

М. Д. ДОРФМАН

НОВЫЕ АЛЮМО-КАЛЬЦИЕВЫЕ ФТОРИДЫ

Первые сведения о геарксутите из Ильменских гор мы находим у Норденшильда (Nordenskiöld, 1886). По данным этого автора, минерал был встречен в пегматитовой жиле в виде прослойка около 1,5 мм, между кристаллами кварца и скоплением криолитовых минералов. Позднее, в 1912 г., Бёггилд (Böggild, 1913), исследуя в Копенгагене коллекцию минералов из Ильменских гор, приводит некоторые новые сведения об этом минерале. Касаясь геарксутита как вторичного минерала по криолиту, автор пишет, что он всегда исчезает в тех местах, где появляется томсенолит.

Таблица 1

Окислы	I	II	III	IV	V
	Геарксутит, Центр. Казахстан	Белянкин, Центр. Казахстан	Геарксутит (средн. из трех анал.), Забайкалье	Геарксит, Забайкалье	Геарксутит, Колорадо
SiO ₂	0,54	—	1,56	0,63	—
Fe ₂ O ₃	1,00	—	0,56	0,33	Следы
Al ₂ O ₃	31,08	21,84	1,08	44,42	28,52
CaO	30,81	34,00	30,03	16,74	31,37
MgO	0,12	—	—	0,19	Следы
K ₂ O	} 0,24	—	—	—	0,08
Na ₂ O		—	—	—	0,05
H ₂ O ⁺	12,04	15,35	16,19	—	15,20
H ₂ O ⁻	0,89	0,30	0,59	15,39	0,4
F	30,16	49,01	35,25	37,86	41,00
Сумма	112,88	120,50	115,26	115,58	116,66
O = F ₂	12,69	20,63	14,84	15,94	17,30
Сумма	100,19	99,87	100,42	99,64	99,36
Аналитик	Е. Н. Бок кова	М. О. Степ- пан	Е. И. Иса- ков	М. О. Степ- пан	Рогер
Автор-первооткрыва- тель	М. Д. Дорф- ман	—	Н. А. Смоляни- нов	Ив. Ф. Гри- горьев	—

В 1946 г. Н. А. Смольянинов (1946) в статье «Новые алюмо-кальциевые флюориды» описывает белый каолиноподобный минерал из месторождений Забайкалья, который, по мнению автора, следует назвать парагеарксутитом, т. е. сходным с геарксутитом. Минерал встречен в пустотах кварцевых жил, где ассоциирует с изъеденным флюоритом и пиритом. В работе приводятся химические анализы, расчет формулы минерала, термические кривые нагревания и дебаеграмма.

Химический состав алюмо-кальциевых фторидов различных месторождений приводится нами в табл. 1.

Алюмо-кальциевые фториды нами были также найдены и на некоторых месторождениях Казахстана. Ниже приводится их описание.

Геарксутит

В глубоких частях минеральных жил, характеризующихся большим количеством флюорита и топаза, как в грейзенах, так и в жилах, встречается белый мелоподобный фтористый минерал, почти всегда ассоциирующий с изъеденным или трещиноватым флюоритом и пиритом.

Минерал белого, слегка желтоватого цвета. Твердость 1—2, царапает руки. В пальцах крошится и истирается. Излом — землистый до первого. Блеск тусклый.

В пламени паяльной трубки легко сплавляется в шарик. В закрытой трубке выделяет воду и разъедает стекло. В соляной кислоте при нагревании растворяется нацело. Показатель преломления $N = 1,450$.

Химический анализ, выполненный химиком Е. П. Боковой, и его расчет приводят нас к следующим результатам (табл. 2).

