

А. П. ХОМЯКОВ, А. А. ВОРОНКОВ, М. Е. КАЗАКОВА,
Е. В. ВЛАСОВА, Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА

В последние годы в Ловозерском и Хибинском массивах А. П. Хомяковым было обнаружено пять близких по свойствам минералов, обладающих тем же типом химической формулы, что и келдышит $(\text{Na}, \text{H})\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Герасимовский, 1962). Один из них, имеющий формулу $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, описан недавно под названием хибинскит (Хомяков и др., 1974). Данные о других минералах, частично описанных ранее (Хомяков и др., 1969; Воронков и др., 1970; Хомяков, Воронков, 1973), в более полном объеме рассматриваются в настоящей статье. Вопросы систематики и номенклатуры всей группы келдышитоподобных минералов будет посвящена специальная работа.

Среди изученных щелочных силикатов циркония выделены четыре натриевые фазы, обозначенные номерами в порядке обнаружения (табл. 1). Каждая из них обладает индивидуальной рентгенограммой порошка (табл. 2, 3) и другими отличительными особенностями.

Фаза I установлена в керне буровой скважины из северо-западной части Ловозерского массива (гора Аллуайв) и в оригиналах келдышита из того же района (р. Тавайок)¹. Образует в фойяитах нижних горизонтов дифференцированного комплекса скопления мелких (1—5 мм) зерен неправильной формы, ксеноморфных по отношению к породообразующим (калиевый полевошпат, нефелин, содалит, эгирин) и акцессорным (эвдиалит, рамзаит, ломоносовит, лампрофиллит, апатит, ильменит, сфен) минералам. Наряду с монофазными зернами широко распространены совместные выделения фаз I и II, иногда находящихся в эндотактических сростаниях друг с другом (рис. 1).

Минерал окрашен в снежно-белый цвет, непрозрачен, обладает матовым или шелковистым блеском, совершенной спайностью по (100), (001), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Очень хрупкий, растирается пальцами, при дроблении породы переходит в пылевидную фракцию. В шлифах и иммерсионных препаратах бесцветный, прозрачный, представлен сложными видами, содержащими тончайшие двойниковые вроски по (001) и $(\bar{1}11)$.

¹ В оригиналах келдышита из фондов Минералогического музея АН СССР (обр. 46710) и из личной коллекции В. И. Герасимовского нами обнаружены сростки двух разных силикатов циркония, один из которых (преобладающий) по свойствам и рентгенограмме порошка идентичен фазе I, а второй — фазе II. При этом ни в сростках (чрезвычайно характерных для всех наших находок), ни в самостоятельных выделениях силикатов циркония не удалось встретить минерал, тождественный келдышиту. Очевидно, под названием келдышит в работе В. И. Герасимовского (1962) была описана смесь близких по свойствам фаз I и II, которые первоначально не удалось индивидуализировать.

Таблица 1

Сравнительная характеристика минералов группы кельдышита

Состав (вес. %) и свойства	Хибинскит $K_2ZrSi_2O_7$	Фаза II $Na_2ZrSi_2O_7$	Фаза I	Фаза III $Na_2HZr_2(Si_2O_7)_2 \cdot O, nH_2O$	Фаза IV
ZrO ₂	37,8	38,7	40,5	41,0	40,1
SiO ₂	33,8	33,8	39,8	39,8	33,5
CaO	сл.	3,5	1,4	2,1	5,0
Na ₂ O + K ₂ O	27,0	19,1	14,3	14,2	11,1
H ₂ O	—	0,0	2,6	2,8	4,1
a ₀ , Å	19,22 (9,61)	9,31			
c ₀ , Å	11,10 (5,55)	5,42			
b ₀ , Å	14,10 (7,05)	6,66			
α	90°	94°15'			
β	116°30'	115°20'			
γ	90°	89°35'			
z	16	2			
Сингония	Моноклиная		Триклиная		
Характерные линии порошко- граммы (I и d в ангстремах)	3—4,15 — 3—3,35 7—2,97 — 10—2,76	6,5—4,18 6—3,93 — — 10—2,91 6,5—2,71	8—4,18 10—3,99 3—3,33 5—2,97 3—2,90 2—2,74	79—4,17 100—3,99 88—3,40 72—2,97 28—2,90 33—2,74	21—4,18 42—3,99 100—3,40 40—2,98 8—2,90 27—2,74
Спайность	Совершенная по псевдоморбюэдру (100), (111), (111) и пинакoidу (001)				
Двойникование	Не набл.	Система пересекающихся полисинтетических индивидов			
Уд. вес	3,4	3,33	3,22	3,24	3,23
Твердость, кг/мм ²	363—687	406—687	344—458	—	—
Цвет	Бесцветный		Снежно-белый		
Блеск	Стеклянный		Матовый, шелковистый		
Прозрачность	Водяно-прозрачный		Просвечивает в тонких осколках		
Свечение в у. — ф. лучах	Среднее	Слабое	Интенсивное		
n _g	1,715	1,718	1,710	—	—
n _m	1,715	1,697	1,632	—	—
n _p	1,665	1,670	1,662	—	—
2V	—11°	—83°	+83°	—70°	—70°

Примечание. Для хибинскита в скобках приведены псевдопериоды ячейки. Для фаз III и IV, изученных на дифрактометре, интенсивности линий даны в 100-балльной шкале. Микротвердость измерена С. И. Лебедевой на приборе ПМТ—3. Уд. вес определен В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания с точностью ±0,02. Показатели преломления определены в иммерсии методом фокального экранирования (точность ±0,002). Углы оптических осей измерены коноскопированием на столике Федорова (точность ±1°).

