 10 катионов), как и у прочих хлоритов, возможно, объясняется примесью диоктаэдрической составляющей.

5. При содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 1,5$  мас.% названия "кочубейт" (~ 1,5–4,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и "кеммерерит" (> 4,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) следует применять как названия химических разновидностей маложелезистых хлоритов (главным образом в ряду клинохлор-пеннин). При содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1,5$  мас.% не следует хлорит рассматривать как хромсодержащую разновидность.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Сведений обобщающего характера по оптическим свойствам специально хромсодержащих хлоритов мало. Обычно они рассматриваются среди прочих хлоритов в обобщающих сводках. Еще Д.П. Сердюченко [19], а затем М. Хей [28] установили, что хромсодержащие хлориты относятся по основным химическим особенностям к различным хлоритам и их свойства, таким образом, определяются содержанием не только хрома, но и кремния и суммы разновалентного железа.

Давно установлено, что хромсодержащие хлориты обладают небольшим двупреломлением, разным оптическим знаком и небольшим углом 2V. Д. Лафам [33] на 11 образцах подметил, что хромсодержащие хлориты с большим содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  оптически отрицательны, а с малым — оптически положительны. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Д. Зусман пишут: "Хромовые хлориты обычно оптически положительны, но при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  около 6% они становятся оптически отрицательными [с. 5, 178]. М. Хей [28] построил регрессионное уравнение для зависимости показателя преломления  $n_0$  хлоритов от содержания Si, Fe, Mn, Cr:  $n_0 = 1,5954 - 0,01315(\text{Si} - 4) + 0,0104\text{Fe}_{\text{сумма}} + 0,00175\text{Fe}^{3+} + 0,0095\text{Mn} + 0,015\text{Cr}$ . В сводке У.А. Дири и др. отмечено также, что "хромовые хлориты интенсивно плеохроируют и часто имеют розовую или фиолетовую окраску" [с. 5, 178].



Таблица 4

Оптические свойства и удельный вес исследованных хлоритов

Образец	Название хлорита	Название Cr-разновидности	Цвет	Светопреломление		
				$n_g$	$n_m$	$n_p$
Т	Клинохлор-пеннин	Кеммерерит	Темно-малиновый	1,600	1,599	1,593
Б	Пеннин	"	Желтовато-розовый	1,584	1,584	1,578
К	Клинохлор-пеннин	Кочубейт	Розовый	1,590	1,585	1,584
А	Клинохлор-пеннин	"	"	1,585	1,579	1,578
Л	Клинохлор	Кочубейт	Бледно-фиолетовый	1,585	1,580	1,580

<sup>1</sup> По характеру коноскопической картины у кеммереритов дисперсия  $\rho > \nu$ , у кочубейтов  $\nu > \rho$ .

При сборе данных о хромсодержащих хлоритах мы, помимо химических анализов, собирали соответствующие физические свойства, в том числе оптические и удельный вес. В табл. 1 собраны литературные данные для хромсодержащих хлоритов. Подавляющее их большинство занимает нижнюю, маложелезистую часть классификационной диаграммы хлоритов М. Хейя [28]. Выведенные нами средние показатели преломления колеблются от 1,573 до 1,598, двупреломление — от 0,002 (клинохлор) до 0,011 (шериданит),  $2V$  — от  $+31^\circ$  до  $-10^\circ$ . Больших значений углов  $2V$  не отмечалось, хотя оптический знак меняется. Интересно отметить, что при содержании  $Cr_2O_3 \leq 1,5$  мас. % у хромсодержащих хлоритов наблюдаются зеленые окраски различных оттенков, при содержаниях  $Cr_2O_3 \geq 1,5$  мас. % — окраски розово-фиолетовых тонов. Удельный вес хромсодержащих хлоритов по табл. 1 меняется от 2,60 до 2,93 (клинохлор).

Дополнительно к литературным данным нами детально изучались химически проанализированные 5 образцов хромсодержащих хлоритов с содержанием  $Cr_2O_3$  2,26–8,33 мас. % (см. табл. 2, 3). Светопреломление определялось на приборе ППМ-1 (точность  $\pm 0,001$ ), двупреломление вычислялось по значениям главных показателей преломления. Углы  $2V$  (точность  $\pm 1^\circ$ ) и оптический знак определялись на столике Федорова и коноскопированием, удельный вес — методом погружения зерна в тяжелые жидкости (микрометод, точность  $\pm 0,02$ ) и гидростатическим взвешиванием (точность  $\pm 0,002$ ).

В табл. 4 представлены полученные константы и выявленные свойства. Они лежат в основном в пределах свойств, известных для хромсодержащих хлоритов по литературным данным, но некоторые константы расширяют эти пределы. У образца А определен относительно низкий удельный вес (2,595), у образца Т — высокое светопреломление. Углы  $2V$  во всех случаях не превышали  $10^\circ$ . Отчетливый плеохроизм установлен только у образца Т. Его схема соответствует известной схеме плеохроизма хромовых хлоритов в обобщающей работе Д. Лафама [33].

Для выявления зависимостей между свойствами и между ними и составом использовался традиционный графический метод. При этом литературные данные и собственные новые данные наносились вместе на один график, но в некоторых случаях графики строились отдельно только по собственным данным. Так, корреляция между средним светопреломлением и удельным весом для наших образцов значительно лучше, чем с учетом литературных данных (рис. 3, 4). То же можно сказать о зависимости удельного веса от суммы формульных количеств Fe, Mn, Ni, Cr (рис. 5, 6). Лучшую прямую корреляцию для исследованных нами образцов мы объясняем тем, что располагали по-

Светопреломление		Оптический знак, $2V^1$	Плеохроизм	Удельный вес	
$n_{\text{сред}}$	$n_g - n_p$			гидростатический	микрометод
1,597	0,007	(-) 3-5°	$n_g$ - желтовато-красный, $n_m$ - желтовато-сиреневый, $n_p$ - сиреневый	2,689	2,70
1,582	0,006	(-) 5-6°	$n_g, n_m$ - розовый, $n_p$ - бесцветный	2,612	3,62
1,586	0,006	(+) 10°	Плеохроизма нет	2,647	2,63
1,581	0,007	(+) 8-10°	$n_g$ - желтовато-сиреневый, $n_p, n_m$ - розовый	2,595	2,60
1,582	0,005	(+) 0-3°	Плеохроизм очень слабый в розовых тонах	2,635	2,64

добранными образцами с чистым материалом и применением современных методов исследования свойств и химического анализа. Очень хорошая прямая корреляция получилась между величиной среднего светопреломления и суммой формульных количеств Fe, Mn, Cr, Ni (как для изученных нами образцов, так и включая литературные данные), отскок от зависимости получился только для образца пеннин-талко-хлорита № 29 (рис. 7).