Таблица 2

Окислы	%	Пересчет на элементарный состав в %	Молекул. колич.	Каолин. лимонит	Фторид	
SiO ₂	0,54	—	0,009	0,009	—	—
Al ₂ O ₃	31,08	Al...16,44	0,608	—	0,599	0,599 Al:(F, OH) ₃ = 1,797
Fe ₂ O ₃	1,00	—	0,013	0,013	—	—
MgO	0,12	—	0,003	0,003	—	—
CaO	30,81	Ca...22,01	0,550	—	0,550	0,550 Ca:(F, OH) ₂ = 1,100
						Σ = 2,897
Na ₂ O+K ₂ O	0,24	—	—	—	—	—
F	30,16	F...30,16	1,587	—	1,587	} (F, OH) = 2,878
H ₂ O ⁺	12,04	H ₂ O...12,04	1,340 (OH)	0,009	1,331	
H ₂ O ⁻	6,89	—	—	—	—	—

Отношение Ca : Al = 1,00 : 1,09.

Состав минерала отвечает таким образом формуле геарксутита: CaAl(F, OH)₅ или Ca₂Al₂(F, OH)₁₀.

Белянит

На одном из месторождений Казахстана, на сравнительно большой глубине от дневной поверхности, был встречен белый сахаровидный минерал с большим содержанием фтора, кальция, алюминия

и воды. Пространственно и генетически он связан с каолинизированными гранитами, примыкающими к кварц-топазовым грейзенам. Выделения минерала приурочены к линзовидным прожилкам, в которых он ассоциирует с каолином, флюоритом и мелкими зернами пирита. Минерал имеет форму сплюснутых или, что бывает реже, почковидных стяжений (рис. 1). Размер их колеблется от $2 \times 1,5 \times 1$ до $9 \times 10 \times 1,2$ см.

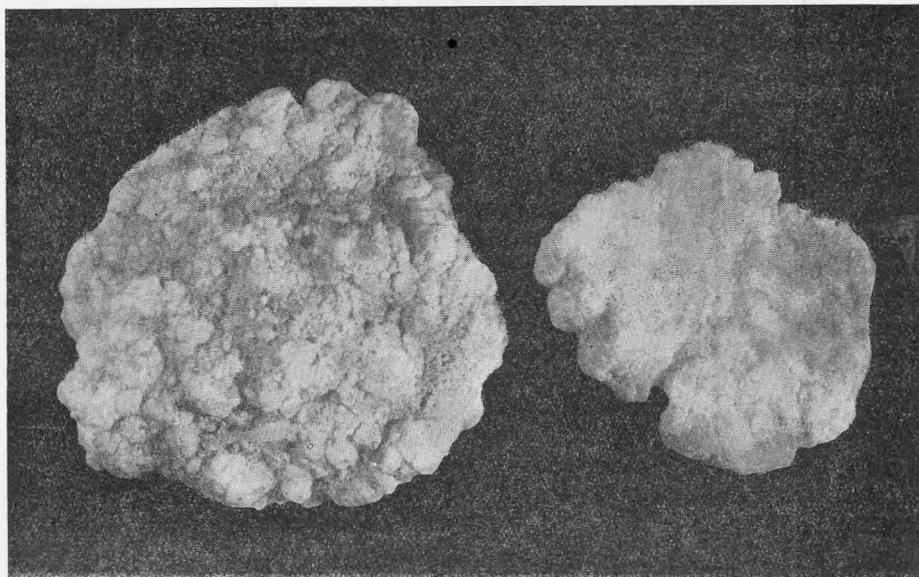


Рис. 1. Натечные уплощенные выделения минерала белянкита. Нат. вел.

В изломе агрегаты имеют однородное мелкозернистое сложение, нарушаемые иногда узкими каолиноподобными полосами (1—3 мм), всегда ориентированными перпендикулярно к плоской поверхности агрегата.

В пустотах минерал образует мелкие, бесцветные, удлиненно-призматические кристаллы (рис. 2), размером до 0,5—0,7 мм. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Класс L_2Pc . Наиболее развитыми формами являются грани ромбической призмы: $m(110)$ и $d(011)$; грань пинекоида (100) выражена слабо (рис. 3).

Абсолютные параметры¹: $a = 13,47 \pm 0,10 \text{ \AA}$; $b = 8,46 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $c = 9,89 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $\beta = 93^\circ \pm 30$. Ячейка центрированная по грани ab . Молекулярный объем элементарной ячейки 1826.

Минерал белого цвета, фарфоровидный. Сложение мелкозернистое. Под бинокулярной лупой воднопрозрачный. Блеск стеклянный, излом неровный до раковистого. Твердость 2. Удельный вес 2,720 (средний из 5 определений).

