

Н. Г. СУМИН

ОБ ЭЛЕМЕНТАХ-ПРИМЕСЯХ В ШПИНЕЛЯХ

Шпинели по химическому составу являются солями кислородных кислот типа $RO \cdot R_2O_3$, где $R'' = Mg, Fe'', Zn, Mn, Co$, а $R''' = Al, Fe, Mn, Cr$. Эти минералы кристаллизуются в кубической сингонии в обычной форме октаэдра, иногда в комбинации с додекаэдром и очень редко в кубах. Двойники обычно по (111), откуда этот закон получил название шпинелевого закона. Спайность шпинели по (111) несовершенная; излом раковистый. Хрупка. Твердость 7.5—8. Удельный вес от 3.5 до 4.1, в зависимости от состава. Блеск стеклянный, сильный до матового. Цвета — от красного различных оттенков, переходящего в синий, зеленый, желтый, коричневый и черный, иногда почти белый. Черта белая. Прозрачные, и почти до непрозрачных; $N = 1.715 \div 2.00$, меняется в зависимости от состава.

Шпинель часто встречается в хорошо образованных кристаллах, а в россыпях — в виде окатанных галек вместе с драгоценными камнями, корундом. Часто рубиновая шпинель встречается вместе с настоящим рубином (о. Цейлон). Шпинель как типичный метаморфический минерал встречается в зернистых известняках или доломитах вместе с гранатом, хондродитом, везувианом и форстеритом. Встречается и как второстепенный минерал во многих основных породах, особенно принадлежащих к перидотитовой группе.

Образуется шпинель в результате кристаллизации магмы, очень бедной кремнеземом, богатой MgO и содержащей Al_2O_3 или Fe_2O_3 . Поскольку во многих перидотитах щелочные металлы отсутствуют и полевые шпаты не могут образовываться, то имеющаяся Al_2O_3 кристаллизуется в виде шпинели или корунда.

Плеонаст встречается в породах, содержащих много Fe, и обычно сопровождается магнетитом. Оба минерала выкристаллизовываются из магмы первыми. Шпинель известна в гнейсах, амфиболитах и тому подобных породах, а также в виде включений в граните и иолите. В значительно больших количествах она встречается в контактах основных изверженных пород с карбонатами, не редка в пустотках вулканических пород, где образуется пневматолитически или из перегретых растворов.

В СССР известны все разновидности шпинелей: красная, синяя и фиолетовая на Слюдянке, розовая на Памире, голубая на р. Белой в Восточной Сибири, зеленая, темнозеленая до черной на Южном Урале (Прасковье-Евгеньевская, Николае-Максимилиановская, Ахматовская и другие копи в Шипимских горах Южного Урала, на р. Борзовке, в Кыштымской даче), на среднем Урале (Надеждо-Коммерческий рудник Гороблагодатского

железорудного месторождения). На Западном Памире (Ляджуар Дара) и в УССР известна шпинель типа ганита; цинксодержащая шпинель найдена в Горно-Шорской группе железорудных месторождений, и мн. др.

Сложность и непостоянство химического состава шпинелей, их физических и оптических свойств побудили автора заняться установлением зависимости между примесями в них малых элементов и физическими свойствами шпинелей, с одной стороны, и генетическими особенностями самих месторождений — с другой. Для этой цели на исследование были взяты шпинели, хранящиеся в коллекции Минералогического музея Академии Наук СССР, и подвергнуты спектральному химическому анализу для установления их качественного состава и выявления возможных элементов-примесей. Параллельно исследовались и некоторые физические свойства: магнитность, цвет, оптические свойства и т. д.

Исследовалось 22 образца; из них 13 образцов представляют отечественные месторождения, часть которых слабо описана в литературе, а часть образцов взята из моих материалов по исследованию контактовых железорудных месторождений Урала и Западной Сибири; сведения о них публикуются в настоящей статье впервые; 9 образцов взяты для сравнения из аналогичных железорудных и контактовых месторождений заграницы. Полученные результаты исследования шпинели сведены в табл. 1. Первые номера в таблице относятся к шпинелям, имеющим наибольшее распространение в природе, последние к шпинелям, распространенным в значительно меньшей степени.

В 1934 г. А. Г. Бетехтин [1] опубликовал классификацию шпинелей, из которой видно, что в состав природных шпинелей в качестве двухвалентных окислов входят MgO , FeO , MnO и ZnO , а Al_2O_3 , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 — как трехвалентные окислы.

Впоследствии Н. Л. Дилакторский [4] пополнил этот список синтетическими шпинелями $CoO \cdot Al_2O_3$, $NiO \cdot Fe_2O_3$, $CdO \cdot Fe_2O_3$ и $BaO \cdot Al_2O_3$, которые, как показали опыты, кристаллизуются также в кубической сингонии.

Таким образом, число минералов, относящихся к шпинелевой группе, довольно большое, но мы свои исследования ограничиваем только обычными разновидностями, т. е. чистой магнезиальной шпинелью, железисто-магнезиальной (плеонаст) и цинковой шпинелью (ганит).