Интересно было разобраться в зависимости оптического знака хромсодержащих хлоритов от химического состава, в особенности от содержания хрома. На рис. 8 представлен график зависимости величины двупреломления с соответствующим знаком от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в мас. %). Кроме опять "отскочившего" значения для образца № 29, все точки группируются в наклонную полосу с отчетливой тенденцией смены оптического знака с положительного на отрицательный по мере увеличения содержания хрома. Смена знака осуществляется в диапазоне 3-5 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а для абсолютного большинства образцов (кроме двух) - на рубеже 4,5%. Это на значительно большем материале и графически подтверждает выводы Д.Лафама [33] о смене оптического знака хромсодержащих хлоритов с положительного на отрицательный с увеличением содержания в них хрома. Кроме того, в графической зависимости закономерно распределена величина двупреломления  $n_g - n_p$  с соответствующим оптическим знаком. Построенная аналогичная зависимость ( $\pm$ )  $n_g - n_p$  от Fe, Cr, Mn, Ni обладала теми же закономерностями. Мы это объясняем тем, что хромсодержащие хлориты в большинстве своем маложелезисты, и поэтому на изменение их некоторых свойств наибольшее влияние оказывает широко колеблющееся содержание хрома (рис. 9).

Отсутствие больших углов  $2V$ , больше  $\sim 30^\circ$  (как положительных, так и отрицательных), мы объясняем скачкообразной сменой оптической ориентировки хромсодержащих хлоритов, когда перпендикулярно спайности становится то главная ось индикатрисы  $Np$  (отрицательный оптический знак), то  $Ng$  (положительный оптический знак).

Исследование свойств позволяет сделать следующие выводы.

1. Хромсодержащие хлориты меняют зеленый цвет на розово-фиолетовый при увеличении содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более  $\sim 1,5$  мас. %.

2. Наблюдается хорошая прямая корреляция между средним светопреломлением и суммой тяжелых атомов в формуле хромсодержащих хлоритов.

3. При содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 4,5$  мас. % у большинства хромсодержащих хлоритов происходит смена оптического знака с положительного на отрицательный.

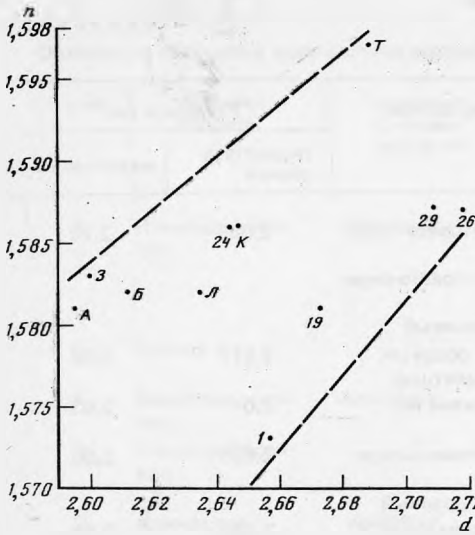


Рис. 3. Зависимость между средним светопреломлением  $n$  и удельным весом  $d$  у хромсодержащих хлоритов

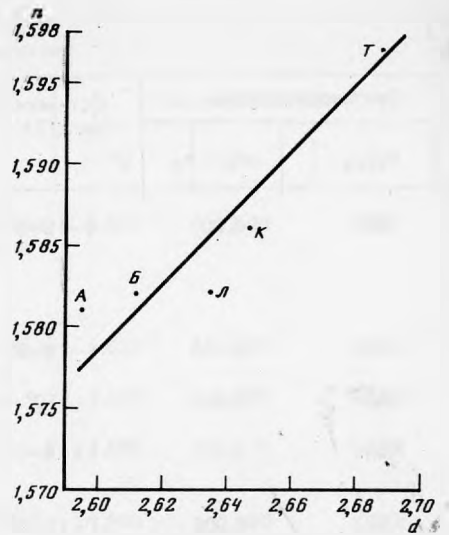


Рис. 4. Зависимость между средним светопреломлением  $n$  и удельным весом  $d$  у пяти образцов хромсодержащих хлоритов, исследованных нами

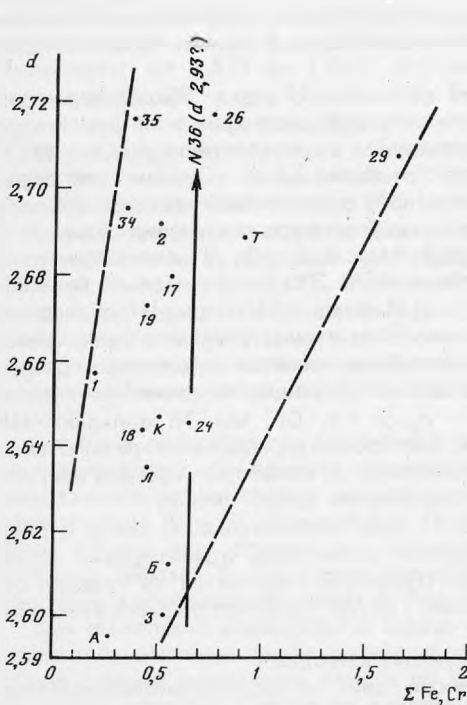


Рис. 5. Зависимость удельного веса  $d$  от формульного количества  $\Sigma Fe, Cr, Mn, Ni$  у хромсодержащих хлоритов

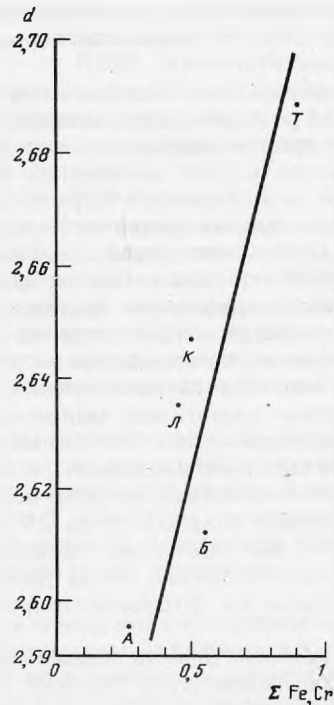


Рис. 6. Зависимость удельного веса  $d$  от формульного количества  $\Sigma Fe, Cr$  у хромсодержащих хлоритов, исследованных нами