В пламени паяльной трубки легко сплавляется в бесцветный шарик. В закрытой трубке выделяет много воды и энергично разъедает стекло. В соляной кислоте при нагревании растворяется нацело. В проходящем свете минерал бесцветный.

¹ Абсолютные параметры определены С. С. Квитка по методу Уманского — Квитка в Физическом институте при Московском университете им. Ломоносова.

Оптические свойства алюмо-кальциевых фторидов различных месторождений приводятся нами в табл. 3.

Таблица 3

Минералы	Месторождение	Формула	Уд. вес	Показатели преломления			2V
				Ng	Nm	Np	
Геарксутит	Колорадо	$\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5$	2,72—74	1,456	1,454	1,448	Умерен.
Парагеарксутит	Забайкалье	$\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5[0,7\text{H}_2\text{O}]$	2,72	—	1,454	—	—
Геарксутит	Казахстан	$\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5$	—	—	1,450	—	—
Белянкит	»	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{F}, \text{OH})_{13}\text{H}_2\text{O}$	2,72	1,483	—	1,468	—64°
Геарксит	Забайкалье	$\text{CaAl}_3(\text{F}, \text{OH})_{11}\text{H}_2\text{O}$	2,72	—	1,457	—	—
Прозопит	—	$\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$	2,88	1,510	1,503	1,501	63°

В шлифе структура роговиковая. Среди нее наблюдаются отдельные полосы еще более тонкозернистого сложения (до 0,001 мм). В направлении

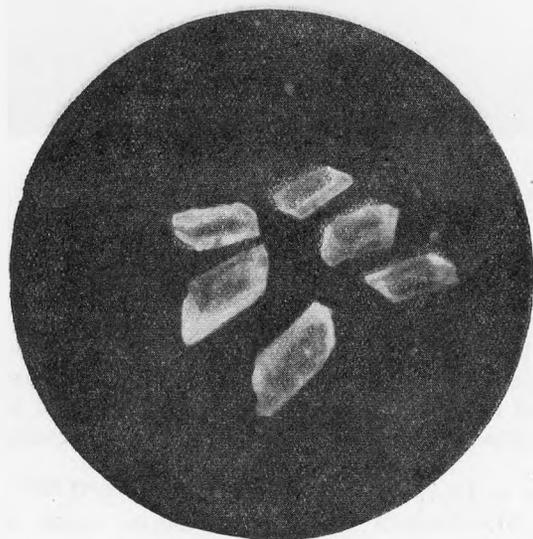


Рис. 2. Кристаллики белянкита под микроскопом. Ув. 50.

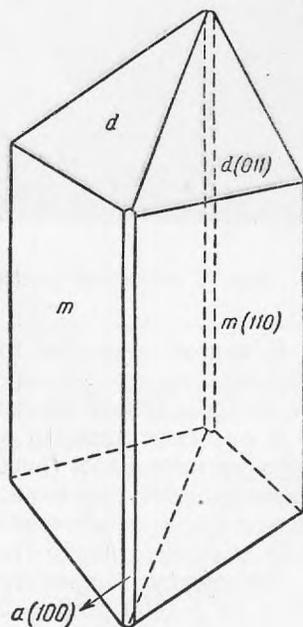


Рис. 3. Кристалл белянкита (вычерчен по данным гониометрических измерений).

к периферическим частям стяжений, а также вокруг пустоток наблюдается постепенное увеличение крупности зерна, от сотых долей миллиметра до 0,1—0,2 мм. Изометрические зерна принимают удлиненно-призматические очертания и, располагаясь более или менее перпендикулярно к округлым поверхностям пустоток или стяжений, образуют радиально-лучистые агрегаты (рис. 4). Создается впечатление, что раскристаллизация лучше всего протекала именно в этих краевых участках образца.

Химический анализ минерала, выполненный химиком М. О. Степан, и его расчет приводят нас к следующим результатам (табл. 4).

