

© В. В. РУДНЕВ

**МОНОКЛИННЫЕ ЖЕЛЕЗО-МАГНИЕВЫЕ ОКСИБОРАТЫ
ГУЛСИТОВОЙ ИЗОМОРФНОЙ СЕРИИ****V. V. RUDNEV. MONOCLINIC FERROMAGNESIAN OXIBORATES
OF HULSITE ISOMORPHIC SERIES**

Chemical composition, crystallographic parameters, morphology, optic and physical properties, typical mineral associations have been studied for hulsite series oxiborates from Northern Yakutia and Karelia mineral deposits. X-ray structural and thermic analyses allow to consider more than one variants of possible isomorphous substitutions. Generalization of obtained results with available data of published literature confirms the existence of a continuous isomorphous row encompassing monoclinic tin-rich Fe-Mg oxiborates of the hulsite series from their magnesian variety to ferrous one.

Моноклинные железо-магниевые оксибораты с общей формулой $Me_2^{2+} Me^{3+} BO_5$, представленные изоморфной гулситовой серией, обычны для пород магнезиально-и апомагнезиально-известково-скарновых контактовых образований гипабиссальной фации глубинности.

В природных объектах моноклинные оксибораты в отличие от представителей ромбической людвигит-вонсенитовой серии имеют более локальное распространение и встречаются исключительно в метасоматически измененных доломитах, магнезитах, магнезиальных скарнах и кальцифирах, испытавших известково-скарновые преобразования. Наряду с месторождениями и рудопоявлениями в скарнах экзоконтактовых ореолов гранитных интрузий гор Брукс и Ир на п-ве Сьюард на Аляске, США (Knopf, Schaller, 1908; Schaller, 1910; Александров, 1975) широкое развитие моноклиновых оксиборатов установлено на северо-востоке России в Верхояно-Индибирской рудной провинции Полярной Якутии и на Чукотке (Александров, 1974, 1982, 1990 и др.). Исследования в других регионах привели к находкам гулсита на месторождениях Килипин в провинции Хунань, КНР (Yang e. a., 1985), Сент-Дизер в округе Тасмания, Австралия (Kwak, 1987), Хопунваара в Карелии, Россия (Лисицын и др., 1991).

Недостаточная охарактеризованность в справочной и оригинальной литературе моноклиновых оксиборатов гулситовой серии (Дэна и др., 1953; Кондратьева, 1969; Малинко и др., 1991, и др.), а иногда и противоречивость в их классификации (Watanabe, Ito, 1954; Vlisidis, Schaller, 1974), на что неоднократно справедливо указывал С. М. Александров (1976, с. 6–7; 1990, с. 196), определили необходимость написания данной статьи.

Авторская коллекция моноклиновых оксиборатов была собрана в течение нескольких полевых сезонов при изучении борных месторождений и минералопроявлений Верхоянья и Карелии.

УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ОРУДЕНЕНИЯ

В пределах Верхояно-Индибирской рудной провинции выделяется несколько бороносных рудных районов, объединяющих группы собственно борных (с железо-магниевыми, магниевыми, магниевыми-кальциевыми и кальциевыми боратами,

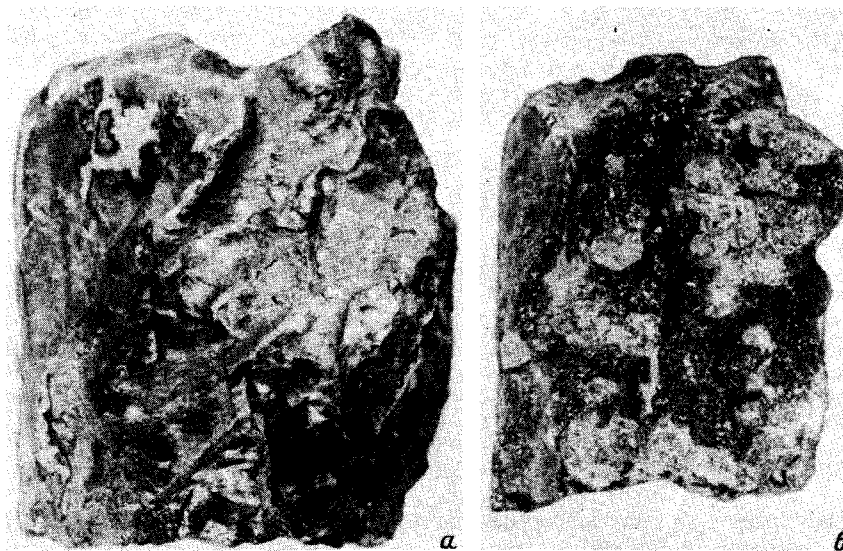


Рис. 1. Гулситовые руды, месторождение Титовское, штуфы, 1/2 натуральной величины.
 а — массивная руда со следами пластичных деформаций, обр. В-607; б — вкрапленная руда по гранат-пироксеновому скарну; гулсит — черное, гранат и пироксен — темно-серое: обр. В-610.

Fig. 1. Hulsite ores, Titovskoye deposit: lumps, 1/2 natural size.

карбонато- и силикатоборатами) и комплексных борооловянных (с оловосодержащими железо-магниевыми боратами, в меньшей степени с касситеритом, гидростаннатами и норденшильдином) месторождений и рудопроявлений. Оруденение сформировалось в процессе взаимодействия продуктов раннемелового гранитоидного магматизма с карбонатными и карбонатно-терригенными отложениями нижнего и среднего палеозоя.

В Верхоянье моноклинные оксибораты гулситовой серии установлены на месторождениях Титовское, Докучанское, Снежное, Гольцовое и др., где образуют пласто- и линзообразные тела, сложенные массивными и вкрапленными рудами (рис. 1), и участки рассеянной минерализации. Рудовмещающими породами являются пироксеновые, гранат-пироксеновые, гранатовые и гранат-везувиановые скарны, реже кальцифиры. На отдельных участках скарны испытали интенсивную актинолитизацию. Моноклинные оксибораты представлены преимущественно высокожелезистыми разностями и ассоциируют кроме уже указанных породообразующих минералов с магнетитом, вонсенином, арсенопиритом, леппингитом, марказитом, реже котоитом, сахаитом, ссайбелиитом, касситеритом, норденшильдином и гидростаннатами. На месторождениях Титовское и Снежное, по данным С. М. Александрова (1990), в доломитах, форстеритовых и клиногумитовых кальцифирах встречается магнезиальный гулсит.

На территории Северного Приладожья (Карелия) борная минерализация установлена в пределах Питкярантского рудного района, металлогеническая специализация которого определяется развитием оловянно-медно-редкометалльно-флюорит-титан-полиметаллического оруденения, сформированного в ранне- и среднерифейские эпохи тектоно-магматической активизации. Рудовмещающими являются карбонатсодержащие горизонты питкярантской свиты, по которым развиты скарны различного состава и апоскарновые метасоматиты.

В Питкярантском районе борные минералы не образуют значительных

скоплений, встречаются в виде рассеянной минерализации на оловорудных месторождениях и представлены флюоборитом, людвигитом, котоитом, ссайбелинитом, гулситом, гамбергитом, берборитом и турмалином. Гулситовая минерализация установлена на месторождении Хопунваара и приурочена к участкам развития шпинель-клиногумитовых (хондродитовых) кальцифиров. Гулсит нередко находится в тесном сростании с людвигитом, ассоциирует с котоитом, ссайбелинитом и флюоборитом.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ИЗУЧЕНИЯ

Железо-магниево-оксиды гулситовой серии впервые были открыты А. Кнопфом и В. Т. Шаллером при изучении оловорудных проявлений в западной части п-ва Сьюард, Аляска, США (Knopf, Schaller, 1908). Минерал с более магнезиальным составом получил название гулсит (hulsite) – в честь Альфреда Гулса Брукса, геолога из Отдела Минеральных Ресурсов Аляски, а существенно железистую разновидность авторы называли пайгеитом (paigeite) – в честь геолога Сиднея Пайга из Геологической Службы США. Следует отметить, что предложенные первооткрывателями названия для крайних членов ряда моноклинных железо-магниево-оксидов широко используются в практике минералогов России, однако термин „пайгеит” не имеет официального подтверждения КНМ ММА. Автор предполагает рассмотреть в самостоятельной публикации вопросы номенклатуры и названий в группе моноклинных железо-магниево-оксидов, а в данной статье эти минералы объединены под общим названием „оксиды гулситовой серии”.

При первоначальном изучении химического состава этих оксидов А. Кнопфом и В. Т. Шаллером в катионной группе были определены только Fe^{2+} , Fe^{3+} и Mg . В дальнейшем В. Т. Шаллер провел дополнительные исследования химического состава минералов и установил присутствие в анализируемом материале олова в количестве от 2.8 до 7.2 % SnO_2 (Schaller, 1910). После исключения из результатов анализов возможных минеральных примесей максимальное содержание SnO_2 в „чистом” минерале достигает 11.14 %. Пересчеты отдельных химических анализов оксидов приводят к следующим эмпирическим формулам: гулсит – $(\text{Fe}_{1.55}^{2+} \text{Mg}_{0.43})_{1.98} (\text{Fe}_{0.77}^{3+} \text{Sn}_{0.19})_{0.96} \text{B}_{1.06} \text{O}_5$, пайгеит – $(\text{Fe}_{2.00}^{2+} \text{Mg}_{0.18})_{2.18} (\text{Fe}_{0.82}^{3+} \text{Sn}_{0.08})_{0.90} \text{B}_{0.92} \text{O}_5$.

