

**КУСПИДИН ТЫРНЫАУЗА: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ,
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Д.А. Ксенофонов¹, Н.Н. Кошлякова¹, Ю.К. Кабалов¹, О.В. Кононов¹, В.А. Рассулов²

¹Геологический факультет МГУ, Москва; ksen53@gmail.com

²ВИМС, Москва

**CUSPIDINE FROM TYRNYAUZ: CHEMICAL COMPOSITION,
CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES**

D.A. Ksenofontov¹, N.N. Koshlyakova¹, Yu.K. Kabalov¹, O.V. Kononov¹, V.A. Rassulov²

¹Moscow State University, Moscow; ksen53@gmail.com

²All-russian scientific-research institute of mineral resources, Moscow

Куспидин $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2$ впервые был найден в 1876 г. на Везувии (Италия). Позднее под названием кюстерит был описан минерал со структурой куспидина, предположительно содержащий воду в молекулярной форме: $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Расшифровка структуры куспидина (Смирнова и др., 1955; Saburi et al., 1977) показала невозможность вхождения молекулярной воды в структуру, и сейчас термин кюстерит рассматривается как синоним куспидина. Тем не менее, в кюстерите из W-Мо месторождения Тырнауза (Кабардино-Балкария, Россия) химическим анализом было определено 2.8 мас. % H_2O (Скрипченко, 1960). Нами предпринята попытка уточнения пределов содержания OH-групп в куспидине Тырнауза. Химический состав изучен электронно-зондовым методом для образцов куспидина со всех горизонтов месторождения. Средний состав минерала постоянен (мас. %): Ca 43.04; Mn 0.15; Fe 0.06; Si 15.23; O 30.21; F 10.42; сумма 99.11, – что соответствует формуле с предельно высоким содержанием фтора при $(\text{Ca}+\text{Mn}+\text{Fe}) = 4$ к.ф.: $(\text{Ca}_{3.99}\text{Mn}_{0.01})\text{S}_{2.01}\text{O}_{7.03}\text{F}_{2.04}$. Для образцов с верхних горизонтов месторождения, для которых ожидалось максимальное количество OH-групп, проведён термический анализ (нагрев до 1000 °C). Потеря массы < 1.1 мас. %, вероятно, связана с потерей адсорбированной воды и частично OH, что согласуется с электронно-зондовыми данными, показавшими минимальное содержание OH-групп. В спектре фотолюминесценции обнаружены две полосы: малоинтенсивная с максимумом на 400 нм, вероятно, связанная с кислородными центрами, и высокоинтенсивная с максимумом около 570 нм, связанная с центрами Mn^{2+} в позиции Ca. При возбуждении излучением лазера на молекулярном азоте в ряде образцов обнаружено расщепление полосы люминесценции, обусловленное наложением спектров двух структурно-неэквивалентных центров: вероятно, примесного Mn^{2+} в кислородном и фтор-кислородном окружениях. Структура куспидина уточнена по порошковым данным до $R_{wp} = 5.44\%$, $R_B = 1.99\%$, $R_F = 2.45\%$. Параметры моноклинной ячейки (пр.гр. $P2_1/c$): a 7.5348(1), b 10.5360(1), c 10.9035(1) Å, β 70.438(1)° – близки к ранее опубликованным. Уточнение в целом подтвердило структурную модель, предложенную ранее. В структуре выделяются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, связанные между собой Ca-центрированными шести-, семи- и восьмивершинниками; атомы Ca занимают четыре неэквивалентных позиции.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ НШ-1130.2014.5.

Литература

- Скрипченко Н.С. Кюстерит в скарнах Тырнаузского месторождения // Зап. ВМО. 1960. Т. 89. № 3. С. 346–347.
- Смирнова Р.Ф., Руманова И.М., Белов Н.В. Кристаллическая структура куспидина // Зап. ВМО. 1955. Т. 84. № 2. С. 159–169.
- Saburi S., Kawahara A., Henmi C., Kusachi I., Kihara K. The refinement of the crystal structure of cuspidine // Mineral. J. 1977. V. 8. № 5. P. 286–298.