Таблица 4

Окислы	%	Пересчет на элементарный состав в %	Молекул. колич.	
Al ₂ O ₃	21,88	Al — 11,36	0,858	0,858 Al:(F, OH) ₃ — 2,574 0,596 Ca:(F, OH) ₂ — 1,192 Сумма . . . 3,766(F,OH)
CaO	34,00	Ca — 23,89	0,596	
F	49,01	F — 49,01	2,579	(F, OH) — 4,283
H ₂ O ⁺	15,35	H ₂ O — 15,35	1,704	
H ₂ O ⁻	0,30	—	—	—
Сумма	120,50	—	—	—
O = F ₂ . . .	20,63	—	—	—
Сумма	99,87	—	—	—

Отношение Ca : Al = 1 : 1,44, или 2 : 3.

Избыток (OH) — 0,517 против потребного для насыщения Al и Ca количества (F, OH) — 3,766 говорит о том, что в минерале присутствует одна молекула воды, или, точнее, 0,86 H₂O.

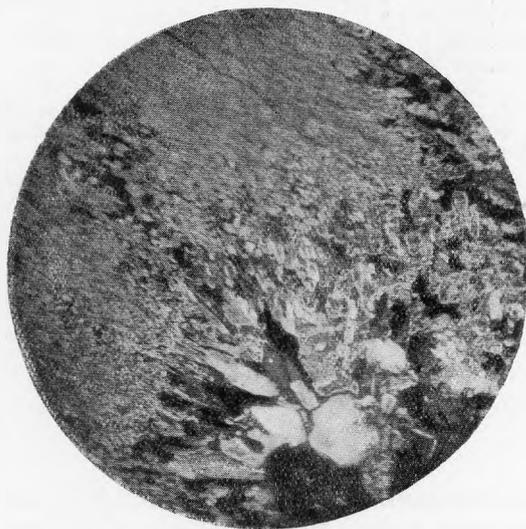


Рис. 4. Увеличение крупности зерна в агрегате белянкита по направлению поверхности стяжений. Ув. 50, ник. +.

Состав минерала отвечает, таким образом, формуле: Ca₂Al₃(F, OH)₁₃ · H₂O.

От близкого по химическому составу геарксутита CaAl(F, OH)₅ описываемый минерал отличается более высоким показателем преломления,

иной дебаеграммой (см. табл. 5) и несколько другим характером кривой нагревания (рис. 5 и 6), от прозопита — $\text{CaAl}_2(\text{F}, \text{OH})_8$ — иным химическим составом и резко отличным показателем преломления.

Результаты рентгенографических исследований алюмо-кальциевых фторидов приводятся в табл. 5¹.

Таблица 5

Белянкит		Геаркент		Геарксутит	
Интенсивность линий	d	Интенсивность линий	d	Интенсивность линий	d
Средние	3,861			Оч. сильные	4,52
Слабые	3,654	Оч. слабые	3,566	Средние	3,49
Сильные	3,430	» »	3,435	» »	3,31
Слабые	3,245	Средние	3,203	Оч. сильные	3,13
Средние	3,039	» »		» »	2,51
Слабые	2,876	» »		» »	2,38
Средние	2,709	Оч. слабые	2,733	» »	2,27
Слабые	2,602	» »	2,384	» »	2,20
»	2,424	Средние	2,289	» »	2,15
Оч. слабые	2,300	» »		Средние	2,09
Сильные	2,152	» »	2,157	Сильные	2,06
»	2,025	» »		Оч. слабые	1,99
Слабые	1,928	Сильные	1,931	» »	1,95
»	1,840			Оч. сильные	1,92
»	1,743	Слабые	1,751	Сильные	1,88
»	1,677	Оч. слабые	1,604	Средние	1,80
»	1,604	» »	1,570	Сильные	1,73
»	1,566	» »	1,528	Средние	1,69
Средние	1,507	» »	1,496	»	1,65
Слабые	1,433	» »	1,435	Слабые	1,58
»	1,318	» »	1,470	»	1,53
Оч. слабые	1,282	» »	1,271	»	1,49
» »	1,225	» »	1,243	Средние	1,45
Слабые	1,204	» »	1,211	Слабые	1,42
»	1,106	» »	1,190	»	1,38
»	0,917	» »	1,133	Средние	1,36
»	0,882	» »	0,916	Оч. слабые	1,32
				» »	1,30
				Средние	1,26
				»	1,23
				»	1,20
				»	1,15
				Слабые	1,14
				»	1,12
				»	1,09
				»	1,08

Таким образом, описанный минерал относится к группе алюмо-кальциевых фторидов, является новым минеральным видом и в честь академика Д. С. Белянкина назван белянкитом.