Из-за отсутствия совершенных монокристаллов детальное рентгено-структурное исследование этого минерала не проводилось. На основании результатов кристаллооптического исследования (см. ниже) он отнесен к триклинной сингонии.

Фаза III установлена в пегматоидных нефелиновых сиенитах первого восточного цирка горы Тахтарвумчорр (юго-западная часть Хибинского массива). Образуется зерна неправильной формы размером до 1—3 мм, мелкозернистые агрегаты и порошковатые массы, развивающиеся в виде частичных или полных псевдоморфоз по фазе II. Указанные псевдоморфозы являются главной составной частью овоидов (диаметром до 1 см), внешняя зона которых сложена эвдиалитом, а цент-

Таблица 2
Расчет дебаеграмм минералов группы келдышита

1		2			1		2		
I	d (Å)	I	d (Å)	hkl	I	d (Å)	I	d (Å)	hkl
2	6,24	3,5	6,14	001	2	1,648	1,5	1,649	411, 113, $\bar{2}23$, $\bar{3}04$, $\bar{2}04$
8	4,18	6,5	4,18	101, 200, $11\bar{1}$	2	1,614	2	1,618	$\bar{5}10$, $\bar{3}23$, $21\bar{4}$
10	3,99	6	3,98	$\bar{1}11$	2	1,575	1,5	1,532	510, 222, $\bar{5}13$
3	3,38	2	3,50	$21\bar{1}$	2	1,547	2,5	1,543	$\bar{3}31$, $\bar{6}02$, 023 , $\bar{3}14$, $\bar{2}14$, $41\bar{4}$, $1\bar{2}3$, $52\bar{2}$
1	3,27	3,5	3,20	$20\bar{2}$, 111					
5	2,97	—	—	—					
3	2,90	10	2,91	$11\bar{2}$, 201	2	1,521	—	—	—
3	2,83	—	—	—	2	1,493	—	—	—
2	2,74	6,5	2,712	020, $\bar{1}12$, $01\bar{2}$,	2	1,453	2,5	1,450	$\bar{5}20$, $32\bar{4}$, 421
4	2,67	—	—	$31\bar{1}$, $30\bar{2}$	—	—	2	1,330	$\bar{4}30$, $03\bar{3}$, 412
3	2,62	—	—	—	—	—	2,5	1,345	—
—	—	2,5	2,508	211 , $\bar{3}10$	2	1,323	2	1,315	313 , $62\bar{1}$
3	2,42	2	2,466	310 , $31\bar{2}$	2	1,276	2,5	1,246	$\bar{5}30$, $21\bar{4}$
1	2,33	—	—	—	2	1,233	2	1,230	$2\bar{3}3$, $43\bar{4}$
2	2,26	2	2,292	$\bar{2}21$	—	—	2,5	1,206	332 , 340 , 611 $\bar{5}33$, $71\bar{4}$
2	2,22	4	2,225	301 , 112 , $20\bar{3}$					
3	2,16	2,5	2,110	$30\bar{3}$, $21\bar{3}$, $22\bar{2}$, 400	2	1,195	1,5	1,194	042, $01\bar{5}$, $\bar{7}14$, 124
3	1,998	2	2,006	$\bar{2}22$, 003, $31\bar{3}$, $\bar{1}22$, 311	—	—	2	1,173	$\bar{3}34$, $52\bar{5}$
2	1,946	2,5	1,947	$32\bar{2}$, 410	—	—	2	1,166	710, $43\bar{2}$, $\bar{7}21$, $\bar{6}31$, $\bar{6}32$
3	1,903	2	1,893	212	2	1,159	2,5	1,161	$\bar{8}02$, $04\bar{3}$, $\bar{8}03$
1	1,721	2	1,767	401 , $\bar{4}21$, $42\bar{1}$, 122 , $22\bar{3}$, $12\bar{3}$	3	1,103	—	—	—
3	1,708	2,5	1,719	302 , $22\bar{3}$	2	1,049	—	—	—
2	1,683	—	—	—	2	1,023	—	—	—
					2	1,016	—	—	—

1 — фаза I (Ловозеро, Алдуайв), Fe — излучение, D=57,3 мм;

2 — фаза II (Там же), Sr — излучение, D=57,3 мм, проиндиферировано с помощью ЭВМ «НАИРИ — 2».

ральная — цирконом. В ассоциации с силикатами циркония находятся эгирин, натролит, канкринит, измененный нефелин, микропертит, энigmatит. Второстепенные и акцессорные минералы представлены апатитом, лампрофиллитом, ловчорритом, ильменитом, флюоритом, молибденитом.

Фаза IV встречается на отроге, разделяющем первый и второй цирки горы Тахтарвумчорр. По морфологии выделений и парагенезису она аналогична фазе III.