ЗОНАЛЬНОСТЬ В МИНЕРАЛАХ – УНИКАЛЬНЫЙ ПРИРОДНЫЙ ВИНЧЕСТЕР

Б.М. Лобастов, О.Ю. Перфилова, В.В. Клеймёнов
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

ZONALITY IN MINERALS IS A UNIQUE NATURAL HARD DRIVE

B.M. Lobastov, O.Yu. Perfilova, V.V. Kleimenov
Siberian federal university, Krasnoyarsk

Зональные и секториальные кристаллы минералов всегда привлекали внимание человека. С неоднородностью внутреннего строения минеральных индивидов нередко связаны проблемы дефектности синтетических кристаллов, используемых в технике, а также разделения рудных и породообразующих минералов в процессах обогащения. Зональность некоторых драгоценных камней может существенно снижать их стоимость. Однако изучение зональности и секториальности минералов может дать уникальную информацию об истории формирования практически каждого минерального индивида (зарождения, роста, а, иногда, и разрушения). Таким образом, каждый зональный кристалл или зерно является своеобразным природным винчестером, на котором «записана» важная информация об особенностях процессов минералообразования. Такая информация нередко надёжно сохраняется в течение десятков, а иногда и сотен миллионов лет. Задачей исследователя является правильная «расшифровка» этой информации. Так как зональность в минералах является отражением изменения условий их роста, можно получить сведения не только о параметрах и динамике изменения температуры, давления и вариациях состава минералообразующих сред, но и об относительных скоростях роста отдельных граней, наличии или отсутствии полостей для свободного роста, и т.д.

Изучению механизмов формирования зональности в минералах посвящены многочисленные работы (Краснова, Петров, 1997; Лепезин, Королюк, 1985; и др.). В результате накоплен огромный материал по особенностям зональности в минералах различного генезиса. Но, к сожалению, до сих пор остаётся значительное количество остродискуссионных и нерешённых вопросов, связанных с причинами и, особенно, с кинетикой формирования зональности в минеральных индивидах. А с появлением современных более точных методов исследований часто выявляется неоднородное строение минеральных индивидов как на макро-, так и на микроуровне, что предвидели многие исследователи, начиная с первой половины прошлого столетия, считавшие, что в природе просто не существует незональных минералов (Петровская, 1980; и др.).

Нередко зональное и секториальное строение кристаллов, образовавшихся в результате как природных процессов (магматических, метаморфических, метасоматических, пневматолитово-гидротермальных, гипергенных), так и выращенных в лабораториях, выявляется визуально на макроуровне. Отдельные зоны могут отличаться друг от друга окраской или прозрачностью, что нередко связано с неоднородным распределением микропримесей, твёрдых и многофазных включений, захваченных кристаллом в процессе роста, а иногда с неравномерным замещением вторичными минералами. Но чаще всего зональность и секториальность можно обнаружить только после «проявления» в результате природного или искусственного обжига, химического травления, облучения ультрафиолетовыми, рентгеновскими или гамма-лучами или потоками заряженных частиц. Неоднородность в оптических свойствах часто обнаруживается при петрографических исследованиях с помощью поляризационного микроскопа. Внутренние напряжения, связанные даже с незначительным различием параметров кристаллической решетки в разных зонах одного кристалла при изоморфных замещениях, нередко приводят к возникновению аномального двупреломления в изотропных минералах, что очень характерно для гранатов, особенно в скарнах. Неоднородность химического состава минеральных индивидов очень часто можно установить только с помощью современных методов исследования. Различные зоны могут отличаться друг от друга как содержанием основных компонентов (минералы с совершенным изоморфизмом – особенно плагиоклазы, пироксены, амфиболы, оливины, гранаты и т.д.), так и микропримесей.