Минерал, найденный Ив. Ф. Григорьевым и Е. И. Долмановой, приурочен к глубоким трещинам, секущим минеральные тела. Внешне это белый, тонковолокнистый с шелковистым блеском минерал, пачкающий руки. В отношении пламени паяльной трубки,

¹ Съемка производилась на рентгеновской установке Мюллера с медным антикатодом. Фильтр никелевый. Камера Дебая диаметром 57,3 мм, диафрагма 1 мм. Напряжение 13 мА при 30 квт. Экспозиция от 15 до 20 часов.

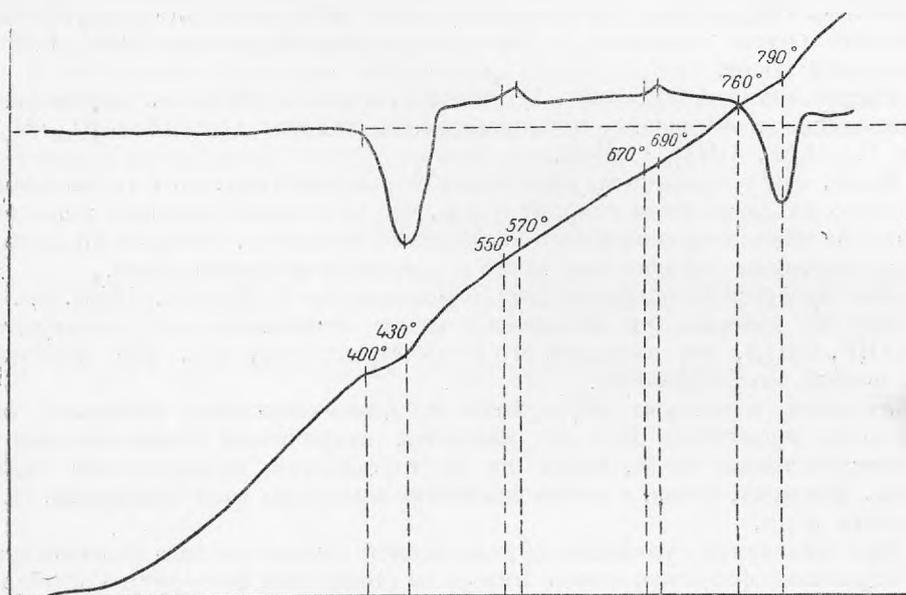


Рис. 5. Кривая нагревания белянкита.

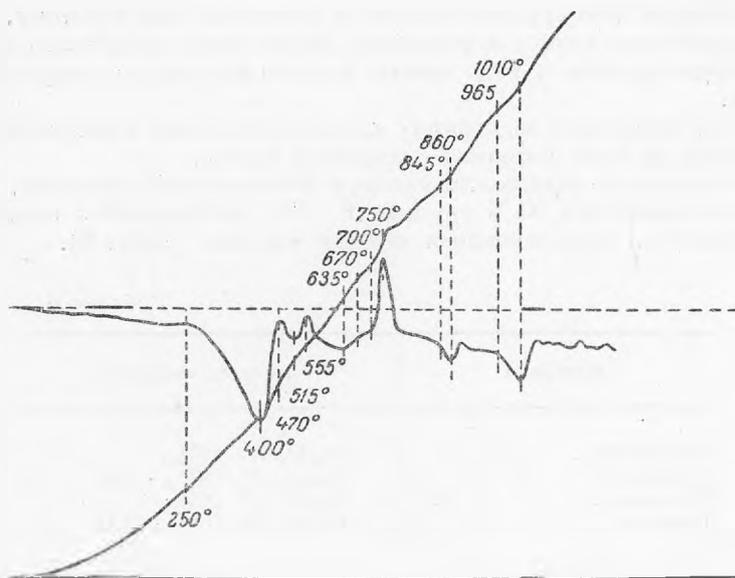


Рис. 6. Кривая нагревания забайкальского геарксутита.