Фаза II¹⁾ установлена в виде включений в фазах I, III, IV и хибинските (Хомяков и др., 1974), а также в виде самостоятельных выделе-

¹⁾ В более ранних публикациях обозначалась как «новая кристаллическая фаза» (Хомяков и др., 1969), «новая природная модификация $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ » (Воронков и др., 1970), «Минерал № 1» (Хомяков, Воронков, 1973). Детальное исследование этой фазы проводилось на ловозерском материале. Структурная идентичность ловозерских и хибинских образцов доказана визуальным сравнением дебаеграмм.

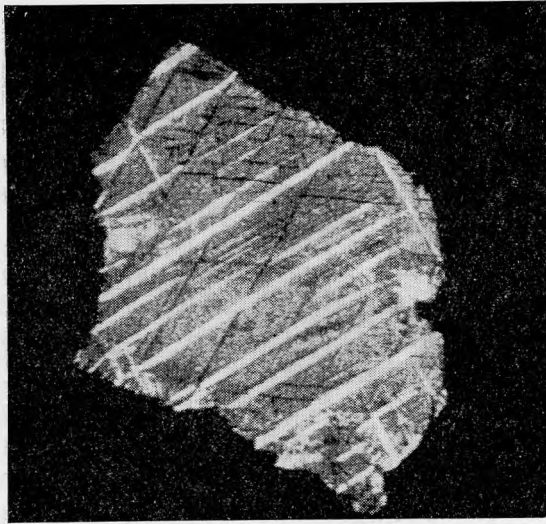


Рис. 1. Закономерные вrostки фазы I (белое) в фазе II. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 100

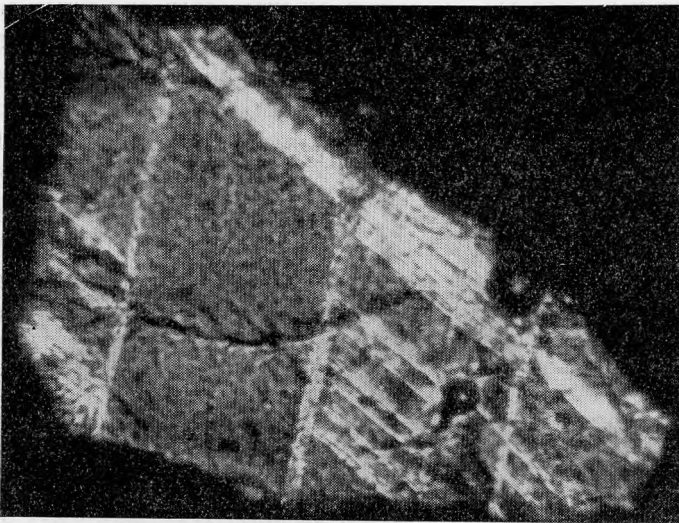


Рис. 2. Пересекающиеся полисинтетические двойники фазы II. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 300

ний (неограниченные зерна и мелкозернистые агрегаты) размером до 5 мм. Минерал бесцветный, прозрачный или слегка мутноватый. Блеск сильный, стеклянный. Спайность совершенная по (100) и (001), менее совершенная по $(\bar{1}11)$ и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Характерны пересекающиеся полисинтетические двойники, представленные одной сильно развитой (А) и двумя угнетенными (В и С) системами индивидов (рис. 2). Индивиды А и В sdвойникованы по закону оси Y, плоскость срастания (001). Индивиды А и С sdвойникованы по закону оси X, плоскость срастания $(\bar{1}32)$. Вростки, подобные полисинтетическим двойникам, отмечаются также по плоскостям $(\bar{1}11)$, (112), (302). На основании оптических свойств $(+2V \approx 80^\circ)$ вrostки по (112) и $(\bar{3}02)$ (см. рис. 1) диагностированы как фаза I.