Совершенно очевидно, что наши сведения о таких группах, как магнезиальные, магнезиально-железистые и цинковые шпинели, далеко не достаточны в сравнении с данными о шпинелидах ряда магнетита и хромита. Поэтому нашу работу мы посвятили исследованию шпинелей трех основных типов: магнезиальным, железисто-магнезиальным и цинковым шпинелям.

Привожу ниже список месторождений шпинелей, а также таблицу химических анализов для некоторых из них. Анализы извлечены из минералогических и химических справочников Дельтера [12], Хинтца [15], а также и из оригинальной литературы (табл. 2). Несколько анализов взято из моих еще не опубликованных исследований и представляют шпинель из железорудных месторождений Урала и Горной Шории.

Из приведенных в списке образцов шпинели все оказались прозрачными в большей или меньшей степени, но цвета их весьма различны: от темнокоричневого до зеленого, голубого, красноватого большей или меньшей интенсивности и до почти бесцветных.

Разнообразие окраски шпинелей зависит, очевидно, от непостоянства химического состава и, возможно, от различных изоморфных элементов-примесей.

Таблица 1

№ п.п.	Цвет	Магнитность	Составные элементы						Элементы примеси							
			Главные			Второстепенные (механич. примесь)			Главные						Второстепенные	
			Mg	Al	Fe	Ca	Ti	Si	Mn	Zn	Ni	Co	Cr	V	Cu	Ga
1	Темнобурый	4	☒	●	☒	—	○	●	0.5	0.1	0.01	0.05	0.05	0.01	0.001	0.01
2	Темнобурый	4	☒	●	☒	—	○	●	0.5	0.1	0.01	0.05	0.05	0.05	0.001	0.005
3	Темный синевато-зеленый	3	☒	☒	☒	●	○	☒	0.5	0.1	0.05	0.5	—	0.1	0.001	0.01
4	Темный буро-зеленый	4	☒	●	☒	○	○	●	0.5	0.5	0.05	0.5	0.05	0.005	0.005	0.02
5	Темнозеленый	4	☒	●	☒	○	○	●	0.5	0.5	0.05	0.5	0.01	—	0.001	0.01
6	Темный буро-зеленый	4	☒	●	☒	○	○	●	0.5	0.5	0.05	0.5	0.01	—	0.05	0.005
7	Темный буро-зеленый	3	☒	●	☒	○	○	●	0.5	0.5	0.01	0.5	—	—	0.001	0.005
8	Темный зеленовато-серый	3	☒	●	☒	○	—	●	0.5	0.5	0.05	0.05	0.1	—	0.05	0.01
9	Серовато-зеленый	3	☒	☒	☒	○	○	●	0.5	0.5	—	0.05	—	—	0.001	0.005
10	Серовато-зеленый	2	☒	☒	☒	○	○	●	0.5	0.5	0.05	0.05	0.05	—	0.001	0.005
11	Яркозеленый	3	☒	●	☒	○	○	●	0.5	●	—	0.5	—	—	0.001	0.005
12	Темнозеленый	3	☒	●	☒	○	○	●	0.5	●	—	0.5	0.01	—	0.01	0.005
13	Темный серо-зеленый	3	☒	●	☒	○	○	●	0.5	●	0.01	0.5	0.01	0.01	0.0001	—
14	Изумрудно-зеленый	2	☒	☒	☒	○	○	☒	0.5	●	0.001	0.5	—	—	0.01	0.005
15	Темнозеленый	2	☒	●	☒	○	○	●	0.5	☒	0.001	0.05	0.1	0.01	0.001	0.005
16	Синевато-фиолетовый	2	☒	●	☒	○	○	☒	0.5	☒	0.0001	0.05	0.05	0.01	0.001	0.01
17	Темнозеленый	2	●	●	●	—	○	●	0.5	☒	—	0.05	—	—	0.001	0.005
18	Светлозеленый	2	●	●	●	—	○	●	0.5	☒	—	0.05	—	—	0.05	0.01
19	Голубовато-синий	1	☒	●	☒	○	○	●	0.05	0.5	0.005	0.01	0.05	—	0.001	0.001
20	Синевато-зеленый	1	☒	☒	☒	○	○	●	0.05	0.1	0.001	0.01	0.05	—	0.0001	0.01
21	Светлорозовый	1	☒	☒	●	—	○	●	0.05	0.1	—	—	0.5	0.05	0.001	0.05
22	Розово-красный	1	☒	☒	●	—	○	●	0.05	0.1	—	—	●	0.5	—	0.05

