

И. В. ГИНЗБУРГ

ГОЛЬМКВИСТИТ И ЕГО СТРУКТУРНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ —
КЛИНОГОЛЬМКВИСТИТ

Обнаружение гольмквистита с особой дифракционной картиной дебаеграммы, не индицирующей в параметрах ромбической ячейки, позволило допустить существование неизвестной ранее моноклинной структурной разновидности этого минерала — клиногольмквистита. Исключительная редкость природных полиморфных модификаций у амфиболов и пироксенов заставила произвести систематическое сопоставительное изучение предполагаемой полиморфной пары гольмквистит — клиногольмквистит.

Ниже сравниваются клиногольмквистит из Сибири и гольмквистит из Европейской части СССР. Оба встречены в непосредственных эндоконтактах литиевых пегматитов с вмещающими основными породами: первый — около дайки диабаза, второй — в контакте с габбро — анортозитами. Эндоконтактные зоны пегматита сложены олигоклаз — андезином с примесью кальцита — в случае клиногольмквистита и олигоклазом — в случае гольмквистита. Все исследования клиногольмквистита выполнены на материале, извлеченном из одного образца, объемом в 6 см^3 (рис. 1). Гольмквистит также изучался из одного образца размером около 12 см^3 (рис. 2).

Морфология кристаллов. Клиногольмквистит образует длиннопризматические или игольчатые по c кристаллы без головок, ограниченные гладкой блестящей призмой — m (110) и иногда передним пинакоидом — a (100), с продольно расположенными вдициалами. У более крупных кристаллов грань a широкая, у более мелких — узкая, а у игольчатых ее нет. Не одинаков облик кристаллов и у призматического гольмквистита, но у него намечается связь не с размерами кристаллов, а с условиями роста. Одиночные кристаллы гольмквистита среди плагиоклаза образуются призмой; в меньших споровидно-лучистых его сростках, наряду с призмой, развиты передний a и боковой b пинакоиды; в щетке же сплошного гольмквистита его кристаллы со стороны переднего пинакоида имеют входящие углы, ограниченные ступенчатыми гранями призмы, имеющими вид продольных борозд (аналогичную форму имеют кристаллы жедрита из жедрититов Карелии).

Под микроскопом в разрезах $\perp c$ ($\perp Ng$) отчетливо видна взаимопересекающаяся амфиболовая спайность по призме у клиногольмквистита (рис. 3) и у гольмквистита. В разрезах $\perp a$ ($\perp Np$) спайность по базипинакоиду c идет строго поперек к удлинению обоих минералов. По отношению же к граням призмы спайность по c располагается косо, отклоняясь от

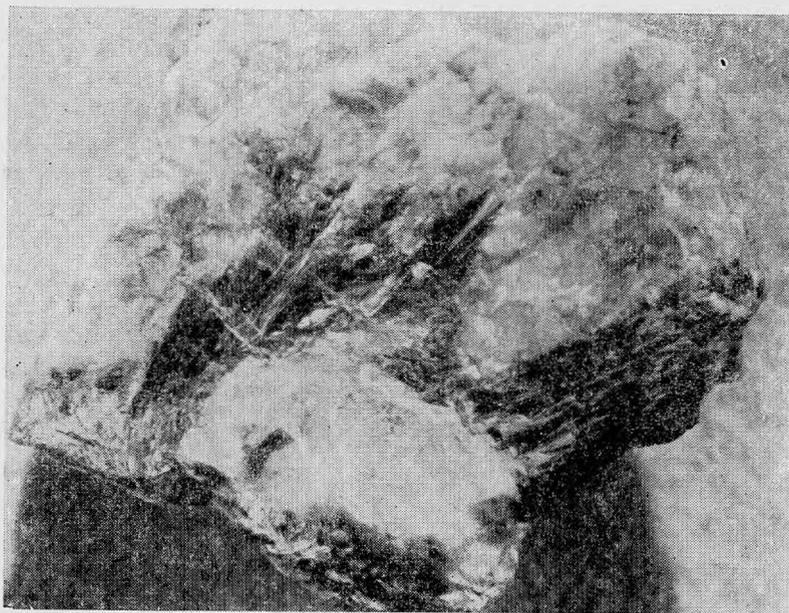


Рис. 1. Клиногольмквистит (серое) среди плагиоклаза с примесью кальцита (белое), $\times 3$

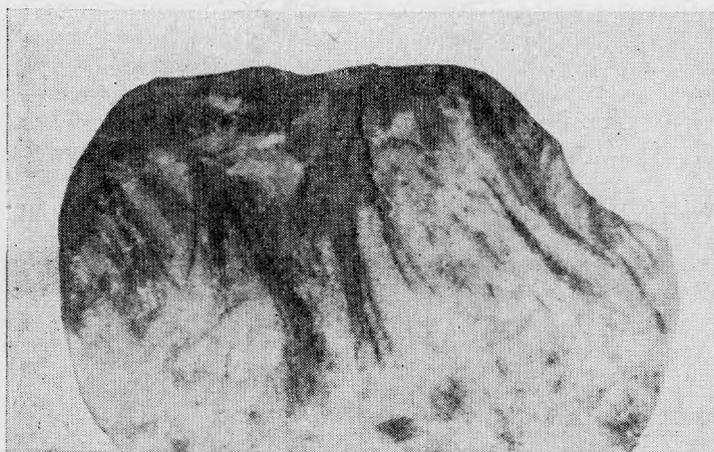


Рис. 2. Гольмквистит в плагиоклазе (натур. величина)

прямого угла примерно на 15° , что легко обнаруживается в шлифах в разрезах $\perp b$ ($\perp Nm$) и особенно наглядно в зернах обоих минералов под бинокулярной лупой. Наклонное положение спайности по c (001), характерное для клиноамфиболов, в том числе у клиногольмквистита, было обнаружено ранее у гольмквиститов, но не находило объяснения.

Кристаллографическое сходство клиногольмквистита и гольмквистита подчеркивается результатами гониометрических измерений их кристаллов, любезно выполненных Н. Н. Смольяниновой на гониометре конструкции Флинга (табл. 1).

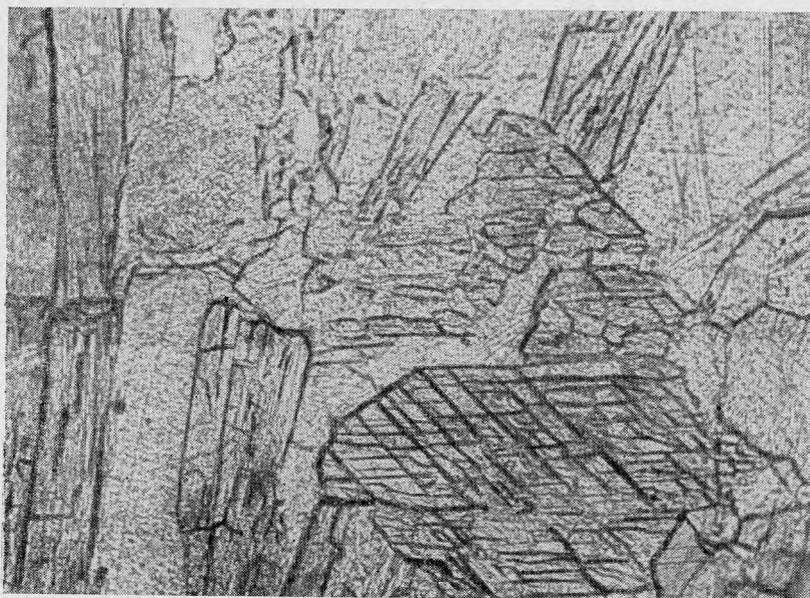


Рис. 3. Поперечные и продольные разрезы клиногольмквистита в шлифе (без анализатора, $\times 70$)

У обоих амфиболов индексы граней даны в соответствии с их кристаллографической установкой a (100), b (010), m (110) и согласованы с ориентировкой оптической индикатрисы.

