В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ У МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

Сложность состава и структуры минералов группы эвдиалита предопределили разнообразие свойств этих минералов. До последнего времени не были известны закономерности зависимости состава и свойств эвдиалитов. Спорным был, например, вопрос о причине разного оптического знака эвдиалитов. Расшифровка кристаллической структуры эвдиалита и уточнение его формулы способствовали новым поискам зависимостей состава и свойств в этой группе минералов. Нами такое исследование продолжено на образцах Хибинского эвдиалита, как использованных в старых исследованиях [1-3], так и новых. Более 200 жильных и породообразующих хибинских эвдиалитов было оптически изучено в иммерсии. Для 30-50 из них определен удельный вес и сделано определение некоторых элементов (Fe, Mn, H₂O) с целью выбора образцов для полных химических анализов. Из более чем 20 образцов эвдиалитов с полными химическими анализами, имеющихся в нашем распоряжении, было отобрано 13 образцов, наиболее индивидуализированных по составу и свойствам, у которых физические свойства изучались более подробно.

Подробно изученные эвдиалиты из Хибинского щелочного массива отличаются большим разнообразием состава и свойств. Большинство образцов было собрано нами при работе в Хибинах (1960, 1962, 1966 гг.). Часть образцов (352-Б, 870-Б, 710-Б, 550-Б и др.) любезно передана для исследования Л. С. Бородиным. Образцы представляют все основные комплексы пород Хибинского массива и взяты главным образом из пегматитов.

1. Комплекс хибинитов. 21 — трахитоидный хибинит, Айкуайвентчорр. 718 — трахитоидный хибинит, Тахтарвумчорр. 2. Комплекс ийолит-уртитов. Рас-7 — центральная зона микроклин-эгиринового с нефелином и виллиамитом пегматита. Расвумчорр. З. Комплекс пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов Поачвумчоррского типа). 550-Б — микроклин-эгириновый пегматит. Поачвумчорр. 41 — микроклиновый пегматит с поздним эгирином, Поачвумчорр. 4. Комплекс амфиболовых, пироксеновых и слюдяных рисчорритов (Юкспорского тина). УГ-0 — пегматоидный рисчоррит, ущелье Гакмана. 143а — полевошпатовая жила с ринколитом, ущелье Гакмана. 85 --- полевошпат-эгириновый пегматит на контакте рисчорритов и фойяитов, Эвеслогчорр. 201п — пегматит с астрофиллитом в рисчорритах, Эвеслогчорр. 5. Комплекс фойянтов. 57 — полевошпат — нефелиновый пегматит в фойяитах, перевал Юкспорлак. 710-Б — альбитит в фойяитах, Большой Ньерпахк. 352-Б — центральная полевошпатовая зона пегматита в фойяитах, Кукисвумчорр. 870-Б — содалитовая жила в фойяитах, р. Вуонемиок, Каскадный ручей.

Эвдиалит характеризуется следующими макроскопическими особенностями. 21 — выделения и шлировидные скопления неправильной формы до 1 см, цвет красный. 718 — вкрапленность розовых кристаллов неправильной формы. Рас-7 — крупные ярко-малиновые выделения до 2—5 см, местами превращенные в псевдоморфозы цирсиналита и лово-

зерита. 550-Б — неправильные зерна 1—3 мм малинового цвета. 41 округлые выделения до 2 см и тонкие прожилки в салатном микроклине, характерны сиреневый цвет и пластинчатый излом. УГ-0 - неправильные удлиненные выделения и вкрапленность до 0,5 см, сиреневый цвет. 143а — ромбоэдрические кристаллы до 1 см среди полевого шпата и ринколита, цвет коричнево-желтый. 85 — крупные в первые см выделения неправильной формы и желтого цвета с оранжевым оттенком. 201п — пластинчатые выделения лидового цвета, постепенно замещающие в краях желтый первичный эвдиалит, образующий округлые скопления до 3 см, погруженные в агрегат нефелина и ярко-зеленого тонковолокнистого эгирина. 57 — округлые до 0,5 см выделения среди нефелина, цвет темно-желтый. 710-Б — хорошо образованные призматические и бочонковидные кристаллики 1—3 мм длиной, светло-желтые, полупрозрачные, вкрапленные в альбитит, 352-Б — коричневые кристаллы призматически-ромбоэдрического габитуса, размером до 1 см, сросшиеся с пластинчатым полевым шпатом, 870-Б — вкрапленность в содалите округлых и пластинчатых выделений до 3—5 мм буро-фиолетового пвета.

У большинства эвдиалитов нет спайности. Совершенная спайность с жемчужным отливом наблюдается у эвдиалита обр. 41. Пепельный оттенок наблюдается на спайных поверхностях у лилового эвдиалита 201п, образующего гомоосевые псевдоморфозы без резких границ (окисление Mn²⁺→Mn³⁺, увеличение OH) по желтому эвдиалиту без спайности [3].

Все эвдиалиты имеют сходные дебаеграммы в пределах изменчивости, характерной для такой большой минеральной группы.

Среди отобранного для анализа материала (13 образцов) отсутствовали измененные эвдиалиты с пылевидными включениями, видимыми под микроскопом. Образцы 41, 718, 201п, 870 с большим количеством воды в микроскопических зернах, подлежащих исследованиям, гомогенны. Образец 201п представляет одну из зон крупных зональных выделений эвдиалита.

Химический состав эвдиалитов

Эвдиалит имеет очень сложный и изменчивый состав [2, 4]. При расшифровке структуры эвдиалита (он оказался ионообменником; с полостями, в которые могут входить различные ионы) была выведена теоретическая формула эвдиалита: каркас $Na_{12}C_6Zr_3Fe_3(Si_3O_9)_2$ $(Si_9O_{24}(OH)_3)_2$ с добавочными ионами K, Na, Cl, OH и Si [5, 6]. Количество добавочных атомов Si, как и хлора, возможно до 2 и, кроме этого, возможно добавление еще 3 катионов в цеолитные пустоты. Это могут быть в соответствии с [5] атомы Na, K, Ca и TR. Новые данные позволили по-новому осмыслить выполненные нами ранее исследования по химическому составу эвдиалита [2].

Имея данные по размерам элементарной ячейки и плотности проанализированных эвдиалитов, мы смогли пересчитать на формулу по методу Хея выполненные ранее анализы и некоторые новые, выполненные в аналитической лаборатории ИМГРЭ. Полученные расчетом составы гексагональных элементарных ячеек были пересчитаны на меньшие в три раза объемы ромбоэдрических ячеек, соответствующих вышеуказанной теоретической формуле эвдиалита (табл. 1).

В рассчитанных составах была проведена группировка элементов по позициям их в каркасе и по дополнительным позициям в полостях каркаса.

Позиция Na в каркасе: Na. При его недостатке — замещение на K, Ba, Ca, Mn, H₃O. Позиция Ca в каркасе: Ca, Sr, TR. При их недостатке — замещение на Mg, Na. Позиция Fe²⁺ в каркасе: Fe²⁺, Fe³⁺, Mg, Mn. При их недостатке замещение на Ta, Nb, Ti, Zr, Al. Позиция Zr в каркасе: Zr. При его недостатке замещение на Ti, Nb, TR. Позиция Si в каркасе: Si. При его недостатке замещение на Al.

После насыщения всех 48 катионных мест в каркасе к избыточным катионам в полостях относились Si вместе с Al, Fe³⁺ и Fe²⁺, а также K и Na.

При таком распределении катионов руководствовались также следующими соображениями. Возможность замещения «каркасного» Na на Мп в эвдиалитах, высказанная И. Д. Борнеман-Старынкевич [4], подтверждается на нашем материале. Возможность замещения «каркасного» Na на K и (H₃O) доказывается на водно-калиевом эвдиалите (эвколите) (обр. 41), в котором К и Н₃О занимают две трети позиций Na₁₂ в каркасе; что, как будет показано далее, приводит к измеренному максимальному объему элементарной ячейки. Не исключено, что вакантные позиции Na заняты протоном (водородом), но это хуже согласуется с большим количеством К и увеличением объема элементарной ячейки. Проведенное нами статистическое исследование распределение Са в составе эвдиалитов показало, что он в отличие от Na и K характеризуется большим постоянством содержаний. Поэтому среди избытка крупных катионов в полостях помещался сначала К (но не более одного на формулу и в единственной, достаточно для него крупной полости), затем Na.

