

М. Д. ДОРФМАН, В. В. ИЛЮХИН, Т. А. БУРОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БАРСАНОВИТЕ

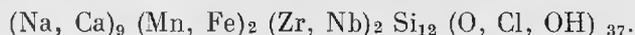
Первое описание барсановита было опубликовано нами в 1963 г. Минерал был найден в одном из пегматитов Хибинского массива, обломки которого были обнаружены среди свалов горных пород поймы р. Петре-лиус в ее верховьях. Минерал образуется по эвдиалиту и отличается от него симметрией и параметрами элементарной ячейки (табл. 1).

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного исследования барсановита

Желтовато-зеленый	Красновато-бурый		Отношение осей
	Стеклообразный блеск	Матовый блеск	
$a = 21,6$	$a = 21,6$	$a = 21,6$	$a_0 : b_0 : c_0 =$ 1,521 : 1 : 0,915
$b = 14,4$	$b = 14,1$	$b = 14,2$	
$c = 13,0$	$c = 13,0$	$c = 12,9$	
$\beta = 118^\circ$	$\beta = 118^\circ$	$\beta = 118^\circ$	

Среди выделений барсановита, достигающих размера 8—10 см в поперечнике, были установлены три разновидности: желтовато-зеленая, прозрачная со стекляннным блеском, красновато-бурая, также прозрачная со стекляннным блеском и красновато-бурая, полупрозрачная с тусклым блеском. Наиболее полно была изучена желтовато-зеленая разновидность. Для нее, на основании химического анализа и результатов рентгеноструктурного исследования, была выведена химическая формула:



В настоящей статье основное внимание уделено изучению двух других красновато-бурых разновидностей барсановита, тусклой и прозрачной.

Среди скоплений барсановита первая полупрозрачная разновидность резко преобладает над всеми другими. Переход ее к прозрачной постепенный.

Тусклая разновидность содержит заметное количество рассеянных пылеватых частиц, которые в отраженном свете напоминают глинистое вещество. К периферии зерен степень непрозрачности барсановита уменьшается, но в непосредственном контакте с окружающими его минералами наблюдается иногда тонкая осветленная кайма толщиной до 1 мм. Среди этой разновидности прозрачная разновидность встречается сравнительно редко и без видимой закономерности. Как правило, размер выделений не пре-

вышает 1—2 см², а толщина участков не более 2 мм. Излом минерала, как и для всех разновидей, мелкокоралловитый до неровного. Довольно обычна для барсановита отдельность в одном направлении.

Микротвердость красновато-бурой разновидности определена методом вдавливания на приборе ПМТ-3: тусклая — 463—538 кг/мм², прозрачная — 412—511 кг/мм² (близка к микротвердости желтовато-зеленой разновидности — от 455 до 535 кг/мм²) и заметно ниже эвколита (средняя — 603 кг/мм²). Красновато-бурые разновидности барсановита имеют несколько иные показатели преломления и пониженный удельный вес (табл. 2).

Таблица 2

Удельный вес и оптические константы барсановита

Разности минерала	Уд. вес	Ng	Nm	Np	Ng - Np	2V	Знак
Желтовато-зеленая	3,073	1,639	1,639	1,633	0,006	13—17	(—)
Красновато-бурая, тусклая	3,013	1,628	1,628	1,624	0,004	12	(—)
Красновато-бурая, прозрачная	—	1,627	1,627	1,623	0,004	—	—

Химический состав барсановита приведен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав барсановита