Таблица 1

Результаты гониометрического измерения кристаллов

Минерал	Углы между гранями			Морфологическое отношение осей
	измеренные		вычисленные	
	$a : m$	$m : m'$	$b : m$	
Клиногольмквистит . . .	27°16'	54°32'	62°44'	0,5154 : 1
Гольмквистит	27 14	54 36	62 42	0,5161 : 1

Измерения выполнены на четырех кристаллах клиногольмквистита и на восьми кристаллах гольмквистита. У клиногольмквистита никаких граней, кроме a , m , не найдено. У гольмквистита подозревается пирамидальная головка, но кристаллографически достоверных конечных граней не установлено. Помимо широкой и гладкой a (иногда с вичиналями по удлинению), узкой и гладкой b , гладкой m , остальные из наметившихся граней призматического пояса оказались случайными и не поддающимися индексификации¹.

У ромбических амфиболов имеется один измеренный и вычерченный кристалл антофиллита (валеита) без головки, напоминающий по своему

¹ Определенные ранее А. Б. Наливкиным на столике Федорова грани гольмквистита, исключая указанные a , b , m , приходится признать мало вероятными, неточной является и величина $m : m' = 55^\circ 30'$ (Гинзбург, Рогачев, Наливкин, Алятонок, 1958).

облику кристаллы гольмквистита. Угол между гранями призмы у гольмквиститов находится в пределах, известных у антофимитов и жедритов (у последних лишь по спайным обломкам).

Среди моноклиных амфиболов только куммингтонит имеет $m : m' = 54^\circ 30'$, т. е. практически такой же, как у клиногольмквистита. У всех остальных клиноамфиболов угол между призмами колеблется около $55^\circ 30'$. Тем самым обнаруживается кристаллографическая близость куммингтонита и клиногольмквистита и их особое положение среди клиноамфиболов — будучи моноклиными они имеют такой же угол между призмами, как ромбические, и составляют две пары: куммингтонит — антофиллит, клиногольмквистит — гольмквистит. Нельзя не вспомнить, что до рентгеновского изучения, выполненного в 1930 г., куммингтонит по кристаллографическим свойствам, в частности по величине $m : m'$, относился к ромбическим амфиболам.

Морфологическое сходство клиногольмквистита и гольмквистита делает уместной аналогию с энстатитом. Еще в 1906 г. (Allen et al.) отмечали, что кристаллы некоторых энстатитов имеют моноклиный облик, и предпологали, что они возникли как моноклиные, а затем превратились в ромбические, без изменения формы. Позднее было доказано зарождение энстатита в виде клиноэнстатита.

Совместные визуальное (косая спайность по c) и гониометрическое (угол $m : m'$) определения клиногольмквистита и гольмквистита свидетельствуют об одинаковой морфологии кристаллов у этих минералов, относящихся к разным сингониям. Морфологическое сходство — признак специфических преобразований в твердом состоянии одного из них. Рентгеновски моноклиный гольмквистит должен относиться к ранней модификации минерала и с течением времени превращается в более устойчивую ромбическую. Сохранение морфологических черт моноклиной сингонии у ромбического гольмквистита — показатель первоначального зарождения его в моноклиной форме, т. е. в виде клиногольмквистита.

Такой вывод подкрепляется указанными выше данными о клиноэнстатите и энстатите, а также подобными сведениями о пизоните и гиперстене.

Оптические свойства. К специфическим оптическим свойствам клиногольмквистита относится прямое погасание. У клиноамфиболов с положительным удлинением, к которым относится и клиногольмквистит, прямое погасание отмечено всего в нескольких случаях (Гинзбург, 1963).

Под микроскопом клиногольмквистит бесцветен, не плеохроирует, только в толстых срезах Ng — голубоватый, Nm, Np — бесцветные. В зернах окрашен в светло-сиреневый или голубовато-серый цвет, напоминаем всем этим некоторые из гольмквиститов.

Ориентировка оптической индикатрисы клиногольмквистита относительно кристаллографических осей обычная для амфиболов; Nm = b , aNp = $15-16^\circ$, Ng = c (угол погасания с Ng = $0^\circ-30^\circ$); плоскость оптических осей (010), т. е. $\perp b$; оптический знак отрицательный, $2V = 55-61^\circ$. В некоторых зернах в разрезах $\perp Np$ обнаруживается зональность в изменении величины $2V$; он возрастает от края, где равен $38-44^\circ$, к ядру, где равен $68-72^\circ$. Схема абсорбции нормальная: Ng > Nm \geq Np; $r = v$.

В монохроматическом — синем ($\lambda = 470$ микрон) и красном ($\lambda = 735$ микрон) свете оптическая ориентировка минерала сохраняется; дисперсия угла погасания отсутствует, а наклонная дисперсия угла оптических осей составляет $1-3^\circ$ и возрастает с увеличением $2V$. Дисперсия оси B равна $2-3^\circ$ ($v > r$), а оси A — $0.5-1^\circ$ ($r > v$). Ось B диспергирована чуть сильнее, чем A.

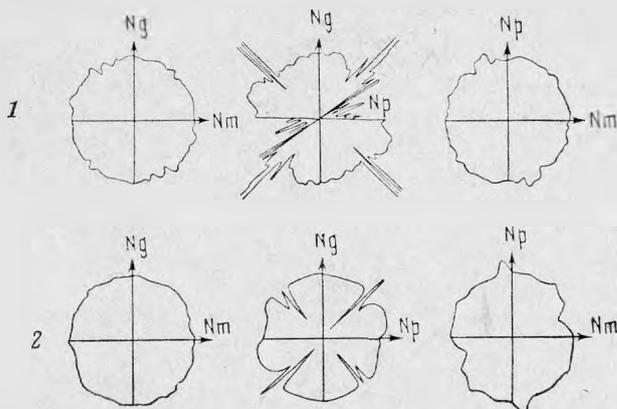


Рис. 4. Фигуры коэффициентов дисперсии двупреломления клиногольмквистита 1 и гольмквистита 2

У гольмквистита такая же, как у клиногольмквистита, ориентировка оптической индикатрисы, так же расположена плоскость оптических осей. В шлифах, в которых ранее (Гинзбург, Рогачев, Бондарева, 1958) измерялся угол $2V$, встречено зерно с обратной по сравнению с клиногольмквиститом зональностью в изменении $2V$: в ядре равно $46-50^\circ$, а в краях — $55-65^\circ$.

В красном и синем монохроматическом свете (с отмеченными выше длинами волн) у гольмквистита установлено сохранение оптической ориентировки, отсутствие дисперсии угла погасания, остающегося прямым, и выявлена наклонная дисперсия угла оптических осей, равная $2-5^\circ$. Дисперсия осей A и B различна, то та, то другая диспергирована сильнее (в пределах $0,5-3^\circ$, но везде $v > r$).