Следует отметить, что оксиды из коллекции А. Кнопфа все-таки представляли собой достаточно высокожелезистые разновидности, хотя и отличались друг от друга по соотношениям $\text{FeO} : \text{MgO}$ (в молекулярных количествах): гулсит – от 1.8 : 1.0 до 3.6 : 1.0 и пайгеит – от 8.7 : 1.0 до 17.2 : 1.0. Существенно магнезиальные ($\text{MgO} \gg \text{FeO}$) представители этой серии были изучены позднее (Александров, 1975, 1976, 1980 и др.; Yang e. a., 1985; Лисицын и др., 1991). Для минерала с соотношением $\text{FeO} : \text{MgO} = 1.0 : 2.2$ было принято название магнезиогулсит (magnesiogulsite) (Yang e. a., 1985). Гулсит и его разновидности имеют моноклинную ячейку и принадлежат к пространственной федоровской группе $P2/m$ (Clark, 1965; Ямнова и др., 1975, 1978; Konnert e. a., 1976).

Наличие у моноклинных оксидов единой изоморфной серии от существенно магнезиальных разновидностей до чисто железистых подтверждается в настоящее время исследованиями их химического состава и структуры. Кроме того, опыты по синтезу оксидов с составами без изоморфных замещений в позиции $\text{Me}^{3+} - (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2 \text{Fe}^{3+} \text{BO}_5$, а также с меняющимся в этой позиции количеством олова – $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2 (\text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+}) \text{BO}_5$ и последующее всестороннее изучение полученных продуктов подтвердили, что минералы гулситовой серии, являясь аналогами по химическому составу людвигиту и вонсениту, представляют другую структурную модификацию (Диман, Некрасов, 1969; Некрасов и др., 1970). Отмечено, что олово, входящее изоморфно в моноклинные оксиды, стабилизирует их кристаллическую решетку и расширяет поля устойчивости этих минералов в гидротермальном процессе (Диман, Некрасов, 1969; Григорьев, 1971).

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА

Оксиды гулситовой серии встречаются в виде призматических, пластинчатых и игольчатых кристаллов, удлинённых по [010] и уплощённых по (100). Нередко поперечные сечения кристаллов имеют форму правильных ромбов.

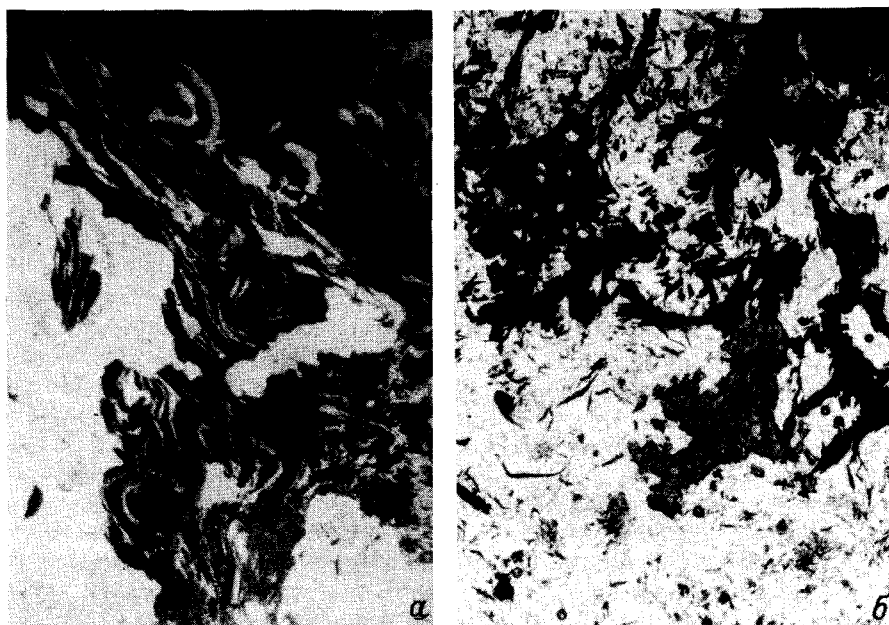


Рис. 2. Морфологические особенности выделений гулсита, месторождение Титовское.

а — волокнисто-плоскостные агрегаты гулсита (черное) в котоит-ссайбелиитовой руде (белое), шлиф В-547, без анализатора, увел. 54; *б* — радиально-лучистые и спутанно-волокнистые агрегаты гулсита (черное) и касситерит (темно-серое) в хлоритизированном актинолитовом метасоматите (светлое), шлиф В-794, без анализатора, увел. 45.

Fig. 2. Morphological features of the hulsite segregations, Titovskoe deposit.

В некоторых кристаллах наблюдается двойникование по (101) с образованием простых или полисинтетических двойников, в которых один индивидуум повернут относительно другого на 120° , а два базальных пинакоида остаются в одной и той же плоскости (Knopf, Schaller, 1908). В массивных и вкрапленных рудах моноклинные оксибораты представлены пластинчатыми, спутанно-волокнистыми, перисто- и войлокоподобными агрегатами, нередко несущими следы пластинчатых деформаций (рис. 2). Размеры индивидуальных кристаллов по удлинению обычно не превышают 0.1–1 мм. Цвет минералов черный, у магнезиальных разновидностей имеет зеленоватый оттенок; черта темная, зеленовато-бурая (магнезиальный) до черной (железистый); блеск от жирного до полуметаллического. Спайность по призме (110) отмечается у железистых разновидностей и отсутствует или несовершенная у магнезиальных. Излом раковистый. Хрупкие до вязких; железистые представители серии на ощупь жирные, иногда пачкают пальцы подобно графиту и при раскалывании молотком проявляют „ковкость”. Сравнительно хорошо растворяются в слаборастворенных соляной и плавиковой кислотах, хуже — в других.

В прозрачных петрографических шлифах нередко зерна магнезиального гулсита просвечивают и обладают сильным плеохроизмом от темно-зеленого по *Np* до темно-бурого почти черного по *Ng*. С увеличением железистости прозрачность минералов уменьшается. Для магнезиогулсита ($f_m = 31\%$)¹ К. Янг с соавторами (Yang e. a., 1985) определил показатели преломления ($\lambda = 589\text{ нм}$): $N_g = 1.95$ и

¹ f_m — железистость (мол. %) — рассчитывалась по формуле $f_m = 100\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$.

Таблица 1

Оптические константы и микротвердость гулсита

Optical constants and microhardness of hulsite

λ, нм и другие параметры	Гольцовое м-ние		Титовское м-ние				
	В-1391 ($f_m = 69\%$)		В-752 ($f_m = 95\%$)		В-794 ($f_m = 99\%$)		
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	
420	10.8	12.7	12.3	13.9	11.2	11.5	
440	10.8	12.4	11.8	13.5	11.3	11.9	
460	10.8	12.3	11.3	13.3	11.0	11.9	
480	10.7	12.2	10.9	13.2	10.6	11.4	
500	10.6	12.1	10.5	13.0	10.3	10.9	
520	10.5	11.8	10.2	12.9	10.0	10.6	
540	10.4	11.7	9.8	12.9	9.7	10.4	
560	10.2	11.6	9.6	13.1	9.4	10.3	
580	10.1	11.5	9.1	13.0	9.1	10.2	
600	9.9	11.4	8.8	13.1	8.8	10.2	
620	9.8	11.2	8.4	13.1	8.5	10.2	
640	9.7	11.2	8.0	13.0	8.2	10.1	
660	9.6	11.1	7.7	13.0	7.9	10.1	
680	9.5	11.1	7.4	12.9	7.7	10.1	
700	9.5	11.1	7.1	12.9	7.5	10.2	
Сила анизотропии А, %	12.0		28.6		10.7		
Координаты цвета по источнику А	x	0.440	0.441	0.423	0.447	0.427	0.439
	y	0.408	0.406	0.403	0.406	0.404	0.402
	Y	10.20	11.59	9.33	13.07	9.27	10.39
Микротвердость $H_{(50)}$, кг/мм ²	937		250		184		
Твердость по Моосу H_0	6.8		4.4		4.0		

$N_p = 1.88$. В синтезированных препаратах гулсита ($f_m = 50\%$) установлено закономерное увеличение показателей преломления минерала с ростом в нем содержания олова: $N_g = 2.12$ и $N_p = 1.94$ при $Sn = 1.5\%$ до $N_g = 2.26$ и $N_p = 1.976$ при $Sn = 14\%$ (Диман и Некрасов, 1969).

В полированных шлифах оксибораты гулситовой серии обладают средней отражательной способностью, ясным двуотражением от серовато-белого до серого с голубым оттенком, отчетливой анизотропией, увеличивающей свой эффект в иммерсии.

Количественные определения оптических и физических констант выполнены в лаборатории световой и электронной микроскопии ВИМСа Е. Г. Рябевой и Д. К. Щербачевым. Оптические характеристики получены на универсальном автоматизированном диагностическом комплексе МСФУЛ-312-ЭВМ, увеличение объектива – 21, эталон – Si, измеряемый участок – 15 мкм, относительная погрешность 1 %. Микротвердость измерялась на установке ПМТ-3 с автоматизированной системой нагружения, $P = 50$ г, экспозиция 15 с, $n = 6$.

