

Л. С. БОРОДИН и М. Е. КАЗАКОВА

ИРИНИТ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ ПЕРОВСКИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 7 V 1954)

В 1952 г. при изучении щелочных пегматитов одним из авторов (Л. С. Бородиным) был встречен минерал, кристаллы которого по внешнему облику напоминали лопарит, но сильно отличались от него по цвету и блеску. Изучение минерала, произведенное в 1953 г., показало, что он относится к группе перовскита, но отличается по своему химическому составу и ряду других свойств от известных минералов этой группы. Для него выведена химическая формула: $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})_{1-x}(\text{Tl}, \text{Nb}) [\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x]$. Новый минерал назван иринитом в честь известного советского исследователя — геохимика доктора геолого-минералогических наук Ирины Дмитриевны Борнеман-Старынкевич.

Иринит встречается в виде кристаллов кубической сингонии, характеризующихся развитием граней куба и октаэдра и представляющих собой двойники прорастания по флюоритовому закону. Величина кристаллов достигает 0,5—1 см. Цвет красновато-коричневый, бурый, иногда буровато-желтый. Черта буровато-желтая. Блеск жирный. В шлифах желтый изотропный, показатель преломления 2,105. Твердость 5—5,5. Спайность отсутствует. Излом раковистый. Удельный вес 4,476. Соляной и азотной кислотами минерал не разлагается, а серной разлагается частично при нагревании. Иринит является метамиктным минералом.

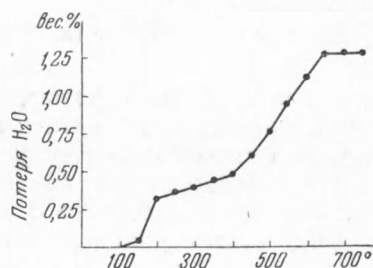


Рис. 1. Кривая обезвоживания иринита (по методу динамического взвешивания при скорости нагрева печи 10° в мин.)

Таблица 1

Межплоскостные расстояния иринита (Условия съемки: Fe-излучение, $2R = 57,3$, $d = 0,6$)

Иринит		Лопарит		(hkl)
относит. интенсивн. линий	d_α	относит. интенсивн. линий	d	
10	2,71	10	2,749	110
9	1,919	9	1,936	200
2 шир.	1,860	4	1,745	(211)
1 полос	1,503			
8	1,569	10	1,583	(211)
4	1,360	9	1,373	(220)
3	1,216	10	1,226	(310)
1	1,197	1	1,144	(311)
6	1,028			

в табл. 1. Для сравнения приведены также межплоскостные расстояния лопарита.

На основании межплоскостных расстояний (табл. 1) было вычислено ребро наименьшей кубической ячейки $a_0 = 3,83 \text{ \AA}$.

Химический анализ иринита приведен в табл. 2.

Для выяснения характера вхождения воды в иринит было произведено обезвоживание минерала при нагревании до 750° . На рис. 1 приводится кривая обезвоживания, полученная О. В. Карповой (Кабинет минералогических исследований ИГН).

Судя по этой кривой, выделение воды в ирините начинается примерно при 150° и заканчивается при 650° . Кривая обнаруживает два резких изгиба: при 200° и 400° . Наиболее интенсивное выделение воды происходит после 400° .

В соответствии со структурной формулой ABX_3 к группе А отнесены катионы с ионным радиусом около $1,0 \text{ \AA}$ и к группе В — катионы с радиусом около $0,7 \text{ \AA}$. Исходя из пересчета данных химического анализа (табл. 2), сумма атомных количеств катионов группы А — Na^{1+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Th^{4+} — составляет 4348 и катионов группы В — Ti^{4+} , Nb^{5+} и Fe^{3+} — состав-

ляет 6397. Таким образом, несмотря на несомненную структурную принадлежность иринита к группе перовскита, его состав не укладывается в типовую формулу ABX_3 .

В опубликованной недавно статье (4) Л. С. Бородиным было высказано предположение о возможном вхождении воды в кристаллическую решетку минералов группы перовскита. В этом случае наблюдается соответствующий дефицит катионов группы А, и состав минералов подчиняется общей формуле типа $A_{1-x}B[O_{3-x}(OH)_x]$, которая отвечает решетке типа ABX_3 , незавершенной в том смысле, что часть положений А пустует и тем самым компенсируется уменьшение общего числа зарядов ($O^{2-} - OH^{1-}$). Исходя из этого предположения, принимаем сумму атомных количеств кислорода и гидроксила равной 3 и получаем следующие соотношения между компонентами иринита (см. табл. 3).

В соответствии с этим выведена следующая формула иринита:



Несколько больший дефицит катионов группы А по сравнению с определяющимся по формуле $A_{1-x}B[O_{3-x}(OH)_x]$ следует объяснить присутствием в кристаллической решетке иринита такого высоковалентного катиона, как четырехвалентный торий.