Рис. 7. Зависимость среднего светопреломления  $n$  от формульного количества  $\Sigma \text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  у хромсодержащих хлоритов

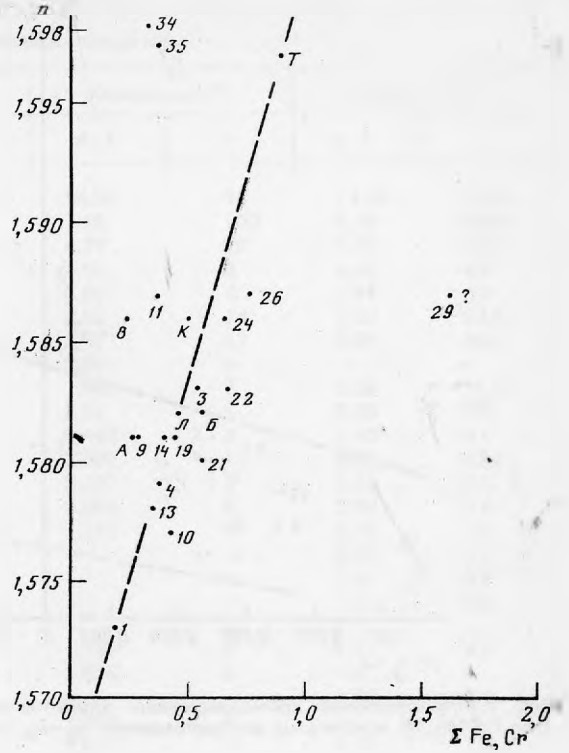
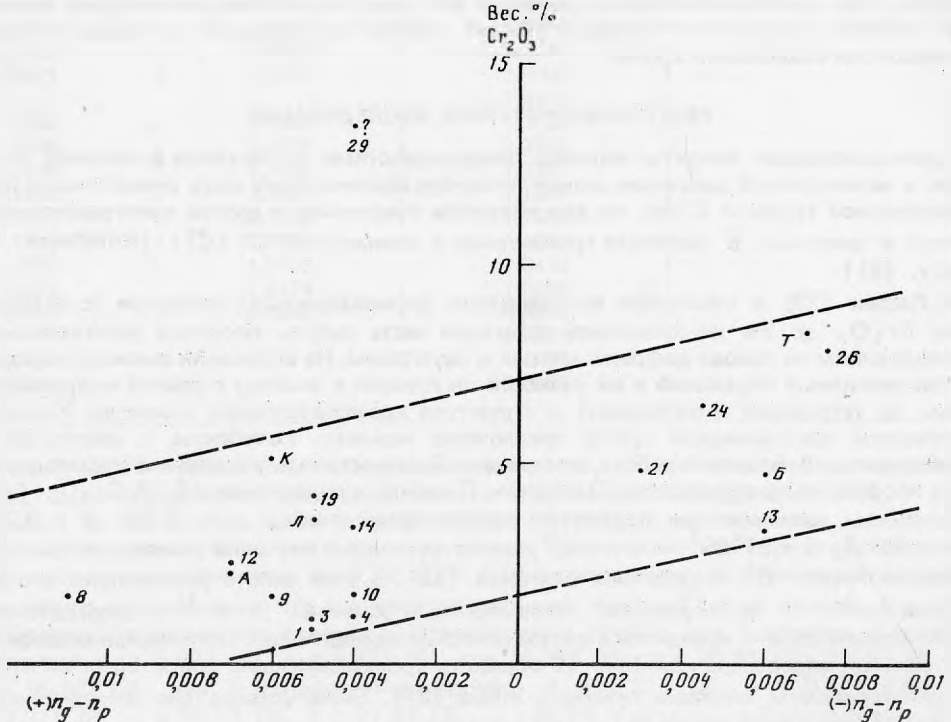


Рис. 8. Распределение хромсодержащих хлоритов в зависимости от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в мас. %) и величины двупреломления  $n_g - n_p$  с оптическим знаком.



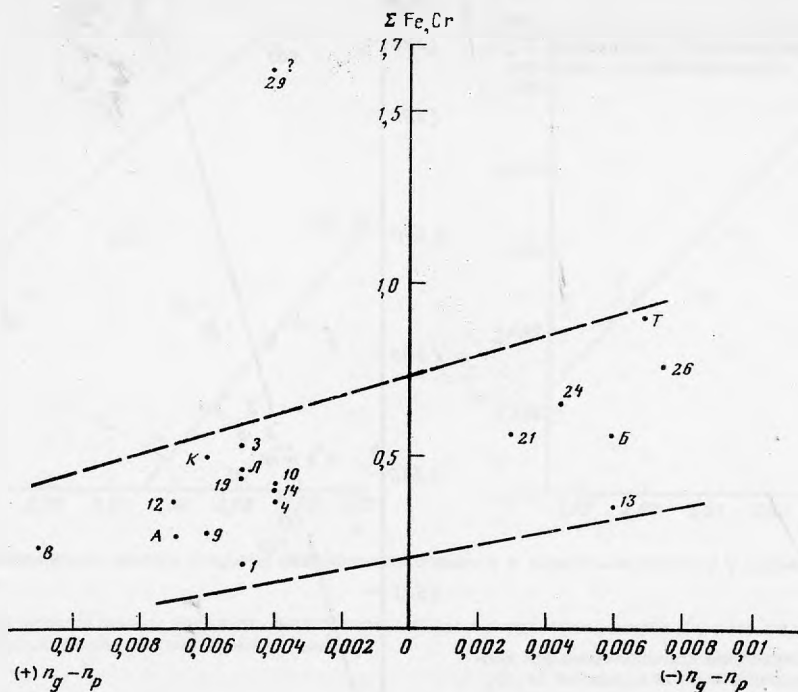


Рис. 9. Распределение хромсодержащих хлоритов в зависимости от формульного количества  $\Sigma \text{Fe, Cr, Mn, Ni}$  и величины двупреломления  $n_g - n_p$  с оптическим знаком

4. Большинство хромсодержащих хлоритов являются маложелезистыми, и такие их свойства, как светопреломление, удельный вес, двупреломление, на которые больше всего влияет содержание тяжелых атомов, зависят в основном от более широко меняющегося содержания хрома.

#### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Хромсодержащие хлориты, являясь разновидностями клинохлора и пеннина, относятся к моноклинной сингонии, моноклинно-призматическому виду симметрии, с пространственной группой  $C2/m$ , но для хлоритов отмечались и другие пространственные группы и сингонии, в частности триклинные с симметрией  $C1 (\bar{C}1)$  (Brindley et al., 1950 г. [5]).