Количество циркония обычно близко к теоретическому или наблюдается его избыток при недостатке Fe²⁺. Поэтому Nb, Ta, Ti замещают

									4	
-		Pac-7			718		21			
Окисел	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
SiO2	48.58	74.610	24.87	51,42	78,709	26,23	49.04	76.287	25.43	
Al_2O_3		_		0.24	0.442	0,15	0,63	1,214	0.40	
Fe_2O_3		_	_	0.35	0,368	0,13	Не обн	_	-	
FeO	5,20	6,643	2,21	4,30	5,521	1,84	6,20	8,030	2,67	
MgO		-	_	0.18	0.423	0.14	0,12	0,280	0.09	
MnO	0,61	0,756	0.25	1,77	2,273	0.76	0,70	0,934	0.31	
CaO	11,30	18,639	6,21	9,75	16,010	5,33	11,38	18,955	6,32	
SrO	0,51	0,470	0.16	0.74	0,681	0.23	1,68	1.494	0.50	
TR_2O_3	0,18	0,092	0,03	0.10	0.064	0,02	0,98	0,560	0.19	
BaO	-				_		Не обн.	_		
K_2O	1,20	2,307	0.77	0.30	0.552	0.18	3,30	6,536	2.18	
Na2O	14,40	42,906	14.30	14,70	43,615	14.54	9,75	29.319	9.77	
H_2O^+	h	1) '		1	1.18	12,232	4.08	
H_2O-	80,50	5,167	\$ 1,72	2,70	27,570	29,19	Не обн.		-	
Nb_2O_5	0,12	0,092	0.03	Следы			1,00	0.654	0.22	
Ta_2O_5	_		_	_	_		0,02	_	-	
ZrO ₂	15,25	11.595	3.87	12,20	9,109	3.03	11,56	8.777	2,93	
TiO ₂	0,10	0,092	0.03	0,05	0.046	0.01	0,53	0.654	0.22	
Cl	2,60	6,736	2,25	1,12	2,908	0,97	2,15	5,696	1,90	
Сумма	100.55			99,92			100.22			
-O-Cl ₂	0.58			0.25			0.48			
Σ	99,97			99,67			99,74			
Аналитик	H. 1	Г. Шумко	ва	Н. І	•. Шумков	a	З. Т. Қатаева			

Таблица 1 Химические анализы эвдиалитов и их расчет на формулу

Примечание. 1 — вес.%; 2, 3 — содержание ячейки: 2 — гексагональной, 3 — ромбоэдрической.

128

Fe²⁺ или Zr в зависимости от их соотношения. Замещения TR→Zr, Mg→Ca, H₃O→Na, Zr→Fe²⁺, Al→Si в позициях каркаса допускались в исключительных случаях, когда все другие пути распределения катионов каркаса исчерпывались. Часто наблюдаемый суммарный избыток катионов, обычно относимых к позициям Zr и Fe²⁺, заставлял излишек их в виде Al и его заместителей Fe³⁺ и Fe²⁺ помещать в полости структуры совместно с дополнительным кремнием. Al и Fe²⁺, Fe³⁺ могут как и Si размещаться в позициях на тройных осях, в центрах колец (Si₉O₂₇).

Как следует из описания структуры [5], большая подвижность трех «ортотетраэдров», входящих в состав девятерного кольца, позволяет помещать в центрах девятерных колец катионы с размерами от ~1 до ~0,4 Å (от Na до Si). Поэтому размещение избыточного Fe^{2+} как и Fe^{3+} и Al в указанных позициях возможно.

Далее рассчитывалась суммарная валентность, которая компенсировалась сначала ОН и СІ и затем О (табл. 2). О и ОН распределялись в каркасе и полостях, СІ — в полостях. Объединение всех анионов эвдиалита вместе, как это сделала И. Д. Борнеман-Старынкевич [4], не удовлетворяло нас, так как затушевывало связи состава и некоторых физических свойств эвдиалитов. При распределении О, ОН и СІ руководствовались следующим. Согласно [5] СІ не может входить в каркас, а размещается в полостях, где для него отведено место (две позиции на одну формулу). В некоторых случаях превышение валентности катионов каркаса сверх теоретической превосходило 6 единиц. Два ука-

	УГ-0			550-Б		352-Б				
1	2	3	1	2	3	1	2	3		
50.16	73.773	24.59	49.15	75.563	25.19	47.88	75.303	25.10		
0.46	0.813	0.27	1,87	3,510	1,17	0,97	1,887	0,63		
2,08	2,298	0,76	1,01	1,108	0,37	0,97	1,132	0,38		
3,85	4,729	1,56	5,24	7,113	2,37	4,85	6,322	2,11		
0,15	0,354	0,12	0,35	0,739	0,25	Не обн.	-	_		
1,82	2,245	0,75	0,60	0,739	0,25	2,65	3,539	1,18		
11,63	18,350	6,12	12,42	20,415	6,81	10,07	16,986	5,66		
0,71	0,628	0,21	-	-	_	0,45	0,377	0,13		
0,63	0,380	0,13	0,20	0,092	0,03	2,30	1,321	0,44		
0,02	0,018	0,01		-	_	-		_		
1,13	2,086	0,69	2,82	5,542	1,85	1,14	2,359	0,79		
13,22	37,726	12,57	11,24	33,717	11,24	10,16	30,952	10,32		
0,89	8,733	2,91	1,17	12,101	4,03	1,47	15,381	5,13		
0,08	-	-	0,24	_	_	0,14	-	_		
0,35	0,265	0,09	_	_		1,63	1,132	0,38		
0,01	-	-	-		-	0,75	0,283	0,0		
10,82	7,778	2,59	12,04	8,960	2,98	13,49	10,286	3,43		
0,64	0.742	0,28	0,21	0,277	0,09	0,10	0,094	0,0		
1,74	4,349	1,45	1,92	4,988	1,66	1,13	2,925	0,9'		
100,29			100,48			100,15				
0,40			0,43			0,24				
99,89			100,05			99,91				
Γ. Ε	. Черепив	ская	ŀ	1. С. Разин	ra	И.	И. С. Разина			

9 Новые данные о минералах, вып. 28

	85				870-Б		41				
Окисел	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
SiO_2 Al_2O_3	48,45	74,466 5,167	24,82 1,72	46,02 1,82	69,825 3,269 2,179	23,27 1,09 0,73	51,85 1,02	$76,349 \\ 1,769$	$\begin{array}{c} 25,45\\0,59\end{array}$		
FeO MgO MnO	2,66 0,19 2,17	3,414 0,554 2,860	1,14 0,18 0,95			4.27	$3,50 \\ 0,36 \\ 1.36$	4,335 0,708 1,681	$1,45 \\ 0,24 \\ 0,56$		
CaO SrO TR ₂ O ₃	11,19	} 18,455 0,830	} 6,15 0,28	10,96 	17,797	5,93	11.58 1,17 0.35	18,313 0,973 0,177	6,10 0,32 0,06		
BaO K₂O Na₂O	$\begin{bmatrix} - \\ 1, 13 \\ 11, 00 \end{bmatrix}$	2,215 32,655	0,74 10,89	$0,48 \\ 0,46 \\ 7,47$	0,272 0,817 21,883	0,09 0,27 7,29	6,38 3,60	12,032 10,262	 4,01 3,42		
H2O+ H2O- Nb2O5	1,08 0,08 2,20	11,073 	3,69 	$2,47 \\ 0,23 \\ 3,68$	24,970	8,32 - 0,82	4,09 	40,253 	13,42 		
Ta₂O₅ ZrO₂ TiO₂ Cl	Не обн. 11,84 0,23 0,91	8,858 0,277 2,307	2,95 0,09 0,77	10,99 1,02 0,72	8,081 1,180 1,816	2,69 0,39 0,60	12,71 0,36 2,01	9,112 0,354 5,043	3,04 0,12 1,68		
Сумма —О-Сl ₂ Σ	100,47 0,18 100,29			99,78 0,16 99,62			100,84 0,44 100,40				
	И. С. Разина		М.	Е. Казако	ва	З. Т. Қатаева					

Таблица 1. (окончание)

10

занных обстоятельства не позволили вести расчет так, чтобы отношение катионов и анионов равнялось единице отдельно в каркасе и в полостях. По-видимому, содержимое каркаса и полостей участвует в балансе валентностей в какой-то степени совместно, что характерно и для других каркасных силикатов-ионообменников. Итак, Cl распределяли только в полостях. Распределение О и ОН было также вполне определенным. Исходили из того, что кислороду относительно удобнее находиться в каркасе, а группам ОН — в полостях. Поэтому 72 анионных положения каркаса насыщались сначала кислородом и, если его не хватало, — группами ОН. Если атомов кислорода было более 72 в формуле, то вся анионная часть каркаса оказывалась представленной кислородом, а группы ОН и дополнительный кислород размещали в полостях.

