

## ТРИКЛИННЫЙ ХИЛЬГАРДИТ. ОСОБЕННОСТИ ЕГО ЯЧЕЕК

Хильгардит возглавляет группу кальциево-стронциевых водных хлороборатов, к которой относятся также парахильгардит [9, 10], стронциохильгардит [3, 7], тыретскит [1] и кургантаит [5]. В описаниях эти минералы различаются составом Са, Sr, OH и Cl. Хильгардит, парахильгардит и тыретскит содержат Са и почти не содержат Sr, тогда как стронциохильгардит и кургантаит содержат, помимо Са, большое количество Sr. К тому же в кургантаите, согласно опубликованным анализам, хлор отсутствует [5]. Существующие химические формулы для всех пяти минералов нельзя назвать достоверными. Для хильгардита указана формула  $\text{Ca}_2[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{Cl}$  [4, 7], для стронциохильгардита —  $(\text{Ca}_{1,08}\text{Sr}_{0,92})[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{Cl}$  [8], для тыретскита —  $3\text{CaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  [2],  $\text{Ca}_2[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{OH}$  [8] и  $\text{Ca}_2[\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]\text{Cl}$  [6]. Все 5 минералов имеют незначительные различия в дебаеграммах и сходные показатели преломления [1, 2, 4, 5], что указывает на их близкое родство. Рентгенографическое исследование монокристалльных образцов обнаружило принадлежность большинства минералов к триклинной сингонии [2, 7]. Исключение составляет хильгардит, относящийся к моноклинной пространственной группе  $C_s^4 = Cc$  [7]; для кургантаита сведений о ячейке нет.

Объектом нашего исследования были образцы хильгардита, полученные из Минералогического музея Ленинградского горного института, переданные музеем Е. И. Нефедовым. За предоставление этих образцов авторы выражают глубокую признательность Д. П. Григорьеву, В. Д. Коломенскому и В. А. Литвиненко. Определенный на рентгеновском микроанализаторе фирмы «Geol» химический состав образцов обнаружил в них большое содержание кальция, значительное — хлора и лишь следы стронция. Первоначальное исследование монокристалликов выполнено в камере РКОП; оно выявило не моноклинную, а триклинную элементарную ячейку. Прецизионное определение параметров исследуемого триклинного хильгардита проведено на автоматическом дифрактометре фирмы «Энраф-Нониус» САD-4F. Результаты измерений трех кристалликов и их средние значения собраны в табл. 1. Анализ полученных результатов говорит об их высокой надежности. Данные каждого столбца табл. 1 вычислены в результате точной автоматической регистрации 25 рентгеновских отражений с большими значениями углов  $\theta$  (различных во всех трех случаях).

На стереографических проекциях (рис. 1а, б) изображены наиболее короткие расстояния в ячейке. Прежде всего следует отметить 5 кратчайших и близких между собой векторов, измеренных с точностью  $\pm 0,002 \text{ \AA}$  (при средних отклонениях углов  $\pm 0,04^\circ$ ): 6,302, 6,463, 6,501, 6,563 и 6,595  $\text{ \AA}$ . Мы выбрали в качестве основных векторов ячейки триклинного хильгардита 3 кратчайших некопланарных:  $a=6,463$ ,  $b=6,563$  и  $c=6,302 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=61,63^\circ$ ,  $\beta=118,77^\circ$ ,  $\gamma=105,79^\circ$ ,  $V=205,8 \text{ \AA}^3$  (табл. 1), однако можно выбрать еще 7 ячеек того же объема, основанных на пятёрке вышеперечисленных векторов. Они образуют 2 четверки весьма близких между собой ячеек; все они описаны и собраны в табл. 2

