

М. Д. ДОРФМАН, О. В. СИДОРЕНКО, Б. Б. ЗВЯГИН,
В. С. МАЛОВ

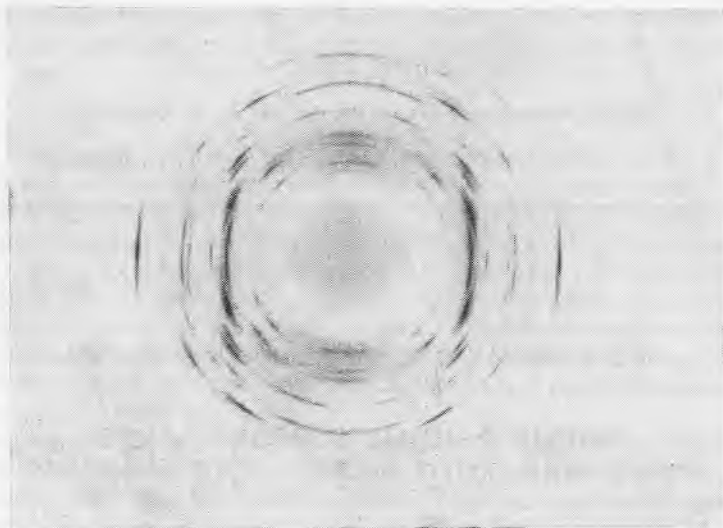
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЦЕОФИЛЛИТЕ ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Цеофиллит является очень редким минералом Хибинского щелочного массива. Впервые он был обнаружен Н. П. Чирвинским в 1936 г. и назван фошалоситом (Чирвинский, 1937). Позднее Г. П. Барсанов (Барсанов, 1949) подверг ревизии результаты работ Н. П. Чирвинского и на том же материале, переданном в Минералогический музей АН СССР, установил идентичность фошалосита с цеофиллитом.

Вторая находка была сделана одним из авторов статьи при изучении kernового материала горы Расвумчорр; в одной из скважин пройденных в рисчорритах, был обнаружен тонкий цеолитовый прожилок, в ядре которого оказался агрегат сферолитов белого слюдоподобного материала. Ничтожно малые количества найденного минерала позволили определить в нем лишь оптические константы. Детальные исследования, выполненные с помощью микроанализатора М-46 и электронографии дали возможность диагностировать минерал как цеофиллит. В процессе расшифровки структуры методом электронографии в печати появилась статья Мерлино (Merlino, 1972) о структуре цеофиллита, сделанная на материале из Лейтмеритца в Чехословакии, где минерал впервые был найден (Pelikan, 1902).

Условия нахождения. При просмотре трех хибинских образцов, хранящихся в фондах Минералогического музея АН СССР с 1936 г., видно, что цеофиллит приурочен к серии тонких прожилков, лишь иногда достигающих 2 мм толщины. Жилки секут как ловчоррит, так и вмещающие его породы. На отдельных участках минерал образует мономинеральные радиально-лучистые скопления молочно-белого цвета, которые по простиранию переходят в мезодиалит или в кальцит. Типичная лучистая структура видна лишь в сколах, параллельных зальбандам.

Цеофиллит из керна на плато Расвумчорр приурочен к тонкому прожилку мощностью до 5 мм, секущему пегматитовую жилу нефелин-полевошпат-эгиринового состава. Строение жилки симметрично-зональное. В непосредственном контакте с вмещающей породой наблюдается тонкая плотная слоения зона серовато-белого томсонита толщиной в 0,3—0,4 мм. Далее следует выделение мелкозернистого светло-серого томсонита шириной в 2—2,5 мм. Ядро выполнено белым зернистым прозрачным кальцитом, в котором наблюдаются разрозненные группы сростков радиально-лучистых сферолитов цеофиллита. Размер отдельных сферолитов в поперечнике до 1 мм. В этой же зоне наблюдаются иногда мелкие пустотки, выполненные округлыми выделениями цеофиллита и кристалликами водяно-прозрачного кальцита ромбоэдрического



Электронграмма кривой текстуры цеофиллита, $\varphi = 60^\circ$

габитуса. Последние нередко растут на сферолитах. Поверхность сферолитов матовая, неровная и как бы ограничена множеством смещенных друг относительно друга мельчайших площадок.