Спектральные характеристики отражения оксиборатов с разной железистостью ($f_m = 69-99\%$) приведены в табл. 1, а сравнение спектральных кривых отраже-

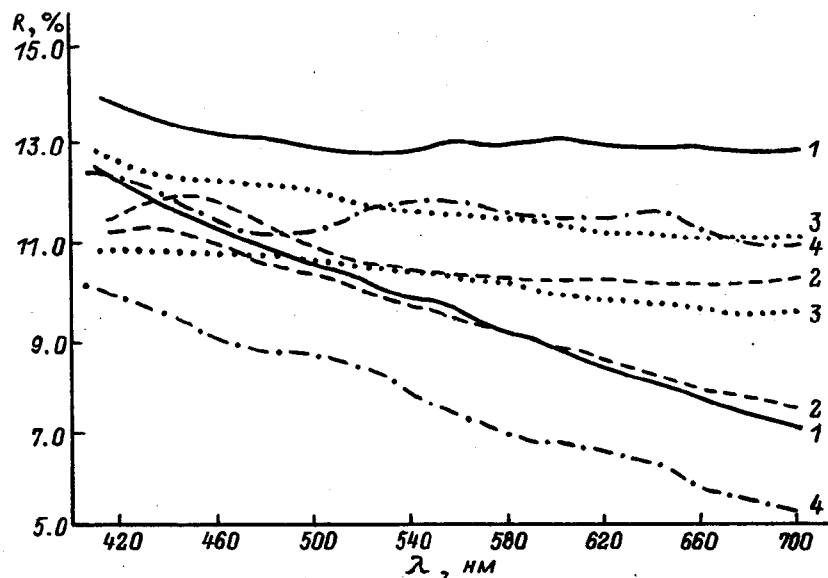


Рис. 3. Спектры отражения оксиборатов гулситовой серии.

Образцы: 1 – В-752 ($f_m = 95\%$), 2 – В-794 ($f_m = 99\%$), 3 – В-1391 ($f_m = 69\%$), 4 – Yang e. a., 1985 ($f_m = 31\%$).

Fig. 3. Reflection spectra of hulsite series oxiborates.

ния – на рис. 3. Как видно в таблице и на рисунке, принципиальный характер кривых отражения для минералов гулситовой серии с отличающимися составами идентичен. Интенсивности отражения постепенно уменьшаются от коротковолновой части спектра в длинноволновую и для каждого образца имеют индивидуальные абсолютные значения. У некоторых образцов кривая отражения максимального показателя обладает незначительной инверсией значений в видимой части спектра (линии 1 и 4 на рис. 3), в то время как минимальный показатель для всех разновидностей закономерно снижается от ультрафиолетовой области к красной. Т. е. для моноклинных железо-магниевого оксиборатов величина частной дисперсии (в отн. %) – $100 (R_{420} - R_{700}) / R_{420}$ – у показателя R_1 всегда больше таковой, чем у показателя R_2 .

Твердость микровдавливания у железистых разновидностей гулсита из месторождений Верхоянья изменяется от 184 до 937 кг/мм² (табл. 1). Для магнезильного гулсита ($f_m = 31\%$) она составляет 689–825 кг/мм² (Yang e. a., 1985).

При проведении оптико-минералогических исследований полированных шлифов в некоторых образцах отмечается оптическая неоднородность отдельных зерен оксиборатов. В ромбическом сечении призматического кристалла (обр. В-1391) наблюдались участки, различающиеся по характеру погасания в скрещенных николях. Установлено, что часть кристалла сложена слабо анизотропным веществом ($A = 2.7\%$) с $R_1 = 9.2\%$ и $R_2 = 9.6\%$ ($\lambda = 546$ нм), микротвердость $H_{(50)} = 854$ кг/мм². Другие участки характеризуются слабой анизотропией ($A = 1.8\%$) с $R_1 = 9.6\%$ и $R_2 = 9.9\%$; выполнить количественные измерения микротвердости не удалось из-за небольших размеров участков, но в качественном выражении они обладают большей пластичностью, чем первые.

Наблюдаемые оптические эффекты предположительно могут быть вызваны различной степенью раскристаллизации или структурной упорядоченности

отдельных блоков единого кристалла и/или могут отражать результат полиморфных преобразований ромбической структурной модификации оксибората в моноклинную под воздействием меняющихся физико-химических условий минералообразования по аналогии с процессами, описанными Е. Н. Диманом и И. Я. Некрасовым (1969), Дж. Купером и Р. Тилли (Cooper, Tilley, 1985).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ

Химический состав оксиборатов гулситовой серии изучался с помощью электронно-зондового микроанализа. Для образцов 141-Ка, 147-Ка, 150-Ка, В-752 анализы выполнены в ВИМСе К. В. Юркиной и Н. И. Чистяковой на микрозонде Superprobe-ICXA-733 формы Jeol (ток зонда 20 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ); эталоны: диопсид (Mg, Ca), андрадит (Si), альбит и микроклин (Al), рутил и анатаз (Ti), металлическое железо и алмаз (Fe), родонит (Mn), касситерит и герценбергит (Sn); содержания элементов рассчитывались методом ZAF по программе Зонд. Образцы В-794, В-1391, В-1442 проанализированы в ИГЕМе РАН А. И. Цепиным на микроанализаторе SX-50 фирмы Сатеса (ток зонда 50 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ); эталонами служили искусственные и природные образцы: элементарный бор (B), Fe_2O_3 (Fe), MgO (Mg), SnO_2 (Sn), MnTiO_3 (Mn, Ti), SiO_2 (Si), корунд (Al), андрадит (Ca); относительные интенсивности пересчитывались на концентрации по программе PAP.

Представленные в табл. 2 химические составы моноклинных оксиборатов получены в результате усреднения данных рядовых микрозондовых анализов. Для отдельных образцов с высокой дисперсией содержаний магния и закисного железа рассчитаны среднеарифметические значения содержаний компонентов после предварительной группировки первичных анализов по железистости через 10 % (рис. 4).

Обобщение полученных (табл. 2) и опубликованных (Vlisidis, Schaller, 1974; Александров, 1976, 1980 и др.; Yang e. a., 1985) аналитических данных показывает, что специфической особенностью химического состава природных моноклинных железо-магниевого оксиборатов является повсеместное присутствие в них олова. Установлено, что олово в оксиборатах находится в виде изоморфной примеси в форме Sn^{4+} (Александров и др., 1967; Сукнев, Диман, 1975; Konnert e. a., 1976, и др.).

В опытах по синтезу верхний предел вхождения олова в структуру оксиборатов гулситовой серии определен на уровне 35.5 мас. % SnO_2 (Диман, Некрасов, 1969), что соответствует теоретическому пределу содержания олова в соединении $\text{Mg}_2(\text{Sn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{BO}_3$. Возможно, в природных условиях могут образовываться и безоловянистые разновидности, по крайней мере в эксперименте удается синтезировать моноклинную модификацию бороферрита с составом $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3$ (Некрасов и др., 1970).

Из известных в настоящее время полных (Vlisidis, Schaller, 1974; Yang e. a., 1985; табл. 2 в данной статье) или частичных (Александров, 1976, 1980, и др.) характеристик химического состава природных оксиборатов гулситовой серии следует, что основными минералообразующими катионами в них являются Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} и Sn^{4+} ; в заметных количествах могут присутствовать Mn и Al; содержание титана незначительное.

Железистость моноклинных оксиборатов (f_m) изменяется от 10 (вполне возможно от 0) до 100 мол. %: FeO — от 7–8 до 50–56 мас. % при синхронном уменьшении содержания MgO от 36–37 мас. % до практически полного отсутствия. Количество окисного железа обычно составляет 15–25 мас. %, редко достигая величины 30–31 % Fe_2O_3 .

Олово — характерный элемент моноклинных оксиборатов — присутствует в них в количестве от первых долей до 13.5 мас. % SnO_2 (оловянистость sn — до 26 % табл. 2). Ранее установленная зависимость содержаний олова от железистости оксиборатов (Александров, 1976, 1980 и др.) не всегда совпадает в числовом выражении с полученными нами аналитическими результатами, особенно для высокомагнезиальных составов. Из данных табл. 2 следует, что при $f_m = 11$ –26 % количество SnO_2 в гулсите составляет 10–12.4 мас. %, а в упомянутых выше

Таблица 2

Химический состав железо-магниевых оксидов гультитовой серии (мол. %)
Chemical composition of ferro-magnesian oxides of hulsite series (wt. %)

Компонент	Карелия							Полярная Якутия				
	141/1-Ка (1 ан.)	147/1-Ка (4 ан.)	150-Ка (16 ан.)	147/2-Ка (1 ан.)	141/2-Ка (2 ан.)	141/3-Ка (1 ан.)	147/3-Ка (14 ан.)	147/4-Ка (3 ан.)	В-1391 (1 ан.)	В-1442 (2 ан.)	В-752 (3 ан.)	В-794 (1 ан.)
ТlО ₂	0.1	Не огр.	0.6	Не огр.	Не обн.	Не обн.	Не огр.	Не огр.	< 0.1	< 0.1	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	1.3	2.1	1.8	1.3	0.8	1.2	0.8	0.8	< 0.1	0.1	Не обн.	< 0.1
Fe ₂ O ₃	24.8	24.8	19.7	25.5	20.4	22.3	21.8	20.1	24.7	17.6	25.8	26.0
FeO	7.8	11.5	18.6	19.5	19.4	23.9	24.3	27.3	42.1	49.9	50.7	56.3
MgO	36.7	34.8	29.5	30.0	29.3	24.8	24.4	22.3	10.5	6.6	1.4	0.3
MnO	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	1.4	1.6	0.4
SnO ₂	10.7	10.1	12.4	10.2	13.5	10.5	11.0	12.2	8.8	10.8	3.5	2.8
CaO	0.4	0.6	0.3	0.4	0.3	0.4	0.6	0.3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.1
B ₂ O ₃	16.7	16.9	15.9	16.7	15.9	15.5	15.3	15.0	13.2	13.5	12.9	13.9
Сумма	98.9	101.1	99.1	103.9	99.9	98.9	98.5	98.3	100.0	100.0	96.0	99.9
Железистость f _{Fe} , %	10.7	15.6	26.2	26.7	27.1	35.1	35.9	40.7	69.3	80.9	95.2	99.0
Оловянистость sp, %	18.6	17.8	25.0	17.5	26.0	20.0	21.0	24.3	15.8	24.6	6.6	5.5
Глиноземистость al, %	7.7	11.9	12.8	7.5	5.9	7.9	5.5	6.0	0.3	0.9	0.0	0.2

Примечание. Соотношения FeO и Fe₂O₃ определены по FeO₂ исходя из электронейтральности при расчете кристаллохимических формул (приведены в табл. 4); для всех образцов, кроме В-1391 и В-1442, количество В₂O₃ рассчитывалось из условия В = 1.00. Расчетные формулы: $f_{Fe} = 100FeO/(FeO + MgO)$, мол. %; $sp = 100SnO_2/(SnO_2 + Fe_2O_3)$, ат. %; $al = 100Al_2O_3/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$, мол. %.