М.Лафам [33] в обширном исследовании хромсодержащих хлоритов (с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 8% максимально) большую часть работы посвятил рентгеновским исследованиям на основе дифрактометрии и лауэграмм. На основании анализа интенсивностей различных отражений и их разности он пришел к выводу о разной координации хрома (в тетраэдрах и октаэдрах) в структуре хромсодержащих хлоритов. Хлориты с четверной координацией хрома предложено называть кочубейты, с шестерной — кеммерериты. В большой работе, посвященной структурному изучению хромсодержащего хлорита из месторождения Эрзинкан (Турция) с содержанием 9,3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , были установлены моноклинные параметры элементарной ячейки  $a = 5,338$ ,  $b = 9,247$ ,  $c = 14,435 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 97^\circ 05'$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ , хотя структурное изучение указало на пространственную группу  $C\bar{1}$  триклинной сингонии [22]. В этой работе установлено, что все (кроме части Al в тетраэдрах) трехвалентные катионы (и  $\text{Cr}^{3+}$ ) сосредоточены в бруситовом слое — находятся в октаэдрической координации. Политипная модификация, однако, определена как 1a-4. 10 образцов хромсодержащих хлоритов были изучены рентгеновским методом тяжелого атома [21]. Было установлено сосредоточение  $\text{Cr}^{3+}$  только в межслоевых октаэдрических позициях.

Таблица 5

Рентгенодифракционные спектры хромсодержащих хлоритов

Кеммерерит Б		Кочубейт К		Кеммерерит Т		Кочубейт [26]	
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
14,30	41	14,35	33	14,35	16	14,25	39,5
7,18	100	7,18	100	7,18	100	7,19	96,0
4,77	83	4,77	85	4,77	68	4,79	92,0
4,62	4	4,63	6	4,59	8	4,58	4,0
3,98	4	3,96	3	3,96	4	3,91	4,0
3,58	74	3,57	87	3,59	74	3,59	93,5
2,86	22	2,86	22	2,87	17	2,86	26,5
2,65	< 1	2,66	1	2,65	5	—	—
2,59	2	2,59	8	2,59	2	2,58	11,0
2,55	3	2,55	14	2,54	< 1	2,53	3,0
2,450	2	2,447	10	2,447	2	2,42	6,0
2,402	3	2,383	6	2,392	12	2,33	3,0
2,269	1	2,265	4	2,267	< 1	1,26	4,0
2,049	8	2,042	8	2,050	8	2,04	3,5
2,017	3	2,011	12	2,016	6	2,01	3,0
—	—	—	—	—	—	2,00	3,0
1,892	1	1,889	3	—	—	1,87	3,5
1,829	1	1,828	3	—	—	1,84	5,0
1,797	1	—	—	—	—	—	—
1,734	< 1	1,735	1	1,731	2	1,72	4,0
1,677	1	1,670	2	1,676	6	—	—
—	—	—	—	—	—	1,62	3,0
1,594	1	1,589	3	1,593	1	—	—
1,577	3	1,573	7	1,575	3	1,57	7,0
1,539	3	1,539	8	1,540	5	—	—
—	—	—	—	—	—	1,50	9,0
1,507	1	1,506	3	1,509	2	1,49	2,5
1,4355	4	1,4403	1	1,4336	4	—	—
1,4200	1	1,4266	4	1,4196	1	—	—
1,4071	3	1,4008	7	1,4060	1	—	—
—	—	—	—	1,3318	6	—	—
1,3236	1	1,3198	2	1,3185	2	—	—
1,2960	1	1,2936	2	1,2945	3	—	—
1,2321	1	1,2265	2	1,2297	1	—	—
1,1958	2	1,1894	2	1,1951	2	—	—
1,1295	< 1	1,1325	< 1	1,1333	1	—	—
1,1006	< 1	1,0977	1	1,1014	< 1	—	—
1,0479	1	1,0456	1	1,0476	1	—	—
1,0253	1	1,0174	1	1,0255	< 1	—	—
0,9946	1	0,9948	1	0,9948	< 1	—	—
—	—	—	—	0,9831	1	—	—
0,9451	1	—	—	0,9455	1	—	—
0,8975	1	—	—	0,8969	2	—	—

Также на 10 образцах хромсодержащих хлоритов, проанализированных на микрозонде, было предпринято обширное рентгеноструктурное исследование [40]. У двух образцов на монокристалльном дифрактометре "Syntex" с применением метода наименьших квадратов была расшифрована полная кристаллическая структура образцов с формульным содержанием Cr 0,23–0,25. Для расшифрованных образцов определена политипная модификация Пв-4 и пространственная группа  $C1$  триклинной сингонии. Установлены триклинные параметры элементарной ячейки для I образца (Северная Каролина)  $a = 5,327$  (2),  $b = 9,227$  (4),  $c = 14,356$  (6),  $\alpha = 90,45$  (3),  $\beta = 97,35$  (3),  $\gamma = 89,98$  (3), для II образца (Калифорния)  $a = 5,334$  (2),  $b = 9,228$  (3),  $c = 14,371$  (8),  $\alpha = 90,53$  (6),  $\beta = 97,43$  (3),  $\gamma = 89,90$ . У остальных 8 образцов изучены