Минерал белый, слюдоподобный. В тонких чешуйках водяно-прозрачный. Спайность весьма совершенная по (001), блеск перламутровый. Тв. 3. Пок. пр. $n_g = n_m = 1,577$, $n_p = 1,560$; $N_g \parallel b$, $N_p \perp (001)$. $2V$ около $8-10^\circ$, но иногда почти одноосный.

Пок. пр. $n_g = n_m = 1,577$, $n_p = 1,5535$ * несколько выше, чем у цеофиллита из Чехословакии (ан. 3) и ранее описанного из Хибин (ан. 4), у которых $n_g = n_m = 1,565$, $n_p = 1,560$.

Электроннографическое исследование. Структурное исследование проводилось в лаборатории электронографии ИГЕМ АН СССР. Тонкие спайные чешуйки цеофиллита оказались благоприятными для приготовления текстурированных препаратов. Полученные электронграммы от текстур (рис. 1) на углах наклона препарата $\varphi = 60$ и 70° были высокого качества и содержали распределенный в двух измерениях богатый набор четких рефлексов в виде коротких дужек, сгруппированных по эллипсам. Относительные длины малых осей эллипсов, пропорциональные последовательным величинам $\sqrt{3h^2 + k^2}$ указывали на то, что они определяются ортогексагональным базисом текстуры a , b , удовлетворяющим соотношению $b = a\sqrt{3}$. Присутствие отражений только с $h + k = 2n$ явилось признаком базоцентрированности ячейки. Пространственное расположение рефлексов удовлетворяет моноклинному закону, согласно которому расстояния рефлексов от малых осей эллипсов (высоты) $D = kS + lq$, где S — пропорционально проекции b^* на c^* , а q пропорционально c^* .

В результате анализа геометрии распределения рефлексов определена моноклиная элементарная ячейка $a = 9,36$, $b = 16,21$, $c = 13,28 \text{ \AA}$, $\alpha = 114^\circ 02'$, для которой характерно отношение $S/q = -c : \cos \alpha / b = 1/3$ (Звягин, 1964). Дополнительные погасания пространственных рефлексов не наблюдалось и в соответствии с распределением интенсивностей на полученных картинах микродифракций от образцов, ориентированных плоскостью ab перпендикулярно электронному пучку, вероятная симметрия цеофиллита $C1$. Вследствие указанного отношения $S/q = 1/3$ рефлексы, расположенные на одном эллипсе и с разностями индексов $k_1 - k_2 = \pm 3n$ и $l_1 - l_2 = \pm n$, совпадают, что препятствует отдельной оценке их интенсивностей и поэтому несколько ограничивает возможности

проведения полного структурного анализа цеофиллита. В то же время следует иметь в виду возможность выбора утроенной по высоте гексагональной ячейки и более высокой симметрии цеофиллита.

Кристаллическая структура цеофиллита была недавно определена (Meglino, 1972) по более пригодным для этой цели рентгенограммам монокристалла. Она построена из трехэтажных слоев, состоящих из центральной сетки Са-полиэдров и примыкающих к ней с обеих сторон центрально-симметрично связанных сеток Si-O тетраэдров и Са-полиэдров. В центральной сетке атомы Са располагаются по двум независимым положениям. Атомы Са₁ находятся на тройных инверсионных осях внутри октаэдров из атомов О. Атомы Са₂ занимают общие положения и находятся в восьмивершиннике (искаженном тригональном додекаэдре) из 4 атомов О и 4 атомов F.