Интенсивность линий спектра

☒ Очень сильно

● Сильно

○ Средние и слабые

○ Следы

1 — Урал, Еромеевская копь [5]; 2 — Урал, Николао-Максимиллиановская копь [2, 3] с SiO_2 2.96%; 3 — Урал, Кыштымская дача с SiO_2 2.50%; 4 — Урал, Ахматовская копь; 5 — Урал, Шинимская копь [15]; 6 — Урал, Русинское месторождение; 7 — Остров Борнео; 8 — Африка, Мадагаскар; 9 — Италия, Монте Сомма Везувий [12] с SiO_2 1.83%; 10 — Тироль, Фассаталь [14] с SiO_2 1.23%; 11 — Урал, Надежно-Коммерческий рудник [9] с содержанием CaO 0.52% и SiO_2 и TiO_2 — следы; 12 — Алтай, Шерегешевское месторождение; 13 — США, Амгв, район Франклина [15]; 14 — Урал, Прасковье-Евгеньевская копь [15]; 15 — США, Нью-Йорк, Варвик [7]; 16 — Финляндия [13] с CaO 0.22%, SiO_2 1.64%, NiO 0.02%, H_2O 0.16% и TiO_2 — следы; 17 — СССР [10] с SiO_2 0.09%; 18 — Швеция, Фалюм [12]; 19 — Памир, Лиджар-Дара [6]; 20 — Слюдянка, Прибайкалье [8]; 21 — Памир [6]; 22 — Остров Цейлон [11] с Na_2O 4.11%, K_2O 0.63%.

Таблица 2

	2*	3	9	10	11	12	13	14	16	17	18	22
MgO	10.82	17.58	24.87	20.61	20.02	21.01	24.63	14.32	1.55	—	5.46	26.50
Al ₂ O ₃	68.96	65.27	62.84	66.89	62.52	63.08	65.71	60.96	55.74	55.36	57.34	70.41
FeO	18.01	13.97	9.40	8.07	7.11	6.45	4.61	4.26	11.73	—	3.60	0.69
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	6.31	5.18	5.13	3.64	0.96	7.68	2.08	Cr ₂ O ₃ = =1.43
ZnO	—	—	—	—	2.42	2.41	—	16.90	27.98	35.04	31.22	—
MnO	—	—	—	—	1.53	1.75	—	0.60	—	0.98	—	—
CoO	—	—	—	—	0.25	0.28	—	0.20	—	—	—	—
Сумма	100.75	99.32	98.94	96.80	100.68	100.16	100.08	100.88	99.99	99.15	99.70	100.77

* Номера над анализами соответствуют номерам в приведенном списке месторождений у табл. 1.

Для сравнения парагенетических ассоциаций главнейших минералов, сопровождающих шпинель в том или ином месторождении, привожу табл. 3.

Из таблицы видно, что общераспространенными минералами для всех без исключения месторождений шпинели являются кальцит, диопсид, апатит, эпидот, титанит и магнетит. Обращаясь к рассмотрению парагенетических ассоциаций минералов в месторождениях шпинели по имеющимся литературным данным, мы видим, что для большинства месторождений либо совсем не имеется сведений о сопровождающих минералах, либо описания оказываются недостаточными и мало надежными. Поэтому сведения в таблицу минералы, сопровождающие шпинель, не отражают полностью парагенезиса месторождений. Однако, несмотря на все указанные недостатки, приведенный материал позволяет вывести некоторую закономерность в парагенетических ассоциациях минералов. Парагенетическую аналогию показывают первые 14 номеров таблицы. Сюда преимущественно входят все уральские месторождения магнезиально-железистой шпинели, очень сходные друг с другом и вместе с тем значительно отличающиеся от остальных месторождений, несущих цинковую шпинель (ганит) и чисто магнезиальную, приведенных в этом списке далее.

Для парагенезиса первых характерны минералы гранато-везувиановой группы и полное отсутствие кварца, флюорита, тремолита и хондорита. И, наоборот, для второй группы месторождений характерно непостоянное присутствие гранато-везувиановых минералов и обычное присутствие кварца, флюорита, тремолита, хондорита и очень редко, в небольших количествах, граната, гроссуляра — типичных минералов для контактов с пегматитовыми жилами. Для последних характерно также присутствие главнейших породообразующих минералов — калиевых полевых шпатов и плагиоклазов.

Кроме двух основных намечаемых по химическому составу генетических групп, может быть выделена третья группа — магнезиально-железистых шпинелей, характерных своим распространением в области контактов железорудных месторождений. Эти шпинели темновозеленого цвета и содержат иногда сравнительно значительное количество кобальта.

Таблица 3

№ п/п	Название месторождения	Название минерала																				
		Шпинель	Кальцит	Доломит	Флогопит	Форстерит	Тремолит	Царгасит	Дионсид	Волластонит	Гроссуляри	Андрадит	Везувиан	Кварц	Скаполит	Апатит	Хондродит	Флюорит	Эпидот	Титанит	Магнетит	Хлоритоиды
1	Еремеевская копь	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-
2	Николае-Максимилиановская копь . . .	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-
3	Кыштымская дача	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
4	Ахматовская копь	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
5	Шишимская копь	+	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+
6	Кусинское	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
7	Остров Борнео	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
8	Африка, Мадагаскар	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
9	Италия, Везувий	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
10	Тироль, Фассаталь	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
11	Падождо-Коммерческий рудник	+	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
12	Шоргошевское	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
13	США, Франклип	+	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
14	Прасколье-Елгопьевская копь	+	+	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	+	+
15	США, Нью-Йорк, Варвик	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
16	Филиппины, Царгас	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
17	УССР	+	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
18	Швеция, Фалюм	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
19	Памир	+	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
20	Слюдянка	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-
21	Памир	+	-	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
22	Остров Цейлон	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-

Таким образом, по парагенезису месторождений и химическому составу исследуемые нами шпинели можно подразделить на три основные генетические группы:

1. Группа магнезиально-железистых шпинелей, образующихся в контактах основных интрузий с известняками. Типичны для южно-уральского комплекса месторождений (см. месторождения в табл. 3).