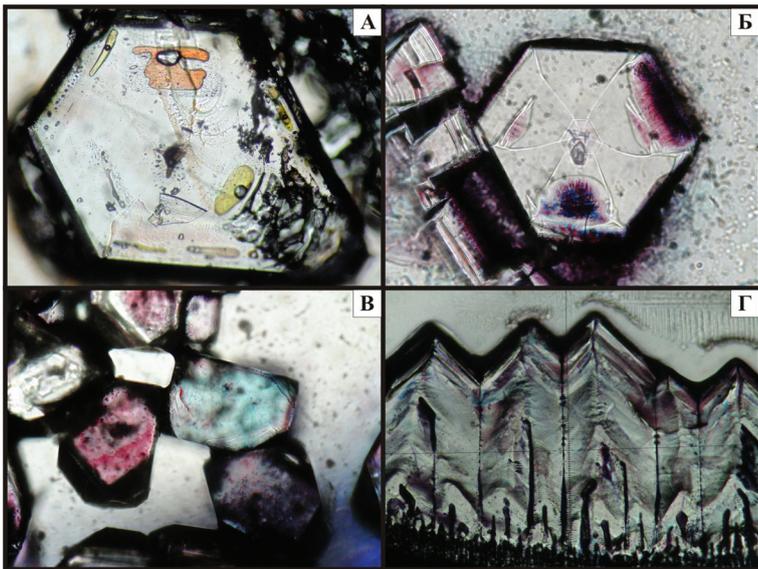


Рис. 1. Зональность в кристаллах алюмокалиевых квасцов: а – кристалл с жидкими включениями (красного и жёлтого цвета); б, в – кристаллы, избирательно включившие пищевые красители; г – геометрический отбор кристаллов алюмокалиевых квасцов (величиной 0,1 – 1 мм).

По характеру пространственного распределения неоднородностей различаются сравнительно простая, в том числе направленная зональность (подчеркиваемая изменением цвета, интенсивности окраски, закономерным ростом или снижением концентрации примесей и т.д.) и более сложная, в том числе, рекуррентная и ритмическая зональность (связанная с периодическим «повторением» отдельных зон внутри минерального индивида). Механизмы возникновения такой сложной зональности в минералах различного генезиса до сих пор до конца не расшифрованы.

По масштабам проявления можно выделить зональность нескольких порядков. Легче всего выявляется зональность на макроуровне. Но иногда при микроскопических исследованиях в пределах визуально однородных зон выявляется более тонкая зональность второго порядка. Современные методы исследования позволяют выявлять не только макрозональность, но и микрозональность второго и более высоких порядков, которую можно обнаружить только при исследованиях с помощью невооружённого глаза. Но при исследовании характера зональности в плоских срезах минералов (в том числе, шлифах) необходимо помнить, что геометрия зональности, наблюдаемой в двумерном срезе, не всегда отвечает сложной конфигурации отдельных зон в объёмном трёхмерном образце, поэтому необходимо изучать особенности зональности минеральных индивидов в максимальном числе сечений. Например, кристаллы кубической формы могут давать не только квадратные, но и прямоугольные, треугольные и даже шестиугольные срезы в зависимости от ориентировки среза.

По времени образования выделяется зональность: 1) первичная, возникшая в процессе роста минерального индивида (изменение скоростей роста отдельных граней, различие химического состава, избирательный захват включений и примесей); 2) первично-вторичная, возникающая после образования минерального индивида, но связанная с особенностями внутреннего строения, возникшими в процессе роста (распад твёрдых растворов, избирательное замещение вторичными минералами и т.д.); 3) вторичная зональность, иногда возникающая в процессе образования псевдоморфоз одного минерала по другому. Чаще всего зональное строение минералов является свидетельством неравновесности условий кристаллизации, что обязательно необходимо учитывать при реконструкции условий минералообразования с использованием термодинамических методов, в том числе, различных геотермометров и геобарометров.

Наиболее легко зональность в минералах моделируется при выращивании кристаллов из расплавов или растворов. Если в природе процессы минералообразования обычно занимают значительный промежуток времени, то в лабораторных условиях можно достаточно быстро добиться формирования различных типов зональности, сходных с наблюдаемыми в реальных минералах, направленно изменяя температуру, давление, химический состав или вязкость минералообразующих сред. Особенно наглядно можно наблюдать образование зональных и секториальных кристаллов (рис. 1 б, в), процессы геометрического отбора (рис. 1 г) и захвата жидких и газожидких включений (рис. 1 а) при кристаллизации