В слое цеофиллита Si—O тетраэдры (Si₁, Si₂, Si₃) связаны вершинами оснований в своеобразные двенадцатичленные кольца состава Si₁₂O₃₃, причем три тетраэдра обращены в одну сторону, а девять в другую относительно плоскости оснований, так что каждый тетраэдр из числа первых чередуеться с тремя тетраэдрами из числа вторых. В свою очередь кольца тетраэдров, соединяясь друг с другом через общие тетраэдрические вершины оснований, образуют сплошные двумерные сетки с радикалом [Si₅O₁₄]. Внутри каждого кольца располагается по три атома Са (Са₃), находящихся так же, как и Са₂, в искаженном тригональном додекаэдре, но из 5 атомов О и 3 атомов F. В трехэтажном слое верхняя тетраэдрическая сетка налагается на нижнюю сетку не непосредственно, а с азимутальным поворотом на 60° вокруг тройной оси, проходящей через тетраэдры Si₁. Слои же в цеофиллите налагаются таким образом, что атомы О₁ в обращенных наружу четвертых вершинах тетраэдров смежных слоев имеют близкие координаты *z*, причем нижняя сетка верхнего слоя смещена относительно верхней сетки нижнего слоя вдоль оси *y* на *b*/3. Примерно на тех же уровнях, что и О₁. Между слоями находятся молекулы Н₂О, являющиеся посредниками осуществления водородных связей между слоями. Этим обуславливается весьма совершенная спайность минерала по (001).

На полученных нами картинах микродифракции от кристаллов в общем поле гексагональной сетки рефлексов выделяется $b\sqrt{21}$, более редкая сетка рефлексов, также расположенных по гексагональному мотиву, значительно превышающих по своей интенсивности остальные рефлексы. В работе Chalmers (1958) отмечается, что гексагональная сетка интенсивных рефлексов $b\sqrt{7}$ реже общей сетки рефлексов. Это интерпретируется как отображение субрешетки из атомов Са, которая имеет субпериод $a/\sqrt{7}=3,54\text{Å}$, близкий период $a=3,59$ порландита Са(ОН)₂, обладающего бруситоподобной структурой. И действительно в структуре цеофиллита сетка атомов Са₁ и Са₂ имеет гексагональную конфигурацию с соотношением межатомных расстояний $r_{\text{Са}_1-\text{Са}_2}/r_{\text{Са}_1-\text{Са}_1}=\sqrt{7}$, где $r_{\text{Са}_1-\text{Са}_2}=a=9,36$. То, что в полученных нами картинах микродифракции проявился еще меньший (дополнительно в $\sqrt{3}$ раз) субпериод, может быть связано со специфическим пространственным, например, ромбоэдрическим размещением атомов Са₁ и Са₂ на разных уровнях, что обуславливает дифракционные эффекты, аналогичные наблюдаемым для корунда-гематита. Однако оно требует уточнения.

Определение структуры цеофиллита проводилось в гексагональной установке (пр. гр. $R\bar{3}$) с параметрами ячейки $a_r=9,36$, $c_r=36,48$ Å. Значение c_r хорошо согласуется со значением $3c \cdot \sin \alpha = 36,4$, полученным электронографически. Индексы отражений и координаты атомов при переходе от гексагональной ячейки к моноклинной связаны преобразованиями по матрицам $\{100/120/-1/3-2/3-1/3\}$ и $\{1-1/2 \ 0/0 \ 1/2 \ 1/003\}$, соответственно.

Химические анализы цеофиллита

Компоненты	I	II	Средн. из I и II	3	4
SiO ₂	35,24	35,41	35,17	36,0	32,65
Al ₂ O ₃	2,46	2,46	2,46	1,5	} 1,89
Fe ₂ O ₃	Не опр.	Не опр.	—	—	
MgO	»	»	—	<0,5	—
CaO	47,02	42,40	44,70	46,3	45,45
SrO	0,12	0,47	0,30	—	—
MnO	0,01	Следы	—	—	—
BaO	0,22	0,11	0,16	0,48	—
Na ₂ O	Следы	Следы	—	0,09	0,40
K ₂ O	—	—	—	—	—
H ₂ O	Не опр.	Не опр.	—	11,0*	16,66 (п. п. п.)
F	9,9	8,7	—	7,49	3*
O-F ₂				102,86	100,21
				3,15	1,26
				99,71	98,95