2. Группа магнезиально-цинковой шпинели, характерная своим распространением в контактах железорудных месторождений, связанных с основной интрузией и частично породами кислой интрузии (месторождения 10—14).

3. Группа чисто магнезиальных и цинковых шпинелей (ганитов), характерных для контактов кислых интрузий или их остаточных пегматитов расплавов с известняковой толщей, обогащенной магнием. Эти месторождения характерны либо цинковой шпинелью — ганитом (15—18), либо наличием одновременно голубой и розовой шпинели (19—22).

Указанные группы не являются строго обособленными, потому что большинство шпинелей представляет собой не что иное, как изоморфные смеси двух, трех и более компонентов.

При химическом исследовании шпинели методом спектрального анализа обращалось особое внимание на чистоту отобранного материала. Анализ подвергался мономинеральный кристаллический материал, отобранный под лупой, лишенный включений вмещающих пород вторичных продуктов их распада. Несмотря на это, некоторые образцы все же дали сравнительно повышенное содержание Si, Ca, Ti, относящихся к элементам, связанным с механическими примесями. К их числу относятся такие образцы, где шпинель либо находится в тесном прорастании с вмещающими минералами — гранатом и везувианом, либо частично замещена вторичными продуктами их распада — хлоритом.

Анализы были выполнены в спектральной лаборатории Института геологических наук АН СССР профессором С. А. Боровик. Результаты спектральных анализов сведены в табл. 1.

Оценка интенсивности линий принята следующая: очень сильные линии соответствуют количественному содержанию почти для всех элементов от 1% и выше. Эта интенсивность линий, как показала практика анализов минералов, обычно относится к тем элементам, которые входят в химическую формулу исследуемого минерала; сильные линии — от 1% и ниже; средние и выше средних линий — 0.1%; слабые — меньше 0.01%. Очень слабые и следы линий — 0.001% и меньше.

Для некоторых главных элементов-примесей, как, например, кобальта и цинка, цифровые величины были проверены количественным химическим анализом на образцах шпинели Надеждо-Коммерческого железного рудника (обр. № 11), Шерегешевского месторождения в Горной Шории и Прасковье-Евгеньевской копи (обр. № 14) на Урале. Они показали расхождения около 0.25%. Несмотря на сравнительную неточность этих цифр, они, однако, представляют известное удобство в том отношении, что дают некоторое количественное соотношение элементов, присутствующих в составе исследуемых нами минералов группы шпинели.

Перейдем к рассмотрению таблицы и характеристике элементов, присутствующих в шпинелях. В таблице, кроме данных спектрального анализа, приведены некоторые их физические свойства и парагенезис минералов для сопоставления их с составом элементов и установления некоторой зависимости между химическим составом и физическими свойствами минералов.

Данные спектрального анализа, приведенные в таблице, разбивают элементы на следующие основные группы:

1. Группу основных элементов, входящих в химическую формулу шпинели.

2. Группу элементов, не входящих в формулу и связанных, повидимому, с механическими примесями.

3. Группу главных элементов-примесей, присутствие которых в больших или меньших количествах влияет на физические свойства шпинелей.

4. Группу второстепенных элементов-примесей, присутствующих в шпинелях, но в незначительных количествах, в качестве аксессуарных элементов.

Для первой и второй групп количественные выражения элементов в таблице показаны с целью большей наглядности условными знаками.

Повышенное содержание в двух образцах элементов As — 0.5% (обр. № 13) и Pb — 0.5% (обр. № 18), не отмеченных в таблице, указывает больше на парагенетические особенности месторождений шпинели, чем на химическую связь этих элементов в последней.

Элементы калий и натрий были обнаружены только в одном образце (обр. № 3); интенсивность их линий указывала на весьма незначительное присутствие их в шпинели.

Элемент стронций не был обнаружен ни в одном образце. Остальные элементы определения не подверглись.

Переходим к характеристике отдельных групп элементов.

1. Первая группа — основные элементы, входящие в структуру или химическую формулу шпинели, четко выявленные спектральным анализом, приводятся для сравнения с малыми элементами, входящими в состав шпинели в качестве примесей, чтобы по интенсивности линий можно было судить о роли того или иного элемента в составе шпинели.