Для трех главных сечений оптической индикатрисы построены фигуры дисперсии двупреломления (рис. 4). У клиногольмквистита измерения производились через 5° , а у гольмквистита через 10° , отчего у последнего несколько смазаны колебания дисперсии на участках выходов оптических осей. Фигуры дисперсии двупреломления клиногольмквистита очень похожи на таковые актинолита (Кузнецов, 1962).

Очень важными с точки зрения отражения на оптических константах изменений структурного состояния амфиболов (и пироксенов) являются выявленное в паре клиногольмквистит — гольмквистит одинаковое прямое погасание, близкие пределы колебания оптических осей A , B и в целом величины $2V$, сходство фигур дисперсии двупреломления. Представляется вероятным, что оптические свойства клиногольмквистита или изначально были близки к таковым гольмквистита, или уже стали соответствующими ромбическому его состоянию, тогда как рентгеновская структура еще сохранилась моноклинной.

Отклонения таких оптических свойств, как c , N_g и $2V$, от обычных их величин иногда связывается у амфиболов и пироксенов с тем или иным изменением их кристаллической структуры (Гинзбург, 1963). Здесь же, несмотря на явное изменение кристаллической структуры, указанные оптические свойства практически не изменились.

Такие оптические свойства, как отсутствие плеохроизма в шлифах нормальной толщины и меньшие значения светопреломления у клиногольмквистита ($N_g = 1,633$; $N_m = 1,627$; $N_p = 1,610$), по сравнению с четко плеохроирующим гольмквиститом ($N_g = 1,652$; $N_m = 1,645$; $N_p =$

$=1,624^1$), связываются с меньшим значением общей железистости у первого из них ².

Несколько замечаний о значении приставки «клино» у амфиболов и пироксенов с косым ($8-15^\circ$) погасанием, но с оптическим обликом ромбических минералов. Те косоугасающие энстатиты, бронзиты, гиперстены, антофиллиты и жедриты, описанные с приставками «клино» и считавшиеся моноклинными, для которых удалось сделать дебаеграммы, оказались ромбическими. Значит, косое погасание не единственный признак моноклинной сингонии, тем более, что клиногольмквистит погасает прямо. У упомянутого выше рентгеновски моноклинного клиноэнстатита погасание косое; гипотетический клиноантофиллит подразумевается как рентгеновски моноклинный, но величина угла его погасания не может быть предугадана.

О кристаллической структуре. Исследования кристаллической структуры клиногольмквистита проводились в лучах рентгена, в лучах инфракрасной области спектра и в лучах монохроматического видимого света методом сравнительной дисперсии двупреломления.

По расположению линий и их интенсивности дебаеграммы клиногольмквистита, как установила Г. А. Сидоренко в 1960 г., не похожи на известные дебаеграммы всех остальных амфиболов, в том числе гольмквиститов. У амфиболов выделено 12 типов дифракционных картин дебаеграмм (Гинзбург, Сидоренко, Рогачев, 1961); клиногольмквистит относится к 13 типу. Причем в классе моноклинных амфиболов клиногольмквистит выделяется резче, чем куммингтонит.

Ряд дебаеграмм, полученных (при Fe-излучении $D = 57,3$; $d = 0,5$ мм; эксп. 4 часа) с разных образцов клиногольмквистита, дали тождественную дифракционную картину. В табл. 2 сравниваются наблюдаемые $\frac{d}{n} \alpha$ и I линий дебаеграмм клиногольмквистита (обр. Самсоновой) и гольмквистита (обр. автора).

Данные рентгеновского исследования монокристаллов гольмквистита опубликованы (Гинзбург, Рогачев, Бондарева, 1958; Гинзбург и др., 1958) и здесь упоминаются главные результаты. Более полное изложение рентгенометрического анализа клиногольмквистита дано в статье Гинзбург, Беловой, Размановой (1965).

Из многочисленных зерен клиногольмквистита только несколько дали удовлетворительные лауэграммы (применялась камера РКОП и Мо-нефильрованное излучение). На этих зернах по рентгенограммам Качания Е. Н. Беловой были определены периоды: $a_0 \sim 9,52$; $b_0 = 17,82$; $c_0 = 5,27$ Å и по лауэграммам угол $\beta \simeq 110^\circ$, что свидетельствовало о моноклинности данного амфибола.

Совпадение морфологических и рентгеновских осей клиногольмквистита установлено на кристаллах, предварительно измеренных на гониометре.

Уточнить параметры ячейки клиногольмквистита на основе индирования его дебаеграммы, исходя из пространственной группы $C 2/m$ клиноамфиболов, не удалось: ни графическим способом (Г. А. Сидоренко), ни путем вычисления (З. П. Разманова) дебаеграммы не индировались. Не получалось индирование и при допущении ромбической ячейки.

Повторная рентгенометрия зерен клиногольмквистита, ранее изученных Е. Н. Беловой, выполнена З. П. Размановой, но уже с использованием рентгеновского гониометра ($D = 57,3$, при 35 кв, 11 ма, на Си-

¹ Светопреломление у обоих из них определено в Na-свете с $\lambda = 590$ м.м.к.

² Средняя магнитная восприимчивость гольмквистита равна $8,6 \cdot 10^{-6}$ и должна быть больше, чем у клиногольмквистита.

Таблица 2
Значения межплоскостных расстояний клиногольмквистита и гольмквистита

I		II		I		II		I		II	
$\frac{d}{n^\alpha}$	I	$\frac{d}{n^\alpha}$	I	$\frac{d}{n^\alpha}$	I	$\frac{d}{n^\alpha}$	I	$\frac{d}{n^\alpha}$	I	$\frac{d}{n^\alpha}$	I
—	—	8,04	5	2,13	4	—	—	1,392	2	1,392	8
7,93	10	—	—	—	—	2,10	3	1,371	9	—	—
—	—	4,86	4	2,06	3	—	—	—	—	1,364	1
4,81	3	—	—	—	—	2,04	4	1,356	5	—	—
—	—	4,55	5	—	—	2,00	1	—	—	1,349	4
4,40	9	4,40	5	1,988	2	—	—	1,342	1	—	—
—	—	4,05	1	—	—	1,95	3ш	—	—	1,334	2
—	—	3,85	1	1,888	2	1,886	1	1,326	4	—	—
3,76	4	—	—	—	—	1,852	1	—	—	1,309	8
—	—	3,62	4	1,820	4	—	—	1,303	3	—	—
3,51	3	—	—	—	—	1,815	4ш	—	—	1,297	2
3,47	5	—	—	—	—	1,797	3ш	1,287	3	—	—
—	—	3,31	5	1,771	3	—	—	—	—	1,284	3
—	—	3,19	10	—	—	1,761	2ш	1,277	3	—	—
3,16	3	—	—	—	—	1,741	3ш	—	—	1,270	4
—	—	3,06	1	—	—	1,707	4	1,262	4	—	—
—	—	3,00	10	1,686	1	—	—	1,250	4	1,253	2ш
2,985	10	—	—	1,657	2	—	—	—	—	1,239	2
—	—	2,93	1	1,614	8	—	—	—	—	1,233	2
2,87	4	—	—	—	—	1,588	6	—	—	1,203	1
—	—	2,84	1	1,571	7	1,572	2	1,195	3	1,192	1
—	—	2,79	6	—	—	1,537	2	1,180	4	—	—
2,70	10	2,71	5	1,533	2	—	—	—	—	1,173	3
—	—	2,64	4	1,517	1ш	1,519	4	—	—	1,161	2
2,58	3	—	—	—	—	1,502	1	1,154	7	1,150	1
—	—	2,54	6	1,495	3	—	—	1,143	2	1,139	2
2,47	5	2,47	2	—	—	1,487	7	—	—	1,134	3
—	—	2,42	1	1,471	3	1,472	3	1,117	2	1,114	2
2,29	1	2,29	4	1,454	2	—	—	1,004	4	1,005	1
2,24	3	2,24	1	1,442	2	1,442	4	—	—	1,095	2
2,20	4	2,20	2	—	—	1,418	3	1,085	1	1,085	2
—	—	2,14	5	—	—	1,401	3	1,067	4	1,065	2