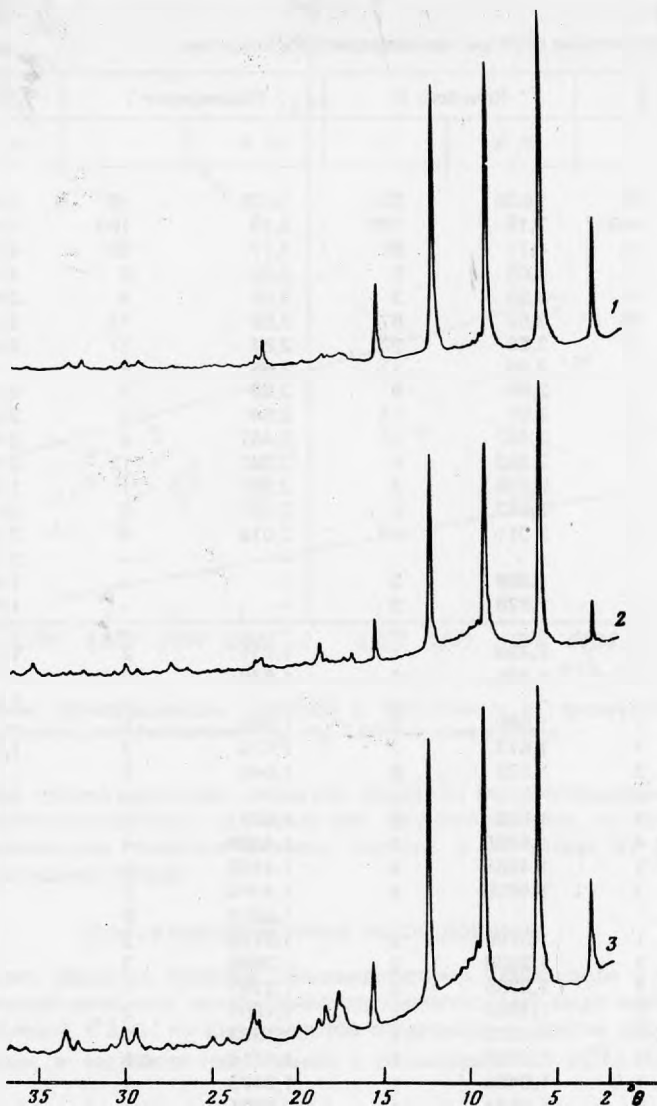


Рис. 10. Дифрактограммы изученных хлоритов (1 — обр. Б; 2 — обр. Т; 3 — обр. К)

данные дифрактограмм. Установлено сосредоточение всех трехвалентных катионов, включая Cr (кроме части Al в тетраэдрах), в centrosymmetric октаэдрических положениях M (4), характеризующихся наименьшей степенью искажения из всех октаэдров, в бруситовом слое. Al и Si расположены в тетраэдрах талькового слоя неупорядоченно. Октаэдрические позиции талькового слоя заняты практически одним Mg.

Рентгенодифракционные спектры на новом материале (образцы Б, К, Т) при помощи Г.Ф. Плахова снимались на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОН-1 на  $Cu_{K\alpha}$ -излучении ( $\lambda$  1,5418) с Ni-фильтром. Результаты расчета дифрактограмм (межплоскостные расстояния  $\alpha$ -линий и их интенсивности) представлены в табл. 5. Для сравнения приведен рентгенодифракционный спектр хромсодержащего хлорита из Индии [26]. Видно хорошее совпадение спектров (рис. 10). Рентгенодифракционные спектры близки также к таковым, характерным для маложелезистых хлоритов типа пеннина-клинохлора, судя по данным рентгенометрической картотеки ASTM.

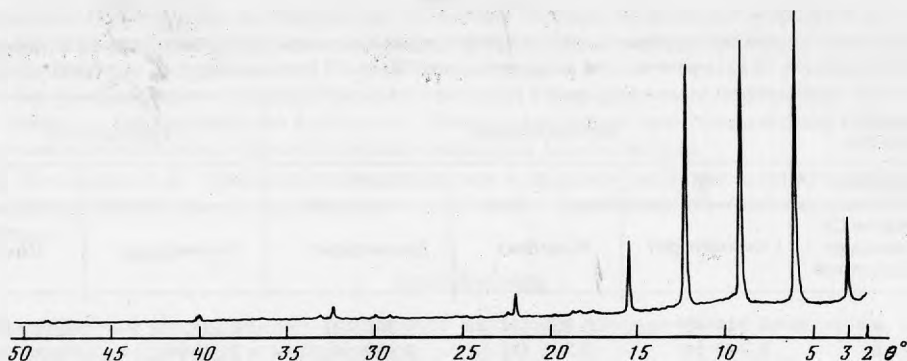


Рис. 11. Дифрактограмма образца Б, насыщенного этиленгликолем

Параметры элементарной ячейки и установление сингонии хромсодержащих хлоритов проводились на автоматическом рентгеновском дифрактометре "Syntex" Г.Ф.Плаховым. Изучались два кеммерерита (Б и Т) и два кочубейта (К и А). Кочубейт Л изучить не удалось из-за очень плохой рентгеновской картины, вызванной пльчатостью чешуек хлорита в этом образце.

В связи с тем что по поводу сингонии хромсодержащих хлоритов имеются разно-речивые данные, особое внимание уделялось не только определению параметров элементарной ячейки, но и установлению их сингонии. В этом отношении прибор "Syntex" удобен, так как расчет параметров можно запрограммировать в различном варианте сингоний. Кроме того, обращалось внимание на общий вид рентгенограмм вращения, снятых в ориентированных направлениях. На последних во всех четырех случаях зафиксирована ось симметрии второго порядка, что указывает на моноклинную сингонию минералов. Это подтвердили расчеты в моноклинном варианте (с точностью в третьем знаке) образцов Б, К, Т (табл. 6). Моноклинная сингония, учитывая точность определения параметров элементарной ячейки, у этих образцов сомнения не вызывает. Менее четкий характер рентгенограммы кочубейта А оставлял некоторые сомнения в сингонии этого образца, хотя ось второго порядка как будто прослеживалась. Поэтому он был рассчитан в триклинном варианте (см. табл. 6) с невысокой точностью, учитывая которую четко отнести его к триклинной сингонии нельзя. Углы  $\alpha$  и  $\gamma$  при полученной точности  $90^\circ$ . Расчет образца Т в триклинном варианте заставляет оставить за ним моноклинную сингонию (см. табл. 6). Во-первых, он рассчитался хуже, чем в моноклинном варианте. Во-вторых, учитывая точность расчета, углы  $\alpha$  и  $\gamma$  равны  $90^\circ$ .

При измерении светопреломления хромсодержащих хлоритов иммерсионным методом было зафиксировано быстрое изменение показателей преломления чешуек хлорита образца Б. Было предположено, что это явление связано с разбуханием хлорита в иммерсионных органических жидкостях. Хотя хлориты относятся к тем слоистым силикатам, для которых разбухание в органических жидкостях не характерно (этим они, в частности, отличаются от вермикулитов и монтмориллонитов), однако известны описания такого разбухания [45]. Поэтому было предпринято рентгеновское изучение разбухания образца Б. Была снята рентгенодифрактограмма насыщенного в течение нескольких дней в этиленгликоле образца Б. Общий вид полученной дифрактограммы (рис. 11) несколько отличался от полученной без насыщения (см. рис. 10). По полученной от насыщенного образца дифрактограмме рассчитывались параметры элементарной ячейки по разным линиям отражения и сравнивались с таковыми нормального образца Б (табл. 7). Видно, что при насыщении этиленгликолем у образца Б существенно увеличивается только параметр  $c$  и меняется угол  $\beta$ . Другие параметры увеличиваются на порядок в меньшей степени. Это хорошо согласуется с данными по разбуханию других слоистых силикатов — раздвигание структуры перпендикулярно к слоистости.