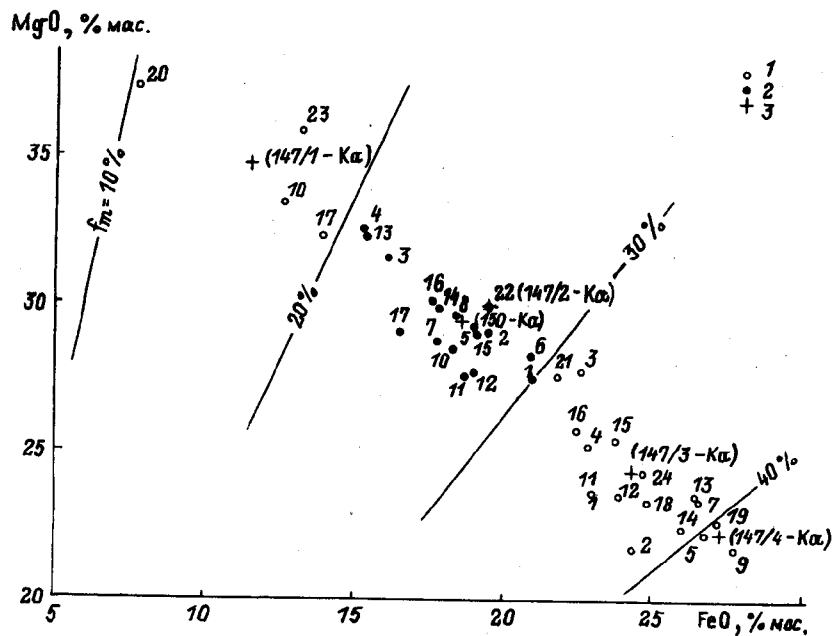


Рис. 4. Соотношения MgO и FeO в гулсите, месторождение Хопунваара.

1 — обр. 147-Ка, 2 — обр. 150-Ка, 3 — средние значения по группам железистости. Цифры соответствуют номерам индивидуальных микрозондовых анализов (Лисицын и др., 1991).

Fig. 4. MgO and FeO relations in hulsite, Hopunvaara deposit.

работах для моноклинных оксиборатов с железистостью до 25 % определен интервал с содержаниями SnO_2 от 0.5 до 5 мас. %. Однако при отмеченных расхождениях общая тенденция к увеличению содержания олова в моноклинных оксиборатах средней железистости ($f_m = 30\text{--}70\%$) проявляется отчетливо (рис. 5).

Переменное количество алюминия характерно практически для всех изученных образцов разновидностей гулсита, где оно колеблется от сотых долей до 1.5–2.1 мас. % Al_2O_3 (глиноземистость al — до 12.8 %, табл. 2). В отличие от оловянистости глиноземистость в моноклинных оксиборатах имеет иной характер зависимости от железистости минералов. Как уже отмечалось при изучении глиноземистого людвигита (Перцев, Александров, 1964), максимальные содержания алюминия характерны для высокомагнезиальных представителей людвигит-вонсенитовой серии. Эта же тенденция прослеживается и для оксиборатов гулситовой серии (рис. 5).

Аномальный химический состав по сравнению с большинством изученных моноклинных оксиборатов показали два микрозондовых анализа гулсита² (обр. 8-Ка) из месторождения Хопунваара (Лисицын и др., 1991; ан. 3/6 и 3/7 в табл. 3 указанной статьи). В образце установлены: 13.6 и 14.3 мас. % Al_2O_3 , высокая магнезиальность (33.5–36.1 мас. % MgO), существенное преобладание FeO (12.9–13.1 мас. %) над Fe_2O_3 (0.0–1.2 мас. %), высокое содержание олова (14.4–14.7 мас. % SnO_2), отсутствие марганца и титана; сумма 93.3 %. Пересчет усредненных по двум анализам аналитических данных (для условия $B = 1.00$) приводит к следующей кристаллохимической формуле: $(\text{Mg}_{1.62}\text{Fe}_{0.38}^{2+})_{2.00}(\text{Al}_{0.58}\text{Sn}_{0.20}^{4+} \cdot \text{Mg}_{0.20}\text{Fe}_{0.02}^{3+})\text{VO}_5$. Рассматриваемый состав характеризуется низкой железистостью ($f_m = 17.2\%$), практически предельными глиноземистостью ($al = 96.8\%$) и оловя-

² Принадлежность оксибората к моноклинной сингонии подтверждена электронно-микроскопическими исследованиями (табл. 3).

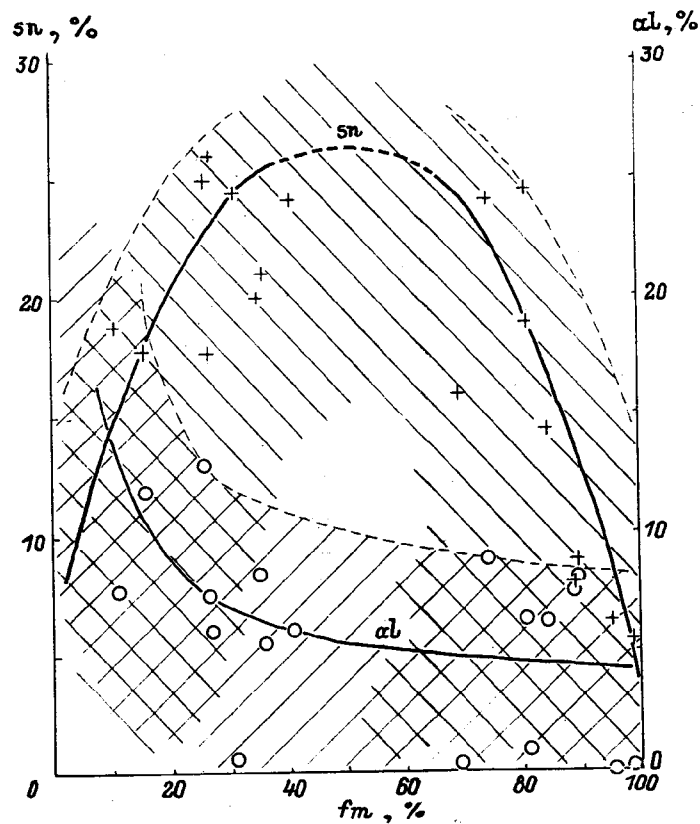


Рис. 5. Зависимость оловянистости (sn) и глиноземистости (al) оксиборатов гулситовой серии от их железистости (f_m).

Положение аппроксимирующих кривых определено по результатам анализов химических составов минералов (табл. 2 настоящей статьи; Vlisidis, Schaller, 1974; Yang e. a., 1985); пунктирными линиями ограничены поля возможного изменения показателей.

Fig. 5. Dependence of stannosity (sn) and aluminosity (al) in oxiborates of hulsite series on their ferrosity (f_m).

Таблица 3

Расчет МДК гулсита
(обр. 8-Ка, Холгунваара, Карелия)
Calculation of the hulsite microdiffraction pattern

8-Ка		Кондратьева, 1969		
$d_{изм}, \text{нм}$	I	$d_{изм}, \text{нм}$	I	hkl
10.7	3	10.8	5	100
5.34	10	5.35	70	200
3.56	5	3.55	10	300
2.67	10	2.64	100	400
2.13	5	2.13	10	500
1.78	5	1.77	5	600

Примечание. Аналитик Т. С. Уланова, ВИМС.

нистостью ($sp = 91.4\%$). Дефицит в общей сумме анализа химического состава (6–7 %) может быть вызван недостаточным набором определяемых катионов, в первую очередь сурьмы, возможное присутствие которой предполагается по аналогии с другим моноклинным оксиборатом – пинакиолитом (Norrestam, Hansen, 1990). Высокое содержание алюминия позволяет надеяться на наличие у моноклинных оксиборатов непрерывного изоморфного ряда гулсит–глиноземистый гулсит, соответствующего таковому у оксиборатов ромбической сингонии.

В гулситах из месторождений Килипин (Yang *et al.*, 1985), п-ва Сьюард на Аляске (Vlissidis, Schaller, 1974) и Полярной Якутии (табл. 2) содержание MnO изменяется в пределах от десятых долей до 1.7 мас. %. Для гулсита месторождения Хопунваара характерна низкая марганцовистость – не более 0.3–0.4 мас. % MnO .

Достаточно сложный химический состав оксиборатов гулситовой серии определил многообразие возможных изоморфных замещений в этих минералах. Для них обычен взаимообмен катионов в группе двухвалентных химических элементов (позиция Me^{2+}) с близкими ионными радиусами и соответствующими координационными числами – $KЧ=6$ (данные взяты из работы Р. Д. Шаннона – Shannon, 1976). В первую очередь он происходит между Me^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$) и Fe^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) в широком интервале содержаний, вплоть до полной замены одного элемента другим с образованием непрерывной серии по железистости ($f_m = 0–100\%$). Наряду с этим магний и/или железо могут замещаться на Mn^{2+} ($r = 0.83 \text{ \AA}$); возможно, в незначительных количествах в этом процессе участвует Ca ($r = 1.00 \text{ \AA}$).