поведения в закрытой трубке и оптических свойств минерал близок к нашему геарксутиту. В поляризованном свете минерал обнаруживает тонкоигольчатое строение и двулучепреломление, равное 0,009—0,010. Погасание косое.

Расчет анализа (см. табл. 1) отвечает, однако, формуле, значительно отличающейся от ранее приведенных, а именно: $\text{CaAl}_3(\text{F}, \text{OH})_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_2\text{Al}_6(\text{F}, \text{OH})_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Иная, чем у белянкита, оптическая характеристика, но в то же время сходство их дебаеграмм говорит о том, что этот новый минерал является одним из членов группы алюмо-кальциевых фторидов, который по нашим представлениям находит свое место в предлагаемой ниже схеме.

Что касается парагеарксутита (Смольянинов и Исаков, 1946), то, в сущности говоря, он настолько мало отличается от геарксутита ($\text{CaAl}(\text{F}, \text{OH})_5$), что выделять его в самостоятельный вид, нам кажется, нет особой необходимости.

Условия, в которых образуются все описанные выше минералы, совершенно идентичны. Все они являются вторичными образованиями и возникают только тогда, когда на месторождении присутствуют сульфиды, флюорит, топаз, а также землистые минералы типа каолинита, галлуазита и др.

При окислении сульфидов образующаяся серная кислота воздействует на первичные фторсодержащие минералы (топаз или флюорит). Растворы, обогащенные фтором и кальцием (за счет вмещающих пород), воздействуют в свою очередь на глинистые минералы и в зависимости от pH выпадают, видимо, те или иные алюмо-кальциевых фториды. При некоторых благоприятных условиях могут образовываться кристаллические разновидности типа белянкита.

Образование этой группы минералов интересно еще и потому, что фтор после разрушения топаза и флюорита не уносится за пределы месторождения, а фиксируется в виде новых, хорошо индивидуализированных соединений.

Если рассматривать всю группу алюмо-кальциевых минералов в целом, то обращать на себя внимание следующие факты:

- 1) все минералы кристаллизуются в моноклинной сингонии;
- 2) в соотношениях Al и группы (F, OH) наблюдаются определенные закономерности, выражающиеся целыми числами (табл. 6).

Таблица 6

Минералы	Формулы минералов
Геарксутит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{F}, \text{OH})_{10}$
Белянкит	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{F}, \text{OH})_{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Прозонит	$\text{Ca}_2\text{Al}_4(\text{F}, \text{OH})_{16}$
Геарксит	$\text{Ca}_2\text{Al}_6(\text{F}, \text{OH})_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Каждый последующий минерал отличается от предыдущего увеличением молекулы алюминия на одну единицу и группы (F, OH) на три единицы. В этом звене не хватает одного соединения, формула которого должна быть $\text{Ca}_2\text{Al}_5(\text{F}, \text{OH})_{19}$.

Образование подобного соединения в природных условиях вполне вероятно; о минералах этой группы мы пока еще слишком мало знаем.

Обычно геологи, изучающие месторождения, не уточняют природы белых каолиноподобных минералов, и все подобного рода соединения имеют обыкновенно называть каолином.

В заключение выражаю искреннюю благодарность И. Д. Борнеман-Старынкевич за любезную консультацию, а также Ив. Ф. Григорьеву и Е. И. Долмановой, предоставившим в мое распоряжение химические анализы и дебаеграмму открытого ими геарксита.

ЛИТЕРАТУРА

- Смольянинов Н. А. и Исаков Е. Н. Новые алюмо-кальциевые флюориды. Сб., посвящ. акад. Д. С. Белянкину к 70-летию юбилею. Изд. АН СССР, 1946.
- В ö g g i l d O. В. Beobachtungen über die Mineralien der Kryolithgruppe. Zeit. Kryst., № 5, 1913.
- N o r d e n s k i ö l d. Mineralogiska bidrag. Geol. Fören., 1886.