Из дополнительных катионов в полостях размещались только Si, Al, Fe, Na, K, из дополнительных анионов в полостях размещались O, OH и Cl. Так получались кристаллохимические формулы эвдиалитов.

Суммарное количество дополнительных катионов (табл. 3) в полостях колеблется в теоретических пределах (0—5), кроме одного случая (обр. 57), у которого эта величина несколько больше (5, 53), и возможно объясняется завышенным определением SiO₂. В восьми случаях количество Σ Si, Al Fe²⁺, Fe³⁺ в полостях колеблется около 2, в остальных случаях оно меньше. Количество К и Na в полостях изменяется от 0 до ~4. В четырех случаях общее количество всех дополнительных катионов близко к насыщению — величине 5.

Характерной особенностью состава эвдиалитов является превышение суммарной валентности катионов по отношению к теоретической в

57				710-Б			201n		143a		
1	2	3	1	2	3	. 1	2	3	1	2	3
46,46	74,760	24,92	49,44	73,768	24,56	48,29	74,498	24,83	46,15	73,966	24,66
2,38	4,637	1,54	2,72	4,655	1,55	2,60	4,633	1,54	0,80	1,541	0,51
0,62	0,773	0,26	1,47	1,611	0,54	2,88	3,336	1,11	0,43	0,539	0,18
4,51	6,085	2,03	1,22	1,522	0,51	1,89	2,409	0,80	5,88	7,878	2,63
1,64	3,960	1,32	0,35	0,716	0,24	0,35	0,741	0,24	Не обн.	-	
2,36	3,188	1,06	4,58	5,640	1,88	3,87	5,096	1,70	3,05	4,141	1,38
11,11	19,015	6,34	9,93	15,846	5,28	14.04	10 100	2010	10,20	17,528	5,84
0,75	0,676	0,22	-	-		$\int^{11,01}$	£ ^{19,458}	∫ ^{0,49}	2,32	2,138	0,71
2.33	1,352	0,45	1,16	0,627	0,21	0,45	0,278	0,09	2,25	0,674	0,22
Не обн.	-		-	-	-	-	_		Не обн.	-	-
1,41	2,898	0,97	1,35	2,596	0,86	1,35	2,687	0,89	3,13	6,414	2,14
10,25	31,973	10,66	9,47	27,305	9,10	9,45	28,261	-9,42	8,98	27,891	9,30
0,72	7,728	2,57	2,97	29,453	9,82	2,02	20,848	6,95	0,92	9,862	3,29
Не обн.			Не обн.		-	0,15			-		
2,22	1,642	0,55	1,43	0,985	0,33	2,03	1,390	0,46	2,45	1,734	0,58
Не обн.	-	—	1,61	0,627	0,21	Не обн.	-	-	0,07	-	-
11,99	9,370	3,12	11,62	8,415	2,81	12,21	9,173	3,39	12,32	9,650	3,23
0,21	0,289	0,09	Не обн.	-		0,24	0,278	0,09	0,53	0,636	0,21
1,26	2,994	1,00	0,92	2,238	0,75	0,82	2,131	0,71	1,17	3,188	1,06
100,22			100,24			100,41	_		100.75		
0,25		-	0,20			0,16			0,28		
99,97		-	100,04			100,25			100,47		
И. С. Разина			И.	И. С. Разина			С. Рази	на	З. Т. Катаева		

позициях каркаса, которая может достигать величины 6,56 (табл. 2, 4). Значительный избыточный заряд наблюдается в позициях Na и Fe²⁺.

Вместе с валентностью дополнительных катионов избыточная валентность «каркасных» катионов создает значительную избыточную валентность по отношению к валентности катионов нормального каркаса Na₁₂Ca₆Fe₃²⁺Zr₃Si₂₄ — 138. Общая валентность катионов в наших образцах эвдиалитов колеблется от 144,56 до 155,71 (табл. 2).

Суммарное количество анионов, которое колеблется от ~74 до ~80, во всех случаях превышает число анионов каркаса (72). Из табл. 2 видно, что количество кислорода колеблется около величины 72, а в одной трети анализов почти равно ей. Отношение катионов к анионам в эвдиалитах — от 0,625 до 0,694. В большинстве эвдиалитов (особенно с высоким превышением валентности катионов каркаса) анионы каркаса представлены одним кислородом, а в остальных анализах количество групп (ОН) никогда не достигает 6, как в анионной части теоретического каркаса. Максимально в каркасе получено в одном случае 3,62 (ОН). Отношение валентности катионов к валентности анионов в каркасе близко к единице, т. е. состав каркаса и полостей относительно независимы. То же отношение в полостях более разнообразно в связи с меньшим количеством катионов и апионов в полостях (сно зависит от количества кислорода в группе (О, ОН, С1)п), но величины образуют характерные группировки (рис. 1). Количество атомов, выражаемое целым числом, получается только в каркасе. В полостях количество атомов дробное.

Среднее отношение количества катионов к количеству анионов в полостях равно 0,587.

Баланс валентносте	й и коли	чество к	атионов	и анионс	ввфо	рмулах э	вдиалито	в (водн	ой форм	ульной ед	инице)		
Показатель	Pac-7	718	21	УГ-0	550-Б	352-Б	85	870-Б	41	57	710-Б	201 n	143a
Превышение валентности катионов										-			
каркаса, $\Delta W K_{\kappa}$	2,57	0,02	2,47	2,06	2,07	4,18	4,72	6,56	1,93	6,24	4,82	6,21	5,41
Количество катионов в полостях, Ки	4,73	4,59	3,23	2,74	4,60	2,67	3,51	0	1,45	5,53	0,70	3,05	3,59
Валептность катионов в полостях, WKn	7,48	11,28	8,45	4,51	10,13	8,03	8,97	0	5,80	11,47	2,66	8,32	7,60
Сумма дополнительных валентностей катионов, $\Delta W K$	10,05	11,30	10,92	6,57	12,20	12,21	13,69	6.56	7,73	17.71	7,48	14,53	13,01
Сумма валентностей катионов (анионов), WK == WA	148.05	149.30	148.92	144.57	150.20	150.21	151.69	144.56	145.73	155 71	145.48	152.53	151.01
Общее количество катионов. К	52 73	52 59	51,23	50 74	52 60	50 67	51.51	48	49 45	53 53	48 70	51 05	51.59
Количество (сумма валентностей) ОН и Сl, W (OH, Cl)	3.97	10.16	5.98	4.36	5,69	6 10	4.46	5.89	3,19	3 57	8 71	7.66	4.35
Сумма валентностей кислорода. WO	144 08	139 14	142.94	140.21	144.51	144 11	147.23	138 67	142.54	152 14	136 77	144 87	146.66
Общее количество кислорода. О	72.04	69 57	71.47	70.10	72.25	72 05	73 61	69 33	71.27	76.07	68 38	72 43	73.33
Общее количество анионов, А	76 01	79 73	77.45	74.36	77 94	78 15	78 07	75 22	74.46	79 64	77 09	80 09	77.68
Отношение количества катионов к	0,604	0,660	0 664	0 692	0.675	0.610	0,660	0,620	0.665	0,675	0,695	0,627	0.66
KONNACCIBY ANNOLOS, K/A	0,094	60 57	74 47	70,002	0,070	79	79	0,008	74 97	79	0,020	0,037	79
Количество кислорода в каркасе, Ок		09,57	0	10,10	14	0.05	12	09,00	11,21	14	00,00	0 43	1 4 93
Количество ОН в каркасе (ОН)	0,04	9 / 9	0 52	4 00	0,20	0,05	1,01	9.67	0 73	4,07	2 69	0,45	1,55
KONNACCIBO OH B RAPRACC, (OH)R	4 79	2,40	2 55	1,50	4 02	5 12	2 60	2,01	0,70	0 57	3,04	6.05	2 20
KOMMACTBO CL B HOJOCTAX, (OII)II	1,74	0,70	3,00	1,01	4,05	0.07	0.77	2,04	1 0,10	2,57	4,54	0,55	3,45
KOMMACTEO CI E HONOCTAX, CIII	2,25	0,97	1,90	1,45	1,00	0,97	0,11	0,00	1,00	1,00	0,75	0,71	1,00
$\begin{array}{c} \text{OM}_{\text{III}} \\ \text{OH}_{\text{III}} \end{array}$	1,76	6,76	3,55	1,01	4,28	5,18	5,30	2,62	0,78	6,64	4,34	7,38	4,62
		-					-		-	75.0			
					*								