Более сложный характер имеет изоморфизм катионов в позиции Me^{3+} . Здесь реализуется изовалентное замещение между Fe^{3+} ($r = 0.65 \text{ \AA}$) и Al^{3+} ($r = 0.54 \text{ \AA}$), и, судя по отдельным анализам химического состава минералов, может произойти полная замена трехвалентного железа алюминием. В присутствии Sb^{3+} ($r = 0.76 \text{ \AA}$) возможно замещение по схеме $Fe^{3+} \rightleftharpoons Sb^{3+}$.

Особый интерес представляют гетеровалентные замещения Fe^{3+} катионами Sn^{4+} ($r = 0.68 \text{ \AA}$) и Ti^{4+} ($r = 0.61 \text{ \AA}$). Если вхождение титана в структуру моноклинных оксиборатов, по имеющимся в настоящее время аналитическим данным, ограничивается десятками долями процента, то олово, являясь типичным катионом в составе минералов гулситовой серии, может полностью заместить трехвалентное железо. Сомнительна возможность изоморфизма между Al^{3+} и Sn^{4+} из-за значительной разницы между размерами их ионных радиусов (около 26 %).

Вероятнее всего, гетеровалентный изоморфизм с сохранением электронейтральности соединений происходит по схеме $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Me^{4+} + Me^{2+}$, где $Me^{4+} = Sn^{4+}$ и Ti^{4+} , а в роли двухвалентного элемента-компенсатора (Me^{2+}) могут выступать Mg , Fe^{2+} и Mn^{2+} . Есть предположение о преимущественной роли магния при гетеровалентном замещении трехвалентного железа четырехвалентным оловом, основанное на наблюдениях аномальной просвечиваемости тонких зерен оксиборатов по сравнению с их ромбическими аналогами (Александров, 1980). В то же время в других публикациях (Александров, 1982, 1990) обосновывается механизм компенсации заряда двухвалентным железом. Возможно, элементами-компенсаторами могут быть любые из указанных выше двухвалентных катионов как по отдельности, так и совместно в зависимости от их химической активности в конкретных условиях минералообразования. Для упрощения расчетов и записи кристаллохимических формул оксиборатов в статье принято допущение, что при $f_m \leq 50\%$ гетеровалентный изоморфизм происходит по схеме $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Mg^{2+}$, а при $f_m > 50\%$ – $2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + Fe^{2+}$. Аналогичный характер замещения допускается для титана; марганец из-за его невысоких содержаний в изученных оксиборатах в качестве катиона-компенсатора не рассматривается. С учетом вышесказанного выполнен расчет кристаллохимических формул минералов гулситовой серии для образцов автора и по данным литературных источников (табл. 4).

Характеристика железо-магниевого оксиборатов гультитовой серии
Characteristics of the hulsite series ferromagnesian oxiborates

Месторождение, регион	Параметры элементарной ячейки, Å			Плотность, г/см ³	Кристаллохимическая формула, железистость (f _m), мол. %	Номер образца, литературный источник	
	a	b	c				β, ° V
Холунваара, Питкяранта, Карелия, Россия	Нет данных			Нет данных	(Mg _{1.75} Fe _{0.23} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 10.7 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.15} ·Al _{0.02}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 10.7	141/1-Ka	
То же	10.677 (6)	3.108 (3)	5.434 (3)	93.10 (1) 180.06	— 3.84	(Mg _{1.64} Fe _{0.33} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 15.6 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14} ·Al _{0.08}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 15.6	147/1-Ka
"	10.686 (6)	3.093 (4)	5.295 (3)	94.91 (1) 174.37	— 4.13	(Mg _{1.41} Fe _{0.57} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 26.2 (Fe ³⁺ Mg _{0.19} Sn ⁴⁺ ·Al _{0.08} Ti ⁴⁺) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 26.2	150-Ka
"	10.677 (6)	3.108 (3)	5.434 (3)	93.10 (1) 180.06	— 3.99	(Mg _{1.41} Fe _{0.57} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 26.7 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14} ·Al _{0.02}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 26.7	147/2-Ka
"	Нет данных			Нет данных	(Mg _{1.39} Fe _{0.59} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 27.1 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.20} ·Al _{0.04}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 27.1	141/2-Ka	
Килипин, Хунань, КНР	10.70 (10)	3.06 (3)	5.45 (5)	94.6 (5) 177.87	4.18 (2) 4.15	(Mg _{1.30} Fe _{0.66} Mn _{0.03} Ca _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 31.2 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.14} ·Al _{0.01} Ti ⁴⁺) _{0.95} [B _{1.06} O ₃]O ₂ ·f _m = 31.2	Yang et al., 1985
Холунваара, Питкяранта, Карелия, Россия	Нет данных			Нет данных	(Mg _{1.23} Fe _{0.75} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 35.1 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.16} ·Al _{0.05}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 35.1	141/3-Ka	
То же	10.677 (6)	3.108 (3)	5.434 (3)	93.10 (1) 180.06	— 4.14	(Mg _{1.20} Fe _{0.77} Ca _{0.02} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 35.9 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.17} ·Al _{0.04}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 35.9	147/3-Ka
"	10.677 (6)	3.108 (3)	5.434 (3)	93.10 (1) 180.06	— 4.21	(Mg _{1.10} Fe _{0.89} Ca _{0.01} Mn _{0.01}) ₂ O ₃ ·f _m = 40.7 (Fe ³⁺ Sn ⁴⁺ Mg _{0.19} ·Al _{0.04}) _{1.00} [BO ₃]O ₂ ·f _m = 40.7	147/4-Ka

Таблица 4 (продолжение)

Брукс-Маунтин, Аляска США	10.581 (5) 3.094 (2) 5.433 (3)	94.15 (4) 179.08	4.51 4.60	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.73} \text{Mn}^{2+}_{0.03} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.575} \text{Sn}^{4+}_{0.225} \text{Fe}^{2+}_{0.200})_{1.00} [\text{BO}_3]_{0.2^*}$ $f_m = 66.6$	Ямнова и др., 1975, 1978
Гольцовое, Тас- Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.584 (1) 3.087 (1) 5.411 (2)	94.20 (2) 177.99	4.36 (7) 4.64	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.65} \text{Mn}^{2+}_{0.03} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.77} \text{Sn}^{4+}_{0.14} \text{Fe}^{2+}_{0.14})_{1.05}$ $[\text{B}_{0.95} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 69.3$	B-1391
Брукс-Маунтин, Аляска, США	10.695 (4) 3.102 (1) 5.431 (1)	94.21 (3) 179.69	4.57 4.65 (4.62)	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.63} \text{Mn}^{2+}_{0.03} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.63} \text{Sn}^{4+}_{0.20} \text{Fe}^{2+}_{0.15} \text{Al}_{0.06})_{1.06}$ $[\text{Ti}_{0.01} \text{B}_{0.99} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 69.4$	H-10-C, Visidis e. a., 1974 Konert e. a., 1976
То же	Нет данных	Нет данных	4.54 4.75	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.40} \text{Mn}^{2+}_{0.04} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.70} \text{Sn}^{4+}_{0.16} \text{Fe}^{2+}_{0.10} \text{Al}_{0.05})_{1.05}$ $[\text{Ti}_{0.04} \text{B}_{0.96} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 80.5$	H-12, Visidis e. a., 1974 B-1442
Гольцовое, Тас- Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.703 (5) 3.086 (5) 5.430 (5)	93.88 (3) 178.93	4.48 (3) 4.83	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.42} \text{Mn}^{2+}_{0.05} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.56} \text{Sn}^{4+}_{0.23} \text{Fe}^{2+}_{0.23})_{1.02}$ $[\text{B}_{0.98} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 80.9$	
Брукс-Маунтин, Аляска, США	Нет данных	Нет данных	4.41 4.74	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.21} \text{Mn}^{2+}_{0.06} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.82} \text{Sn}^{4+}_{0.08} \text{Al}_{0.07} \text{Fe}^{2+}_{0.05})_{1.05}$ $[\text{Ti}_{0.01} \text{B}_{0.99} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 84.1$	P-1, Visidis e. a., 1974
Брукс-Маунтин, Аляска, США	Нет данных	Нет данных	4.54 4.75	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.21} \text{Mn}^{2+}_{0.05} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.86} \text{Sn}^{4+}_{0.07} \text{Al}_{0.07} \text{Fe}^{2+}_{0.04})_{1.04}$ $[\text{Ti}_{0.01} \text{B}_{0.99} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 89.2$	P-5, Visidis e. a., 1974
То же	"	"	4.67 4.74	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.21} \text{Mn}^{2+}_{0.05} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.82} \text{Sn}^{4+}_{0.08} \text{Al}_{0.07} \text{Fe}^{2+}_{0.05})_{1.05}$ $[\text{Ti}_{0.01} \text{B}_{0.99} \text{O}_3]_{0.2^*} f_m = 89.5$	P-8, Visidis e. a., 1974
Титовское, Тас- Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.671 (6) 3.094 (3) 5.42 (3)	94.2 (1) 178.47	4.77 (1) 4.82	$(\text{Fe}^{2+} \text{Mg}_{0.09} \text{Mn}^{2+}_{0.06} \text{O}_3)_{2.00} (\text{Fe}^{3+}_{0.88} \text{Sn}^{4+}_{0.06} \text{Fe}^{2+}_{0.06})_{1.00}$ $[\text{BO}_3]_{0.2^*} f_m = 95.2$	B-752

Таблица 4 (продолжение)