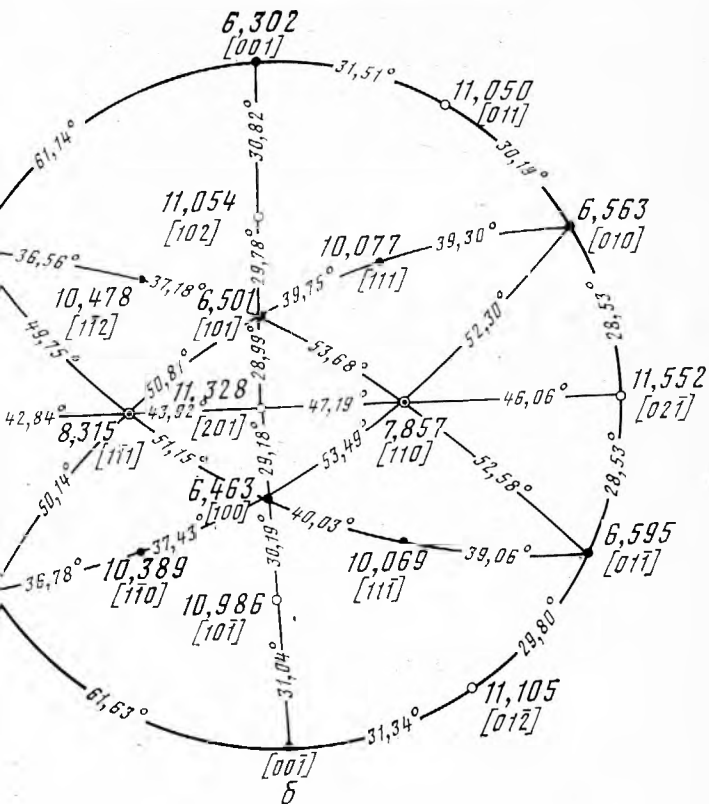
Таблица 1  
 Результаты исследования ячеек трех кристаллов триклинного хильгардита  
 на автоматическом дифрактометре САД-4F

№ осей	Индексы осей в P-ячейке	Названия осей	Численные значения параметров для трех кристаллов			Среднее
			I	II	III	
1	[100]	<i>a</i>	6,460 Å	6,464 Å	6,464 Å	6,463 Å
2	[010]	<i>b</i>	6,563	6,564	6,563	6,563
3	[001]	<i>c</i>	6,299	6,303	6,303	6,302
		$\alpha$	61,69°	61,62°	61,59°	61,63°
		$\beta$	118,68°	118,79°	118,85°	118,77°
		$\gamma$	105,78°	105,80°	105,80°	105,79°
		<i>V</i>	205,92 Å <sup>3</sup>	205,89 Å <sup>3</sup>	205,69 Å <sup>3</sup>	205,84 Å <sup>3</sup>
4	[101]		6,505 Å	6,502 Å	6,496 Å	6,501 Å
5	[011]		6,601	6,594	6,591	6,595
6	[110]	<i>a'</i>	7,853	7,859	7,859	7,857
7	[111]	<i>b'</i>	8,324	8,314	8,307	8,315
		$\alpha'$	89,39°	89,51°	89,57°	89,49°
		$\beta'$	89,92°	89,94°	89,97°	89,94°
		$\gamma'$	91,11°	91,11°	91,12°	91,11°
		<i>V'</i>	411,84 Å <sup>3</sup>	411,79 Å <sup>3</sup>	411,38 Å <sup>3</sup>	411,67 Å <sup>3</sup>
8	[201]	<i>a''</i>	11,332 Å	11,330 Å	11,323 Å	11,328 Å
9	[021]	<i>b''</i>	11,559	11,550	11,546	11,552
		$\alpha''$	90,36°	90,31°	90,29°	90,32°
		$\beta''$	89,52°	89,60°	89,67°	89,60°
		$\gamma''$	93,36°	93,22°	93,18°	93,25°
		<i>V''</i>	823,69 Å <sup>3</sup>	823,57 Å <sup>3</sup>	822,76 Å <sup>3</sup>	823,34 Å <sup>3</sup>
10	[101]		10,976 Å	10,989 Å	10,992 Å	10,986 Å
11	[102]		11,058	11,056	11,048	11,054
12	[011]		11,044	11,053	11,053	11,050
13	[012]		11,108	11,106	11,102	11,105
14	[110]		10,386	10,391	10,390	10,389
15	[111]		10,074	10,080	10,077	10,077
16	[111]		10,067	10,070	10,071	10,069
17	[112]		10,492	10,476	10,465	10,478

Таблица 2  
 Параметры восьмерки элементарных ячеек триклинного хильгардита с осями в пределах  
 6,3—6,6 Å и объемом  $V = 205,8 \text{ Å}^3$  (в установках с максимальным числом острых углов)

Вариант	Номер осей согласно табл. 1	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
I	(1,2,3)	6,463 Å	6,563 Å	6,302 Å	61,63°	61,23°	74,21°
II	(1,5,3)	6,463	6,595	6,302	61,14	61,23	79,09
III	(4,2,3)	6,501	6,563	6,302	61,63	60,60	79,05
IV	(4,5,3)	6,501	6,595	6,302	61,14	60,60	73,74
V	(4,2,4)	6,501	6,563	6,463	74,21	121,83	79,05
VI	(4,5,4)	6,501	6,595	6,463	79,09	121,83	73,74
VII	(2,5,4)	6,563	6,595	6,463	79,09	74,21	122,78
VIII	(2,5,4)	6,563	6,595	6,501	73,74	79,05	122,78
Стронциохильгардит [6]		6,480	6,608	6,380	61,2	60,5	75,4
$V = 208,3 \text{ Å}^3$							
Тыретскит [2]		6,44	6,45	6,41	61,77	60,25	73,50
$V = 203,2 \text{ Å}^3$							