Оксиды	Вес. %	Атомное количество	Вес. %	Атомное количество	Вес. %
	Анализ 1		Анализ 2		Анализ 3
SiO ₂	48,38	8063	47,99	7999	45,72
TiO ₂	0,09	14	0,13	16	0,23
ZrO ₂	15,55	1264	15,02	1221	12,66
ThO ₂	0,004	—	0,02	—	0,17
Nb ₂ O ₅	1,67	126	1,75	132	2,74
Ta ₂ O ₅	0,21	10	0,09	4	0,05
Tb ₂ O ₃	1,61	96	2,03	124	3,17
Al ₂ O ₃	0,69	136	0,50	96	0,18
Fe ₂ O ₃	0,73	92	1,42	178	0,77
FeO	4,93	685	4,13	574	5,22
MnO	1,72	242	1,83	258	3,66
MgO	Следы	—	Следы	—	—
CaO	10,30	1839	9,86	1761	10,86
SrO	1,40	135	1,86	180	2,45
Na ₂ O	10,64	3432	11,57	3732	10,71
K ₂ O	0,56	118	0,61	130	0,52
Cl	1,44	406	1,56	440	1,00
H ₂ O ⁻	} 0,42	466	} 0,48	534	0,02
H ₂ O ⁺					0,46
Сумма	100,34		100,16		100,59
— Cl ₂ = O	0,65		0,70		0,22
Итого	99,69		99,46		100,37

Анализ 1. Барсановит красновато-бурый, прозрачная разновидь.

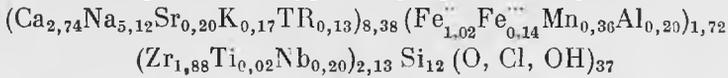
Анализ 2. Барсановит красновато-бурый, тусклая разновидь.

Анализ 3. Барсановит. желтовато-зеленая разновидь.

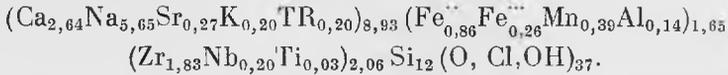
При сравнении желтовато-зеленой разновидности барсановита с красновато-бурными, в последних отмечается некоторое относительное увеличение SiO_2 , ZrO_2 за счет редких земель, Nb_2O_5 , MnO и SrO при более или менее постоянном суммарном содержании железа, щелочных и щелочноземельных элементов.

Расчет химических анализов приводит к следующим формулам:

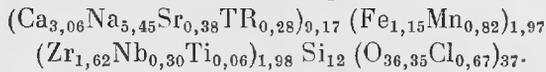
Анализ 1 — красновато-бурый, прозрачный барсановит:



Анализ 2 — красновато-бурый, тусклый барсановит:



Анализ 3 — желтовато-зеленый барсановит:



Расшифровка р. з. э. приводится в табл. 4 (аналитик Г. М. Варшал) (рис. 1). Обращает на себя внимание почти полная аналогия в распределении р. з. э. в красновато-бурых разновидностях и некоторое изменение в соотношениях Се и Y в желтовато-зеленой разновидности. Из сопоставления всех

Таблица 4

Состав р.з.э. в барсановите

Элементы	Красновато-бурый		Элементы	Красновато-бурый	
	Стекланный блеск	Матовый блеск		Стекланный блеск	Матовый блеск
La_2O_3	10,3	14,8	Dy_2O_3	1,9	1,9
CeO_2	49,6	47,0	HO_2O_3	0,4	0,5
Pr_6O_4	4,1	4,6	Er_2O_3	1,0	1,0
Nd_2O_3	14,2	13,5	Tu_2O_3	Следы	0,1
Sm_2O_3	2,7	1,9	Yb_2O_3 } Lu_2O_3 }	0,6	0,7
Gd_2O_3	3,4	2,7	Сумма ThO_2	100,0 0,0043	99,7 0,024
Tb_2O_3 } Y_2O_3 }	11,8	11,0			