Месторождение, регион	Параметры элементарной ячейки, Å			Плотность, г/см ³ Р _{изм} Р _{вкл}	Кристаллохимическая формула, железистость (f _m), мол. %	Номер образца, литературный источник
	a	b	c			
Титовское, Тас-Хаятах, Полярная Якутия, Россия	10.670 (4)	3.091 (2)	5.40 (3)	4.63 (1) 4.81	(Fe ²⁺ _{1.97} Mg _{0.02} Mn ²⁺ _{0.01}) _{2.00} (Fe ³⁺ _{0.84} Sn ⁴⁺ _{0.05} Fe ²⁺ _{0.94}) [B _{1.06} O ₃] O ₂ , f _m = 99.0	B-794
"	10.680 (2)	3.119 (3)	5.263 (3)	4.57 (1) —	Нет данных по химическому составу	B-1
"	10.698 (5)	3.073 (5)	5.416 (5)	4.61 (3) —	То же	B-610
"	10.664 (6)	3.086 (4)	5.40 (2)	Нет данных	" "	B-624
Брукс-Маунтин, Аляска, США	10.684 (3)	3.099 (1)	5.438 (2)	4.5—4.6 —	Нет данных по химическому составу	H-5, Clark, 1965

Примечание. Рентгенометрические анализы образцов автора (Карелия, Полярная Якутия) выполнены в лабораториях ВНИИСа и его филиала (аналитики Н. И. Величина, О. М. Дара, Н. В. Комиссарова); условия съемки: дифрактометр ДРОН-3, стандарт — Si, излучение FeK α , 30 кВ, 30 мА. Написание кристаллохимических формул, отмеченных звездочкой, приведено к единому виду, принятому в данной таблице.

Сложность оптической диагностики моноклинных оксиборатов определила необходимость обязательного проведения рентгенометрического и рентгенофазового анализов исследуемого материала. Фазовый анализ показал, что даже самая тщательная и многоступенчатая подготовка „мономинеральных” проб, основанная на физических (цвет, плотность, магнитность и др.) и химических (растворимость в реактивах) свойствах, не позволила получить абсолютно чистых монофракций. Это положение следует учитывать при определении в оксиборатах содержания компонентов, особенно валовыми химическими методами.

Результаты рентгенометрических исследований — параметры элементарной ячейки и, где это было возможно, расчетные рентгеновские плотности минералов гулситовой серии — обобщены в табл. 4.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что нередко в исходных рудах наряду с моноклинными оксиборатами присутствуют их ромбические модификации. Ранее это отмечалось при изучении боратовой минерализации на месторождении Хопунваара (Лисицын и др., 1991) и нашло подтверждение на месторождениях Верхоянья. Замечено, что в массивных и густовкрапленных рудах обычно преобладают представители какой-либо одной структурной модификации, в то время как в зонах рассеянной минерализации их количественные соотношения могут быть близкими.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ЗАМЕЩЕНИЕ ОКСИБОРАТОВ

Фазовые анализы позволили установить в ассоциациях с оксиборатами гулситовой серии и другие рудные минералы, не всегда отмечаемые при изучении шлифов из-за их малого количества и незначительных размеров выделений. В первую очередь это касситерит и гидростаннаты (рис. 6, а), которые образуются совместно с магнетитом и ссайбелиитом за счет гистерогенного и низкотемпературного замещения оловосодержащих оксиборатов.

Прокаливание на воздухе гулситовой руды при температуре 800 °С (30 мин) приводит к практически полному, а при 1000 °С — к полному исчезновению фазы моноклинного оксибората, разложению гидростаннатов, увеличению количества касситерита, появлению гематита и фазы, изоструктурной варвикиту, — железистого варвикита³ (рис. 6, б). Аналогичные фазовые превращения наблюдались при термической обработке железо-магниевых оксиборатов людовигит-вонсенитовой серии (Кононова и др., 1987). В общем виде для оловосодержащего гулсита имеет место следующее преобразование $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{2+})\text{BO}_5 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{MgFe}^{3+}\text{BO}_4$. Вероятно, как и в ряду ромбических оксиборатов, магниевый член моноклинной изоморфной серии должен быть более устойчив к термическому воздействию, чем железистая разновидность.

Результаты термического анализа гулсита (обр. В-1442, $f_m = 80,9\%$, $sp = 24,6\%$, немагнитная фракция) подтвердили изложенный выше вариант преобразований. Анализ выполнен Р. Н. Юдиным (ВИМС) на установке Термофлекс фирмы Ригаку-Денки (Япония) с одновременной записью на диаграммной ленте четырех параметров: температурного (Т), дифференциального термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ). Опыт проводился в воздушной атмосфере, в интервале температур 20–1000 °С, скорость нагревания 20 град/мин, навеска — 31,6 мг, ТГ — 10 мг, ДТА — 50 мкВ, ДТГ — 0,5.

Исследованный минерал характеризуется тремя слабыми экзотермическими эффектами на кривой ДТА с максимумами при 485, 700 и 740 °С (рис. 7). На интегральной кривой (ТГ) отмечаются незначительная потеря веса до температуры 320 °С и небольшое его приращение в интервале температур 320–600 °С, далее, после незначительной потери, вес практически не изменяется до конца опыта. Дифференциальная кривая потери веса (ДТГ) слабо выразительна. Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом: на начальном этапе нагревания происходит удаление из анализируемого материала адсорбционной воды, а также кристаллизационной воды гидростанната. Начиная с 200 °С гидростаннат разрушается до аморфной фазы, которая при дальнейшем нагревании раскристаллизовывается с образованием касситерита. Такая последовательность преобразований гидростаннатов была установлена при изучении результатов термической обработки варламовитсодержащих руд (Скляднева, Сидоренко, 1985). Параллельно с этим процессом, вероятно, при температурах 400–500 °С, начинается разрушение оксибората с образованием магнетита, касситерита и железистого варвикита. Новообразованный магнетит, окисляясь в воздушной среде (что подтверждается отмеченным

³ Ранее был установлен на месторождении Таежное в Южной Якутии (Малинко и др., 1986).

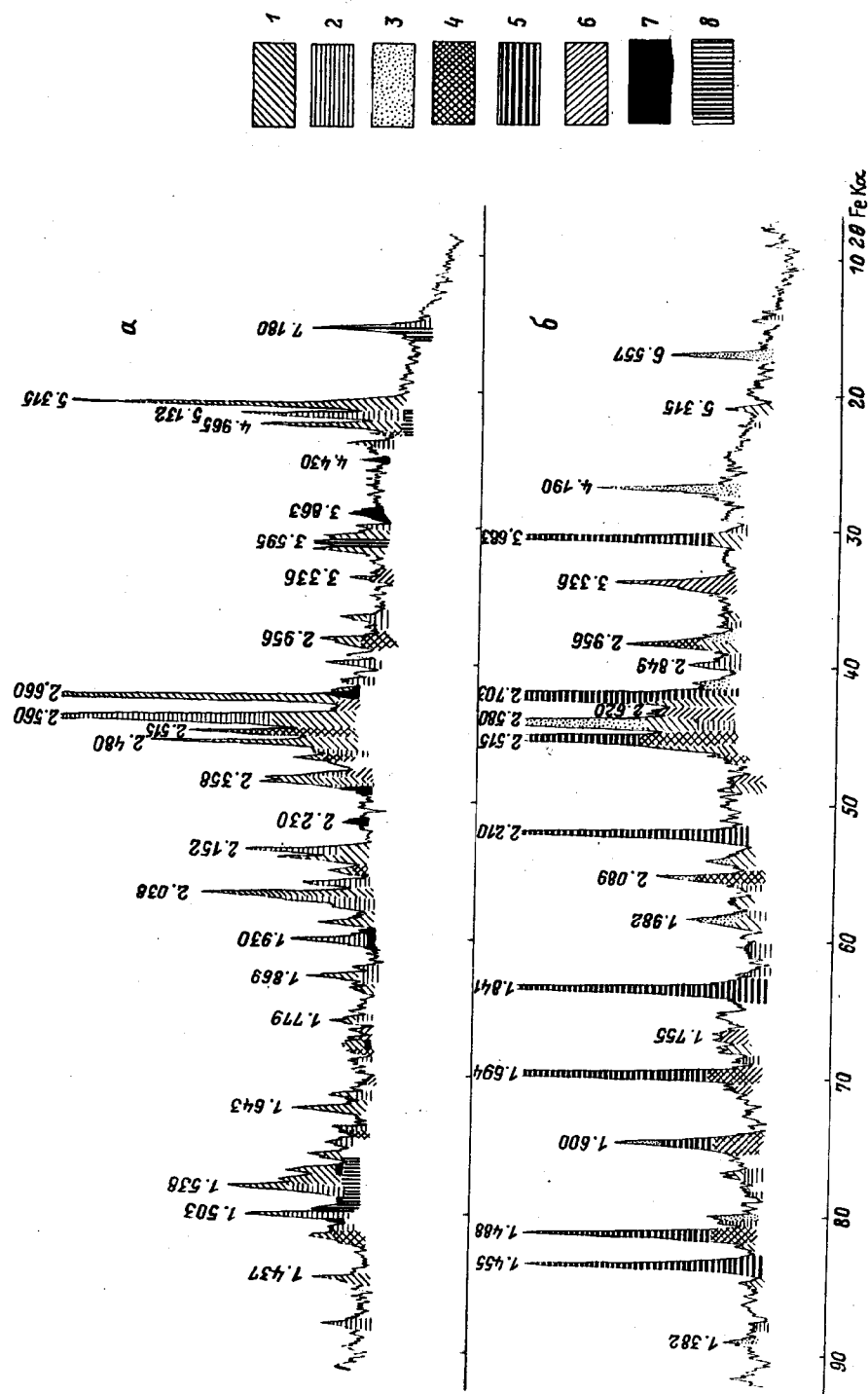


Рис. 6. Дифрактограммы исходной (а) и прокаленной до 800 °С (б) гольцової руды, месторождение Гольцовое, обр. В-1442.
 1 - густит, 2 - вонсенит, 3 - железистый вонсенит, 4 - магнетит, 5 - гематит, 6 - касситерит, 7 - гидростаннит, 8 - хлорит.

