

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Д. БОРНЕМАН-СТАРЫНКЕВИЧ и В. С. МЯСНИКОВ

**ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В КЛИНОГУМИТЕ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 I 1950)

Клиногумит принадлежит к необыкновенной группе минералов, члены которой, образуя своеобразный морфотропный ряд, отличаются закономерным внедрением фторогидроокси магния  $Mg(OH, F)_2$  в молекулу оливин — форстерита  $(Mg, Fe)_2 SiO_4$  (1, 2). Табл. 1 показывает, как от клиногумита к норбергиту, по мере увеличения содержания  $Mg(OH, F)_2$ , меняются кристалло-химические константы (3).

Таблица 1

Минералы группы гумита — хондрита

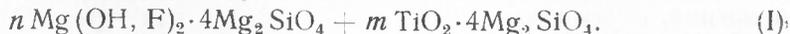
Название	Кристаллич. форма	a	b	c	Хим. формула
Норбергит	Ромб. $V_h^{16}$	1,0803	1	$3 \times 0,6287$	$Mg(OH, F)_2 \cdot Mg_2 SiO_4$
Хондродит	Монокл. $C_{2h}^5$	1,0863	1	$5 \times 0,6289$	$Mg(OH, F)_2 \cdot 2Mg_2 SiO_4$
Гумит	Ромб. $V_h^{16}$	1,0802	1	$7 \times 0,6290$	$Mg(OH, F)_2 \cdot 3Mg_2 SiO_4$
Клиногумит	Монокл. $C_{2h}^5$	1,0803	1	$9 \times 0,6288$	$Mg(OH, F)_2 \cdot 4Mg_2 SiO_4$

100 лет тому назад Дамур нашел минерал титан-оливин, оказавшийся впоследствии титано-клиногумитом (4). Содержание титана в нем не было постоянным. Естественно встал вопрос, какое место титан может занимать в такой определенной и ясной формуле, как клиногумит:  $Mg(OH, F)_2 \cdot 4Mg_2 SiO_4$ . Было высказано два мнения: Замбонини (4) считал, что титан замещает кремний, а Махачки, только на основании близости радиусов ионов, утверждал, что титан замещает магний (5). Имевшиеся в то время анализы титано-клиногумитов не вполне соответствовали ни тому, ни другому предположению.

Если содержание титана непостоянно, то, несомненно, должен существовать изоморфный ряд минералов и, в зависимости от того, какой из элементов замещается титаном, должно меняться содержание остальных элементов. Изоморфный ряд титано-клиногумитов был действительно найден В. С. Мясниковым в коях Южного Урала. В табл. 2 даны анализы шести образцов, взятых из различных копей.

Анализы расположены по нарастанию содержания титана и удельного веса.

1. Содержание воды + эквивалент фтора закономерно уменьшается соответственно изменению химического состава изоморфной смеси (I).



Для ясности начертим диаграмму  $\% TiO_2 - \% H_2O$  (рис. 2, I). При отсутствии первого члена смеси (при  $n = 0$ ) вода отсутствует, а содержание титана максимальное ( $12,4\% TiO_2$ ); при отсутствии второго

Таблица 2

Анализы клиногумитов (из копей Южн. Урала), содержащих титан\* (содержание в %)

Месторожде- ние	Копь № 1	Копь № 2	Копь № 3	Копь № 4	Копь № 5	Копь № 6
Уд. вес. . .	3,157	3,162	3,181	3,216	3,231	3,253
SiO <sub>2</sub> . . .	37,97	37,65	37,70	37,53	37,50	37,65
TiO <sub>2</sub> . . .	0,68	1,00	2,52	2,96	3,96	5,40
MgO . . .	56,60	55,00	54,10	53,76	52,55	51,74
FeO . . .	1,12	1,29	2,51	1,57	3,84	3,41
MnO . . .	—	0,44	0,03	1,39	0,23	0,50
CaO . . .	0,30	0,85	0,43	0,76	—	0,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	—	—	0,06	0,06	—	—
H <sub>2</sub> O . . .	2,20	2,25	2,56	1,82	1,76	1,57
F . . . . .	0,93	0,90	0,08	0,86	0,68	0,06
Cl . . . . .	—	—	0,16	—	0,20	0,20
CO <sub>2</sub> . . . .	0,20	0,66	—	—	—	—
	100,00	100,04	99,85	100,71	100,72	100,63
O ~ F . . .	-0,43	-0,38	-0,07	-0,36	-0,33	-0,08
	99,57	99,66	99,78	100,35	100,39	100,55

\* Аналитик И. Д. Борнеман-Старынкевич.