I — клиногольмквистит; расшифровка Г. А. Сидоренко;
II — гольмквистит; расшифровка Д. Л. Рогачева (Гинзбург и др., 1958)

излучении, без фильтра). Были сняты рентгенограммы вращения по осям b_0 и c_0 , развертки по слоевым линиям $hk0$ и $h0l$ и лауэграммы, одна — с лучом по оси b_0 , другая — с лучом \perp плоскости (100). По лауэграммам и разверткам окончательно доказана его моноклинность.

При индифференции разверток обнаружены пятна, не отвечающие условию погасания центрированной ячейки, свойственной клиноамфиболом. Дифракционная картина в целом оказалась удовлетворяющей примитивной ячейке: рентгеновская группа с дифракционным символом $2/m - P^-$ включает три пространственные группы $C_{2h}^1 - P_{2/m}^2, C_2^1 - P_2$ и $C_s^1 - P_m$.

Из рентгенограмм вращения и разверток получены параметры ячейки: $a_0 = 9,80 \pm 0,02$; $b_0 = 17,83 \pm 0,03$; $c_0 = 5,30 \pm 0,01$ Å; $\beta =$

$=109^{\circ}06' \pm 10'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,54961 : 1 : 0,30325$. По этим параметрам, при условии рентгеновской группы $2/m - P-/- 3$. П. Размановой удалось проиндцировать большинство линий дебаеграммы клиногольмквистита.

У клиногольмквистита наиболее вероятно пониженная симметрия C_{2h}^1 . Такое допущение подкрепляется отсутствием у него пьезоэффекта (определено на физфаке МГУ) и предположением (Ito, 1950) о существовании пониженной симметрии C_{2h}^2 у моноклинного тремолита, находящегося в стадии, предшествующей превращению его в ромбический антофиллит. Заметим, что аналогичное предсказание (Ito, 1950) для пироксенов подтвердилось на примере клиноэнстатита и пижонита (Morimoto, a. o., 1960).

Специфические черты кристаллической структуры клиногольмквистита обнаруживаются при сравнении с достоверным ромбическим гольмквиститом и с некоторыми другими амфиболами. Виттакер (Whittaker, 1960) принимает, что переход структуры амфиболов из одной модификации в другую выражается прежде всего в изменении расстояния $M_4 - O_4$, что сказывается на величинах a_0 и β . При возникновении моноклинной ячейки из более плотной ромбической происходит раздвигание цепочек Si — O тетраэдров таким образом, что из шахматного расположения вершины Si — O тетраэдров приходят в противостоящее положение. Этот вывод сделан из сопоставления структуры антофиллита со структурой гипотетического клиноантофиллита. Действительно, в случае антофиллита и куммингтонита $\frac{1}{2} a_0$ первого из них меньше a_0 второго, т. е. при переходе ромбического амфибола в моноклинный — при снижении симметрии — цепочки Si — O тетраэдров раздвигаются и обратно, при переходе моноклинного амфибола в ромбический, т. е. при повышении симметрии, цепочки Si — O тетраэдров сближаются (табл. 3).

Таблица 3
Параметры ячейки полиморфных пар амфиболов и пироксенов

Минерал	Класс	a_0	b_0	c_0	β	Источник
Клиногольмквистит	Моноклинный	9,80	17,83	5,30	$70^{\circ}54'$	Гинзбург и др., 1965
	Ромбический	18,31	17,80	5,31	90°	
Куммингтонит *	Моноклинный	9,59	18,26	5,34	$69^{\circ}50'$	Johannson, 1930
Антофиллит	Ромбический	18,56	18,08	5,28	90°	
Гастингсит	Моноклинный	9,90	18,00	5,31	$74^{\circ}50'$	Гинзбург, Белова, 1960
Гастингсит	Ромбический	19,25	18,00	5,31	90°	
Клиноэнстатит	Моноклинный	9,62	8,83	5,18	$71^{\circ}40'$	Morimoto a. o., 1960
Энстатит	Ромбический	18,21	8,81	5,20	90°	Lindeman, 1961
Пижонит	Моноклинный	9,73	8,95	5,26	$71^{\circ}27'$	Morimoto a. o., 1960
Гиперстен	Ромбический	18,24	8,88	5,21	90°	Warren, Modell, 1930

* По недавнему сообщению отличается от антофиллита повышенным количеством Ca (Layton, Phillips, 1960) и в этом отношении напоминает пижонит и клиногольмквистит.

Моноклинная ячейка клиногольмквистита по сравнению с ромбической ячейкой гольмквистита искажена таким образом, что a_0 уменьшено больше, чем вдвое: $a_0 = 9,80 > \frac{a_0}{2} = 9,155$ на $0,645 \text{ \AA}$, угол β стал косым, равным $90^{\circ} \pm 19^{\circ}06'$, а b_0 и c_0 практически не изменились. Переход моноклинной ячейки в ромбическую и здесь сопровождается сближением Si — O цепочек.

Различие кристаллической структуры клиногольмквистита и гольмквистита обнаруживается при исследовании в лучах инфракрасного света, которое выполнил Г. В. Юхневич. Кривые инфракрасного спектра поглощения в области колебаний кремнекислородных тетраэдров (рис. 5) не одинаковы у двух литиевых амфиболов. Кривая валентных колебаний ($1300-950\text{ см}^{-1}$) у клиногольмквистита имеет один широкий контур вместо нескольких пиков у гольмквистита. Такого рода уширение полос со слиянием их в одну общую обычно происходит при нарушении расстояний между катионом и кислородом в тетраэдрах. У клиногольмквистита в тетраэдрах нет других катионов, кроме Si, которые могли бы изменить межатомные расстояния и силу взаимодействия между ионами в тетраэдрах (Гинзбург, Юхневич, 1962). Следовательно, нарушение спектра валентных колебаний у клиногольмквистита свидетельствует об изменении расстояний между Si и O, O и O в тетраэдрах. Полосы деформационных колебаний труднее поддаются расшифровке, но их общий характер не противоречит выводам, полученным при оценке валентных колебаний. Здесь уместно сослаться на клиноээнстатит и пижонит, у которых выявлено два типа Si—O цепочек, отличающихся по расстояниям Si—O и O—O (Morimoto, Appleman, Haward, 1960), и которые тоже имеют пониженную симметрию и примитивную ячейку.