Fig. 6. Diffractograms of hulsite ore: in its primary state (a) and calcinated up to 800 °C (b). Goltzovskoye deposit, sample B-1442.

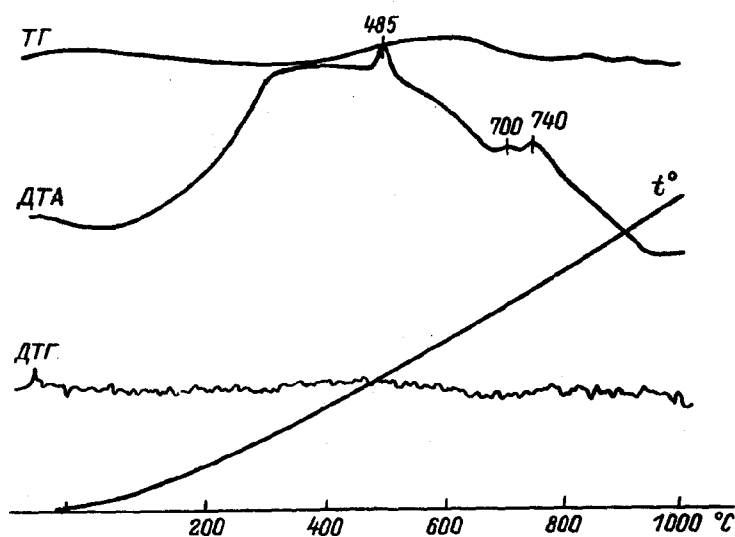


Рис. 7. Термограмма гулсита, месторождение Гольцовое, обр. В-1442.

Fig. 7. Thermogram of hulsite, Goltsovoye deposit, sample B-1442.

в опыте незначительным приращением веса), преобразуется в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который в свою очередь при температуре выше 680°C переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Дополнительную информацию о минеральном составе оловосодержащих фаз в гулситовой руде месторождения Гольцовое дает фазовый химический анализ. Установлено, что в обогащенной рудной фракции штучной пробы В-1442 олово распределяется следующим образом (содержание Sn в мас. % / баланс металла в отн. %): кислотнорастворимое – 4.12/86.7, станниновое – 0.58/12.2, касситеритовое – 0.05/1.1, сумма по фазам – 4.75/100.0 (аналитик В. А. Фролова, ВИМС). Как видно из приведенных данных, основное количество олова находится в кислотно-растворимой форме и связано, вероятнее всего, с оловосодержащим оксиборатом (преобладающая фаза) и гидростаннатом (незначительная примесь). Присутствие в руде станнина, не зафиксированного оптико-минералогическими методами (0.58 % Sn соответствует приблизительно 2 % минерала), вполне возможно, так как сульфидная минерализация на месторождении, представленная чаще всего пиротином и арсенопиритом, развита достаточно широко. Касситерит в общий баланс олова в проанализированном типе руды вносит весьма незначительный вклад.

Развитие гидростаннатов по оловосодержащим оксиборатам подтверждено также микрозондовыми исследованиями. Так, в обр. В-1442 в результате низкотемпературных гидротермальных преобразований формируются микропрожилки и микрогнезда тонкозернистого агрегата, представленного смесью гидрооксидов железа и гидростанната (рис. 8). Гидростаннат имеет состав (среднее из 2-х анализов, мас. %): FeO – 0.30, MgO – 6.37, MnO – 10.78, SnO₂ – 53.49. Пересчет результатов анализа химического состава позволяет записать эмпирическую формулу минерала в следующем виде: $(\text{Mg}_{0.44}\text{Mn}_{0.43}^{2+}\text{Fe}_{0.13}^{2+})_{1.00}\text{Sn}_{1.00}^{4+}(\text{OH})_6$, что соответствует гидростаннату натанит-шенфлисита-викманитового состава. Развитие по моноклинным оловосодержащим оксиборатам шенфлисита с последующим его преобразованием в варламовит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Sn}^{4+})(\text{O}, \text{OH})_2$ ранее наблюдали Г. Т. Фауст и В. Т. Шаллер (Faust, Schaller, 1971).

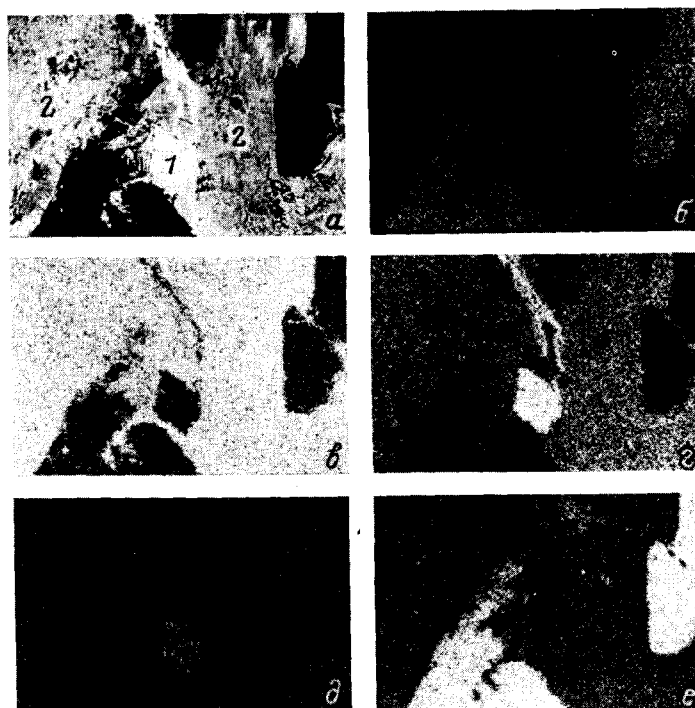


Рис. 8. Характер выделения гидростанната (1) в гулсите (2), месторождение Гольцовое, обр. B-1442.

Растровые изображения: а — в отраженных электронах (e^-); б–е — в характеристическом рентгеновском излучении: MgK_α (б), FeK_α (в), SnL_α (г), MnK_α (д), SiK_α (е).

Fig. 8. Segregation of hydrostannate (1) in hulsite (2) of Goltsovoye deposit, sample B-1442.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ЖЕЛЕЗИСТОСТЬЮ И ПЛОТНОСТЬЮ В ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ОКСИБОРАТАХ

Положение железо-магниевого оксиборатов в непрерывных изоморфных рядах удобно определять по величине их железистости, отражающей соотношение в минералах содержания двухвалентных катионов — железа и магния. Для ромбических оксиборатов людвижит-вонсенитовой серии установлена прямолинейная зависимость между железистостью f_m и плотностью ρ минералов (Бровкин и др., 1963). Эта связь выражается уравнением $\rho = 3.75 + 0.0105f_m$. Однако, как и в случае вхождения в структуру оксиборатов заметных количеств алюминия, для оловосодержащих представителей обеих серий исключается возможность корректного использования зависимости плотности от состава в виде, установленном для собственно железо-магневых представителей.

Вполне резонно ожидать наличия аналогичной зависимости между плотностью и составом у моноклинных оловосодержащих оксиборатов гулситовой серии. Для проверки этого положения использованы результаты изучения химического состава, проведено определение плотности моноклинных оксиборатов методом гидростатического взвешивания и выполнен расчет рентгеновской плотности минералов (табл. 2 и 4). Заметные расхождения (до 0.1 г/см³) между расчетной ($\rho_{\text{выч}}$) и аналитически определенной ($\rho_{\text{изм}}$) плотностями для некоторых образцов

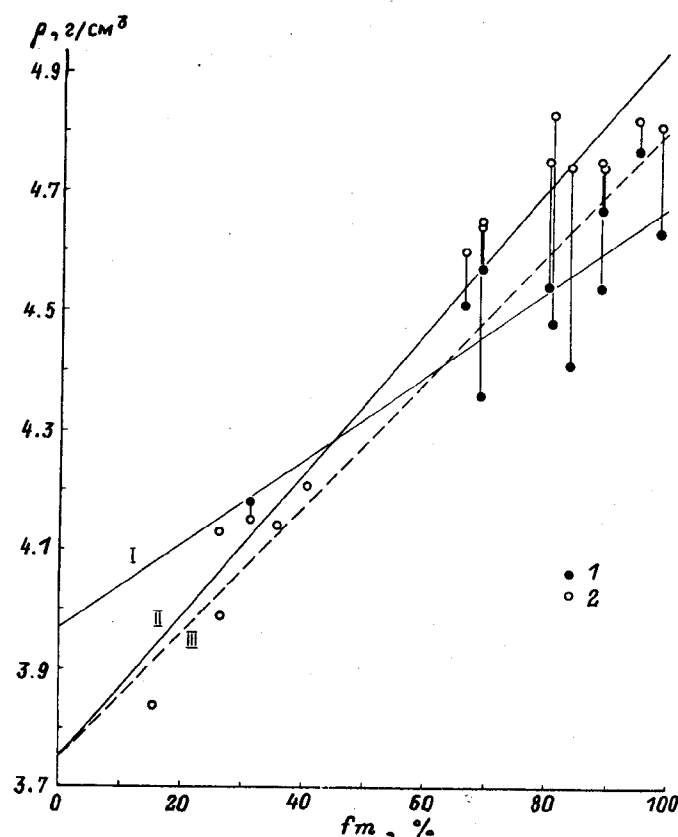


Рис. 9. Зависимость измеренной (1) и вычисленной (2) плотностей оксиборатов от их железистости.