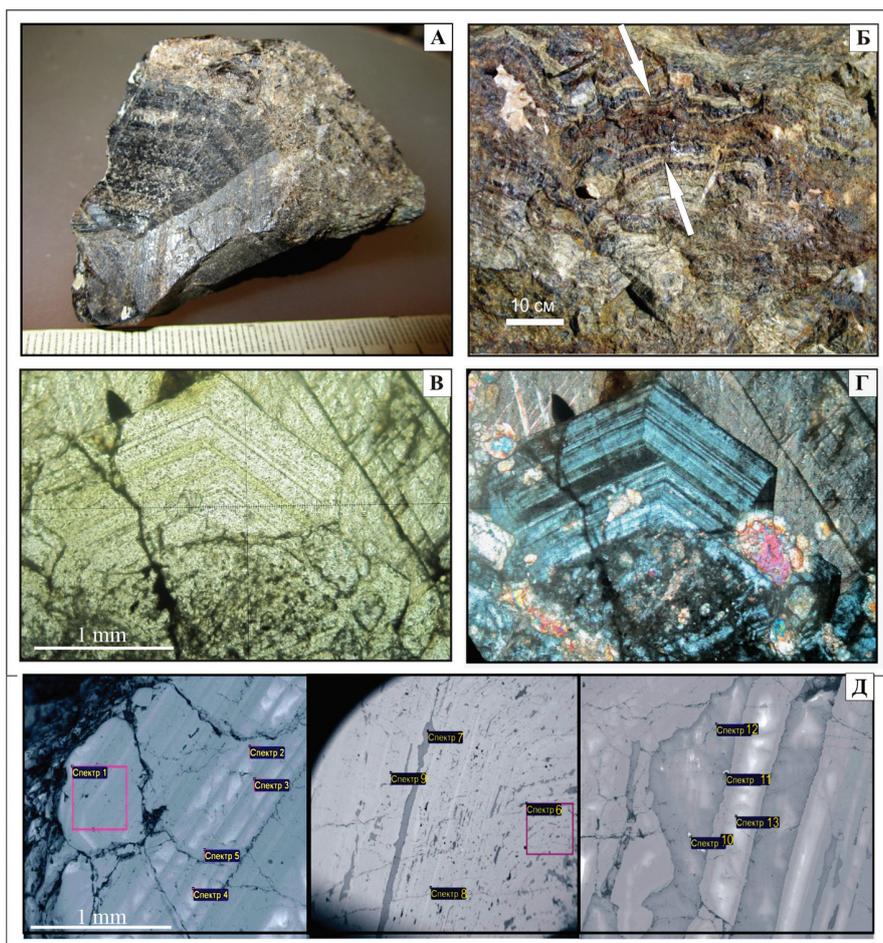


Рис. 2. Зональность гранатов месторождения Алексеевское: а, б – макрозональность (стрелками показано направление роста); в-г – микрозональность (шлиф, без анализатора и с анализатором); д – изображение в BSE.

капли раствора на предметном стекле с помощью поляризационного микроскопа. Весь процесс занимает от нескольких минут до нескольких дней (в зависимости от растворимости взятых для эксперимента веществ). Нами в экспериментах использовались легко растворимые соединения: алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы, монофосфат аммония, сульфаты меди, железа и магния, красная и жёлтая кровяная соль. В качестве красителей можно использовать как растворы ярко окрашенных солей металлов, так и пищевые красители. В последнем случае нередко наблюдается избирательное поглощение компонентов красителя при росте различных граней. Например, возникают зоны голубой и красной окраски при использовании фиолетового красителя (см. рис. 1). Кроме того, известно, что в природе формирование минеральных индивидов и агрегатов часто происходит именно при участии тонких плёнок растворов в межзерновом пространстве или на поверхности граней растущих кристаллов.

Особый интерес вызывает зональность минералов, возникших в результате метасоматических процессов, т.к. она может быть использована для реконструкции динамики процессов кристаллизации и перекристаллизации в твёрдой фазе, до сих пор изученных значительно слабее по сравнению с процессами образования минералов из растворов или расплавов. Много вопросов возникает о механизмах и динамике образования ритмичной зональности в минералах (гранатах, диопсиде, везувиане) известковых скарнов, которые формировались в процессе диффузионно-инфильтрационного метасоматоза. Скарны, возникшие на контакте венд-кембрийских известняков и гранитоидов кембрийско-ордовикского возраста, являются рудовмещающими породами на многих медно-молибден-вольфрамовых месторождениях Туимо-Карышской группы в Северной Хакасии (Дарьинское, Алексеевское, Ожидаемое, Тансывай и др.). Среди породообразующих минералов скарнов особенно часто встречаются ритмично-зональные гранаты гроссуляр-андрадитового состава (рис. 2 а, б), размер кристаллов которых бывает до 10–12 см. В гранатах невооруженным глазом отчётливо видны ритмически повторяющиеся зоны различной окраски – от светло-бурой до буровато-коричневой и тёмно-коричневой (зональность 1 порядка) шириной