ω.

10

Таблица 2

14

Таблица 2 (окончание)													
Показатель	Pac-7	718	21	УГ-0	550-Б	352-Б	85	870-Б	41	57	710-Б	201 n	143a
Сумма валентностей О и ОН в кар- касе, W (O, OH) _к Сумма валентностей О и ОН в поло-	144	141,57	143,47	142,10	144	144	144	141,34	143,27	144	140,38	144	144
c_{TRX} , W(O, OH) _n	1,80	6,76	3,55	1,01	4,53	5,23	6,91	2,62	0,78	10,71	4,34	7,81	5,95
(O, OH, Cl) _п	4,01	7,72	5,45	2,46	5,94	6,15	6,07	3,22	2,46	7,64	5,09	8,09	5,68
Сумма валентностей О, ОН и СГ в полостях, WA _п	4,05	7,73	5,45	2,46	6,19	6,20	7,68	3,22	2,46	11,71	5,09	8,52	7,01
сумма валентностей катионов кар- каса, WK _к Отношение валентности катионов к	140,57	138,02	140,47	140,06	140,07	142,18	142,72	144,56	139,93	144,24	142,82	144,21	143,41
валентности анионов в каркасе, WK_{κ}/WA_{κ} Отношение валентности катионов к	0,976	0,975	0,979	0,986	0,973	0,987	0,991	1,023	0,977	1,002	1,017	1,001	0,996
валентности анионов в полостях, WKn/WAn	1,847	1,459	1,556	1,833	1,636	1,295	1,168	0	2,358	0,979	0,523	0,977	1,084

×.

Таблица 3

Соотношение в количестве (К)_п и валентностях W(К)_п дополнительных катионов в полостях каркаса эвдиалитов (в одной формульной единице)

Формула	Pac-7	718	21	NL-0	550-B	352-B	85	870-B	41	57	710-B	20I II	143a
(Si, Al, Fe) _п	1,01	2,23	1,96	0,59	2,17	2,15	2,32	0	1,45	2,51	0,70	2,22	2,00
(Na, K) _п	3,72	2,36	1,27	2,15	2,43	0,52	1,19	0	0	3,02	0	0,83	1,59
K(Si, Al, Fe, Na, K) _п	4,73	4,59	3,23	2,74	4,60	2,67	3,51	0	1,45	5,53	0,70	3,05	3,59
W(Si, Al, Fe) _п	3,76	8,92	7,18	2,36	7,70	7,51	7,78	0	5,80	8,45	2,66	7,49	6,01
W(Na, K) _п	3,72	2,36	1,27	2,15	2,43	0,52	1,19	0	0	3,02	0	0,83	1,59
W(Si, Al, Fe, Na, K) _п	7,48	11,28	8,45	4,51	10,13	8,03	8,97	0	5,80	11,47	2,66	8,32	7,60

Таблица 4

Изменение валентностей (против нормальных) в позициях каркаса эвдиалитов (в одной формульной единице)

Обра-	Поз	иции ато	моввк	аркасе			Обра-		ace	- 5			
зец	Na	Ca	Fe	Zr	Si	Σ	зец	Na	Ca	Fe	Zr	Si	2
Рас-7 718 21 УГ-0 550-Б 352-Б 85	$0,65 \\ 0,06 \\ 1,32 \\ 0,89 \\ 1,34 \\ 1,41 \\ 1,56$	$ \begin{array}{r} 0,03 \\ -0,40 \\ 0,19 \\ 0,09 \\ 0,03 \\ 0,44 \\ 0,28 \\ \end{array} $	1,89 0,36 0,96 1,03 0,70 2,33 2,88	0 0 0,05 0 0	0 0 0 0 0 0	2,57 0,02 2,47 2,06 2,07 4,18 4,72	870-Б 41 57 710-Б 201 _п 143a	3,43 0,60 3,39 1,69 2,52 2,15	$0,15 \\ 0,06 \\ 0,45 \\ -0,06 \\ 0,09 \\ 0,22$	3,71 1,27 2,40 3,00 3,60 3,04	0 0 0,19 0	0,73 0 0 0 0 0	6,56 1,93 6,24 4,82 6,21 5,41

Таблица 5	
Химические особенности разновидностей эвдиалитов	

Показатель	1	2	3	4 -	5
Превышение валентности					
катионов каркаса, ΔWKк	0-2,5	4-6	5-6,5	2	6
Превышение валентности в позиции Na	0-1,3	1,4-3,4	1,7-3,4	0,6	2,5
Превышение валентности в позиции Fe ²⁺	0,4-2	2,3-3	3-3,7	1,3	3,6
Количество Mn→Na	0-0,5	1-1,4	1,7-3,3	0,1	1,7
Количество H ₃ O→Na	0	0	0,6-1	4	0
Количество TR→Ca	0 - 0, 2	0,1-0,5	0,15-0,2	0,06	0,09
Количество К→Na	0-1	0-1	0,3-0,7	4.	0,06
Количество́ (Nb+Ta+ +Fe ³⁺)→Fe ²⁺ или Zr	0-1	0,5-1,8	1-1,6	0,24	1,7
Количество ОН \rightarrow О в кар- касе	0-2,4	0	2,7-3,6	0,7	0
Количество Na+K в поло- стях, (Na, K) _п	1,3-3,7	0,5-3	0	0	0,8
Количество Cl в полостях, Cl_{π}	1 - 2, 2	0,8-1	0,6-0,7	1,7	0,7
Количество ОН в полостях, (OH) п	1-6,8	2,6-5,1	2,6-4,3	0,8	7
Отношение WKк/WAк	0,97 - 0,98	0,99-1	1,02	0,98	1
Отношение WK _п /WA _п	1,46-1,85	0,98-1,3	0-0,5	2,36	0,98

Примечание. Эвди: литы, обогащенные: I—щелочами (обр. Рас — 7, 718, 21 УГ-0,550-Б); 2—Мп, ТР, Nb (Обр. 352-Б, 85, 57, 143а); 3—H₃O, Mn, Nb, Fe³+, OH (обр. 870-Б, 710-Б); 4—K, H₃O (обр. 41); 5—Mn. Nb, Fe³+, (OH)_{Π} (обр. 201_{Π}).



Рис. 1. Соотношение валентности анионов в полостях (WA)_n к валентности катионов в полостях (WK_n) в эвдиалитах

1

- 1 эвдиалиты, обогащенные H₃O, Mn, Nb, Fe³⁺, OH;
- 2— эвдиалиты, обогащенные Мл, TR, Nb или Мл, Nb, Fe³⁺, (OH),;
- 3 эвдиалиты, обогащенные щелочами, а также Н₃О

Результаты группировки элементов выражены в кристаллохимических формулах. Их анализ и анализ табл. 2 позволил уловить главные особенности химизма характерных групп эвдиалитов (табл. 5). На нашем материале выделяются следующие химические разновидности эвдиалитов.