Содержание основных элементов в исследуемом минерале составляет десятки и более процентов, и естественно, что они должны показывать очень сильную интенсивность линий спектра. Однако обращает на себя внимание элемент алюминий, содержание которого обычно больше 50%, а интенсивность линий, как мы видим в таблице, в большинстве случаев только сильная. Наоборот, железо, которое обычно находится в подчиненных количествах по сравнению с алюминием, дает высокую интенсивность линий почти во всех образцах, за исключением четырех (№ 16, 17, 21, 22), которые по своему составу почти совсем не содержат железа.

Близок к железу по своему поведению элемент магний, дающий, как правило, очень сильную интенсивность почти для всех шпинелей, и только при максимальном содержании цинка, когда шпинель становится цинковой шпинелью — ганитом, интенсивность линий понижается, но сравнительно мало: вместо «очень сильная» показывает «сильная».

Таким образом, из трех основных элементов, составляющих шпинели, наиболее чувствительными для спектрального метода являются элементы Fe и Mg и менее чувствительными Al. Очень сильная интенсивность линий для них является вполне законной как для главных составных минералообразующих элементов. А чуть меньшая интенсивность линий магния и железа указывает уже на новый минеральный вид или другой состав шпинели. Из табл. 1 видно, что сильные линии элементов Mg и Fe относятся к минералам, где содержание их менее 5% или даже сотые доли процента (обр. № 16—18).

2. Вторая группа (механические примеси) — элементы, не входящие в структуру и состав шпинели, но, по данным спектрального анализа, очень часто присутствующие в различных количествах. Такими являются кальций, титан и кремний. Судя по интенсивности линий спектра, их содержание в шпинелях составляет сотые, а чаще тысячные и меньше доли

процента. Являясь элементами породообразующих минералов, находящихся в парагенетической связи с шпинелями, они, очевидно, присутствуют в ней в виде механической примеси и поэтому вряд ли могут быть характерными для них как элементы-примеси. С другой стороны, шпинель, особенно темные разновидности ее, как правило, мало устойчива на поверхности и легко подвергается действию выветривания. Поэтому в ней часто содержатся вторичные продукты — хлорит и др. Незначительное содержание этой механической примеси достаточно для того, чтобы показать сотые и даже тысячные доли процентов Ca и Si и более повышенное содержание Ti. К тому же необходимо отметить, что элементы Ca и Si, как показала практика массовых спектральных анализов, обладают высокой чувствительностью спектра. Поэтому указанная группа элементов вряд ли может являться характерной для шпинелей как особо специфическая микропримесь.

3. Третья группа элементов объединена в таблице как главные элементы-примеси, присутствие которых в больших или меньших количествах оказывает влияние на физические свойства шпинели. К числу таких элементов относятся марганец, цинк, кобальт, никель, хром и ванадий. Данные спектрального анализа показали, что наличие одного из них в шпинелях находится в прямой связи с другим элементом, входящим в эту группу.

Марганец присутствует во всех шпинелях почти в одинаковых количествах, примерно около или немного больше 0.5% и поэтому мог казаться нехарактерным элементом. Однако образцы зеленой шпинели из железорудных месторождений Надеждо-Коммерческого рудника и Шерегешевского железорудного месторождения в Горной Шории обнаруживают сильные линии спектра Mn, примерно соответствующие (по данным химического анализа) 1.52; 1.75; 0.60; 0.98%.

Повышенное содержание марганца в шпинелях оказалось типичным только для железорудных месторождений, что дает основание относить эту шпинель к особой генетической группе, связанной с определенным контактовым типом месторождений. Внешние свойства и данные химического анализа показали почти полную аналогию образцов шпинели, несмотря на значительное расстояние между этими месторождениями.

Кроме содержания марганца, эта шпинель, по сравнению с другими

№№ п/п	Названия месторождений	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CoO
1	Остров Цейлон	26.50	0.1*	70.41	—	0.69	0.5*	0.00
2	Италия, Везувий	24.87	0.5*	62.84	—	9.40	0.5*	0.05*
3	США, Эмити	24.63	2.5*	69.71	5.13	4.61	0.5*	0.5*
4	Надеждо-Коммерч. рудник .	20.02	2.42	62.52	6.31	7.11	1.53	0.25
5	Прасковье-Евгеньевские копи	14.32	16.90	60.96	3.64	4.26	0.60	0.30
6	Швеция, Фалюм	5.46	31.22	57.34	2.08	3.60	0.5	0.05*
7	УССР	0.00	35.04	55.36	7.68	—	0.98	0.05*

* Результат по данным спектрального анализа.

более темными разностями, характеризуется также более сильной магнитностью, несмотря на прозрачность и светлозеленый цвет.

Цинк неизменно присутствует в шпинелях в тех или иных количествах, обычно в пределах от 0.1 до 35% (в цинковых шпинелях — ганитах). От количества цинка в шпинелях тесно зависит ее цвет. Темные разности содержат минимальное количество Zn — 0.1%, а зеленые и светлозеленые ганиты содержат максимальное его количество — до 35%. Так же ничтожно содержание Zn в белой, розовой и красной шпинели (0.1%), постоянно количественно увеличиваясь в голубых, серо-зеленых и зеленых шпинелях. Таким образом, постоянное присутствие цинка в шпинелях не случайно, а является, очевидно, одной из характернейших их особенностей. Он может быть отнесен к числу минералообразующих элементов, которые составляют непрерывный изоморфный ряд минералов-примесей, составленных из двух членов — цинковой и магнезиальной шпинели, с общим для них ядром Al_2O_3 и Fe_2O_3 . С изменением химического состава шпинелей изменяются их физические свойства, удельный вес, оптические свойства и др., на что указывает табл. 4.