Для проверки характера полиптилии исследуемых хлоритов их образцы были отданы в лабораторию В.А.Дрица (ГИН АН СССР). По заключению проводившего анализ С.И.Ципурского, геометрический анализ и распределение интенсивностей рефлексов  $hkl$  на электрограммах косых текстур (ЭКТ) позволили отнести все пять хло-



Таблица 6

Расчет параметров элементарной ячейки хромсодержащих хлоритов в моноклинном и триклинном вариантах на автоматическом дифрактометре "Syntex" ( $a, b, c - \text{Å}$ ;  $\alpha, \beta, \gamma - \text{град}$ )

Вариант расчета	Моноклинный			Триклинный	
	Б	К	Т	Т	А
Образец					
Название разновидности хлоритов	Кеммерерит	Кочубейт	Кеммерерит	Кеммерерит	Кочубейт
$a$	5,344 (2)	5,330 (2)	5,345 (3)	5,364 (2)	5,35 (1)
$b$	9,249 (4)	9,235 (4)	9,257 (4)	9,28 (1)	9,25 (3)
$c$	14,476 (5)	14,372 (7)	14,466 (7)	14,509 (8)	14,69 (9)
$\alpha$	90	90	90	90,03 (8)	89,5 (4)
$\beta$	97,09 (3)	96,84 (3)	97,94 (5)	97,06 (4)	97,4 (4)
$\gamma$	90	90	90	89,93 (7)	90,1 (2)

Таблица 7

Сравнение параметров элементарной ячейки насыщенного и не насыщенного этиленгликолем кеммерерита Б

Параметр	Ненасыщенный образец	Насыщенный образец	Максимальная разница
$a, \text{Å}$	5,344 (2)	$a_{200} = 5,372$ $a_{100} = 5,355$	0,028
$b, \text{Å}$	9,249 (4)	$b_{111} = 9,292$ $b_{060} = 9,256$	0,036
$c, \text{Å}$	14,476 (5)	$c_{001} = 14,826$ $c_{002} = 14,650$ $c_{004} = 14,481$	~ 0,35
$\beta, \text{град}$	97,09 (3)	$\beta_{\text{ближ}} = 98,17$ $\beta_{\text{конеч}} = 97,22$	~ 1

Таблица 8

Параметры элементарной ячейки хромсодержащих хлоритов по электронно-графическим данным

Номер образца	Параметры элементарной ячейки			
	$a_0$	$b_0$	$c_0$	$\beta$
А	5,37	9,32	14,10	97,17
Б	5,37	9,30	14,1	97,2
К	5,37	9,32	14,09	97,18
Л	5,37	9,31	14,08	97,3
Т	5,37	9,31	14,09	97,12

ритов к широко распространенному политипу хлоритов II в соответствии с новой номенклатурой политипов слоистых силикатов [25]. Отсутствие рефлексов на первом эллипсе ЭКТ хлоритов ( $k \neq 3n(02l, 11l)$ ) свидетельствует о плохой трехмерной упорядоченности этих минералов, и они определены как моноклинные (табл. 8). Примесей других фаз в образцах не наблюдалось.

Проведенное с помощью Г.И.Дороховой (кафедра кристаллографии МГУ) измерение кристаллов кеммерерита Т на двухкружном гониометре ZRG-3 также выявило моноклинную сингонию минерала с формами пинакоидов и ромбических призм разных символов.

Рентгеноструктурное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. Рентгенодифракционные спектры хромсодержащих хлоритов близки к таковым маложелезистых хлоритов типа пеннин-клинохлор.

2. По данным рентгеноструктурного изучения с определением параметров элементарной ячейки и рентгенограмм вращения (без расшифровки кристаллической структуры) сингония исследованных нами образцов оказалась моноклинная.

3. Кеммерерит Б оказался принадлежащим к редким разбухающим хлоритам и при насыщении этиленгликолем увеличил параметры элементарной ячейки, особенно параметр  $c$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют высказать определенное мнение по поводу того, что такое кочубейт и кеммерерит.

Понятие о том, какой из хромовых хлоритов считать кеммереритом, а какой кочубейтом, сложилось прочно к середине этого века. В справочнике А.Г. Бетехтина [1] перечисляются следующие собственные названия для хромсодержащих хлоритов: 1) разновидность пеннина — "богатая хромом разновидность карминово-красного или фиолетового цвета носит название кеммерерита (в честь русского горного инженера Кеммерера) или родохрома в виде тонкочешуйчатых розовых налетов на хромите" (родон — по гречески "роза") (с. 829); 2) разновидность клинохлора — "хромсодержащий клинохлор — кочубейтом (по Н.И. Кокшарову)" (с. 831).

Когда мы обратились к другим описаниям кеммерерита и кочубейта в старинной русской литературе, то были приятно поражены сходством с ними полученных нами данных. Так, А.В. Гадолин [4] отмечал отрицательный оптический характер кеммерерита. В капитальной работе о кочубейте, кеммерерите и пеннине Н.М. Романовского [16] кочубейт характеризуется как оптически положительный минерал. Дисперсия углов оптических осей, по его данным, у кеммерерита  $\rho > \nu$ , у кочубейта  $\nu > \rho$ .

На основании значительного количества химических анализов кочубейта и анализа кеммерерита (3 из которых сделаны химиком Н.Н. Зининым) Н.М. Романовским делается вывод о химической общности кочубейта, кеммерерита и пеннина, а по оптическим свойствам отмечается близость кеммерерита к пеннину (кеммерерит еще им называется "хромопеннин"). На основании только старинных первых исследований уже усматривается, что кочубейт — хромсодержащая разновидность клинохлора, а кеммерерит — хромсодержащая разновидность пеннина.

У.А. Дир и др. [5] под влиянием ошибочных и спорных работ считают, что такое подразделение хромовых хлоритов устарело, вспоминая, однако, что "ранее кочубейт и кеммерерит различали по отношению в их составе Si:Al, этим свойством указанные минералы напоминают соответственно клинохлор и пеннин" [5, с. 173]. Заметим, что утвердившееся к 1950 г. подразделение хромсодержащих хлоритов было подтверждено и в обобщающей работе по минералогии хрома [23]. По этим авторам, кеммерерит (= Cr-пеннин) и кочубейт (= Cr-клинохлор). При этом эти авторы ссылаются на другие работы [35, 22].