1. Эвдиалиты, обогащенные щелочами. Для характерно них высокое общее содержание Na и в меньшей степени К. 2. Эвдиалиты, обогащенные Mn, TR, Nb. Для них характерно высокое суммарное превышение валентности «каркасных» катионов в результате замещений Mn→Na, TR→Ca, Nb→Fe²⁺ или Zr и кислородный состав анионной части каркаса. 3. Эвдиалиты, обогащенные Н₃О, Мп, Nb, Fe³+, OH. Для них характерно аналогичное значительное превышение валентности «каркасных» катионов (особенно за счет Мп→Na и Fe³⁺, Nb→Fe²⁺), а также значительное замещение H₃O→Na и OH→O в каркасе; низкое содержание катионов в полостях. 4. Эвдиалиты, обогащенные К, Н₃О. В таком эвдиалите одна треть позиции Na занята К и одна треть — Н₃О. Превышение валентностей «каркасных» катионов незначительно. 5. Эвдиалиты, обогащенные Mn, Nb, Fe³⁺, (OH). Для них характерно максимально полученное количество ОН в полостях. По многим химическим свойствам они близки к эвдиалитам второй или третьей груплы, отличаясь малым количеством TR, большим количеством Fe³⁺ и отсутствием H₃O в каркасе.

 $\begin{array}{l} Pac-7. \ (Na_{11,35}Ca_{0,40}Mn_{0,25})_{12} \ (Ca_{5,81}Sr_{0,16}TR_{0,03})_6 \ (Fe_{2,07}^{2+}Zr_{0,87}Nb_{0,03}Ti_{0,03})_3Zr_3Si_{24}O_{72} \parallel \\ \P(Si_{0,87}Fe_{0,14}^{2+}Na_{2,95}K_{0,77})_{4,73}(O_{0,04}(OH)_{1,72}Cl_{2,25})_{4,01} \end{array}$

 $\begin{aligned} & \text{718. } (\text{Na}_{11,94}\text{Mn}_{0,06})_{12}(\text{Ca}_{5,33}\text{Sr}_{0,23}\text{TR}_{0,02}\text{Na}_{0,42})_{6} \\ & (\text{Fe}_{1,84}^{2+}\text{Fe}_{0,13}^{3+}\text{Al}_{0,15}\text{Mg}_{0,14}\text{Zr}_{0,03}\text{Mn}_{0,70}\text{Ti}_{0,01})_{3}\text{Zr}_{3}\text{Si}_{24}(\text{O}_{69,57}(\text{OH})_{2,43})_{72} \parallel (\text{Si}_{2,23}\text{Na}_{2,18}\text{K}_{0,18})_{4,59} \\ & ((\text{OH})_{6,76}\text{Ci}_{0,97})_{7,72} \end{aligned}$

21. $(Na_{9,50}Ca_{1,01}K_{1,18}Mn_{0,31})_{12}(Ca_{5,31}Sr_{0,50}TR_{0,19})_6(Fe_{2,54}^{2+}Mg_{0,09}Ti_{0,15}Nb_{0,22})_3 (Zr_{2,93}Ti_{0,07})_3$ Si₂₄(O_{71,47}(OH)_{0,53})₇₂ || (Si_{1,43}Al_{0,40}Fe_{0,13}^{2+}Na_{0,27}K_{1,00})_{3,23}((OH)_{3,55}Cl_{1,90})_{5,45}

$$\begin{split} & \mathbf{y}_{\Gamma=0} \cdot (\mathrm{Na_{11,11}}\mathrm{Ca_{0,42}}\mathrm{Ba_{0,01}}\mathrm{Mn_{0,46}})_{12} (\mathrm{Ca_{5,70}}\mathrm{Sr_{0,21}}\mathrm{TR_{0,09}})_{6} (\mathrm{Fe_{1,56}^{2+}}\mathrm{Fe_{0,76}^{3+}}\mathrm{Al_{0,27}}\mathrm{Mg_{0,12}}\mathrm{Mn_{0,29}})_{3} \\ & \langle \mathrm{Zr_{2,59}}\mathrm{Ti_{0,28}}\mathrm{Nb_{0,09}}\mathrm{TR_{0,04}}_{3} \mathrm{Si_{24}} (\mathrm{O_{70,10}}(\mathrm{OH})_{1,90})_{72} \| (\mathrm{Si_{0,59}}\mathrm{Na_{1,46}}\mathrm{K_{0,69}})_{2,74} ((\mathrm{OH})_{1,01}\mathrm{Cl_{1,45}})_{2,46} \end{split}$$

550. $(Na_{9,81}K_{0,85}Ca_{1,09}Mn_{0,25})_{12}(Ca_{5,72}Mg_{0,25}TR_{0,03})_{6}(Fe_{2,37}^{2+}Fe_{0,37}^{3+}Ti_{0,07}Al_{0,19})_{3}$ $(Zr_{2,98}Ti_{0,02})_{3}Si_{24}O_{72} || (Si_{1,19}Al_{0,98}Na_{1,43}K_{1,00})_{4,60}(O_{0,25}(OH)_{4,03}Cl_{1,66})_{5,94}$ **352.** $(Na_{10,32}K_{0,27}Ca_{0,23}Mn_{1,18})_{12}(Ca_{5,43}Sr_{0,13}TR_{0,44})_6(Fe_{2,07}^{2+}Zr_{0,43}Nb_{0,38}Ta_{0,09}Ti_{0,03})_3$ $Zr_3Si_{24}O_{72} \parallel (Si_{1,10}Al_{0,63}Fe_{0,38}^{3+}Fe_{0,04}^{2+}K_{0,52})_{2,67}(O_{0,05}(OH)_{5,13}Cl_{0,97})_{6,15}$

 $\begin{array}{l} 85. \ (\mathrm{Na_{10,44}Ca_{0,61}Mn_{0,95}})_{12}(\mathrm{Ca_{5,54}Mg_{0,18}TR_{0,28}})_{6}(\mathrm{Fe}_{1,14}^{2+}\mathrm{Fe}_{1,11}^{3+}\mathrm{Ti}_{0,04}\mathrm{Al}_{0,22}\mathrm{Nb_{0,49}})_{3} \\ (Zr_{2,95}\mathrm{Ti}_{0,05})_{3}\mathrm{Si}_{24}\mathrm{O}_{72} \parallel (\mathrm{Si}_{0,82}\mathrm{Al}_{1,50}\mathrm{K_{0,74}Na_{0,45}})_{3,51}(\mathrm{O}_{1,61}(\mathrm{OH})_{3,69}\mathrm{Cl_{0,77}})_{6,07} \end{array}$

 $\begin{array}{l} 870. \ (\mathrm{Na}_{7,29}\mathrm{K}_{0,27}\mathrm{Ba}_{0,09}\mathrm{Ca}_{0,08}\mathrm{Mn}_{3,26}(\mathrm{H}_{3}\mathrm{O})_{1,01})_{12}(\mathrm{Ca}_{5,85}\mathrm{TR}_{0,15})_{6} \\ (\mathrm{Fe}_{0,73}^{3+}\mathrm{Ti}_{0,08}\mathrm{Al}_{0,36}\mathrm{Mn}_{1,01}\mathrm{Nb}_{0,82})_{3}(\mathrm{Zr}_{2,69}\mathrm{Ti}_{0,31})_{3}(\mathrm{Si}_{23,27}\mathrm{Al}_{0,73})_{24}(\mathrm{O}_{69,33}(\mathrm{OH})_{2,67})_{72} \parallel \\ \parallel ((\mathrm{OH})_{2,62}\mathrm{Cl}_{0,60})_{3,22} \end{array}$