Изучая изоморфные замещения в сложных по составу минералах — силикатах, фосфатах и окислах, содержащих Th, Ce, Ca, Na, Nb, Ta, Ti, Fe И. Д. Борнеман-Старынкевич в ряде работ показала, что эти минералы можно рассматривать как истинные твердые растворы — изоморфные смеси (2, 3). Такие минералы, по И. Д. Борнеман-Старынкевич, представляют собой смесь кристаллохимически однотипных молекул, т. е. молекул с одинаковым числом соответственно равнорациусных ионов,

Таблица 2*

Компоненты	Вес. %	Атомн. колич.	
		катионы	кислород
TiO_2	46,45	5813	11626
ThO_2	13,00	492	984
ΣCe_2O_3	24,00	1462	2193
$\Sigma (Nb, Ta)_2O_5$	6,31	474	1185
Fe_2O_3	0,88	110	165
CaO	1,83	326	326
Na_2O	6,41	2068	1034
H_2O^+	1,22	1354	
H_2O^-	0,03		
Сумма	100,13		

* Аналитик М. Е. Казакова, 1953 г.

Таблица 3

Катионы		Анионы
Группа А	Группа В	
Na^{1+} 0,34	Fe^{3+} 0,02	O^{2-} 2,78
Ca^{2+} 0,05	Ti^{4+} 0,95	$(OH)^{1-}$ 0,22
Ce^{3+} 0,24	Nb^{5+} 0,08	
Th^{4+} 0,08		
Сумма 0,71	Сумма 1,05	Сумма 3,00

статистически распределенных в решетке целыми обособленными участками. В соответствии с этим Э. М. Бонштедт-Куплетская, изучавшая минералы группы перовскита, выделила в них 4 основные молекулы: $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_2\text{FeNb}_2\text{O}_6$ (1). Такой подход к составу перовскитов, базирующийся, в сущности, на основном требовании кристаллохимии об обеспечении электронейтральности кристаллической решетки, оказывается рациональным в случае «завершенности» решетки ABX_3 и дает возможность особенно наглядно связывать закономерное изменение физических свойств минералов, в частности удельного веса, с изменением их химического состава. Однако в минералах, представляющих дефицитные структуры (типа пирротина Fe_{1-x}S), невозможно распределить заряды всех ионов локально нейтрализованными непосредственно соседними с ними ионами (5). Так например, в случае иринита заряд четырехвалентного тория не компенсируется в молекуле, построенной по типу ABX_3 .

Особенности кристаллической структуры и химического состава иринита обуславливают его отличие от известных минералов группы перовскита по целому ряду свойств. По химическому составу из группы перовскита к ириниту наиболее близок лопарит. В табл. 4 приводится краткая сравнительная характеристика перовскита, лопарита и иринита.

Таблица 4

Свойства	Перовскит	Лопарит	Иринит
Сингония	Псевдокубический (моноклинный?)	Кубический	Кубический (метамиктный)
Параметр кубической ячейки	$a_0 = 7,60 \text{ \AA}$	$a_0 = 7,08 \text{ \AA}$	
Цвет	Черный, красновато-коричневый до желтого	Черный	Красновато-коричневый до желтого
Уд. вес	4,01	4,75	4,47
Показатель преломления	2,34	2,35	2,10
Тип формулы	ABX_3	ABX_3	$\text{A}_{1-x}\text{B}[\text{O}_{3-x}\text{I}(\text{OH})_x]$
Основные компоненты	CaO 41 % TiO_2 59 %	Na_2O 9 % $\Sigma\text{Ce}_2\text{O}_3$ 33 % Nb_2O_5 10 % TiO_2 39 %	Na_2O 6 % $\Sigma\text{Ce}_2\text{O}_3$ 24 % ThO_2 13 % Nb_2O_5 6 % TiO_2 46 %

Пегматитовая жила, в которой был найден иринит, приурочена к комплексу фойяитов, слагающих центральную часть массива нефелиновых сиенитов*.

Главными минералами пегматита являются микроклин-пертит и арфведсонит, в меньшем количестве встречены нефелин, эвколит, эгирин, катаплетит, ильменит и астрофиллит. Все второстепенные минералы приурочены преимущественно к центральной части пегматитовой жилы. Иринит встречается, как правило, в участках пегматита, обогащенных цветными минералами и прежде всего эгирином, и представлен скоплениями правильных кристаллов, заключенных в массе спутанно-волокнистых агрегатов позднего эгирина. Отдельные кристаллы иринита встречаются также в промежутках между кристаллами микроклина и арфведсонита. Обычно совместно с иринитом наблюдаются выделения катаплетита.

Пегматит пересекается более поздней альбитовой жилой, сложенной преимущественно мономинеральными агрегатами сахаровидного альбита.

* Описание массива дается в работе (6).

В участках пегматита, контактирующих с альбитовой жилой, наблюдается интенсивная альбитизация микроклин-пертита и замещение арфведсонита эгирином. Кристаллы иринита, приуроченные к зоне альбитизации арфведсонитово-микроклинового пегматита, резорбируются альбитом и превращаются в округлые зерна с ядром из неизмененного иринита и периферической каемкой, переполненной включениями альбита.

Лаборатория минералогии
и геохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
20 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. М. Бонштедт-Куплетская, Сборн. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд. АН СССР, М.—Л., 1946. ² И. Д. Борнеман-Старынкевич, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1951). ³ И. Д. Борнеман-Старынкевич, Сборн. акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научн. и педагогич. деят., Изд. АН СССР, 1936. ⁴ Л. С. Бородин, ДАН, 95, № 4 (1954). ⁵ Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948. ⁶ Н. А. Елисеев, Структурная петрология, 1953, стр. 113.