трех формул видно, что при сохранении соотношения катионов группы циркония и кремния (2 : 12) наблюдается постепенное уменьшение катионов группы (Fe, Mn) от 1,97 до 1,65. Уменьшение содержания Ca и Na позволяет говорить о возможности гипергенного изменения и о направлении процесса выветривания от желтовато-зеленого неизменного до красновато-бурого, тусклого. Этот процесс приводит, по-видимому, к дефициту катионов первых двух групп, к выносу щелочей и к частичному окислению закисного железа. Подобного рода изменение типично для ряда Хибинских минералов, в частности для эвдиалита при переходе его в цирсит, или при выветривании ринколита, в начальной стадии их изменения. Благоприятным фактором для выветривания барсановита являются условия нахождения глыб пегматита в долине р. Петрелиус. Желтова-

го-зеленая разность оказалась самой свежей лишь потому, что она находилась во внутренних частях скоплений барсановита и тем самым была защищена от непосредственного воздействия внешней среды на минерал. О том, что процесс выветривания коснулся минерала только в начальной стадии его изменения, свидетельствует относительное постоянство межплоскостных расстояний и полная идентичность параметров элементарной ячейки. Таким образом, некоторый дефицит в катионной части является следствием воздействия внешних факторов.

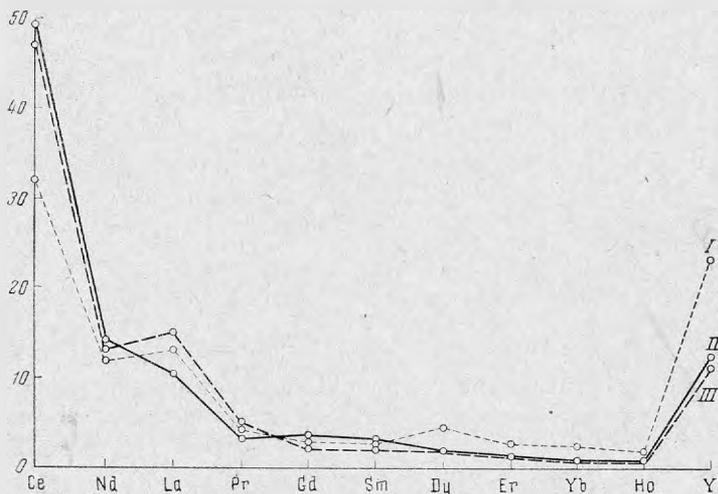


Рис. 1. Состав редкоземельных элементов в барсановите

I — желтовато-зеленая разность; II — красновато-бурая прозрачная разность; III — красновато-бурая, тусклая разность

Незначительная перегруппировка катионов, связанная с этим процессом, приводит к изменению интенсивности соответствующих линий на порошкограммах, что наиболее четко видно при сравнении прозрачной и тусклой разности красновато-бурого барсановита с эвдиалитом. Этот эффект становится еще более заметным после прокалывания образцов при 500°C и особенно при 800°C (области углов $2\theta = 27^{\circ}; 35-38^{\circ}, 51-57^{\circ}, 63-66^{\circ}$).

Появление новых линий на дифрактограмме ($2\theta = 46^{\circ}; 47^{\circ}; 70^{\circ}; 62^{\circ}30'$), по-видимому, связано с понижением симметрии от тригональной (эвдиалит) до моноклиной (барсановит). В пределах разностей красновато-бурого барсановита (тусклого и прозрачного), также прокаленного при $t = 800^{\circ}\text{C}$, различия в общей картине типов на дифрактограммах оказались весьма незначительными.

Барсановит до момента образования спека, т. е. до 980°C , никаких фазовых превращений не обнаруживает. Минерал, прокаленный при 500°C , изменяется мало: желтовато-зеленая разность слегка темнеет, красновато-бурая, прозрачная и матовая теряют прозрачность и становятся более интенсивно окрашенными. При 800° красновато-бурые разности принимают сургучно-красный цвет. Показатели преломления возрастают: у желтовато-бурой $Ng' = 1,653 \pm 0,002$; $Np' = 1,637 \pm 0,002$. Соответственно у красновато-бурой, прозрачной $Ng' = 1,637 \pm 0,002$, $Np' = 1,631 \pm 0,002$. У тусклой разности из-за обилия пылеватых частиц, окрашенных в ржаво-бурый цвет, определить показатель преломления не представилось возможным.