Таблица 3
Расчет дифрактограмм минералов группы келдышита

1		2		3		4		1		2		3		4	
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
—	—	—	—	3	9,80	—	—	13	2,88	25	2,88	—	—	—	—
2	8,91	—	—	3 _ш	9,06	—	—	15	2,83	19	2,82	7	2,83	—	—
4	8,33	—	—	—	—	8	8,33	—	—	—	—	—	—	13	2,784
6	7,99	—	—	3	8,00	—	—	9	2,745	38	2,744	27	2,745	—	—
2	6,81	10	6,80	17	6,80	—	—	—	—	—	—	—	—	25	2,718
5	6,51	35	6,50	32	6,50	—	—	—	—	33	2,702	12	2,708	35	2,704
4	6,33	—	—	—	—	—	—	35	2,677	38	2,674	11	2,677	36	2,671
15	6,22	30	6,23	8	6,23	—	—	37	2,631	35	2,637	10	2,632	28	2,645
2	6,02	10	6,01	—	—	11	5,99	—	—	—	—	4	2,604	—	—
2	5,88	5	5,88	—	—	—	—	11	2,586	10	2,586	4	2,585	2	2,591
—	—	5	5,51	4	5,49	—	—	5	2,554	5	2,546	3	2,547	2	2,541
2	5,40	8	5,39	—	—	—	—	—	—	27	2,516	—	—	—	—
2	4,87	4	4,89	2	4,87	—	—	3	2,506	14	2,495	10 _ш	2,500	9	2,499
—	—	4	4,76	—	—	—	—	2	2,459	—	—	2	2,454	—	—
5	4,62	—	—	8 _ш	4,64	5	4,65	14	2,423	24 _ш	2,421	11 _ш	2,414	11	2,444
8	4,53	11 _ш	4,58	—	—	16	4,59	2	2,394	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	4,48	3	3,231	11	2,335	—	—	—	—
15	4,39	28	4,42	8	4,41	9	4,38	6	2,263	32	2,269	27	2,270	12	2,260
—	—	29	4,30	23	4,31	—	—	10	2,217	13	2,216	4 _ш	2,211	—	—
—	—	38	4,21	—	—	50	4,22	4	2,192	13	2,195	4	2,186	18	2,197
53	4,18	79	4,17	21	4,18	100	4,17	10	2,156	30 _ш	2,156	24	2,156	7	2,172
49	4,12	68	4,12	23	4,12	13	4,12	6	2,126	5	2,127	3	2,134	5	2,111
100	3,99	100	3,99	42	3,99	70	3,96	3 _ш	2,083	8	2,037	—	—	14	2,085
12	3,94	67	3,95	33	3,94	—	—	6	2,053	19	2,063	2	2,063	—	—
2	3,86	—	—	—	—	—	—	2	2,034	5	2,034	2	2,036	4	2,036
2	3,74	6	3,75	11	3,75	—	—	4	2,016	7	2,009	—	—	7	2,013
2	3,68	4	3,68	1	3,66	—	—	13 _ш	1,996	16	1,994	9 _ш	1,992	—	—
2	3,58	—	—	1	3,57	—	—	2	1,974	12	1,983	4	1,979	19	1,982
2	3,49	5	3,49	4	3,49	13	3,46	2	1,966	8	1,969	—	—	9	1,965
20	3,40	88	3,40	100	3,40	—	—	6	1,945	8	1,948	3	1,948	4	1,942
9	3,37	—	—	13	3,37	—	—	—	—	5	1,924	—	—	11	1,926
—	—	83	3,30	4	3,28	2	3,30	8 _ш	1,899	10	1,903	6 _ш	1,903	—	—
13	3,26	13	3,26	—	—	—	—	—	—	10	1,892	—	—	7	1,887
—	—	—	—	—	—	4	3,20	—	—	4	1,849	—	—	—	—
6	3,18	9	3,18	3	3,18	6	3,17	—	—	3	1,828	—	—	—	—
4	3,14	—	—	—	—	—	—	—	—	17	1,794	14 _ш	1,794	—	—
5	3,12	16	3,12	13	3,12	5	3,13	—	—	—	—	—	—	3	1,782
6	3,03	52	3,03	49	3,04	9	3,05	—	—	—	—	—	—	4	1,767
28	2,97	73	2,97	40	2,98	4	2,93	—	—	—	—	—	—	7	1,756
5	2,91	28	2,90	8	2,90	45	2,91	4	1,749	—	—	4 _ш	1,744	8	1,746

Таблица 3 (окончание)

1		3		4		1		3		4	
1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)
9	1,730	2	1,730	6	1,730	—	—	2	1,531	7	1,523
—	—	—	—	7	1,717	4	1,518	4	1,518	3	1,520
13	1,705	19 _{III}	1,704	12	1,704	—	—	2	1,507	4	1,510
9	1,638	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,499
6	1,630	2	1,630	4	1,673	—	—	2	1,492	3	1,491
—	—	2	1,653	9	1,663	—	—	2	1,465	3	1,476
5	1,648	3	1,644	—	—	—	—	2	1,454	5	1,446
3	1,632	5	1,630	5	1,633	—	—	—	—	5	1,438
4	1,611	2	1,614	12	1,606	—	—	—	—	3	1,424
2	1,597	—	—	—	—	—	—	2	1,403	4	1,413
5	1,579	—	—	10	1,533	—	—	3 _{III}	1,338	3	1,388
5 _{III}	1,570	8 _{III}	1,560	5	1,560	—	—	—	—	1	1,352
8 _{III}	1,546	—	—	5	1,544	—	—	—	—	6	1,337

Условия съемки: камера УРС—50И со сцинтилляционным счетчиком; Fe—излучение, Мп—фильтр, $V=0,5$ град/мин; ш—широкая линия.

1—фаза I, Ловозеро, Тавайок, обр. 46710; 2—фаза III, Хибны, Тактарвумчорр;

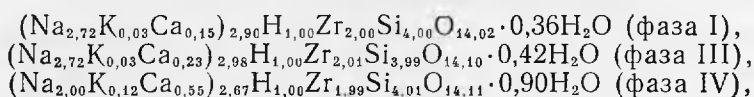
3—фаза IV, там же; 4—фаза II, там же (из ассоциации с фазой IV).