Для выявления особенностей симметрии двух полиморфных модификаций литиевого амфибола был применен структурный анализ методом сравнительной дисперсии двупреломления (Кузнецов, 1962).

Измерения производились на столике Федорова в трех ориентированных разрезах $\perp Ng$, $\perp Nm$, $\perp Np$ — у гольмквистита через 10° по I и по H , а у клиногольмквистита через 5° по H , по I в ответственных местах через 5° , а в остальных через 10° . Применялись красный ($\lambda = 735\text{ мкм}$) и синий ($\lambda = 470\text{ мкм}$) светофильтры (такие же, как при исследовании Е. А. Кузнецовым актинолита). По обработанным результатам измерений построены структурные диаграммы, представляющие собою проекции коэффициентов дисперсии двупреломления на равноплощадную сетку Шмидта (рис. 6). Оптическая моноклинность фигуры клиногольмквистита вытекает из существования единственной плоскости симметрии, идущей через кристаллографические оси c и a (соответственно Ng и Np), которая несколько завуалирована широкими областями максимумов, тяготеющих к выходам оси Np . Структура гольмквистита близка к структуре клиногольмквистита тем, что у него также отчетлива плоскость симметрии, идущая вдоль $Ng - Np$. Наряду с ней выступает вторая, перпендику-

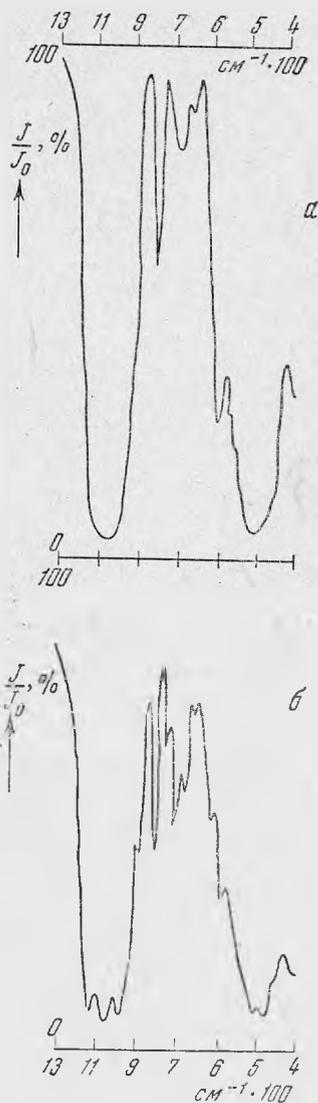


Рис. 5. Кривые ИК-спектра поглощения в области Si—O тетраэдров клиногольмквистита а и гольмквистита б

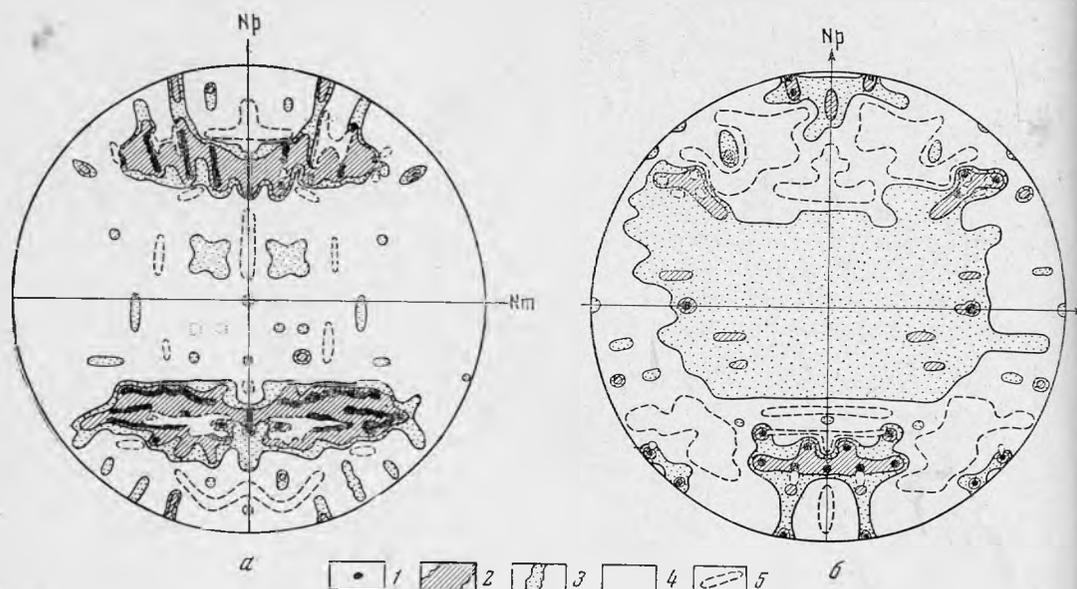


Рис. 6. Проекция фигуры дисперсии дупреломления на сетку Шмидта для синей волны (470 мкм) относительно красной (735 мкм)

a — клиногольмквистит; изолинии: 1 — ∞ до 200; 2 — 200 — 145; 3 — 145—135; 4 — 135—120 общий фон; 5 — 120 до 0; *b* — гольтмквистит; изолинии: 1 — 200—140; 2 — 140—135; 3 — 135—130; 4 — 130—120; 5 — 120 до 50

лярная ей плоскость симметрии, обнаруживаемая по расположению минимумов и по внутреннему краю общего рисунка диаграммы от линии $Nm - Ng - Nm$. Таким образом, оптическая «ромбичность» гольтмквистита состоит в присутствии у него двух плоскостей симметрии, идущих через *c* и *a* и через *c* и *b*.

Сравнение фигур дисперсии дупреломления клиногольмквистита (см. рис. 6) и актинолита (Кузнецов, 1962) показывает отсутствие у последнего каких-либо намеков на вторую плоскость симметрии, едва вырисовывающуюся у клиногольмквистита по расположению широких областей максимумов, прилегающих к оси Np . Такая особенность клиногольмквистита может рассматриваться в качестве показателя неустойчивости его кристаллической структуры, как бы подготовленной к переходу в ромбическое состояние путем повышения симметрии.

Отличия клиногольмквистита и гольтмквистита состоят еще и в том, что около оси Np поля максимумов первого (рис. 6, *a*) приходится на поля минимумов второго (рис. 6, *b*). Это может служить признаком некоторого несходства строения их $Si - O$ тетраэдров (что следует и из кривых ИК-спектров) и $Al - O$ октаэдров, так как использованные светофильтры (как у актинолита) реагируют на ионы Si и Al .

О включениях. Клиногольмквистит более или менее равномерно усеян редкими мельчайшими (0,05—0,005 мм) включениями минерала, прозрачного при одном николе, а при двух николях мерцающего (то просветляющегося, то погасающего). Включения жидкости очень редки, но более крупные, чем в гольтмквистите. Нет явной приуроченности к трещинам спайности тех и других включений, отчего отнесение их к типичным вторичным затруднено. Поскольку в породе совместно с клиногольмквиститом присутствует кальцит¹, правомерны два допущения: 1) твердые

¹ Подтвержден спектральным анализом; содержит примесь Mg и Fe .

включения представлены кальцитом, тем более, что их показатель преломления (желтый световой эффект при одном николе) бывает больше, чем у минерала — хозяина; 2) включения кальцита образовывались одновременно с крупными его зернами, возникшими по всей вероятности после клиногольмквистита.