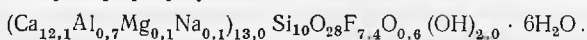
Примечание: анал. I — Хибинь, из керна скважины на плато Расвумчорр, анал. В. С. Малов; анал. II — Хибинь; из керна скважины на плато Расвумчорр, анал. В. С. Малов; 3 — из Лейтмеритца, Альтер Берг, Чехословакия, анал. Р. А. Чалмерс (Chalmers, 1958); 4 — Хибинь, г. Юкспор, верховья долины Гакмана, анал. И. Д. Старынкевич—Борнеман (Барсанов, Шевелева, 1949).

*) отдельное определение В. В. Данилиной в 1948 г.

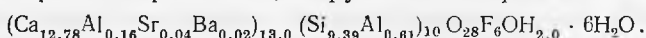
Химический состав. Спектральным анализом, выполненным Васильевой Г. В. на лазерном спектрографе ZMAI, усановлены следующие элементы: Si, Al, Ca — очень сильные линии; Sr — средние линии; Ba, Be, Fe — следы; V, Cu, Ag — ничтожные следы. Полученные результаты были учтены при подборе соответствующих эталонов при определении химического состава цеофиллита на микроанализаторе M46. Не определенной при этом методе исследования оказалась лишь вода.

Химический анализ, полученный на двух чешуйках, дал близкие результаты (табл. 1, 1 и 2). Сравнение с химическими анализами других месторождений указывает на близость их составов. Некоторым исключением является анализ первой хибинской находки (Чирвинский, 1937; Барсанов, 1949), в котором результаты определения фтора явно занижены (3%), а потеря при прокаливании включает не только воду, но и фтор. Новым для состава исследованного цеофиллита являются небольшие количества Sr и Ba.

На основании особенностей структуры минерала и его химического анализа Мерлино (Merlino, 1972) предлагает следующую кристаллохимическую формулу:



Исходя из приведенной выше формулы, мы взяли за основу расчета 23 катиона. Средний из двух вариантов (1 и 2) дал хорошую сходимость с кристаллохимической формулой, но одна часть Al была отнесена к шестерной координации, а другая к четверной:



* * *

Изучение цеофиллита из Хибинского щелочного массива позволило получить дополнительные структурные данные для этого редкого мине-

рала, провести новый химический анализ и определить генетические условия его образования. Все известные находки цеофиллита среди базальтоидов с натролитом, в лейцитофирах с апофиллитом и кальцитом (Pelican, 1902), или в Хибинах всегда связаны с низкотемпературным гидротермальным процессом. Особенность минералообразования в Хибинах заключается в том, что цеофиллит всегда выделяется после Na-Ca цеолитов, растворы которых резко обогащаются фтором. Завершается процесс выделением кальцита. В такой обстановке можно было бы ожидать появления флюорита, но фтор предпочел войти в структуру цеофиллита, а на CaF_2 его, видимо, не хватило. Узкий интервал условий кристаллизации цеофиллита явился главной причиной его образования. Этим, очевидно, можно объяснить и ничтожно малые масштабы его проявления, и редкость находок этого минерала.

Особенность структуры цеофиллита и его химического состава указывают на то, что минерал не может быть отнесен ни в одну из известных групп кальциевых силикатов. По-видимому, в этом классе он является родоначальником новой группы.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. О так называемом фшаллосите.— Тр. Минералогического музея АН СССР, вып. 1. 1949.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Merlino S. The crystal structure of zeophyllite.— Acta Cryst., 28, 1972.
- Pelikan A. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1902, Abt. 1, Bd. 111.
- Чирвинский Н. П. Фшаллосит.— Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Chalmers R. A., Lesley S., Dent B. A., Taylor H. W.— Zeophyllite.— Miner. Mag. 1958, 31, N 240.