Впервые произвольное отступление от сложившегося подразделения хромсодержащих хлоритов сделал М. Хей [28], предложивший хлориты с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более 4% называть "кочубейты", а название "кеммерерит" не использовать. Логичнее было бы как единственное в этом случае использовать название "кеммерерит", а не "кочубейт". Еще больший вред принесло ошибочное рентгеновское исследование хлоритов, проведенное Д. Лафамом [33], предложившим кочубейтами называть хлориты с  $\text{Cr}^{3+}$  в четверной координации и кеммереритами — хлориты с шестерной координацией  $\text{Cr}^{3+}$ . Выводы Д. Лафама [33] о распределении  $\text{Cr}^{3+}$  в тетраэдрах или октаэдрах не были статистически подтверждены в работе К.Б. Кепежинскаса [10]. Так, на большом материале не подтвердилась линейная зависимость светопреломления  $n_g$  от содержания хрома, что справедливо объясняется необходимостью учета примеси железа, которую не учитывал Д. Лафам. Поэтому К.Б. Кепежинскас [10] при пересчете химических анализов хромсодержащих хлоритов помещал  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрические позиции. Последующие расшифровки кристаллической структуры хромсодержащих хлоритов также опровергли выводы Д. Лафама и показали, что весь хром сосредоточен только в шестерной координации, в бруситовых слоях. При этом, вместо того чтобы вернуться

к старым сложившимся до ошибочной работы Д. Лафама представлениям, предложено вообще отказаться от названий "кеммерерит" и "кочубейт" [21, 40].

Проведенные нами комплексные исследования согласуются с тем, что  $\text{Cr}^{3+}$  в хлоритах располагается только в шестерной координации. Определение параметров элементарной ячейки четко указало на моноклинную сингонию хромсодержащих хлоритов. Однако только расшифровка кристаллической структуры сможет ответить, относится ли их пространственная группа к моноклинной или триклинной сингонии. В работе Д. Биша [21] уже было получено, что при точно моноклинных параметрах элементарной ячейки пространственная группа являлась СТ.

Исследование химического состава, оптических и некоторых других физических свойств хромсодержащих хлоритов, проведенное нами, четко указало, что почти все хромсодержащие хлориты на диаграмме М. Хей [28] в координатах Si—Fe сосредоточены в поле маложелезистых хлоритов клинохлора и пеннина. Всего 4 анализа попали в поля шериданита и тальк-хлорита, и то на границе соответственно с клинохлором и пеннином. Два анализа сильножелезистого хлорита-рипидолита содержат менее 1,5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и не обладают розовым цветом.

В свете изложенного хромсодержащими хлоритами следует считать маложелезистые хлориты, сосредоточенные по нижнему краю диаграммы М. Хей в ряду корундофиллит—талькохлорит (причем основная их масса приурочена к области клинохлора-пеннина) и содержащие  $>1,5 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ , отличительным признаком чего является наличие розово-фиолетовой окраски.

Нашими исследованиями установлено, что при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приблизительно  $>4,5\%$  оптический знак хромсодержащих хлоритов сменяется с положительного на отрицательный (растянутость этого перехода объясняется разным содержанием примеси Fe). С другой стороны, для хромсодержащих хлоритов, расположенных в поле пеннинов и тальк-хлоритов, более характерен отрицательный оптический знак, а в поле клинохлоров, шериданитов и корундофиллитов — положительный. Все это находит хорошее объяснение при применении модифицированной оптико-химической диаграммы М. Хей, если по вертикали откладывать вместо суммы Fe сумму Fe, Cr (полагая, что Cr вносит аналогичный вклад, как и Fe, и при малой железистости хромсодержащих хлоритов определяет их оптику), так как линия изотропных хлоритов на ней наклонена влево. Таким образом, оптическая отрицательность увеличивается с увеличением содержания Si и  $\Sigma\text{Fe}$ , Cr, а с их уменьшением увеличивается оптическая положительность (для ясности см. диаграмму фиг. 38 на с. 179 в работе [5]).

Таким образом, кочубейт — это розово-фиолетовый хромсодержащий хлорит с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приблизительно 1,5—4,5%, имеющий положительный оптический знак и соответствующий преимущественно хромсодержащим клинохлорам, хотя может включать хромсодержащий корундофиллит, хромсодержащий шериданит, хромсодержащий пеннин. Кеммерерит — это розово-фиолетовый хромсодержащий хлорит с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приблизительно  $>4,5\%$ , имеющий отрицательный оптический знак и соответствующий преимущественно хромсодержащим пеннинам, хотя может включать хромсодержащий клинохлор, хромсодержащий тальк-хлорит. Наша классификация включает в себя, а не отвергает сложившуюся классификацию хромсодержащих хлоритов, в которой кочубейт — хромсодержащий клинохлор, кеммерерит — хромсодержащий пеннин. Укоренившиеся собственные названия разновидностей "кочубейт" и "кеммерерит" предпочтительнее, чем, например, названия "хромсодержащий клинохлор" и "хромсодержащий пеннин", аналогично тому, как мы предпочитаем название "изумруд" названию "хромсодержащий берилл".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1950. 956 с.
2. Борнеман-Старынкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964. 224 с.
3. Велинский В.В., Архипенко Д.К., Банников О.Л. Новые данные о хромовых хлоритах в гипербазитах. — Геология и геофизика, 1983, № 8, с. 88—95.
4. Гадолин А.В. Сообщение об оптических свойствах кеммерерита на заседании Минералогического общества от 23 апреля 1868 г. — Зап. Минерал. о-ва. Сер. 2, 1869, ч. 4, с. 346.
5. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966, т. 3, с. 156—190.
6. Зимин И.А. Хромамезит из Сарановского