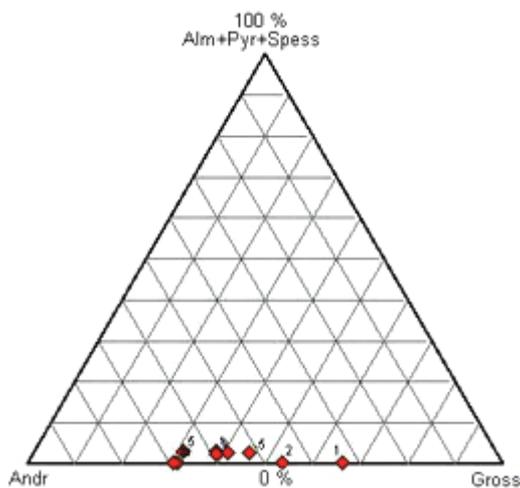


Рис. 3. Составы зональных гранатов месторождений Северной Хакасии.

0.2–0 мм. Более тонкая и сложная ритмическая зональность второго и более высоких порядков в пределах участков, макроскопически однородных по окраске, выявляется при петрографических, электронномикроскопических и микрозондовых исследованиях. Под микроскопом в проходящем свете без анализатора в гранатах отчетливо видны тонкие (0.05–0.1 мм) чередующиеся зоны, сложенные практически бесцветным прозрачным и слегка замутненным светло-бурым гранатом (рис. 2 в); состав зон по данным химического и микрозондового анализа (рис. 2 д) отвечает гранатам гроссуляр-андрадитового ряда переменного состава (Перфилова, Налобина, 2013). Под микроскопом при введённом анализаторе

зональность подчёркивается появлением слабого аномального двупреломления (до светло-серого в шлифе нормальной толщины) в отдельных зонах (рис. 2 з). Наличие такой зональности свидетельствует о неравновесных условиях кристаллизации и диффузионном фракционировании компонентов, в первую очередь, Fe и Mn. Согласно расчётам (по программе PetroExplorer 3.1), минал андрадита составляет 33–69 %, спессартина – до 2 %, остальное приходится на гроссуляр (рис. 3). Таким образом, в более тёмных полосах содержится преимущественно андрадитовый минал, а в более светлых преобладает гроссуляровый минал (см. рис. 2).

В образцах и шлифах из гранатовых скарнов можно увидеть, что рост некоторых граней зональных кристаллов граната тормозится гранями растущих рядом кристаллов. Нередко в результате такого совместного роста наблюдается искажение изометрической формы отдельных кристаллов и появление псевдограней сложной формы с индукционной штриховкой, однозначно свидетельствующей о совместном росте минеральных индивидов в составе агрегата. Характер геометрического отбора, подчёркиваемого зональностью, и наличие гравитационных структур и текстур свидетельствует о наличии свободных пространств (полостей), существовавших при образовании скарнов.

Таким образом, исследование зональности минералов различными методами даёт нам бесценную информацию о «жизни» кристалла. В самом кристалле записана информация об условиях его зарождения и роста, о происшествяих, которые случились на его жизненном пути. И всё это помогает восстановить условия образования не только отдельных кристаллов или агрегатов, но и целых месторождений. Только комплексное изучение геологических объектов от макро- к микроуровню, изучение зональности как крупных тел, так и кристаллов даёт нам понимание механизмов их образования. С каждым годом методы исследований совершенствуются. Возможно, изучение зональности минералов в будущем поможет решить многие геологические загадки.

Литература

- Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. С.-Пб.: Невский курьер, 1997. 228 с.
 Лепезин, Г.Г., Королюк В.Н. Типы зональности в гранатах // Геология и геофизика. 1985. № 6. С. 71–73.
 Перфилова О.Ю., Налобина С.С. Зональность гранатов в известковых скарнах Алексеевского месторождения (Северная Хакассия) // Урал. минералог. школа–2013. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. С. 105–109.
 Петровская Н.В. Неоднородность минералов – один из важнейших вопросов современной минералогии // Неоднородность минералов и рост кристаллов: матер. XI съезда ММА (г. Новосибирск). М.: Наука, 1980. С. 3–10.