члена смеси (при  $m = 0$ ) содержание воды равно 2,90%, титан отсутствует. В промежуточных смесях, при различных  $n$  и  $m$ , содержа-

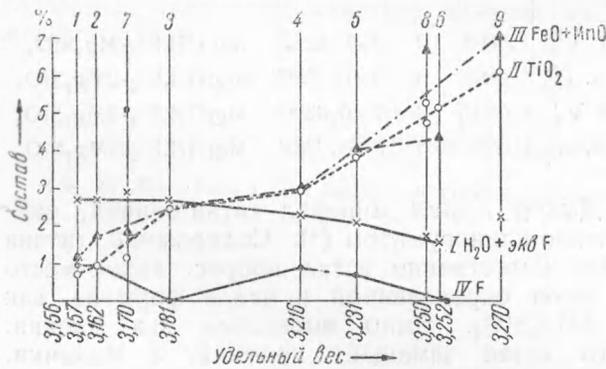
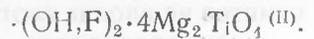
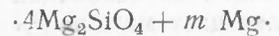


Рис. 1. Зависимость удельного веса от химического состава клиногумитов: 1—6— анализы из табл. 2; 7, 8, 9— по (\*)

ния воды и окиси титана меняются прямолинейно. Цифры анализов (табл. 2) почти точно ложатся на прямую линию I. С другой стороны, линия II на рис. 2 соответствует изменению процентного состава TiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O для изоморфной смеси (II)



При отсутствии первого члена (при  $n = 0$ ) содержание воды не равно нулю, а равно 2,57%; при этом содержание TiO<sub>2</sub> равно 45,7%. При меньшем содержании TiO<sub>2</sub> изменение в содержании воды ничтожно. Все наши анализы находятся вне этой прямой линии. Сопоставление этих двух изоморфных смесей ясно указывает на то, что титан замещает магний и не замещает кремний.

Рассмотрим взаимное замещение других элементов и попробуем показать, каким образом происходит это, на первый взгляд парадоксальное, взаимное замещение столь несходных элементов, как титан и магний.

2. На рис. 1 совершенно ясно обнаруживается закономерность в изменении содержания (Fe, Mn)O, идущем параллельно изменению содержания TiO<sub>2</sub>: в анализах 1 и 2 отношение (Fe, Mn)O : TiO<sub>2</sub> = 2 : 1, в остальных анализах это отношение равно 1 : 1. Близость молеку-

лярных весов (Fe, Mn)O и TiO<sub>2</sub> позволяет соотношения процентов окислов принять за соотношения элементов и, следовательно, дать конкретные формулы для состава каждого образца. В первых двух анализах имеем титано-железистый компонент TiO<sub>2</sub>·3Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и в остальных, с меньшим содержанием железа, компонент TiO<sub>2</sub>·3Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·MgFeSiO<sub>4</sub>; не содержащий титана компонент не содержит и железа: Mg(OH, F)<sub>2</sub>·4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. В старых анализах (4, 5) наблюдаются те же простые соотношения TiO<sub>2</sub>:(Fe, Mn)O.

3. Учитывая что во всех беститановых клиногумитах содержание фтора превышает содержание воды (2), а в титано-клиногумитах, наоборот, воды значительно больше, чем фтора, и что, кроме того, в наших анализах содержание фтора уменьшается с возрастанием содержания титана, напрашивается вывод: TiO<sub>2</sub> замещает группу MgF<sub>2</sub>, а не группу Mg(OH)<sub>2</sub>; это подтверждается сходством решеток селлаита (MgF<sub>2</sub>) (тетрагональная,  $c = 0,66$ ) и рутила (тетрагональная,  $c = 0,6442$ ), тогда как брусит Mg(OH)<sub>2</sub> отличается слоистой структурой тригональной системы,  $c = 1,5208$ . Кроме того, в беститановых клиногумитах с увеличением фтора увеличивается содержание железа (2), а в титано-клиногумитах, как уже было сказано, содержание железа увеличивается с содержанием титана, следовательно, и здесь приходим к выводу, что TiO<sub>2</sub> замещает MgF<sub>2</sub> во фторо-железистом компоненте MgF<sub>2</sub>·3Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·(Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Таблица 3

Содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в клиногумите из копи Перовскитовой (в %)

	Измельч. ударами	Измельч. растиранием	Длительное лежание растертой пробы
FeO . .	3,37	2,98	2,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	0,47	0,92	1,95

содержащего железа; ему должен соответствовать фторо-компонент MgF<sub>2</sub>·4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, также не содержащий железа. Это подтверждается одним из анализов Пенфильда (1), в котором атомное отношение F:Fe = 5,5:1.

Укажем на некоторую специфику производства химического анализа столь, казалось бы, простого по составу минерала, как клиногумит.

а. Вода удаляется лишь при 900° и при 6-часовом нагревании.

б. При простом прокаливании удаляется почти весь фтор: так, в анализе № 1 после прокаливании содержание F снизилось с 0,90 до 0,10 %, в анализе № 2 — с 0,93 до 0,92%.

Поэтому вода определялась особым способом, описанным Пенфильдом (1) специально для анализа группы хондродита — гумита.

в. Железо в минералах этой группы чрезвычайно легко окисляется при всяком механическом нарушении целостности кристалла, что видно из табл. 3. Поэтому все железо считалось закисным и окисное железо учитывалось лишь для поправки при определении воды.

