

МИНЕРАЛОГИЯ

Н. Н. МАРТЬЯНОВ и Н. Г. ПИНЕВИЧ

О МИНЕРАЛЕ ИЗ ГРУППЫ СИКЛЕРИТА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 31 V 1954)

1. Сиклериты — продукты неполного окисления минералов группы трифилина — литиофилита, в СССР впервые обнаружены А. И. Гинзбургом (¹). Они образуются в зоне окисления гранитных пегматитов обычно в виде каемок вокруг первичных фосфатов и содержат все железо в трех-, а марганец в двухвалентном состоянии. На поверхности легко переходят в минералы типа гетерозита-пурпурита, образуя с ними тесные сростания. Сиклериты широко распространены в пегматитах, содержащих трифилин или литиофилит, но их мономинеральные скопления крайне редки (¹⁻³).

Изученный минерал представляет собой первую находку в Туве Fe — Mn-фосфатов. Он характерен для определенной группы пегматитов района, протягивающихся на значительное расстояние. В условиях немых толщ такая акцессорная минерализация может явиться критерием для выделения родственных интрузий, с которыми связаны геохимически сходные пегматиты. Минерал необычно однороден; это облегчило его рентгеноструктурные исследования, проведенные в СССР впервые.

2. Минерал обнаружен в мусковит-микроклиновых пегматитах, прорывающих биотитовые сланцы Ргз, местами перекрытые мраморизованными известняками. Активная ассимиляция сланцев свидетельствует об обогашении остаточного расплава Fe и Mg.

Минерал образует выделения размером до $0,2 \times 0,4$ м, встречающиеся на поверхности жил, вокруг кварцевых обособлений. В местах соприкосновения с минералом кварц принимает бледнорозовую окраску. Среди блоков микроклина выделения фосфата нередко приобретают клиновидную форму, сходную с короткостолбчатым турмалином.

3. Цвет минерала темнобурый, почти черный, черта коричнево-бурая; в шлифах оранжево- или желто-бурый, весьма равномерной окраски (см. рис. 1). Блеск смолистый, на свежем изломе близок к алмазному. Спайность ясная в одном и слабо заметная в другом направлении. Излом ступенчатый, неровный. Твердость 4,5. Удельный вес 3,30. Под микроскопом видны прожилки кварца и мусковита замещающего комплекса; с поверхности переходит в минерал группы гетерозита (см. рис. 2); по трещинам образуются гидроокислы Fe и Mn. Минерал двуосен, отрицателен: $2V = 52^\circ$, дисперсия осей $r > v$; показатели преломления: $N_p = 1,776$, $N_m = 1,771$, $N_g = 1,750$; плеохроизм по N_p темный, оранжево-бурый, N_m — желто-бурый, N_g — светлый, желто-бурый; $N_g \perp$ лучшей, $N \perp$ худшей спайности. При ориентированном положении кристалла при сравнении размеров его ячейки с ферросклеритом видно, что лучшая спайность совпадает с 010, худшая — с 100. Трифилин, содержащий 27,7% FeO, имеет ту же ориентировку и дисперсию оптических осей (⁵).

4. Пересчет химического анализа на атомные количества (табл. 1) из расчета 4 атомов Р по методу, предложенному А. И. Гинзбургом, дает

эмпирическую формулу $(\text{Li}, \text{Na})_{0,52} (\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca})_{2,40} \text{Fe}_{2,63}^{\text{III}} [\text{PO}_4]_4 (\text{OH})_{1,21}$, ближе всего отвечающую ферросиклериту ⁽²⁾; отличается большим содержанием Mg, малым количеством Li и присутствием группы OH.

Т а б л и ц а 1

Окислы	Содерж. %	Атомн. колич. катиона	Атомн. колич. кислорода	Атомные количества, рассчитанные на 4 P
P ₂ O ₅	41,46	0,584	1,460	4*
Al ₂ O ₃	следы	—	—	—
Fe ₂ O ₃	30,70	0,384	0,576	2,63
FeO	нет	—	—	—
MnO	15,62	0,220	0,220	1,51
MgO	3,92	0,097	0,097	0,66
CaO	1,86	0,033	0,033	0,23
Li ₂ O	0,57	0,040	0,020	0,274
Na ₂ O	1,13	0,036	0,018	0,246
H ₂ O ⁺	1,60	0,176	0,088	1,21
H ₂ O ⁻	1,85	—	—	—
Нераствор. остаток . .	1,18	—	—	—
С у м м а	99,89	—	2,512	17,21

* Коэффициент пересчета = $\frac{4}{0,584} = 6,85$.