Монокристалльными методами (Лауэ, качания и КФОР) для минерала определена триклинная симметрия, пространственная группа $C_2^1 = P\bar{1}$. При структурном исследовании (Воронков и др., 1970) за основу была принята так называемая приведенная ячейка, выбранная в строгом соответствии с правилами установки триклинных кристаллов (Делоне и др., 1934). Она характеризуется следующими параметрами: $a_0=6,66$, $b_0=8,83$, $c_0=5,42$ Å, $\alpha=92^\circ 45'$, $\beta=94^\circ 15'$ и $\gamma=72^\circ 20'$, $z=2$. В результате расшифровки структуры оказалось, что эта верная по существу, но формально выбранная ячейка, случайно связана с архитектурой кристалла и не отражает некоторых важных особенностей его строения. В связи с этим для дальнейшего использования и занесения в справочники нами предлагается иной аспект ячейки, которую в отличие от «приведенной» можно назвать рациональной. Параметры этой рациональной ячейки имеют значения: $a_0=9,31$, $b_0=5,42$, $c_0=6,66$ Å, $\alpha=94^\circ 15'$, $\beta=115^\circ 20'$, $\gamma=89^\circ 35'$. Обе ячейки характеризуются равным объемом ($302,8$ Å³) и связаны следующими векторными соотношениями: $\bar{a}_{\text{пр}} = \bar{c}_{\text{рац}}$, $\bar{b}_{\text{пр}} = \bar{a}_{\text{рац}} + \bar{c}_{\text{рац}}$, $\bar{c}_{\text{пр}} = \bar{b}_{\text{рац}}$ и, наоборот; $\bar{a}_{\text{рац}} = \bar{b}_{\text{пр}} - \bar{a}_{\text{пр}}$, $\bar{b}_{\text{рац}} = \bar{c}_{\text{пр}}$, $\bar{c}_{\text{рац}} = \bar{a}_{\text{пр}}$. Отметим, что новый аспект ячейки не только логически вытекает из архитектурных особенностей минерала, но и делает явной его связь с другими диортосиликатами Zr, Hf, Sc и TR, обладающими композицией $A_2+BSi_2O_7$ (Воронков и др., 1973).

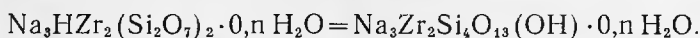
Для полных химических анализов, выполненных М. Е. Казаковой (табл. 4), под бинокулярным микроскопом были отобраны чистые фракции минералов весом от 90 до 200 мг. Составы водосодержащих фаз I, III, IV пересчитаны на 6(Si+Zr). На каждую формульную единицу этих минералов приходится примерно 3(Na, K, Ca), 2Zr, 4Si. Число атомов кислорода, необходимое для компенсации валентностей указанных катионов, составляет 13,5, а при включении в катионную часть одного атома водорода около 14. Результатам пересчета соответствуют эмпири-

¹ Аналог фазы II из Ловозера, изученный И. В. Буссен, Е. А. Гойко и Ю. П. Меньшиковым (1972), имеет близкие размеры ячейки: $a_0=6,60$, $b_0=5,45$, $c_0=8,81$ Å, $\alpha=93^\circ$, $\beta=72^\circ$, $\gamma=96^\circ$, или в рекомендуемой нами рациональной установке: $a_0=9,23$, $b_0=5,45$, $c_0=6,66$ Å, $\alpha=96^\circ$, $\beta=115^\circ$, $\gamma=88,5^\circ$.

ческие формулы:



или обобщенная идеализированная формула



Состав фазы II из Хибинского массива пересчитывается при $\text{Si} + \text{Zr} = 3$ ($z=2$) на эмпирическую формулу $(\text{Na}_{1,81}\text{K}_{0,07}\text{Ca}_{0,19})_{2,07}\text{Zr}_{0,98}\text{Si}_{2,02}\text{O}_{7,13}$, близкую к теоретической $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Для фазы II из Ловозера, встреченной в ограниченном количестве, соответствие формуле $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

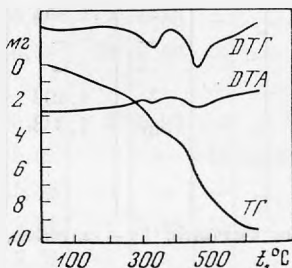


Рис. 3. Термограмма фазы III.
Навеска 323,7 мг. Потеря веса
9,8 мг $\approx 3\%$ (дериватограф ИГЕМ
АН СССР)

было установлено ранее, исходя из тождества дебаеграмм природного и синтетического аналогов¹ и подтверждено успешной расшифровкой атомного строения минерала².

В отличие от фазы II, являющейся безводным соединением, фазы I, III, IV содержат воду в качестве обязательного компонента. В процессе дегидратации при термической обработке все они переходят в новую фазу, близкую по дебаеграмме и ИК-спектру к фазе II. Отметим характерную особенность указанного перехода на примере фазы III, обезвоживающейся при температуре 340 и 460° (сопряженные минимумы на кривых ДТА и ДТГ, рис. 3). Судя по конфигурации ИК-спектров, полученных Е. В. Власовой от одного образца, прогретого при различных температурах (рис. 4), переход минерала в новую фазу происходит лишь после его полной дегидратации, в то время как потеря части воды, менее прочно связанной со структурой, не сопровождается фазовым превращением.

В нашем распоряжении отсутствовали ограненные зерна минералов. В связи с этим на федоровском столике А. П. Хомяковым исследовалась ориентировка плоскостей спайности и двойникового срастания относи-

¹ Искусственный аналог фазы II получен путем спекания смеси NaOH , Na_2CO_3 , ZrO_2 , кварца и циркона, а также при обработке циркона содой при 1100°С (Полежаев и др., 1966; Чухланцев и др., 1968). Соединение плавится incongruently при 1480°. Кипячение в воде при 200° приводит к его разрушению с появлением циркона, кварца, силиката натрия и едкого натра. Прокаливание соединения при 1100—1300° приводит к потере части натрия с сохранением прежней кристаллической структуры. Полученные нами для сравнительного исследования синтетические кристаллы проанализированы М. Е. Казаковой из навески 100 мг (вес. %): ZrO_2 —44,11, SiO_2 —36,98, Na_2O —18,51, сумма 99,60. Эта же фаза экспериментально получена при гидротермальном синтезе эвдиалита (Michel-Lévy, 1961). В указанной работе природа данной фазы (Z_4) не была установлена. Нами она отождествлена с фазой II по совпадению показателей преломления и главных линий дебаеграмм.