- хромитового месторождения. — Зап. Минерал. о-ва, 1939, т. 68, вып. 2, 192—198.
7. *Иванов О.К., Шилова Т.А.* Хромсодержащий корундофиллит из Сарановского месторождения (Урал). — В кн.: Минералы и парагенезисы. Л.: Наука, 1978, с. 144—147.
  8. *Иванова В.П.* Хлориты. — В кн.: Цветков А.И., Иванова В.П., Феодотьев К.М. Материалы по термическому исследованию минералов: Тр. Ин-та геол. наук. М., 1949, вып. 120, с. 56—85.
  9. *Искуль В.И.* Хлориты. — В кн.: Исследования в области химической конституции силикатов. М., 1917, с. 1—310.
  10. *Кележинкас К.Б.* Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. М.: Наука, 1965. 135 с.
  11. *Кокшаров Н.И.* Материалы для минералогии России: Фольборит. Самарскит. Кочубейт. Аюртит. — Горн. журн., 1867, кн. 1.
  12. *Курнаков Н.С., Черных В.В.* Физико-химическое исследование змеевиков и хлоритов. — Зап. Минерал. о-ва, 1926, вып. 1, с. 183—192.
  13. *Ляхович В.В.* Хромовый хлорит-кочубейт из Восточной Сибири. — Геология и геофизика, 1964, № 11, с. 144—146.
  14. *Магриби А.А., Мустафазаде Б.В., Аллахаров А.Г.* Кеммерерит и заратит в рудах Аггаинского месторождения ртути. — Изв. АН СССР, 1975, № 4, с. 142—145.
  15. *Норденшельд Н.* Описание кеммерерита, нового минерала из Сибири. — Горн. журн., 1842, т. 1, кн. 1, с. 143—148.
  16. *Романовский Н.М.* О кочубейте, кеммерерите и пеннине. — Зап. Минерал. о-ва. Сер. 2, 1868, ч. 3, с. 288—298.
  17. *Сердюченко Д.П.* Хлориты из района горы Беден на Северном Кавказе. — Учен. зап. Рост. ун-та, 1935, вып. 3, с. 69—79.
  18. *Сердюченко Д.П.* Геологический возраст серпентинитов Северо-Западного Кавказа. — Учен. зап. Рост. ун-та, 1935, вып. 3, с. 95—99.
  19. *Сердюченко Д.П.* Хлориты, их химическая конституция и классификация: Тр. Ин-та геол. наук, 1953. Вып. 140. 340 с.
  20. *Соколов Г.А., Вахромеев С.А., Кашин С.А.* Геохимические исследования на горе Верблюжьей (Северный Урал). — Тр. СОПС АН СССР, 1936, вып. 5.
  21. *Bish D.L.* A spectroscopic and X-ray study of coordination of  $Cr^{3+}$  ions in chlorites. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 3/4, p. 385—389.
  22. *Brown B.E., Bailey S.W.* Chlorite polytypism. 2. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. — Amer. Miner., 1963, vol. 48, p. 42—61.
  23. *Burns V.M., Burns K.G.* Mineralogy of chromium. — Geochim. et cosmochim. acta, 1975, vol. 39, N 6/7, p. 903—910.
  24. *Chakraborty K.L.* Mineralogical note on the chromchlorite (kammererite) and chrome-garnet (luvarovite) from the chromite deposits of Kalrangi, Orissa, India. — Miner. Mag., 1968, vol. 36, N 283, p. 962—965.
  25. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Ed. G.W. Brindley, G. Brown. 1980. (Miner. Soc. Monogr.; N 5).
  26. *Damodaran K.T., Somasekar B.* Chrome chlorite (kotschubeite) from the Nuggihalli schist belt. — Clays and Clay Miner., 1976, vol. 24, p. 31—35.
  27. *Garrido J.* Structure cristalline d'une chlorite chromifère. — Bull. Soc. fr. miner., 1949, t. 72, N 10/12, p. 549—570.
  28. *Hey M.H.* A new review of the chlorites. — Miner. Mag., 1954, vol. 30, p. 277.
  29. *Hutton C.O., Seelye F.T.* Contributions to the mineralogy of New Zealand. — Pt. 3, — Trans. Roy. Soc. N.Z., 1947, vol. 76, p. 581.
  30. *Kopetzky I.* Chromhaltiger Chlorit ("Kämmere-rit") von Kraubath. — Tschermaks miner. und petrogr. Mitt., 1948, Bd. 1, H. 1, S. 68—70.
  31. *Kratochvíl M., Zabeňlický J.* Chromity ripidolit z Volarny u Kolína. — Čas. Nár. muz. rada přírodověd., 1981, sv. 150, N 1/2, s. 89—92.
  32. *Krause H.* Chrom-chlorit vom Kop dağ, Türkei. — Neues Jb. Miner. Abh., 1964, Bd. 102, H. 1, S. 31—38.
  33. *Lapham D.M.* Structural and chemical variations in chromium chlorite. — Amer. Miner., 1958, vol. 43, p. 921—956.
  34. *Lindgren W.* Chromiferous chlorite. — Bull. US Geol. Surv., 1890, N 61, p. 27.
  35. *Lister J.S., Bailey S.W.* Chlorite polytypism. 4. Regular two-layer structures. — Amer. Miner., 1967, vol. 52, p. 1614—1631.
  36. *McCormick G.K.* A chemical study of kammere-rite, Dovy Book Body, Yancey County, North Carolina. — Amer. Miner., 1975, vol. 60, N 9/10, p. 924—927.
  37. *Orcel J.* Sur deux clinochlores chromifères du Togo. — C.r. Acad. sci., 1925, t. 180, p. 836—838.
  38. *Orcel J.* Recherches sur la composition chimique des chlorites. — Bull. Soc. fr. miner., 1927, t. 50, N 3/6, p. 75—456.
  39. *Orcel J., Hénin S.* Nouvel essai de classification des chlorites. — Miner. Mag., 1950, vol. 29, p. 329.
  40. *Phillips T.L., Loveless J.K., Bailey S.W.* Cr<sup>3+</sup> coordination in chlorites: A structural study of ten chromian chlorites. — Amer. Miner., 1980, vol. 65, N 1/2, p. 112—122.
  41. *Rietz T.* Peridotites, serpentinites and soapstones of Northern Sweden. — Geol. fören. Stockholm förhandl., 1935, bd. 57, h. 2, s. 133—260.
  42. *Rose G.* Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, dem Altai, dem Kaspischen Meere von A. Humboldt, G. Ehrensberrg und Gustav Rose. B., 1842. 606 S.
  43. *Sanero E.* Sulla presenza della Kämmererite nella Lherzolite di Locana (Piemonte). — Period. miner., 1933, vol. 3, p. 473—484.
  44. *Shannon E.V.* Analyses and optical properties of amesite and corundophillite from Chester, Massachusetts and of chromium-bearing chlorites from California and Wyoming. — Proc. US Nat. Mus., 1921, vol. 58, p. 371—379.
  45. *Stephen I., MacEwan D.M.C.* Some chlorite clay minerals of unusual type. — Clay Miner. Bull., 1951, vol. 1, p. 157.
  46. *Tucan F.* La kämmererite des chromites de Yougoslavie. — C.r. Acad. sci., 1924, t. 148, p. 1911—1913.