 $\begin{array}{l} \textbf{41.} (K_{4,01}Na_{3,42}(H_{3}O)_{3,97}Ca_{0,48}Mn_{0,12})_{12}(Ca_{5,62}Sr_{0,32}TR_{0,06})_{6} \\ (Fe_{1,45}^{2+}Mg_{0,24}Al_{0,59}Mn_{0,44}Zr_{0,04}Nb_{0,12}Ti_{0,12})_{3}Zr_{3}Si_{24}(O_{71,27}(OH)_{0,73})_{72} \parallel \\ \parallel Si_{1,45}((OH)_{0,78}Cl_{1,68})_{2,46} \end{array}$

57. $(Na_{s,61}Ca_{2,33}Mn_{1,06})_{12}(Ca_{4,01}Mg_{1,32}Sr_{0,22}TR_{0,45})_6(Fe_{2,03}^{2+}Fe_{0,21}^{3+}Nb_{0,55}Ti_{0,09}Zr_{0,12})_3$ $Zr_3Si_{24}O_{72} \| (Si_{0,92}Al_{1,54}Fe_{0,05}^{3+}Na_{2,05}K_{0,97})_{5,53}(O_{4,07}(OH)_{2,57}Cl_{1,00})_{7,64}$

710. $(Na_{8,83}K_{0,86}Mn_{1,69}(H_{3}O)_{0,62})_{12}(Ca_{5,28}Mg_{0,24}TR_{0,21}Na_{0,27})_{6}$ $(Fe_{0,51}^{2+}Fe_{0,54}^{3+}Mn_{0,19}Nb_{0,14}Ta_{0,21}Al_{1,41})_{3}(Zr_{2,81}Nb_{0,19})_{3}Si_{24}(O_{68,38}(OH)_{3,62})_{72} \parallel (Si_{0,56}Al_{0,14})_{0,70}$ $(OH)_{4,34}Cl_{0,75})_{5,09}$

201n. $(Na_{9,42}K_{0,06}Ca_{0,82}Mn_{1,70})_{12}Ca_{5,67}Mg_{0,24}TR_{0,09})_{6} (Fe_{0,80}^{3+}Fe_{1,11}^{3+}Zr_{0,39}Nb_{0,46}Ti_{0,09}Al_{0,15})_{3}$ $Zr_{3}Si_{24}O_{72} \parallel (Si_{0,83}Al_{1,39}K_{0,83})_{3,05}(O_{0,43}(OH)_{6,95}Cl_{0,71})_{8,09}$

 $143a. (Na_{8,71}K_{1,04}Ca_{0,77}Mn_{1,38})_{12}(Ca_{5,07}Sr_{0,71}TR_{0,22})_{6}(Fe_{1,98}^{2+}Nb_{0,58}Ti_{0,21}Zr_{0,23})_{3}$ $Zr_{3}Si_{24}O_{72} || (Si_{0,66}Al_{0,51}Fe_{0,18}^{3+}Fe_{0,65}^{2+}Na_{0,59}K_{1,00})_{3,59}(O_{1,33}(OH)_{3,29}Cl_{1,06})_{5,68}$

Выделенные группы разновидностей эвдиалитов четко обособляются по химическим характеристикам, приведенным в табл. 5.

Образец 870-Б из 3 группы и обр. 41 (4 группа) по существу являются новыми минералами, так как в образце 870-Б отсутствует Fe^{2+} , замещенное в основном на Mn, Nb и Fe^{3+} , а в обр. 41 две трети позиции Na занято K и H₃O.

Проводилась длительная работа по поискам корреляций между физическими свойствами эвдиалитов и их химическим составом. В результате выявлены различные комплексные химические показатели, которые находятся в наиболее простой зависимости с определенными физическими свойствами эвдиалитов (табл. 6). Комплексный химический показатель N характеризует превышение валентности в каркасе за счет главных замещений в нем. Величины (K, H₃O)_к и (Na, K)_п, (OH)_п показывают содержание некоторых катионов и анионов соответственно в каркасе и полостях. Величина F показывает содержание в эвдиалитах магнитных ионов Fe и Mn.

Параметры элементарной ячейки эвдиалитов и их зависимость от состава

Измерения параметров элементарной ячейки выполнялись по дифрактограммам, которые сняты на дифрактометре ДРОН-1 в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. Дифрактограммы получены на отфильтрованном Feka-излучении (фильтр Mn) с внешним стандартом — отражением (111) Si. В качестве основы для расчетов взята проиндицированная рентгенограмма эвдиалита из работы [7] с

136

Показатель	Pac-7	718	21	УГ-0	550-B	352-Б	85	870-Б	41	57	710-Б	210п	143a
Замещения в каркасе, $N = Mn \rightarrow Na + TR \rightarrow Ca +$ + Nb Ta Ti \rightarrow (Fe ²⁺ или													
$Zr) + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	0,34	0,22	0,94	1,72	0,74	2,12	2,92	5,35	0,42	2,36	2,98	3,45	2,39
Қи Н ₃ О в каркасе, (К, Н ₃ О) _к	0	0	1,18	0	0,85	0,27	0	1,28	7,98	0	1,48	0,06	1,04
Si, Al, Fe, Na и K впо- лостях, K _п	4,73	4,59	3,23	2,74	4,60	2,67	3,51	0	1,45	5,53	0,70	3,05	3,59
N(K, H ₃ O) n	0,34	0,22	-0,24	1,72	-0,11	1,85	2,92	4,07	-7,56	2,36	1,50	3,39	1,35
Na, К и ОН в полостях, (Na, K) п + (OH) п	5,44	9,19	4,82	3,16	6,46	5,65	4,88	2,62	0,76	5,59	4,34	7,78	4,88
$N + K_{II}$	5,07	4,81	4,17	4,46	5,34	=4,79	6,43	5,35	1,87	7,89	3,68	6,50	5,98
$F = Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn$	2,46	2,73	2,98	-3,07	2,99	3,67	3,20	5,00	2,01	3,90	2,83	3,49	4, 19
$(Na, K)_{\pi} + (OH)_{\pi} - N$	5,10	8,90	3,88	1,44	5,72	3,53	1,96	-2,73	0,36	3,23	1,35	7,33	2,49

Таблица 6 Комплексные химические показатели эвдиалитов

	Таблица 7			
Параметры и объем	элементарной	ячейки	эвдиалитов	

Обра- зец	a ₀ , Å	c ₀ , Å	<i>a</i> _R , Å	α _R , град.	V ₀ , Å ³	Обра- зец	a ₀ , Â	c00 Å	<i>a</i> _{<i>R</i>} , Å	α _R , град.	V ₀ , Å ³
Рас-7 718 УГ-0 21 550-Б 352-Б 57	$14,357 \\ 14,392 \\ 14,364 \\ 14,344 \\ 14,371 \\ 14,344 \\ 14,323 \\ 1$	29,86 29,89 29,92 29,77 29,79 29,78 29,75	12,955 12,97 12,97 12,92 12,94 12,93 12,915	67,30 67,38 67,24 67,40 67,40 67,40 67,40 67,36	5336,3 5361,3 5346,0 5304,4 5328,0 5306,2 5291,4	85 870-Б 41 710-Б 201 п 143а	14,323 14,282 14,392 14,305 14,295 14,357	29,72 29,57 29,97 30,04 29,71 29,80	12,90 12,85 12,99 12,98 12,98 12,89 12,94	67,40 67,59 67,28 66,90 67,36 67,40	5280,0 5229,4 5382,1 5329,6 5263,7 5319,4

Примечание. a_0 , c_0 —параметры элементарной ячейки в гексагональных осях, точность $\pm 0,005$ — 0,01 Å; a_R , α_R — параметры элементарной ячейки в рэмбээдрических осях, точность $a_R \pm 0,005$ —0,01 Å, $\alpha_R \pm 0,05^\circ$; V_0 — объем гексагональной элементарной ячейки, точность $\pm 0,1$ Å³.

параметрами гексагональной элементарной ячейки $a_0 - 14,4, c_0 - 29,7$ Å. Параметр a_0 определялся из отражения (3250), параметр c_0 из отражения (3039). Для расчетов использованы формулы:

$$a_{0} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3} (h^{2} + k^{2} + hk) + \left(\frac{c}{a}\right)^{2} l^{2}},$$

$$c_{0} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{2} (h^{2} + k^{2} + hk) \left(\frac{c}{a}\right)^{2} + l^{2}}.$$

Параметр с₀ рассчитывался методом последовательного приближения (дважды). С помощью формул

$$a_R = \frac{a}{3} \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2} \quad \text{is } \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2 \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

рассчитаны параметры в ромбоэдрических осях.