² Методами структурного анализа (Воронков и др., 1970) определены координаты атомов и порядковые номера элементов, составляющих рассматриваемую фазу: два катиона ячейки, обладающих наибольшей рассеивающей способностью и октаэдрической координацией, отождествлены с цирконием ($Z=40$), четыре катиона со средней рассеивающей способностью и тетраэдрической координацией — с кремнием ($Z=14$) и еще четыре катиона, рассеивающая способность которых лишь незначительно превышает аналогичную характеристику атомов кислорода, — с натрием ($Z=11$). Всего, таким образом, элементарная ячейка содержит две формульные единицы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

Таблица 4
Химический состав минералов группы келдышита

Компоненты	Фаза I			Фаза III		Фаза IV		Фаза II		Келдышит (по В. И. Герасимовскому, 1962) Вес. %
	вес. %		атомные колич.	вес. %	атомные колич.	вес. %	атомные колич.	вес. %	атомные колич.	
	с примесями	без примесей ¹								
ZrO ₂	40,46	41,30	0,33517	41,00	0,33274	40,10	0,32543	33,70	0,31407	40,35
SiO ₂	39,80	40,27	0,67016	39,80	0,66234	39,50	0,65735	38,80	0,64570	39,33
TiO ₂	0,60	—	—	—	—	0,00	—	Сл.	—	0,60
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,09	—	—	—	—	0,23	—	0,29	—	0,31
CaO	1,40	1,43	0,02550	2,10	0,03745	5,03	0,08969	3,50	0,06241	—
Na ₂ O	14,05	14,11	0,45531	14,00	0,45176	10,13	0,32688	17,97	0,57986	16,03
K ₂ O	0,28	0,28	0,00591	0,20	0,00425	0,95	0,02017	1,13	0,02399	0,94
H ₂ O ⁺	2,56	2,61	0,28974	2,75	0,30555	4,14	0,45959	0,00	—	0,95
H ₂ O ⁻	0,00	0,00	—	—	—	—	—	0,00	—	0,35
С у м м а	99,24	100,00		100,05		100,08		100,39		98,92
Уд. вес	3,22			3,24		3,28		3,33		3,3
Местонахождение	Ловозеро, Тавайок, обр. № 46710 (керновый материал)			Штуф из осыпи		Хибины, Тахтарвумчорр Средняя проба однотипных штуфов из осыпи				Ловозеро, Тавайок, керновый материал

¹ Примесь TiO₂ исключена в виде рамзита Na₂Ti₂Si₂O₉.

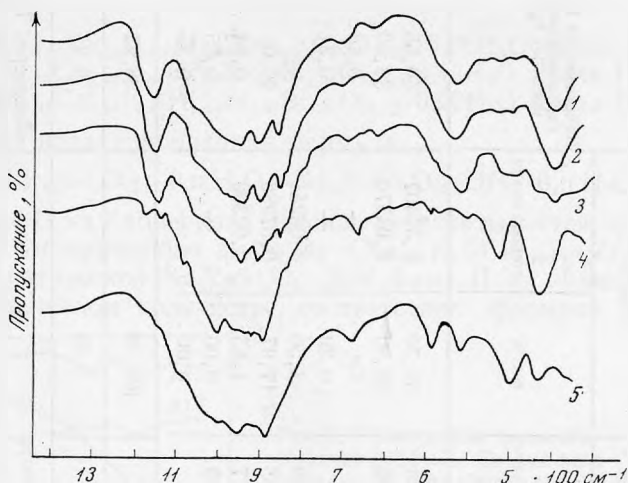


Рис. 4. ИК-спектры поглощения минералов группы келдышита

1 — фаза III в естественном состоянии; 2—4 — то же после прокаливании при температурах 200, 400 и 600°; 5 — фаза II (Ловозеро, Аллуайв). Спектрофотометр UR=10.

Образцы приготовлены методом суспензирования в бутиловом спирте с последующим осаждением на пластике КВг

тельно главных сечений оптической индикатрисы. Измерения выполнялись в специально изготовленных шлифах. Точность не выше $\pm 3^\circ$. Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов, характерные для фазы I, отражены в табл. 5 и на рис. 5, а. Наличие данных о параметрах элементарной ячейки фазы II дало возможность не только успешно проиндицировать плоскости спайности и срастания, но и привязать оптическую индикатрису кристалла к его кристаллографическим осям X, Y, Z. Поскольку такая задача для неограниченных триклинных кристаллов не является тривиальной, остановимся на ее решении несколько подробнее. Исходя из параметров рациональной ячейки минерала, были рассчитаны теоретические значения полярных координат φ и ρ важнейших сеток решетки и на их основе методом развития зон построен более полный комплекс граней, охватывающих все четыре независимых квадранта триклинного кристалла. Так как данные измерений на федоровском столике привязывались к единственно возможной в данном случае системе координат, а именно — к осям оптической индикатрисы, дальнейшая задача сводилась к отысканию таких преобразований