Так как образование минерала происходило только путем окисления Fe, легко определить формулу исходного фосфата. Для этого, соблюдая условия компенсации валентности, необходимо исключить OH и присоединить вынесенный Li ⁽³⁾. В результате получается исходная формула минерала, вследствие окисления которого образовался наш сиклерит. Эта формула $(\text{Li}, \text{Na})_2 (\text{Fe}, \text{Mn})_5 [\text{PO}_4]_4$ весьма близка к формуле геддеита $\text{Na}_2 (\text{Fe}, \text{Mn})_5 [\text{PO}_4]_4$. Повидимому, исходный минерал образовался в результате гидротермального изменения трифилина (с 27,6% FeO) в условиях недостатка Na, так как альбитизация в пегматитах проявлена слабо. Место нашего минерала по дебаеграмме — между ферро- и манганосиклеритом (табл. 2), но ближе к последнему; это противоречит отношению в анализе Fe к Mn и обусловлено присутствием группы OH. С трифилином минерал имеет близкие межплоскостные расстояния. Небольшая часть слабых линий принадлежит мусковиту.

5. Рентгеноструктурные исследования показали ромбическую сингонии минерала, примитивный тип решетке Бравэ, 4 структурные единицы в ячейке, гексагональную упаковку ионов O с отношением параметров ячейки 0,585 : 1 : 0,481. Размеры элементарной ячейки изученного минерала $a = 4,88$, $b = 10,14$, $c = 5,93$ (ферросиклерита ⁽⁶⁾ 4,787; 10,086; 5,939). Расчет кфорограммы нулевой плоскости обратной решетки дал пространственные группы симметрии — $Pbam$, $Pba\ 2$, $Pnma$, $Pna\ 2$; из них группу $Pnma$ имеют трифилин и оливин (с которым трифилин изоструктурен). Близкие кристаллографические и оптические свойства минерала и трифилина позволяют выбрать для него группу $Pnma$ и отнести к структурному типу оливина, в котором на группу $[\text{SiO}_4]$ приходится 2 катиона. На 4 группы $[\text{PO}_4]$ в нашем минерале теоретически должно приходиться 8 катионов, в действительности же имеется 5,55. Группа OH может занять только пустые места катионов, так как O заполняет все места плотнейшей упаковки. Тогда катионных мест будет 6,76. Недостаток их можно объяснить дефектной структурой минерала. Завышенные размеры ячейки по сравнению с указываемыми в литературе ⁽⁶⁾ объясняются наличием в структуре минерала группы OH.

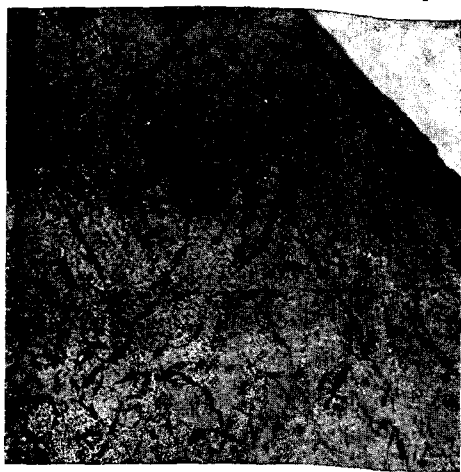


Рис. 1. Однородный ферросиклерит.
× 20, николи ||

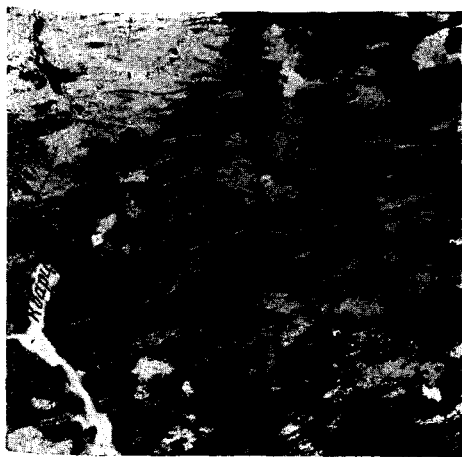


Рис. 2. Измененный ферросиклерит.
× 20, николи =



Рис. 2. Щитовидная железа контрольного аксолотля. Окраска азан по Гейденгайну. Микрофотография. Ок. 7×, об. 40