В табл. 7 даны параметры в гексагональных и ромбоэдрических осях и объем гексагональной элементарной ячейки. Из нее и рис. 2 видно, что наибольший объем элементарной ячейки у обр. 41, обогащенного К и H₃O, замещающих Na. Далее следуют эвдиалиты, в которых наблюдается обогащение щелочами и весьма малое значение химического показателя N (табл. 6) (обр. 718, УГ-0, Рас-7, 550-Б). По мере увеличения N, в особенности за счет замещения Na на Mn, уменьшается объем элементарной ячейки (обр. 143а, 352-Б, 57, 85, 201п). Обр. 21 и 710-Б занимают промежуточное положение. В них сочетается большая величина N с большим содержанием щелочей (обр. 21) или с замещением Na на H₃O (обр. 710-Б). Наименьший объем элементарной ячейки получен у обр. 870-Б, в котором, несмотря на замещение Na на H₃O, наблюдается самое значительное замещение Na на Mn. Параметр a_0 находится в обратной зависимости от величины N (рис. 3), уменьшается с увеличением N (замещение на мелкие ионы в каркасе).

Зависимость удельного веса эвдиалитов от их состава

Удельный вес эвдиалитов измерялся гидростатическим методом и методом поплавка с точностью $\pm 0,01-0,005$. Измерения выполнялись Г. Г. Прохоровой (ИМГРЭ) и Т. Н. Ивановой (МГУ). Удельный вес



Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки эвдиалитов от соотношения между замещением катионов каркаса на катионы с большим зарядом и меньшим размером (величина N) и замещением на K и H₃O (величина K, H₃O) к

Рис. 3. Зависимость параметра эвдиалитов a_0 и величины N

образцов изменяется от 2,74 до 3,03 (табл. 8) и увеличивается с увеличением значений $N + K_n$, т. е. с увеличением количества дополнительных катионов в полостях и замещения катионов каркаса на более тяжелые и мелкие катионы (рис. 4).

Зависимость магнитной восприимчивости эвдиалитов от состава

Удельная магнитная восприимчивость эвдиалитов измерялась по методу Фарадея М. Н. Лисуновой (МГУ). Два образца измерены тем же методом Н. В. Добровольской (ВИМС). Все эвдиалиты оказались парамагнетиками с удельной магнитной восприимчивостью в интервале 5—25·10⁻⁶ см³/г (табл. 8). Наименьшая магнитная восприимчивость получена для обр. 41, наибольшая — у обр. 870-Б. Корреляция между величиной F — общей суммой магнитных катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Мп и магнитной восприимчивостью хорошая (рис. 5).

Зависимость микротвердости эвдиалитов от химического состава

Микротвердость эвдиалитов измерялась с точностью ± 10 кгс/мм² на приборе ПМТ-3 в искусственных шлифах, приготовленных из разноориентированных зерен. Измерения на разных зернах усреднялись. Включены ранее выполненные измерения из работы [1]. Новые измерения дополнительных образцов выполнены Т. Н. Ивановой (МГУ). Микротвердость варьирует в пределах ~500—700 кгс/мм² (табл. 8). Обращает на себя внимание очень низкая твердость обр. 41, обогащенного К и Н₃О и обладающего малым превышением валентности каркасных катионов. За исключением обр. 21 микротвердость довольно хорошо коррелирует с величиной $N + K_{\pi}$, т. е. она возрастает с замещением катионов каркаса на более мелкие и тяжелые катионы с более высокой валентностью, что увеличивает прочность связей в структуре, и с увеличением дополнительных катионов в полостях структуры (рис. 6).

Свойство	Pac-7	718	21	УГ-0	550-Б
Удельный вес, <i>d</i>	2.87	2,84	2,92	2,74	2,88
Микротвердость, <i>H</i> , кгс/мм ²	636	645	694	615	575
Магнитная восприимчивость, $\mu \cdot 10^{-6}$, см ³ /г	8,1	11,15	11,6	9,7	9,6
Светопреломление по	1,597	1,609	1,605	1,005	1,002
Πe	1,600	1,610	1,608	1,606	1,005
$n_g - n_p$	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001
$n_{\rm c.p.} = (2n_0 + n_e)/3$	1,598	1,609	1,606	1,605	1,602
Оптический знак (n ² —1)/(n ² +2) Рефракция Лоренца—Ло-	+ 0,34118	+ 0,34625	0,34487	+ 0,34441	0, 34303
рентца (n ² —1)/(n ² +2)/d Цвет	0,118878 Малиновый	0,121919 Розовый	0,118106 Красный	0,125697 Сиреневый	0,119107 Малиновый

Таблица 8 Физические свойства эвдиалитов

47

Зависимость светопреломления эвдиалитов от состава

Светопреломление эвдиалитов измерялось методом фокального экранирования и на приборе ППМ-1 с точностью $\pm 0,001$. Светопреломление эвдиалитов колеблется в широких пределах $\sim 1,600-1,650$ (табл. 8). С некоторым разбросом точек, но достаточно определенно устанавливается зависимость между средним светопреломлением и составом: среднее светопреломление $(2n_0 + n_e)/3$ увеличивается с величиной $N + K_{\pi}$, т. е. с возрастанием замещения каркасных катионов на более тяжелые и мелкие катионы и с увеличением количества дополнительных катионов в полостях (рис. 7).

При незначительном двупреломлении и оптических аномалиях установление оптического знака эвдиалитов усложняется. В шлифах и иммерсионных препаратах многократно был измерен оптический знак всех образцов. Оптически положительными эвдиалитами оказались образцы Рас-7, 718, 21, УГ-0, 550-Б, т. е. все эвдиалиты, обогащенные щелочами, а также обр. 201п, содержащий около 7 групп (ОН) в полостях. Образцы эвдиалитов, обогащенных Mn, TR, Nb (обр. 552-Б, 85, 57, 143а), оказались оптически отрицательными, т. е. эвколитами. В других группах разновидностей эвдиалитов обр. 41, 870-Б и 710-Б оказались эвколитами.

Не свойственное эвдиалитам повышенное двупреломление наблюдается у эвколита 870-Б и эвдиалита 201п, и это связано с их более поздним изменением (окисление Mn²⁺→Mn³⁺, увеличение содержания H₃O или OH). Ранее нами наблюдалось подобное увеличение двупреломления при гомоосевом (без разрушения структуры) псевдоморфном изменении эвдиалита [3]. Возможно, такое двупреломление носит аномальный характер (аномальные цвета интерференции наблюдаются), так как попадает в полосу поглощения. У обр. 870-Б и 201п интенсивный плеохроизм.

И. Д. Борнеман-Старынкевич [4] связывала появление отрицательного оптического знака эвдиалитов с повышенным содержанием TR. И, хотя многие эвколиты содержат повышенное количество TR, оптический знак определяется особенностями всего химического состава эвдиалитов. Появлению отрицательного оптического знака способствуют замещения $Mn \rightarrow Na$, $(Nb+Ta+Ti+Fe^{3+}) \rightarrow Fe^{2+}$ или Zr, TR \rightarrow Ca, т. е.