Таблица 5

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы I*

№ пп	Кристаллографические элементы	Символы и буквенные обозначения	Число наблюдений	Углы наклона к осям (град.)		
				<i>Ng</i>	<i>Nm</i>	<i>Np</i>
1	Плоскость срастания двойников A и B, спайность совершенная	<i>c</i> (001)	6	79	53	35
2	Спайность совершенная	<i>a</i> (100)	3	84	56	35
3	Плоскость срастания двойников A и C, спайность совершенная	<i>o</i> ($\bar{1}11$)	4	24	68	82
4	Спайность совершенная	<i>w</i> ($\bar{1}11$)	3	59	33	80

* Плоскости спайности и срастания в кристалле фазы I проиндицированы по аналогии с кристаллом фазы II.

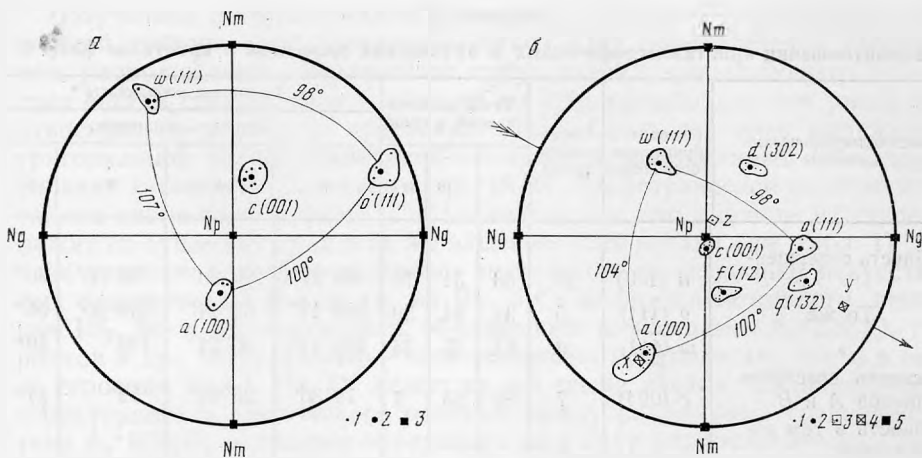
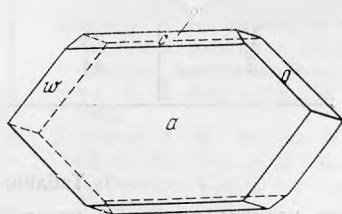


Рис. 5. Кристаллооптические диаграммы фазы I (а) и фазы II (б)

1 — экспериментальные точки; 2 — усредненные положения; 3, 4 — кристаллографические оси (проекции положительных направлений на верхней и нижней полусферах); 5 — оси оптической индикатрисы

(поворотов) экспериментально найденной системы полюсов, которые совместили бы ее с описанным выше комплексом граней в стандартной установке. Опорными при идентификации двух картин служили плоскости спайности a , ω , o , образующие в своей совокупности псевдоромбоэдр, а также плоскость двойникового срастания c . Результаты вычислений и обработки полученных данных с помощью сетки Вульфа отражены в табл. 6 и 7. Рис. 5, б дает графическое представление о расположении основных элементов в кристалле; там же стрелкой обозначена ось вращения, при повороте вокруг которой на угол 13° и последующем повороте вокруг центра проекции на угол 29° (оба поворота против часовой стрелки) вся система полюсов и осей переводится в положение, отвечающее стандартной установке триклинного кристалла.

Рис. 6. Кристалл синтетического аналога фазы II



Н. Н. Смольяниновой на двукружном гониометре Гольдшмидта измерено 6 кристаллов синтетического аналога минерала (табл. 8). Кристаллы таблитчатые по $\{100\}$ и несколько вытянутые по оси Y (рис. 6), очень мелкие ($0,0n-0, n$ мм в поперечнике). Грани дают плохие сигналы, поэтому данные измерений недостаточно точны. На всех кристаллах присутствуют формы $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{111\}$, соответствующие направлениям совершенной спайности в природном аналоге (см. табл. 6). Кроме того, на 4 кристаллах установлена форма $k\{101\}$. Морфологическое отношение осей $a : b : c = 1,706 : 1 : 1,219$ соответствует вычисленному из рентгеновских данных ($a_0 : b_0 : c_0 = 1,7177 : 1 : 1,2287$).

Искусственные кристаллы, помещенные в иммерсионный препарат с канадским бальзамом, исследовались на столике Федорова. Все рассмотренные кристаллы оказались полисинтетически сдвойникованными по закону оси Y , плоскость срастания (001) . Кроме того, в них наблюдались тончайшие двойниковые вростки по плоскостям $(\bar{1}11)$ и $(\bar{3}11)$.