В пользу нахождения кальцита в твердых микровключениях в клиногольмквистите свидетельствует бурное вскипание в слабой соляной кислоте зерен клиногольмквистита, свободных от кальцита, видимого под бинокулярной лупой.

В гольмквистите обнаружены не реагирующие на поляризованный свет газово-жидкие включения (Гинзбург, Рогачев, Бондарева, 1958). Эти последние со средним размером в несколько микрон (0,002—0,006 мм) образуют целые зоны скопления вдоль трещин спайности и других трещин в гольмквистите, представляя собою типичные вторичные включения. Газовый пузырек наблюдается только в самых крупных из них. Слабощелочная реакция воды, в которой раздавливался гольмквистит (нейтральная — в контрольной ее капле), наряду с незначительным выделением пузырьков газа CO_2 при взаимодействии гольмквистита с разбавленной HCl , позволяет допускать, что жидкость включений состоит из растворенных в воде кислых углекислых солей, а пузырек газа — из CO_2 . Никаких других микровключений в гольмквистите не обнаружено.

Из-за чрезвычайно мелких размеров включений оказались неприменимыми прямые методы определения их состава. Была сделана попытка уточнить катионную часть микровключений, применив водную и солянокислую вытяжки, имея в виду нерастворимость амфиболов в воде и в слабой соляной кислоте.

Водные вытяжки получены при четырехсуточном нахождении порошков клиногольмквистита и гольмквистита в холодной дистиллированной воде при кипячении в течение 30 мин. на трети сутки. Солянокислые вытяжки получены О. А. Алексеевой из тех же порошков при помешивании в 2%-ной HCl при комнатной температуре. В водной и солянокислой вытяжках фотометрией пламени Г. Е. Каленчук и А. И. Батовой определены CaO , Na_2O , K_2O , Li_2O , а в водной вытяжке Р. Л. Тимофеевой открыты следы Cl . Результаты анализов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав водной и солянокислой вытяжек

Окислы	Клиногольмквистит					Гольмквистит				
	Вытяжки		Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества	Вытяжки		Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества
	H_2O	2% HCl				H_2O	2% HCl			
CaO	0,14	—	—	21	21	0,09	0,18	0,27	48	48
Na_2O	0,05	0,01	0,06	10	20	0,03	0,06	0,09	15	30
K_2O	0,03	0,01	0,04	4,5	9	0,03	0,05	0,08	9	18
Li_2O	Нет	0,005	0,005	1,5	3	0,002	0,01	0,01	3	6
Навеска, мг	350	350				350	100			

Водные вытяжки из обоих минералов по всей вероятности отображают состав катионов циркулирующей в породе горной влажности и лишь отчасти — состав жидких включений. Солянокислая вытяжка из клиногольмквистита показала практически следы щелочей, чем подтверждено незначительное количество в нем жидких включений. Солянокислая вытяжка

из гольмквистита позволяет судить о составе вторичных включений жидкости в нем.

Данные о составе водных вытяжек использованы дальше при уточнении состава обоих амфиболов.

Химический состав и кристаллохимические формулы. Два полных химических анализа клиногольмквистита оказались загрязненными кальцитом, и о содержании в этом амфиболе CaO приходится судить по двум частным анализам с хорошей сходимостью цифр CaO (табл. 5). Колебания содержания других составных частей клиногольмквистита относятся за счет раздельной отборки проб на каждый анализ (хотя и из одного

Таблица 5

Результаты частичных и полных химических анализов клиногольмквистита и гольмквистита

Оксиды	Клиногольмквистит				Гольмквистит	
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	—	58,06	57,68	57,76	58,72	—
TiO ₂			Нет	Нет	0,05	—
Al ₂ O ₃	} 20,73	} 22,28	13,52	12,75	13,01	—
Fe ₂ O ₃			0,44	1,55	2,24	—
FeO			5,87	5,68	8,94	—
MnO	—	—	0,45	0,16	0,19	—
MgO	8,99	9,44	9,37	10,70	9,43	—
CaO	1,80	1,75	3,00	4,51	1,00	—
Na ₂ O	—	—	1,74	1,59	0,23	0,26
K ₂ O	—	—	0,28	0,26	0,00	0,16
Li ₂ O	—	—	3,37	1,61	2,43	3,21
CO ₂	} П. п. п.=	} —	} 1,98	} 1,02	} 1,54	} 0,40
H ₂ O ⁺						
H ₂ O ⁻	0,13	—	1,67	Нет	0,12	—
F	—	—	1,70	2,55	0,14	—
Σ	—	—	101,07	101,03	99,91	—
— O = F ₂	—	—	0,71	1,08	0,06	—
Σ	—	—	100,36	99,95	99,85	—
Навеска, мг	380	230	590	>2000	>3000	—

1 — минерал, отобранный без примеси кальцита; аналитик Л. П. Царева; 2 — минерал, очищенный от примеси кальцита солянокислой вытяжкой; аналитик Е. Н. Шепилина; 3, 4 — минералы, загрязненные кальцитом; 3 — аналитики Р. Л. Телешова, Л. С. Абрамова, Г. Е. Каленчук, В. В. Данилова; 4 — аналитик З. Т. Катаева (Самсонова, 1960); 5, 6 — минерал, совместно

с которым кальцит неизвестен; 5 — аналитик А. М. Бондарева (Гинзбург, Рогачев, Бондарева, 1958); 6 — аналитики А. И. Батова (щелочи из навески 100 мг) и Н. Л. Константинова (CO₂ из навески 0,75 мг).

В анализах 4, 5 щелочи определены классическим методом; в анализах 3, 6 — фотометрией пламени.

образца для анализов 1—3), за счет ошибок анализа и неустойчивости состава самого минерала. Определение Li₂O фотометрией пламени дает большие значения, чем классическим методом и по аналогии со сподуменом (Гордиенко, Каленчук, 1964) признается более правильным (анализы 3, 6).

Химические составы клиногольмквистита и гольмквистита очень близки. Главное отличие клиногольмквистита состоит в повышенном содержа-

нии окиси кальция по сравнению с гольмквиститами, у которых оно обычно 0,0—0,6 вес. %, редко больше 0,6, и только в двух анализах 1,0 и 1,3 вес. %.