Гулситовая серия: I — $\rho_{\text{изм}}$, II — $\rho_{\text{выч}}$; III — людвигит-вонсенитовая серия (Бровкин и др., 1963).

Fig. 9. Dependence of measured (1) and calculated (2) values of density of oxiborates on their ferruginosity.

оксиборатов из месторождений Верхоянья в первую очередь связаны с невозможностью отборки достаточных по размерам монокристаллов и морфологическими особенностями агрегатов — их листовато-волокнистым строением. Графическая обработка результатов показала близкую к прямолинейной зависимость между плотностью и железистостью оловосодержащих оксиборатов (рис. 9). Пересчет аналитических данных для обоих значений плотности методом наименьших квадратов позволил описать выявленные зависимости в виде уравнений: $\rho_{\text{изм}} = 3.97 + 0.0070f_m$ и $\rho_{\text{выч}} = 3.75 + 0.0118f_m$.

Сравнение графиков для ромбических и моноклинных оксиборатов показывает, что более достоверной для определения железистости минералов гулситовой серии по плотности является линия II (рис. 9), а в расчетах — формула, учитывающая вычисленные плотности ($\rho_{\text{выч}}$). Идеальная кривая зависимости рассматриваемых показателей должна бы иметь вид дуги, „опирающейся сверху” на линию II и максимально удаленную от прямой в области средней железистости, что соответствовало бы характеру изменения содержания олова в разновидностях оксиборатов (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обширный аналитический материал, приведенный в статье и имеющийся в более ранних публикациях, достаточно обоснованно указывает на наличие в природных образованиях непрерывной гулситовой железо-магниево-изоморфной серии от существенно магнезиальных разновидностей до чисто железистых. Реализация в этих минералах изо- и гетеровалентных замещений катионов обуславливает их практически повсеместную высокую оловянистость и, нередко, повышенную глиноземистость.

Автор выражает искреннюю благодарность всем коллегам, выполнившим разнообразные аналитические исследования и участвовавшим в предварительном обсуждении материалов.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 95-05-14034.

Список литературы

- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловянной минерализации в магнезиальных скарнах Восточной Чукотки // *Геохимия*. 1974. № 5. С. 763-772.
- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловянных руд на месторождениях Аляски // *Геохимия*. 1975. № 4. С. 483-495.
- Александров С. М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги // *Тр. минерал. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана*. М., 1976. Вып. 25. С. 3-26.
- Александров С. М. Моноклинные магнезиально-железистые бораты серии гулсита-пайгеита и продукты их гистерогенного преобразования // *Упорядочение и распад твердых растворов в минералах*. М.: Наука, 1980. С. 156-166.
- Александров С. М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, 1982. 272 с.
- Александров С. М. Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 1990. 334 с.
- Александров С. М., Малышева Т. В., Родин С. С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Мессбауэра // *Геохимия*. 1967. № 10. С. 1104-1110.
- Бровкин А. А., Александров С. М., Некрасов И. Я. Рентгенометрическое изучение минералов людовигит-вонсенитовой серии // *Рентгенография минерального сырья*. 1963. Вып. 3. С. 16-34.
- Григорьев А. П. Синтез и изучение высокотемпературных боратов // *Тр. VIII совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов*. М.: Наука, 1971. С. 160-163.
- Лиман Е. Н., Некрасов И. Я. Экспериментальное изучение условий образования бората олова - гулсита // *Докл. АН СССР*. 1969. Т. 189. № 6. С. 1351-1354.
- Дэна Д., Дэна Э., Палач Ч. и др. Система минералогии: в 2-х томах. М.: ИЛ, 1953. Т. 2, П/т 1. 773 с.
- Кондратьева В. В. Рентгенометрический определитель боратов. Л.: Недра, 1969. 248 с.
- Кононова Г. Н., Гончар С. В., Дара О. М., Колотыркин П. Я. Фазовые превращения железомagneзиальных боратов при термической обработке // *Журн. неорг. хим.* 1987. Т. 32. Вып. 8. С. 1986-1990.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В., Руднев В. В. Бораты Питкьянты: распределение и состав // *Минер. журн.* 1991. Т. 13. № 1. С. 49-60.
- Малинко С. В., Ямнова Н. А., Пуцаровский Д. Ю. и др. Железистый варвикит из месторождения Таежное (Южная Якутия) // *ЗВМО*. 1986. Вып. 6. С. 713-719.
- Малинко С. В., Халтурина И. И., Озол А. А., Бочаров В. М. Минералы бора: Справочник. М.: Недра, 1991. 232 с.
- Некрасов И. Я., Григорьев А. П., Григорьева Т. А. и др. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 288 с.
- Перцев Н. Н., Александров С. М. Людовигит с высоким содержанием глинозема // *ЗВМО*. 1964. Вып. 1. С. 13-20.
- Скляднева В. М., Сидоренко Г. А. Методика рентгенодифракционного количественного фазового анализа варламовитсодержащих руд // *Рентгенография минерального сырья*. М.: Изд. ВИМС. 1985. С. 17-23.
- Сукнев В. С., Лиман Е. Н. Особенности ИК-спектров поглощения оловосодержащих людовигитов и гулситов // *Журн. прикладн. спектроскопии*. 1975. Т. 22. Вып. 2. С. 259-261.
- Ямнова Н. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Fe, Mg-бората халсайта (Fe²⁺, Mg, Fe³⁺, Sn)₃BO₃O₂ // *Кристаллография*. 1975. Т. 20. Вып. 1. С. 156-159.

- Ямнова Н. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Распределение катионов Sn, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg в кристаллической структуре халсита // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 5. С. 1094–1097.
- Clark J. R. Crystallographic data for the iron borate mineral hulsite // Amer. Miner. 1965. Vol. 50. N 1–2. P. 249–254.
- Cooper J. J., Tilley R. J. D. Direct observation of the transformation of ludwigite to orthopinakioleite // J. Solid. State Chem. 1985. N 3. P. 375–382.
- Faust G. T., Schaller W. T. Schoenflisite, Mg[Sn(OH)₆] // Z. Kristallogr. 1971. Bd 134. H. 1/2. S. 116–141.
- Knopf A., Schaller W. T. Hulsite and paigeite – two new minerals of contact-metamorphic origin // Amer. J. Sci. 1908. Vol. 25 (4th ser.). P. 323–331.
- Konnert J. A., Appleman D. E., Clark J. R. et al. Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin–iron borate // Amer. Miner. 1976. Vol. 61. N 1/2. P. 116–122.
- Kwak T. A. P. W–Sn skarn deposits and related metamorphic skarn and granitoids. Amsterdam: Elsevier, 1987. 450 p.
- Norrestam R., Hansen S. Structural investigation of an antimony-rich pinakioleite, Mg_{1.91}Mn_{0.91}Sb_{0.19}O₂BO₃, from Långban, Sweden // Z. Kristallogr. 1990. Bd 191. H. 1/2. S. 105–116.
- Schaller W. T. Chemical composition of hulsite and paigeite // Amer. J. Sci. 1910. Vol. 29 (4th ser.). P. 543–549.
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies // Acta Crust. 1976. Vol. A32. N 5. P. 751–767.
- Vlissidis A. C., Schaller W. T. The identity of paigeite with vonsenite, and chemical analyses of vonsenite, ludwigite, and hulsite // N. Jb. Miner. Mh. 1974. H. 3/4. S. 95–105.
- Watanabe T., Ito J. Paigeite (ferroludwigite) from Kamaishi iron mine, Iwate prefecture, Japan // Miner. J. 1954. Vol. 1. P. 84–88.
- Yang G., Peng Z., Pan Z. Magnesiohulsite – a new tin-rich borate mineral // Acta Miner. Sinica. 1985. Vol. 5. P. 95–101.

Поступила в редакцию
19 октября 1994 г.

УДК 549.74 (470.21)

ЗВМО, № 1, 1996 г.
Proc. RMS, N 1, 1996

© Д. чл. А. В. ВОЛОШИН*, д. чл. Я. А. ПАХОМОВСКИЙ*, В. Н. ЯКОВЕНЧУК*,
д. чл. Ю. П. МЕНЬШИКОВ*, д. чл. Е. В. СОКОЛОВА**, д. чл. Ю. К. ЕГОРОВ-ТИСМЕНКО**

КАМФАУГИТ-(Y) И ТЕНГЕРИТ-(Y) ИЗ АМАЗОНИТОВЫХ РАНДПЕГМАТИТОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

A. V. VOLOSHIN, Ya. A. PAKHOMOVSKY, V. N. YAKOVENCHUK, Yu. P. MENSNIKOV,
E. V. SOKOLOVA, Yu. K. EGOROV-TISMENKO. KAMPHAUGITE-(Y) AND TENGHERITE-(Y)
FROM THE AMAZONITIC RANDPEGMATITES OF KOLA PENINSULA

The new yttrium-calcium carbonate has been found in 1984 in the later fissures intersecting the zones of small-lamellar albite within amazonitic randpegmatites of Kola Peninsula. (North-Western Russia). This mineral – kamphaugite-(Y) forms in these fissures aggregates of lamellar crystals associating with fluorite, kainosite and harmotome. There are all the necessary data on physical properties, crystallochemical parameters and diagnostics features of kamphaugite in the paper. Its ideal formula is CaY(CO₃)₂(OH) · H₂O. The mineral is compared, while analyzed, with tengerite series minerals: tengerite-(Y)–lokkalite-(Y)–kimuraite-(Y).

* Геологический институт Кольского научного центра РАН, 184200, Апатиты, ул. Ферсмана, 14
** Московский университет, 119899, Москва, Воробьевы горы