Таблица 6

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы II

Кристаллографические элементы	Символы и буквенные обозначения	Число наблюдений	Углы наклона к осям в град.			Полярные координаты *			
			Ng	Nm	Np	теоретич. эксперим.			
						φ	ρ	φ	ρ
Спайность совершенная	a (100)	10	63	31	76	88°27'	90°00'	88°30'	90°
То же	o ($\bar{1}11$)	5	32	84	59	346°14'	53°11'	346°30'	54°
»	ω (111)	6	64	47	54	195°17'	50°21'	198°	49°
Плоскость срastания двойников A и B	c (001)	7	89	83	7	79°36'	25°42'	79°	21°
Спайность в том же направлении		2							
Плоскость срastания двойников A и C	q ($\bar{1}32$)	4	34	63	66	2°18'	62°41'	2°30'	65°
Плоскость срastания фаз I и II	f (112)	6	79	54	33	50°36'	48°21'	53°	48°
То же	d ($\bar{3}02$)	4	66	48	52	274°23'	35°36'	276°	38°

* В стандартной установке триклинного кристалла. Координаты φ и ρ осей оптической индикатрисы равны, соответственно: для Ng — 332 и 84°, для Nm — 240 и 79°, для Np — 91 и 13°.

Таблица 7

Углы наклона кристаллографических осей фазы II к осям оптической индикатрисы

Параметр	Ng	Nm	Np
X	63°	31°	77°
Y	23	62	86
Z	84	78	13

Таблица 8

Сферические координаты граней кристаллов синтетического аналога фазы II

Символы и буквенные обозначения	φ		ρ	
	колебания	средние	колебания	средние
c {001}	79°40'—80°10'	80°00'	24°41'—26°00'	25°02'
a {100}	89°05'—89 10	89 09	90 00	90 00
k ($\bar{1}01$)	280°50'—281 20	281 00	17 36 —18 17	18 12
o ($\bar{1}11$)	345°30'—346 40	345 55	52 50 —53 05	53 00
ω ($\bar{1}11$)	195°00'—196°00'	195°48'	50°30'—50°00'	50°10'

Примечание. φ и ρ , вычисленные из рентгеновских данных, приведены в табл. 6; для формы k ($\bar{1}01$) значения этих координат равны соответственно 281°41' и 17°59'.

Изученные диортосиликаты циркония и натрия обладают ярко выраженной тригональной псевдосимметрией. Она проявляется в характерном расположении сферического треугольника, связывающего полюса трех систем совершенной спайности по псевдоромбоэдру (см. рис. 5, а, б) относительно плоскости сростания (001). Столь же ярко выраженной тригональной псевдосимметрией обладает и моноклинный KZr-диортосиликат хибинскит (Хомяков и др., 1974). Геометрическое подобие кристаллов хибинскита и фазы II объясняется тем, что в основе их строения лежит по существу одна и та же элементарная ячейка (см. табл. 1)¹. На базе указанной ячейки оказались построенными несколько искусственных модификаций $K_2ZrSi_2O_7$, их Rb- и Cs-формульные аналоги, некоторые Hf-, Sc- и TR-соединения, обладающие композицией $A_2^+BSi_2O_7$ (Воронков и др., 1973). Поэтому есть основания предполагать, что и в основе строения фаз I, III, IV лежит та же самая ячейка. Наличие тесного структурного и химического родства между различными соединениями типа $A_2^+BSi_2O_7$ позволяет объединить их в одну минералогическую группу, которую мы предлагаем назвать группой келдышита. Вопрос о закреплении названия келдышит за определенной фазой группы требует специального обсуждения. С нашей точки зрения, это название следовало бы закрепить за фазой I, преобладающей в материале В. И. Герасимовского, а фазу II выделить в качестве особого минерального вида с самостоятельным названием. Фазы III и IV, вероятно, также представляют собой самостоятельные минеральные виды. Однако вопрос о закреплении за ними специальных названий следует решать после завершения детального исследования всех водосодержащих членов группы. До завершения такого исследования их можно рассматривать как структурные и химические разновидности фазы I.

Типичные образцы минералов переданы в Минералогический музей АН СССР и музей ИМГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И. В., Гойко Е. А., Меньшиков Ю. П. Исследование келдышита и его «новой фазы». Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 9. «Наука», 1972.
- Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. Щелочные боросиликаты циркония и скандия.— Кристаллография, 1973, 18, вып. 1.
- Воронков А. А., Шуляцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $Na_2Zr[Si_2O_7]$. Журн. структурной химии, 1970, 11, № 5.
- Герасимовский В. И. Келдышит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4.
- Делоне Б., Падуров Н., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. ОНТИ ГТТИ, М.—Л., 1934.
- Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконосиликата натрия.— Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, 9, № 2.
- Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах. Труды Минерал. муз. им. А. Е. Ферсмана АН СССР, вып. 22, 1973.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В. Хибинскит $K_2ZrSi_2O_7$ — новый минерал. Записки Всесоюзного минералог. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- Хомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков А. А. Новые данные о келдышите. Докл. АН СССР, 1969, 189, № 1.
- Чухланцев В. Г., Полежаев Ю. М., Алямовская К. В. Взаимодействие $ZrSiO_4$ с Na_2CO_3 .— Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1964, 4, № 5.
- Michel-Lévy Ch. M. Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 84, N 3, 1961.

¹ При весьма близких угловых параметрах решеток этих фаз все линейные параметры решетки хибинскита примерно в два раза больше соответствующих констант фазы II; в то же по всем трем осям решетки хибинскита зафиксированы четкие псевдопериоды, равные $a_0/2$, $b_0/2$, и $c_0/2$.