Расчет кристаллохимической формулы клиногольмквистита (табл. 6) ведется, исходя из содержания в нем 1,75 вес. % CaO, с учетом примеси

Таблица 6

Расчет формулы клиногольмквистита

Окислы	Вес. %	Молекулярный вес	Атомное количество	Вычитание						Атомное количество катионов	Число атомов катионов**	Валентность катионов
				кальцита	CaH ₂ (CO ₃) ₂	KHCO ₃	NaHCO ₃	LiHCO ₃	газ CO ₂			
SiO ₂	57,68	60,0	9613							9613	8,00	32,00
Al ₂ O ₃	13,52	102,0	2652							2652	2,21	6,63
Fe ₂ O ₃	0,44	160,0	56							56	0,05	0,15
FeO	5,87	72,0	815							815	0,68	1,36
MnO	0,45	71,0	63							63	0,05	0,10
MgO	9,37	40,3	2325							2325	1,93	3,86
CaO	3,00	56,0	536	203	21				224	312*	0,26	0,52
Na ₂ O	1,74	62,0	562				20		20	542	0,45	0,45
K ₂ O	0,28	94,2	60			9			9	51	0,04	0,04
Li ₂ O	3,37	30,0	2246					3	3	2243	1,87	1,87
CO ₂	1,98	44,0	450	203	42	9	20	3	173	450	Σ15,54	Σ 46,98 ***
H ₂ O [±]	1,67	18,0	1836	—	42	9	20	3	—	74	(1,45)	
F	1,70	19,0	895							895	0,74	
Σ	101,07											

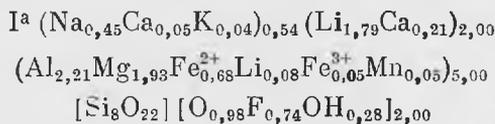
* Атомное количество 312 дано по 1,75 вес. % CaO в клиногольмквистите, очищенном от примеси кальцита солянокислой вытяжкой (см. табл. 5). Тогда остается не связанной с катионами 173 атомного количества CO₂ (0,76 вес. %), которое может быть частично отнесено за счет (+) ошибки определения, а частично принято за растворенное в минусовой воде, не входящей в структуру амфибола.

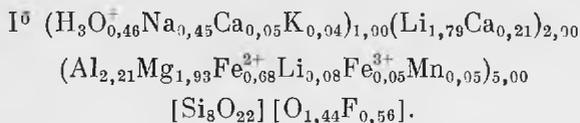
** Основа расчета Si : 8, т. е. 9613 : 8 = 1202. Остальные основы не годятся.

*** Определение OH (И. Д. Борнеман-Старынкевич, 1959): 46,98 — 24,00 = 22,98; 24,00 — 22,98 = 1,02. 1,02 — 0,74F = 0,28 OH. Имеется 1,45 OH, значит 1,17 OH (1,45 — 0,28) является H₂O⁻ · 1,17 (1406 атомного количества) OH = 1,26 вес. % H₂O⁻.

кислых углекислых солей водной и солянокислой вытяжек. В итоге найдено, что в анализированной навеске примесь кальцита составила 2,03 вес. %, вещество вытяжек — 0,64 вес. %, вода с растворенной в ней CO₂ — 1,64 вес. % (здесь половина CO₂, равная 0,38 вес. %, отнесена к (+) ошибке анализа, что улучшает его сумму). Общее количество примесей равно 4,41 вес. %.

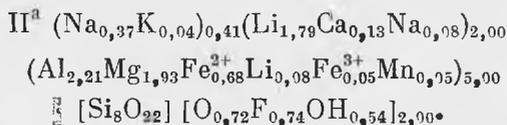
При принятом подходе к расчету (см. табл. 4) получена наиболее достоверная формула клиногольмквистита (без H₃O⁺ и с H₃O⁺):





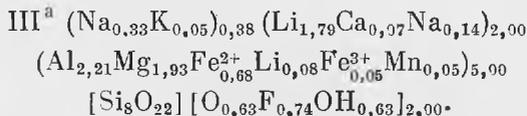
В I^b ошибка в определении F = (+) 0,03 вес. %. Вариант формулы минерала без вычитания солей вытяжек при CaO = 1,75 вес. % приведен ранее (Гинзбург и др., 1965).

Если пренебречь значениями CaO, полученными из чистых навесок клиногольмквистита, и при расчете того же анализа (см. табл. 4) исходить из содержания CO₂, которое за вычетом кислых углекислых солей вытяжек полностью связать с CaO в кальцит, то атомные количества CO₂ и CaO будут по 376 и в амфиболе останется 160 атомного количества CaO, что равняется 0,90 вес. % или 0,13 единиц формулы. Соответственно OH в формуле будет 0,54, в группе X добавится 0,08 Na, а в группе A не будет Ca; коэффициенты в формуле при группах Y и Z останутся теми же:



Примесь кальцита здесь составит 3,76 вес. %, а вытяжки — 0,64; итого 4,40 вес. % примесей.

Наконец, если не вычитать из минерала кислых углекислых солей, а только CaO, эквивалентное всему содержанию CO₂, то остается 0,86 атомного количества CaO, что равно 0,48 вес. % CaO. Соответственно изменяются содержания Ca, Na, K в группах X и A, а также количество OH; группы Y и Z останутся прежними:



Примесь кальцита в этом случае будет 4,5 вес. %.

Из произведенных вариантов расчетов формулы клиногольмквистита напрашивается следующий главный вывод. Содержание крупных катионов Ca или Ca и Na сохраняется постоянным, равным 0,21 формульных единиц, что составляет 0,1 мест в позиции M₄, отвечающей группе X типовой формулы амфиболов (колебания количеств Na, K, Ca в группе A и OH, O в группе OH не имеют здесь значения; группы же Y и Z одинаковы).

Расчет формулы клиногольмквистита по анализу 4 (см. табл. 4) (на основе Si : 8 = 9627 : 8 = 1203) не целесообразен, так как в нем не хватает CO₂ минимум 1,34 вес. %¹ и занижено количество Li₂O, определенное классическим методом. С учетом этих поправок сумма анализа становится недопустимо большой.

В анализе гольмквистита 5 (см. табл. 5) значения цифр Na₂O, K₂O, Li₂O заменены на полученные при фотометрии пламени (анализ 6, табл. 4),

¹ Для образования CaCO₃ после оставления в составе амфибола 1,80% CaO (=321 ат. колич., = 0,27 Ca в формуле) и вычитания кислых углекислых солей вытяжек (в значениях, приведенных в табл. 5) необходимо добавление 1,37 вес. % CO₂ (или 1,43 вес. % CO₂ при связывании CaCO₃ без учета солей вытяжек). Недостаток CO₂ в данном анализе подтверждается тем, что в пробе, чуть более загрязненной кальцитом, чем в пошедшей на анализ 3 (табл. 3), в навеске 130 мг определено 2,75% CO₂ (аналитик Н. Л. Константинова).

поскольку во втором случае анализировались остатки минерала, пошедшего на полный силикатный анализ. При предварительных расчетах анализа (табл.7) найдено, что для связывания кислых углекислых солей

Таблица 7

Расчет формулы гольмквистита

Оксиды	Вес. %	Атомное количество катионов	Вычитание *					Атомное количество катионов	Число атомов катионов**	Валентность катионов
			CaH ₂ (CO ₃) ₂	KHCO ₃	NaHCO ₃	LiHCO ₃	Σ			
SiO ₂	58,72	9776						9776	8,00	32,00
TiO ₂	0,05	6						6	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	13,01	2552						2552	2,09	6,27
Fe ₂ O ₃	2,24	280						280	0,23	0,69
FeO	8,94	1244						1244	1,00	2,00
MnO	0,19	26						26	0,02	0,04
MgO	9,43	2338						2338	1,91	3,82
CaO	1,00	178	48				48	130	0,11	0,22
Na ₂ O	0,26	84			30		30	54	0,04	0,04
K ₂ O	0,16	36		18			18	18	0,02	0,02
Li ₂ O	3,21	2142				6	6	2136	1,75	1,75
CO ₂	0,66	150	96	18	30	6	150	—	Σ 15,17	Σ 46,85 ***
H ₂ O ⁺	1,87	2074	96	18	30	6	150	1774	(1,46)	
F	0,14	73						73	0,06	
H ₂ O ⁻	0,12									
Σ	100,00									

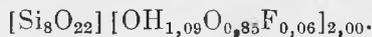
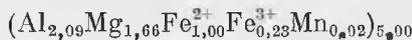
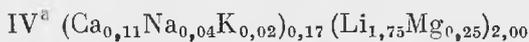
* Принято CO₂ = 0,66; вычитаются суммарные атомные количества [кислых углекислых солей водной из силикатной вытяжек, отражающих состав горной влаги и мельчайших жидких включений в гольмквистите.