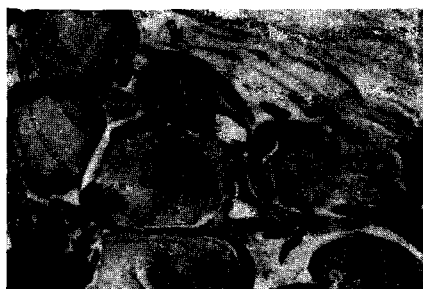


Рис. 3. Щитовидная железа амбистомы, полученной под влиянием тироксина. Окраска азан по Гейденгайну. Микрофотография. Ок. 7×, об. 40

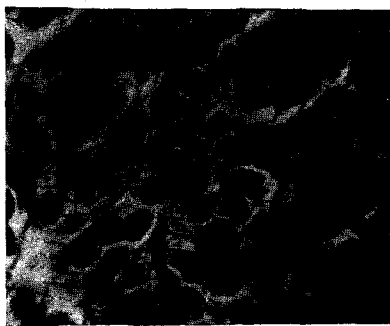


Рис. 4. Щитовидная железа аксолотля, превращающегося под влиянием многократных гипофизарных инъекций. Микрофотография. Ок. 7×, об. 40

Таблица 2

№№ пп.	Манганосиклерит по Н. Н. Слудской		Ферросиклерит по А. Вестгрену		Исследуемый минерал	
	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
5	—	—	сильн.	5,929	—	—
8	—	—	ср.	5,382	ср.	5,404
9	сл.	5,064	сильн.	5,054	сл.	5,080
10	—	—	"	4,989	—	—
15	сильн.	4,295	"	4,275	—	—
16	—	—	ср.	4,148	ср.	4,139
18	ср.	3,859	"	3,893	—	—
22	сильн.	3,494	—	—	сл.	3,461
25	"	3,069	—	—	сильн.	3,060
26	ср.	2,778	ср.	2,780	ср. двойн.	2,810
28	—	—	"	2,565	сильн.	2,782
29	о. сильн.	2,519	—	—	—	2,550
33	ср.	2,169	ср.	2,188	"	2,515
34	"	—	сильн.	2,103	ср.	2,200
38	сильн.	1,760	сл.	1,740	ср. двойн.	1,766
39	двойн.	1,737	—	—	—	1,732
40	ср.	1,676	—	—	ср.	1,681
44	ср. двойн.	1,648	—	—	сильн.	1,614
48	ср.	1,477	сильн.	1,480	"	1,490
49	сильн.	1,353	—	—	"	1,354
52	ср.	1,323	—	—	ср.	1,320
54	"	1,149	—	—	"	1,144
56	сильн.	1,103	—	—	—	—
	"	1,070	сильн.	1,070	—	—

На лауэ- и некоторых рентгенограммах качания для более окисленных кристаллов выявляется картина астеризма ⁽⁴⁾ или «хвостатости» пятен, свидетельствующая о нарушениях в кристаллической решетке. Под микроскопом эти образцы имеют пятнистую окраску и различную степень плеохроизма, что связано с частичным окислением Mn. Участки, содержащие Mn^{III}, вследствие уменьшения его ионного радиуса «оседают», создавая эффект деформации пластического изгиба плоскостей решетки. На рентгенограммах качания отражения одноименных узлов таких прогнувшихся плоскостей фиксируются вертикально вытянутыми пятнами. Так происходит постепенный переход к структуре гетерозита.

6. Трифилин, из которого образовался минерал, выделился после микроклина, но до мусковита I и блокового кварца. Псевдоморфозы ферросиклерита сохранили форму кристаллов трифилина. Раннему трифилину должна была отвечать ассоциация с сульфидами ⁽²⁾, которые, однако, в нашем минерале отсутствуют. Очевидно, условий для выноса и переотложения вторичных фосфатов в поверхностных условиях не было. Минерал представляет однородную псевдоморфозу замещения, указывающую на аномально высокую устойчивость ферросиклерита в гипергенной обстановке. Своей стабильностью минерал обязан: а) наличию в поверхностных водах H₂S, задерживавшего полное окисление железа; б) отсутствию сульфидов в щелочной (обусловленной бикарбонатным составом воды) среде, в которой перенос фосфатов был исключен; в) сухому климату, предохранявшему фосфаты от выщелачивания.

Поступило
31 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Гинзбург, Тр. Мин. муз. АН СССР, в. 2, 86 (1950). ² А. И. Гинзбург, там же, в. 3, 62 (1951). ³ А. И. Гинзбург, там же, в. 4, 36 (1952). ⁴ Д. Б. Гогоберидзе, Некоторые объемные дефекты кристаллов, 1952. ⁵ А. Н. Винчелл, Оптическая минералогия, 1949, стр. 229. ⁶ С. А. Björling, A. Westgren, Geol. Fören. Förhandl., 60, H. 1, 67 (1938).