Кобальт — довольно распространенная примесь в шпинелях, в которых он присутствует в количестве сотых и даже десятых долей процента. Из двадцати двух образцов, подвергшихся спектральному анализу, Co не обнаружен только в двух — розовой и красной шпинели из Памира и с о. Цейлона. В общем намечается, что более повышенное содержание кобальта наблюдается в шпинелях, у которых отношение Mg и Zn равно 1:1. Увеличение или уменьшение одного из двух составляющих шпинель элементов понижает содержание кобальта. Крайние члены шпинели, чисто магнезиальная и чисто цинковая, либо совсем не содержат Co, либо содержат ничтожные его количества.

Кроме того, более повышенное содержание кобальта отмечается для шпинелей из железорудных месторождений контактового типа и в меньшей мере — из связанных с пегматитами месторождений и из месторождений других типов.

В итоге можно сделать вывод, что кобальт является постоянной примесью в шпинелях и во многих случаях характерен для той шпинели, которая приурочена к железорудным контактовым месторождениям, и обычно содержит наиболее высокие его концентрации.

Таблица 4

Формулы	N	Твердость	Удельный вес	Магнитность	Примечания
$MgO \cdot Al_2O_3$	1.718	8.00	3.6	1	$Na_2O—1.0$; $K_2O—0.65$; $Cr_2O_3—1.43$
$(Mg, Fe) \cdot Al_2O_3$	1.75	7.5—8	3.75	3	$SiO_2—1.83$
$(Mg, Zn, Fe)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$	1.754	7.5	3.75	3	
$(Mg, Zn, Fe)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$	1.776	7.5	3.81	3	$CaO—0.52$; TiO_2 и SiO_2 — следы
$(Mg, Zn)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$	1.782	8.0	3.594	2	CaO —следы
$(Zn, Mg)O \cdot (Al, Fe)_2O_3$	1.790	7.5—8	4.38	2	
$ZnO (Al, Fe)_2O_3$	1.805	7.5—8	4.52	2	$SiO_2—0.09$

Н и к е л ь встречается значительно реже, чем кобальт. Он обнаружен в 15 образцах, но в гораздо меньших количествах, чем кобальт. В большинстве случаев он обнаруживается в тысячных и реже сотых долях процента. Интересно отметить некоторую закономерность в относительном содержании никеля и кобальта в шпинелях, которое приблизительно равно 1:10, а для некоторых разновидностей шпинели и значительно больше. Это явление аналогично соотношению никеля с кобальтом в кобальтовых минералах контактовых месторождений.

Х р о м, так же как и никель, не является редкостью для шпинелей. Он обнаружен в 15 анализируемых образцах в сотых и реже в десятых долях процента. В количестве больше одного процента он фиксируется в красных шпинелях о. Цейлон. Десятые доли процента обнаруживает розовая шпинель Памира и две серо-зеленые шпинели (обр. № 8, 11) — из Африки (Мадагаскар) и США (штат Нью-Йорк, Варвик). Остальные показали его присутствие в сотых долях процента. Более значительное содержание, как мы видели, наблюдается в светлых шпинелях, чисто магнезиальных, и в красных разновидностях, где содержание его достигает 1.45%. Это количество заставляет предположить, что хром является главной причиной, вызывающей их окраску.

В а н а д и й присутствует значительно реже, чем хром. Он обнаружен в девяти образцах, в количестве сотых и реже тысячных долей процента. Более типичен и характерен он для красных и розовых шпинелей, а также темных, и менее характерен для цинковых шпинелей. Любопытно отметить, что он ассоциирует обычно с хромом, причем в соотношениях, подчиненных хрому. Таким образом, постоянное присутствие Mn, Zn, Co, Ni и Cr в шпинелях, в противоположность рассеянным в них элементам, заставляет считать их скорее минералообразующими элементами, чем элементами-примесями. Элемент ванадий не является типичным для шпинели, хотя его повышенное содержание иногда влияет на физические свойства шпинели.

4. Четвертая группа — элементы, часто присутствующие в шпинелях в незначительных количествах. Они сведены в отдельную группу, как второстепенные примеси. К ним отнесены галлий и медь. Эта группа элементов характерна своим количественным постоянством в шпинелях. Постоянное присутствие меди в шпинелях, обнаруженное спектральным анализом, количественно составляет следы и тысячные доли процента, и только пять образцов (№ 6, 8, 12, 14, 18) показали сотые доли процента и один (№ 22) полное отсутствие ее. Элемент галлий присутствует в шпинелях, так же как и медь, в невысоких концентрациях, приблизительно соответствующих тысячным долям процента. Он отсутствует только в одном образце. Повышенное содержание Ga, т. е. в сотых долях процента, отмечается в 10 образцах из 22 исследованных, причем он фиксируется в голубых, розовых и красных разновидностях, частично в ганитах и в темных разновидностях из Ахматовской и Шипимской копей и Кыштымской дачи на Урале.