** Основа расчета Si : 8 = 9776 : 8 = 1222; остальные основы не годятся.

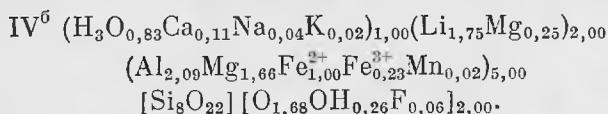
*** Определение OH: 46,85 - 24,00 = 22,85; 24,00 - 22,85 = 1,15; 1,15 - 0,06 F = 1,09 OH. Имеется 1,46 OH. Избыток OH (1,46 - 1,09) = 0,37 относится к «воде», не входящей в структуру минерала, и равен 0,41 H₂O⁻.

горной влажности и жидких включений необходимо 0,66 вес. % CO₂ (150 ат. колич.). В анализе 5 (см. табл. 5) CO₂ = 1,54 вес. %, т. е. его избыток составляет 0,88 вес. %, а в анализе 6 (см. табл. 3) CO₂ = 0,40 вес. %, т. е. не достает 0,26 вес. % CO₂. Второе значение CO₂ более правильное. В табл. 5 принято вычисленное значение CO₂, что благоприятно сказывается на сумме анализа, увеличенной за счет уточнения содержания Li₂O. Согласно выполненному расчету, соли жидких включений и горной влаги составляют 1,25 вес. %, а H₂O = 0,41, что в сумме равно 1,61 вес. %. Из полученного силикатным анализом 1,00 вес. % CaO вычитается 0,27 вес. % вытяжек и в амфиболе остается 0,73 вес. % CaO, что равно 0,11 единиц его формулы.

В итоге кристаллохимическая формула минерала приобрела такой вид:



С учетом H_2O^+ , установленного в данном минерале экспериментально (Гинзбург, Юхневич, 1962), формула имеет следующий вид:



Если рассчитать анализ без вычитания содержимого вытяжек, то изменится лишь количество Ca, Na и K в группах А и О, OH, а в группе X все останется по-прежнему.

Сравнивая наиболее полно изученный гольмквистит и клиногольмквистит, обнаруживаем, что главное кристаллохимическое их различие заключается в составе катионов группы X. У ромбического — в ней нет крупных катионов, а у моноклинного — 0,1 мест занято крупным катионом Ca (или Ca + Na).

Таблица 8

Характерные свойства клиногольмквистита и гольмквистита

Свойства	Клиногольмквистит	Гольмквистит
Класс	Моноклинный	Ромбический
Ячейка	Примитивная	Обычная
Пространственная группа	$C_{2h}^1 - P 2/m$	$D_{2h}^{16} - P_{nh}$
Пьезоэффект	Отсутствует	Отсутствует
Симметрия	Пониженная	Нормальная
Дебаеграмма	Особая	Особая
Оптическая плоскость симметрии	Одна	Две
ИК-спектр тетраэдра	Искаженный	Правильный
eNg	0°	0°
$2V$ средн.	$55^\circ - 65^\circ$	$50^\circ - 60^\circ$
$m : m'$	$54^\circ 32'$	$54^\circ 36'$
Спайность (по 001)	Идет косо к (110)	Идет косо к (110)
Уд. вес	3,00	3,06
Группа X типовой формулы	0,1 мест занято Ca	Нет крупных катионов

Нет смысла сопоставлять приведенные здесь формулы минералов с литературными, так как в анализах остальных гольмквиститов очевидна систематическая нехватка Li_2O и не принят во внимание состав вытяжек. Все анализы клиногольмквистита исчерпываются приведенными в табл. 5.

ВЫВОДЫ

В последние годы проявляется все больший интерес к превращениям минералов в твердом состоянии. Рассмотренный клиногольмквистит является новым примером, отображающим какую-то стадию перехода моноклинного минерала в ромбический гольмквистит.

Принадлежит к различным сингониям, оба эти амфибола характеризуются сходными морфологией кристаллов, внешним обликом, оптическими свойствами и химическим составом, т. е. являются явными полиморфными модификациями. Очевидно метастабильная моноклинная фор-

ма — клиногольмквистит является ранней, которая впоследствии преобразуется в стабильную ромбическую форму — гольмквистит.

В качестве главной причины различия кристаллической структуры химически однотипных клиногольмквистита и гольмквистита принимаем явления разной степени их упорядоченности (в широком значении термина). В рассмотренной паре клиногольмквистит — гольмквистит первый явно менее упорядоченный.

В заключение приводим таблицу наиболее характерных свойств обоих минералов (табл. 8).

ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула минералов. IV. Амфиболы.— Зап. Всес. мин. общ-ва, 1960, ч. 89, вып. 2.
- Гинзбург И. В. Оптические константы амфиболов и пироксенов — показатели особенностей их кристаллического строения.— В кн. «Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения». Госгеолтехиздат, 1963.
- Гинзбург И. В., Белова Е. Н. О гашингите с малым углом оптических осей.— Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3.
- Гинзбург И. В., Юхневич Г. В. О ионе гидроксония в амфиболах.— Геохимия, 1962, № 1.
- Гинзбург И. В., Белова Е. Н., Разманова З. П. О моноклинной разновидности гольмквистита.— Докл. АН СССР, 1965, 161, № 3.
- Гинзбург И. В., Рогачев Д. Л., Бондарева А. М. Новые данные о гольмквистите.— Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Гинзбург И. В., Рогачев Д. Л., Антонюк Е. С., Наливкин А. Б. Гольмквистит — минерал из группы ромбических амфиболов.— Изв. Карельск. и Кольск. фил. АН СССР, 1958, № 5.
- Горденко В. В., Каленчук Г. Е. О кристаллохимии сподумена. Зап. Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 94, вып. 6.
- Кузнецов Е. А. Метод сравнительной дисперсии двупреломления. Госгеолтехиздат, 1962.
- Allen E. T., Wright F. E., Clement J. K. Minerals of the Composition $MgSiO_3$. A case of tetramorphism.— Amer. J. Sci., 1906, ser. 4, 22, N 131.
- Ito T. X-ray studies on polymorphism. Tokyo, 1950.
- Johannson K. Vorgeleichende Untersuchungen an Antophyllit, Grammatin und Cummingtonit.— Z. Krist., 1930, 73, hft. 1—2.
- Layron W., Phillips R. The cummingtonite problem.— Mineral. Mag., 32, 1960.
- Morimoto N., Appleman D. E., Haward T. E. The crystal structure of clinoenstatite and pigeonite.— Z. Krist., 1960, 114, hft. 1—2.
- Whittaker E. J. W. The cristal chemistry of the amphiboles.— Acta crystallogr., 1960, 13, № 4.
- Warren B. E., Modell D. J. The structure of Enstatite $MgSiO_3$.— Z. Krist., 1930, 75, hft. 1—2.