*a* — проекция вдоль  $[001]$ . *б* — проекция вдоль  $[201]$

Таблица 3

Пять псевдоортогональных ячеек триклинного хильгардита объемом  $V = 823,3\text{Å}^3$ , близких к ячейке моноклинного хильгардита [7]

Вариант	Номера осей согласно табл. 1	Тип центрировки	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
I	(8,9,3)	F-ячейка	11,328 Å	11,552 Å	6,302 Å	90,32°	89,60°	93,25°
II	(11,9,4)	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2, 0, 1/2; \\ 1/4, 1/2, 1/4; \\ 3/4, 1/2, 3/4; \end{array} \right.$	11,054	11,552	6,463	92,69	87,95	91,94
III	(10,9,4)		10,986	11,552	6,501	92,99	88,36	91,38
IV	(13,8,2)		11,105	11,328	6,563	92,65	87,03	92,02
V	(12,8,5)		11,050	11,328	6,595	92,36	87,35	91,35
Моноклинный хильгардит [7] $V = 817,9\text{Å}^3$ , B — ячейка			11,33	11,44	6,31	90	90	90

вместе с опубликованными данными для стронциохильгардита и тыретскита [2, 6]. Из табл. 2 видно, что без дифрактометра, обеспечивающего высокую точность измерений, одну установку легко можно принять за другую. Помимо этих восьми элементарных, в кристалле можно выбрать одну «уникальную» псевдоортогональную, объемцентрированную ячейку  $a = 7,857$ ,  $b = 8,315$ ,  $c = 6,302$ ,  $\alpha = 89,49^\circ$ ,  $\beta = 89,94^\circ$ ,  $\gamma = 91,11^\circ$ ,  $V = 411,6 \text{Å}^3$  (табл. 1) и 5 псевдоортогональных ячеек четвертого объема, сходных по размерам с ячейкой моноклинного хильгардита (табл. 3).

### Выводы

Проведенное исследование показало, что переданные нам из Минералогического музея Ленинградского горного института образцы хильгардита на самом деле являются его триклинной разновидностью, нигде подробно не описанной и, по всей видимости, изоморфной со стронциохильгардитом [7]. Параметры триклинного хильгардита при выборе границентрированной ячейки I (табл. 3) наиболее близки к размерам, опубликованным для моноклинного хильгардита. В кристалле существуют две четверки триклинных элементарных ячеек, весьма похожих одна на другую; этой необычной особенностью геометрии, возможно, и объясняется различие опубликованных параметров ячеек некоторых представителей группы хильгардита. Весьма вероятно, что триклинный хильгардит идентичен с тыретскитом, параметры которого ранее были измерены менее точно и в иной установке.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. А., Яржемский Я. Я. Боропроявление в соленосной толще Лено-Ангарского бассейна.— Труды Всесоюз. НИИГалургии, 1964, вып. 29.
2. Кондратьева В. В. Рентгеновское исследование некоторых минералов группы хильгардита.— Рентгенография минерального сырья, 1965, № 4.
3. Кулигина В. М., Другов Г. М., Яржемский Я. Я. Данбурит и стронциохильгардит в нижнекембрийских соленосных отложениях Восточной Сибири.— Докл. АН СССР, 1966, 171, № 3.
4. Соколов П. Н. Преображенскит и хильгардит из кембрийских соленосных отложений Иркутского амфитеатра.— Геол. и геофиз., 1970, № 2.
5. Яржемский Я. Я. Кургантаит — новый боратовый минерал.— Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1952, № 6.
6. Кондратьева В. В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., «Недра», 1969.
7. Braütsch O. 1Tc-Strontiohilgardit  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2 [\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$  und seine Stellung in der Hilgarditgruppe  $\text{X}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$ .— Beitr. Mineral. und Petrogr., 1959, 6, N 4.
8. Davies W. O., Machin M. P. Strontiohilgardite-1Tc and Tyretskite, a structural pair.— Amer. Mineralogist, 1968, 53, N. 11—12.
9. Hurlbut C. S., Taylor R. E. Hilgardite, a new mineral species from Choctaw Salt Dome, Louisiana.— Amer. Mineralogist, 1937, 22, p. 1052.
10. Hurlbut C. S. Parahilgardite, a new triclinic-pedial mineral.— Amer. Mineralogist, 1938, 23.