Таким образом, постоянное (или почти постоянное) присутствие меди и галлия в шпинелях представляет одну из их химических особенностей. Установить какую-либо закономерность в распределении их в шпинелях пока не представляется возможным из-за недостатка экспериментальных данных. Можно утверждать с несомненностью лишь одно, что невысокая концентрация этих элементов в шпинелях указывает на их рассеянность и на то, что эти элементы для шпинели являются акцессорными.

Для подведения некоторых итогов можно привести табл. 4, в которой помещены описанные и исследованные образцы с химическими анализами и формулами и некоторыми оптическими и физическими свойствами,

взятыми из литературных данных. Таблица показывает, что по содержанию окислов магния и цинка светлые шпинели представляют как бы изоморфный ряд. При этом наблюдается одно закономерное обстоятельство: все физические и химические свойства этого изоморфного ряда шпинели находятся в явной взаимной зависимости. Также можно подметить зависимость магнитных свойств от химического состава.

Данные по магнитности шпинели, указанные в графе «магнитность», получены экспериментально, путем проверки каждого образца. Эта проверка показала, что большинство темных разностей, макроскопически определяемых как черные, а оптически просвечивающих темнобуроватым или густобуроватым цветом, проявляют слабую магнитность при действии постоянным магнитом. Однако, применяя к исследованию магнитности шпинели портативный магнит с большой магнитной силой (изготовленный производственными мастерскими Ленинградского Ордена Ленина Горного института), можно показать, что шпинели, проявляющие слабую магнитность к обычному постоянному магниту, притягиваются этим портативным магнитом довольно энергично независимо от величины кусочков. Цветные шпинели, особенно их зеленые разности, не оказывавшие действия на обычный магнит, оказались при этом также магнитными. Кусочки сравнительно больших размеров и шлик зеленой шпинели с диаметром зерен 1.0—2.5 мм сравнительно хорошо притягиваются портативным магнитом.

Голубая шпинель (Слюдянка, Кыштым и Швеция) хорошо притягиваются магнитом в тонком измельченном порошке (диаметр частиц менее 0.5 мм). Зерна же диаметром от 1 до 0.5 мм не притягиваются совсем или притягиваются очень слабо.

Зерна красной шпинели с о. Цейлона величиной от 1 до 0.5 мм притягиваются слабо, более же мелкие зерна сравнительно хорошо.

Розовая шпинель из Памира и Цейлона притягивается слабо даже тонко измельченная (от 0.5 мм и мельче). Очень светлые, почти белые разности шпинели Памира и Цейлона даже в тонком порошке остаются инертными к магниту.

Таким образом, по полученным данным, вытекающим из наблюдений над магнитностью алюмо-шпинелей, можно установить, хотя и условно, следующую шкалу:

1. Очень слабо магнитные — притягиваются в зернах от 0.5 мм в диаметре и меньше.
2. Слабо магнитные — притягиваются в зернах размером от 1 до 0.5 мм в диаметре.
3. Средне магнитные — притягиваются в зернах размером от 2.5 до 1 мм в диаметре.
4. Сильно магнитные — притягиваются в зернах от 5 до 2.5 мм.

Если минералы с магнитностью магнетита отнести к пятой группе весьма сильно магнитных минералов, то при определении магнитности указанной выше шкалой можно пользоваться как пятибалльной системой.

Магнитность шпинели, повидимому, обуславливается не только наличием в ней железа, но также, очевидно, и присутствием Co, Cr и V. При этом шпинели с отношением в составе $Mg : Zn = 1 : 1$, которые характерны, как мы отмечали, и более высоким содержанием Co, обладают и более сильной магнитностью в ряду светлых, преимущественно зеленых шпинелей, а с увеличением или уменьшением одного из составляющих элементов шпинели, т. е. при нарушении указанного отношения в ту или другую сторону, заметно уменьшается и магнитность их. О том, что примесь хрома и ванадия в шпинелях оказывает некоторое влияние на магнитность, как и Co, свидетельствует магнитность, правда очень слабая, красной и розовой спи-

нели. Что же касается чисто белых разностей их, то они совершенно не проявляли никакого действия к магниту и оставались инертными. Наиболее магнитной шпинелью является та, которая в качестве примесей содержит все три элемента — Co, Cr и V; отсутствие одного последнего или двух из них значительно понижает магнитность.

ВЫВОДЫ

Изложенные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Несмотря на некоторые различия парагенетических ассоциаций, цвета, магнитности, оптических свойств и пр., в шпинелях все же намечается общность в примесях химических элементов. Главнейшими элементами-примесями для шпинелей являются Co, Zn, Ni и Mn; для розовых и красных — Cr и V. В ничтожных концентрациях, но постоянно присутствуют Ga и Si. Спорадически в незначительных количествах встречаются As, Pb, Ca и Ti, давая слабую интенсивность линий или в лучшем случае следы их.