352-Б	85	870-Б	41	57	710-Б	201п	143a
2,95 611	2,91 600	2,87 658	2,74 492	3,03 640	2,79 545	2,93 580	3,02 693
13,351.6181.6120,0061,6160,34945	12,651,6201,6160,0041,6190,35081	24,951,6521,6400,0121,6480,36385	5,05 1,602 1,594 0,008 1,599 0,34164	15,251,6301,6200,0101,6270,35444	$ \begin{array}{r} 11,4\\1,602\\1,599\\0,003\\1,601\\-\\0,34257\end{array} $	$15,3 \\ 1,620 \\ 1,630 \\ 0,010 \\ 1,623 \\ + \\ 0,35263$	13,31,6351,6280,0071,633 $-0,35715$
0,118457 Коричне- вый	0,120553 Желтый	0,126777 Буро-фиолето- вый	0,125051 Сиреневый	0,116976 Желтый	0,122785 Желтый	0 , 120351 Лиловый	0,118262 Коричнево- желтый

возрастание величины N, а появлению положительного оптического знака увеличение в полостях количества K, Na и OH. Однако многочисленные другие примеси в составе каркаса и содержимого полостей несколько искажают эту зависимость (рис. 8). Зависимость между оптическим знаком и светопреломлением отсутствует. Это лишний раз доказывает, что оптическая анизотропия эвдиалитов зависит от большого количества сочетающихся химических показателей.

Заключение

Изучение физических свойств и состава значительного количества Хибинских эвдиалитов различного генетического положения позволило подобрать 13 образцов эвдиалита с большим разнообразием состава и свойств, изучение которых существенно расширяет представление о зависимостях состава и свойств минералов группы эвдиалита. Среди этих образцов оказались такие, в которых Fe³⁺>Fe²⁺, Mn>Fe²⁺, K>Na, а также с существенным содержанием TR, Nb и H₂O (H₃O и OH). Эти данные вместе с данными о редкоземельном эвдиалите (эвколите) [8] и о гидроэвдиалите [9] дают представление о сложности состава эвдиалитов.

В табл. 9 обобщены физические свойства химических разновидностей эвдиалитов. Обогащенный К и Н₃О эвдиалит обладает наиболее индивидуальным набором свойств. Хорошо согласуются большой размер элементарной ячейки, низкие удельный вес, светопреломление, микротвердость и магнитная восприимчивость. Несколько больше величины всех соответствующих свойств, кроме объема элементарной ячейки у эвдиалитов, обогащенных щелочами. Они еще выше, а объем элементарной ячейки еще меньше, у эвдиалитов, обогащенных Мп, TR, Nb. Эвдиалиты, обогащенные H₃O, Mn, Nb, Fe³⁺, OH, занимают промежуточное положение между тремя предыдущими группами. Все их физические свойства колеблются в широком диапазоне. Эвдиалит, обогащенный Mn, Nb, Fe³⁺, (OH)_п, отличается от последних оптическим знаком.

Таким образом, на физические свойства эвдиалитов существенно влияют: 1) превышение валентности различных катионов в позициях каркаса; 2) количество различных катионов в полостях; 3) замещение в каркасе K, H₃O \rightarrow Na; 4) количество групп (OH) в полостях; 5) сумма Fe²⁺, Fe³⁺, Mn.



Рис. 4. Зависимость удельного веса d эвдиалитов и величины N+K,

12

Рис. 5. Зависимость магнитной восприимчивости $\mu \cdot 10^{-6}$ см³/г и суммы магнитных атомов эвдиалитов F





Оптически положительные эвдиалиты обладают избытком K, Na и ОН в полостях. Оптически отрицательные эвдиалиты (эвколиты) имеют значительное превышение валентности у катионов каркаса. Термин «эвколит» нельзя употреблять для обозначения определенной минеральной разновидности, а только для обозначения оптически отрицательных разностей эвдиалитов.

На физические свойства эвдиалита влияет также количество окисленного марганца (Mn²⁺→Mn³⁺). При этом резко возрастает светопреломление (обр. 870-Б, 201п) и появляется ярко выраженный плеохроизм (обр. 870-Б, No — розово-желтая, Ne — фиолетовая; обр. 201п, Na желтая, Ne — лиловая). Определение количественного соотношения между Mn²⁺ и Mn³⁺ позволит уточнить зависимости состава и свойств эвдиалитов. Об окислении части марганца в обр. 870-Б и 201п говорит





их спектр поглощения с Mn³⁺ [3] и замеченное ранее [2] затруднение растворения этих эвдиалитов в кислотах (увеличение ковалентности связи).

По особенностям состава и свойств группа эвдиалита не менее сложна, чем, например, группа турмалина.

Химические особенности Хибинского эвдиалита хорошо увязываются с химическими особенностями пород массива. Обогащенный щелочами (особенно натрием) малиновый эвдиалит встречается в зоне ийолитуртитов. Красный эвдиалит зоны хибинитов несколько менее обогащен натрием. Значительное количество калия характерно для эвдиалитов из пойкилитовых нефелиновых сиенитов горы Поачвумчорр. Здесь же найден калий-оксониевый эвдиалит. Эвдиалиты из зоны слюдяных и других

Свойство	1	2	3	4	5
Объем элементарной	F00/ / F00/ 0	FR00 0 FR10 1	F000 / F000 0	r000 d	F000 F
ячеики, V ₀ , А°	5304, 4 - 5361, 3	5280, 0-5319, 4	5229, 4-5329, 6	5382,1	5263,7
Удельный вес, d	2,74-2,92	2,91 - 3,03	2,79-2,87	2,74	2,93
Микротвердость, <i>Н</i> кгс/мм ²	575 - 694	600-693	545 - 658	492	580
Магнитная воспри- имчивость, µ·10 ⁻⁶	8,1-11,6	12,65 - 15,25	11, 4-24, 95	5,05	31,7
Светопреломление,					
n_0	1,597 - 1,609	1,618 - 1,635	1,602 - 1,652	1,602	1,620
n _e	1,600-1,610	1,612 - 1,628	1,599-1,640	1,594	1,630
$n_g - n_p$	0.001 - 0.003	0.004 - 0.010	0.003 - 0.012	0,008	0,010
Оптический знак	+	-		-	
Цвет	Малиновый, крас- ный, сиреневый, розовый	Красно-бурый, желто-коричневый	Лилсво-фиолето- вый, желтый	Сиреневый	Лиловый

Таблица 9

Физические	свойства	химических	разновидностей	эвдиалитов
------------	----------	------------	----------------	------------

Примечание. Эвдиалиты сботященные: I - щелочами: 2 - Mn, TR, Nb; 3 - H₂O, Mn, Nb, Fe³⁺, OH;**4**- K, H₃O, 5 - Mn, Nb, Fe³⁺, (OH)_п.

рисчорритов на горах Юкспор, Эвеслогчорр имеют изменчивый состав, но обычно содержат повышенное количество Mn, Fe³⁺, TR, Nb. Еще в большей степени обогащены этими элементами эвдиалиты из зоны фойяитов, особенно во внешней части этой зоны. Повышение количества ОН и Н₃О, замещение Mn²⁺→Mn³⁺ связано с гидротермальными вторичными процессами и проявлено в эвдиалитах из пограничных областей зон фойяитов и рисчорритов. В изучаемых образцах указанные вторичные изменения не меняют гомогенности эвдиалита (ионный обмен).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Фекличев В. Г., Разина И. С., Катаева 3. Т. Типы эвдиалитов Хибинского щелочного массива. В кн.: Экспериментально-методические исследования руд-
- ных минералов. М.: Наука, 1965. 2. Фекличев В. Г. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиалитов.— В кн.: Экспери-ментально-методические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965.
- Фекличев В. Г. Оптические свойства хибинских и других эвдиалитов. Тру-ды ИМГРЭ, 1963, вып. 15.
- 4. Борнеман-Старынкевич И. Д. Эвдиалит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975. 5. Голышев В. М., Симонов В. И., Белов
- Н. В. О кристаллической структуре эв-

диалита. — Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 1.

- 6. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. The crystal structure of Eudialyte .- Tschermaks Mineral and Petrogr. Mitt., 1971, Bd. 16.
- 7. Буссен И. В., Рогачев Д. А. Породообразующий эвдиалит Ловозерского ще-лочного массива.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуостро-
- ва, № 5. Л.: Наука, 1967. 8. Анненкова Г. А., Молева В. А. О ред-коземельном эвколите из Хибин.— Труды Минералогического музея АН СССР
- им. А. Е. Ферсмана, вып. 14, 1963. 9. Ефимов А. Ф., Кравченко С. М., Вла-сова Е. В. К минералогии щелочных пегматитов Инаглиского массива.— Труды ИМГРЭ, вып. 16, 1963.