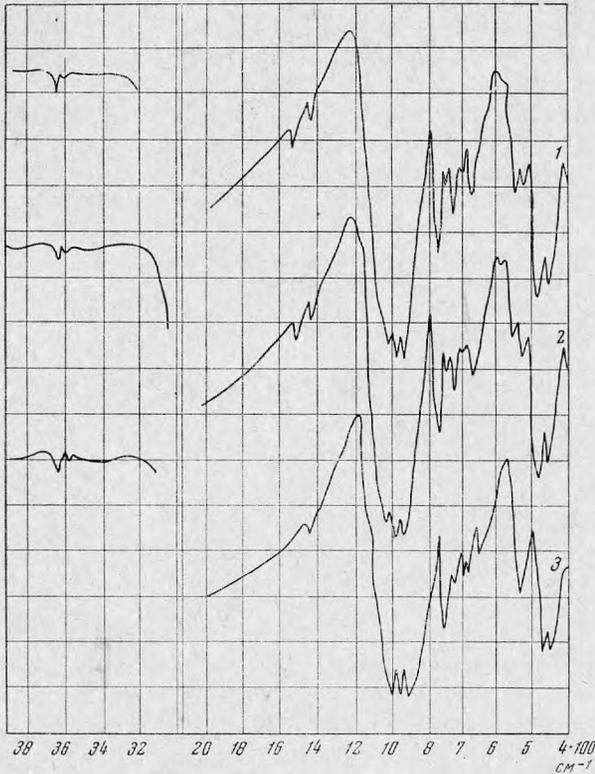


Рис. 2. ИК-спектры барсановита

1 — красновато-бурый, тусклый; 2 — желтовато-зеленый;
3 — эвдиалит

Была сделана попытка уточнить координацию и валентность парамагнитных ионов (Fe, Mn) с помощью электронно-парамагнитного резонанса (Б. Н. Гречушников, В. Ф. Карякин), но метод, к сожалению, из-за высокого процентного содержания этих элементов в минерале не позволил это выяснить.

Положение полос ИК-спектров (Е. С. Рудницкая) в области 3630 см^{-1} (табл. 5, рис. 2) подтверждает присутствие в барсановите группы (ОН). Основное различие между ИК-спектрами барсановита и эвдиалита наблюдается в области полос поглощения 550 см^{-1} : у первого четко проявляются два максимума, у второго — только один. Кроме того, обращают

Таблица 5

ИК - спектры

Минерал	Положение полос поглощения, см^{-1}											
Барсановит ¹ красновато-бурый, тусклый	3635—3600	1520	1433	1020	980	930	740	703	663	533	487	456
Барсановит желтовато-зеленый	3630—3600	1520	1435	1020	980	930	740	703	663	535	485	458
Эвдиалит	3630—3598	1465	1400	1025	975	935	743	700	666	543	485	455

на себя внимание области $1020-930\text{ см}^{-1}$, где меняется интенсивность максимума поглощения ($\sim 1020\text{ см}^{-1}$) и $1400-1520\text{ см}^{-1}$, где у барсановита опять проявляются два максимума, а у эвдиалита только один.

Высказанное в статье (М. Д. Дорфман и др., 1963) предположение, что некоторые эвдиалиты или эвколиты могут при более тщательном изучении оказаться барсановитом, было подтверждено на некоторых образцах Минералогического музея АН СССР из Хибинского массива.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность Б. Н. Гречушникову, В. Ф. Корякину, Г. М. Варшал, Б. П. Соболеву, Е. С. Рудницкой за помощь в работе и академику Н. В. Белову за постоянное внимание и интерес к объектам исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Дорфман М. Д., Илюхин В. В., Бурова Т. А. Барсановит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1963, 153, № 5, 1164—67.