2. Наиболее характерные примеси шпинели — элементы Co и Zn, которые нередко находятся в шпинелях в некоторой зависимости один от другого, а именно: содержание Co в магнезиальных шпинелях увеличивается с увеличением в них Zn, и его максимальная концентрация достигает максимума при соотношении $Mg : Zn = 1 : 1$; при дальнейшем увеличении Zn кобальт уменьшается до минимума: 0.001% в ганитах и до 0 в светлых чистых магнезиальных розовых и красных шпинелях Памира и о. Цейлона.

3. Из обнаруженных постоянных примесей к типоморфным можно отнести Cr и V, типичные для розовой и красной шпинелей, а также Co и Zn для шпинелей, носящих более темную окраску, — серую, зеленую и голубую. Таким образом, очерчивается определенный комплекс элементов-примесей, характерных только для определенных типов шпинелей.

4. Сопоставляя типоморфные элементы-примеси шпинели с физическими свойствами этих минералов, цветом, магнитностью, твердостью и удельным весом, наблюдаем зависимость между ними, что в общем подтверждает сделанные ранее выводы о зависимости между химическим составом и физическими и оптическими свойствами (цвет, показатели преломления, магнитность и др.).

5. Как основные элементы в составе шпинели, так и их постоянные примеси характерны близостью ионных радиусов (табл. 5). Это дало основание предполагать, что все эти элементы свободно входят в кристаллическую решетку минерала, подтверждая принцип изоморфного распределения элементов соответственно размерам атомов и ионов.

Таблица 5

Элементы	Mg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cr	V
Ионные радиусы	0.78	0.78	0.82	0.83	0.83	0.91	0.64	0.65

С другой стороны, исследование громадного большинства шпинелей показало, что они представляют собой изоморфные смеси двух и более минеральных компонентов. Поэтому более вероятно, что элементы, входящие в шпинель, находятся не в виде свободного иона, изоморфно замещаю-

щего родственные и близкие ему по ионному радиусу элементы, а, очевидно, в виде изоморфных компонентов $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и др. Большинство подобных соединений до сих пор неизвестно в природе в чистом виде, но, как показали опыты Н. Л. Дилакторского [4], они получают синтетически и кристаллизуются в той же кубической сингонии, как и природные шпинели.

Обнаруженные главные элементы-примеси по разработанной А. Г. Бетехтиным [1] классификации для минералов шпинелевой группы относятся к главным двухвалентным окислам, могущим образовать шпинели.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность проф. С. А. Боровику за выполненные им спектральные анализы и те ценные указания, которыми я пользовался при составлении настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин. К изучению месторождений хромитового железняка. Зап. Ленингр. Горн. ин-та, 1934, 8, 37.
2. П. В. Еремеев. Шпинель из Николае-Максимилиановской копи. Зап. Мин. общ. (2), 1884, 19, 185 (протокол).
3. П. В. Еремеев. О псевдоморфозах магнитного железняка по форме кристаллов, цейлонита (шпинель) из Николае-Максимилиановской копи. Зап. Мин. общ. (2), 1891, 28, стр. 504—505.
4. Н. Л. Дилакторский. О синтезе некоторых минералов из группы шпинелей. Зап. Мин. общ., 1939, LXVIII, № 1.
5. Н. Кокшаров. Материалы для минералогии России, 1853, т. 5.
6. А. Н. Лабунцов. Геолого-минералогические исследования на Западном Памире и в провинции Бадахшан в Афганистане в 1928 г. Труды Памирской экспедиции, 1928, IV.
7. К. Палаш. Парагенетическая классификация минералов Франклина (N. Jersey). Гарвардский университет. Amer. Mineral., 1929, v. 14.
8. С. С. Смирнов. Материалы к геологии и минералогии Южного Прибайкалья. Изд. Геол. ком., Л. 1928.
9. Н. Г. Сумин и В. А. Вакар. Геологический отчет по Гороблагодатскому железорудному месторождению. Изд. Глав. упр. фондов, 1947, вып. 2.
10. Ю. Б. Юрк. Ганит в пегматитах Западного Приазовья. Геол. журн. АН СССР, 1939, 6, вып. 3, 74.
11. J. A b i c h. Pogg. Ann., 23, 305 (1831).
12. C. D o e l t e r. Handbuch der Mineralchemie, 1926, III, 2, 515.
13. P. E s k o l a. An Occurrence of Granite in Pegmatite near Tröskhölle in Pernio Finland. Geol. Fer. Förh. B. 36, H. T., Jan., 1914, 25.
14. G. G a s s e r. Die Mineralien. Tirols Innsbruck, 1913.
15. H i n t z e. Handbuch der Mineralogie, IV, 3, 1933.
16. G. R o s e. Pogg. Ann., 56, 652 (1840). Два анализа хлорошпинели из Златоуста на Урале.