Для получения заслуживающих доверия цифр все определения производились различными путями по нескольку раз и в сомнительных случаях повторялись несколькими аналитиками\*.

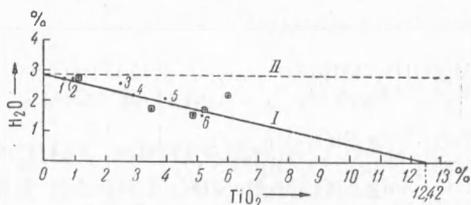


Рис. 2. Убыль воды: I — при замещении Mg(OH)<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub>; II — при замещении Si на Ti. Точки — наши данные, точки в квадратах — литературные данные. Цифры при точках — номера анализов по табл. 2

4. Особое положение занимает анализ № 6, из Ахматовской копи, в котором отношении TiO<sub>2</sub>:(Fe, Mn)O > 1; он указывает на наличие компонента TiO<sub>2</sub>·4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, не содержащего железа; ему должен соответствовать фторо-компонент MgF<sub>2</sub>·4Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, также не содержащий железа. Это подтверждается одним из анализов Пенфильда (1), в котором атомное отношение F:Fe = 5,5:1.

Табл. 4 и 5 показывают состав изоморфных смесей для анализированных образцов и сравнение их процентного состава с данными анализа. Почти полное их совпадение указывает на правильность наших выводов.

Таблица 4

Состав клиногумитов (соотношение в целых числах)

№№ анализов	1	2	3	4	5	6
$Mg(OH)_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$ . . . . .	150	100	35	25	16	13
$MgF_2 \cdot 4Mg_2SiO_4$ . . . . .	30	20	0	3	2	0
$TiO_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot Mg_2SiO_4$ . . . . .	—	—	—	—	—	2
$MgF_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot MgFeSiO_4$ . . . . .	—	—	1	1	1	—
$TiO_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot MgFeSiO_4$ . . . . .	—	—	9	9	9	8
$TiO_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$ . . . . .	10	10	—	—	—	—

$MgF_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot (Mg, Fe)_2SiO_4$  и  $TiO_2 \cdot 3Mg_2SiO_4 \cdot (Mg, Fe)_2SiO_4$ . Соотношение между первым и последними колеблется в больших пределах (от 18:1 до 1,3:1).

3. Железо замещает магний лишь в силикатной части клиногумита и, по видимому, не более  $1/3$  его.

Прибавим, что В. С. Мясников в тех же коях Ю. Урала нашел титано-хондродиты. В 3 образцах из разных копей содержание  $TiO_2$  меняется от 6,63 до 9,57%. Все данные химического анализа, по видимому, подтверждают вывод о замещении  $TiO_2 \rightarrow MgF_2$ , но для дальнейших обобщений о характере замещений  $Fe \rightarrow Mg$  и окончательного вывода о замещении  $TiO_2 \rightarrow MgF_2$  требуется анализ материала с большим и меньшим содержанием  $TiO_2$ .

Таблица 5

Сравнение процентного состава приведенных в табл. 4 изоморфных смесей с данными химических анализов

№ анализ	1		2		3		4		5		6	
	форм.	анализ										
$SiO_2$	38,37	37,97	38,28	37,65	37,98	37,70	37,84	37,53	37,56	37,50	37,45	37,65
$MgO$	56,9	56,6	56,33	55,00	54,68	54,10	53,98	53,76	52,45	52,55	51,66	51,74
$TiO_2$	0,68	0,68	0,98	1,00	2,53	2,52	2,98	2,96	4,01	3,96	5,42	5,40
$FeO + MnO$	1,28	1,12	1,76	1,73	2,53	2,54	2,98	2,96	4,01	4,07	3,90	3,91
$H_2O$	2,27	2,20	2,20	2,25	2,21	2,56	1,88	1,82	1,63	1,76	1,58	1,57
F	0,97	0,93	0,93	0,90	0,13	0,08	0,60	0,86	0,59	0,68	0,00	0,06
CaO	—	0,30	—	0,85	—	0,13	—	0,76	—	—	—	0,10

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
31 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> S. Penfield and W. How, Am. Journ. Sci., 47, 188 (1894). <sup>2</sup> Nj. Sjögren, Bull. Geol. Inst., Upsala, 11, 39 (1894). <sup>3</sup> W. H. Taylor and J. West, Zs. Krist., 70, 461 (1929). <sup>4</sup> F. Zambonini, Bull. Soc. Min. Fr., 42, 250 (1919). <sup>5</sup> F. Machatschki, Cbl. Min. etc., A, 194 (1930).

\* В анализах, кроме автора, принимали участие Ф. Я. Аносов, Н. Е. Исаков, М. Е. Казакова, В. А. Молева, В. С. Мясников, Ю. С. Нестерова, К. П. Сокова. Фтор во всех анализах определяла В. В. Данилова.