

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

АКАДЕМИЯ НАУК
СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Экспресс-ИНФОРМАЦИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ В МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

№ 40



1972

МОСКВА

Экспресс - ИНФОРМАЦИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ В МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Редакторы серии канд. геол.-мин. наук Л. В. Бершов,
канд. геол.-мин. наук Н.Н. Перцев

Рефераты 92 - 94

№ 40

25 октября 1972 г.

УДК 549. 283

92. ВЫЯВЛЕНИЕ КОРЕННОГО ИСТОЧНИКА РОССЫПНОГО ЗОЛОТА РАЙОНА ХАНС - ПИК [ШТАТ КОЛОРАДО] ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПОВ СВИНЦА И ДРУГИХ ДАННЫХ

Antweiler J. C., Doe B. R., Delevaux M.H. Lead isotope and other evidence on the bedrock source of placer gold at Hahns Peak, Colorado. "Econ. Geol.", 1972, 67, № 3, 302 - 314 (англ.)

Геология района. Месторождение россыпного золота в районе горы Ханс-Пик (северо-западная часть штата Колорадо, округ Рут, 48,3 км к северу от Стимбот-Спрингс) было открыто в 1865 - 1866 гг, Д. Ханом. Россыпи обнаружены в бассейнах южных, юго-восточных и северных водотоков, берущих начало на склонах горы Ханс-Пик, и разрабатывались почти непрерывно до начала XX в.

Гора Ханс - Пик является самой высокой в районе, в геологическом строении которого принимают участие отложения формаций Гус-Эрг (пермь), Ред-Пик, Джелл и Попо-Аг (триас), пачка Белл-Спрингс формации песчаников Наггет (триас ?), отложения формаций Сандаанс и Моррисон (юра), песчаники Дакота и глинистые сланцы Манкос (мел) и породы формации Браунс-Парк (миоцен-плиоцен ?). Отложения Браунс-Парк и более древних формаций слагают куполообразную структуру, обусловленную внедрением интрузива Ханс-Пик в плиоцене. Интрузив состоит из силлов риолитовых порфиров и центрального штока, в осевой части которого имеется трубчатое тело эксплозивных брекчий. Источником обломков, сохранившихся от эрозии в измененных риолитах и вулканогенно-осадочных породах, обнаруживаемых примерно в 1,6 км западнее горы Ханс - Пик, был, вероятно, материал взрывных извержений из ее жерла. Остатки отложений формации Браунс-Парк и более древних сохраняются на северо-западном склоне и кое-где на вершине, причем слои их падают в сторону наклона горы. Четвертичные коллювиальные отложения, состоящие из глины и угловатых блоков риолитов, конгломератов, песчаников, глинистых сланцев и метаморфизованных осадочных пород, перекрывают коренные породы во многих местах, особенно около подошвы горы. В долинах водотоков имеются четвертичные аллювиальные отложения. Примерно 75-90 % валунов и гальки в этих отложе-

ниях составляют риолитовые порфиры, остальное – преимущественно граниты, кварциты, песчаники, кварц и кремни.

Главной структурой северной части Ханс–Пик является разлом Кинг Соломон, который служит северной границей широтного горста длиной 24,2 и шириной 6,4 км, в пределах которого располагается интрузивный купол. Восточнее горы Ханс–Пик имеются разломы, секущие контакт интрузивного тела с докембрийскими породами хребта Парк–Рейндж, представленными в основном гранитами, гнейсами, кристаллическими сланцами и кварцитами. Кругопадающие ларамийские надвиги, которыми докембрийские породы надвинуты на мезозойские отложения, встречаются в зоне примерно 3,2 км восточнее горы Ханс–Пик. Участки к югу и западу от горы обнажены плохо, но местами все же можно обнаружить сбросы, сопряженные с купольными структурами.

Интенсивные поиски коренных источников Au приводили пока к открытию месторождений только Pb, Zn, Cu и Ag или незначительных Au – кварцевых жил. Имеется несколько гипотез относительно коренных источников, в частности, наиболее популярная из них связывает образование Au с риолитовыми порфирами Ханс–Пик. В ее пользу свидетельствуют: дренаж продуктивными водотоками горы Ханс–Пик, риолит–порфировый состав большинства валунов в россыпях, минерализованность порфиров Ханс–Пик во многих участках и присутствие не больших количеств Au в анализах риолитовых порфиров.

Согласно второй гипотезе, Au извлекалось из галечных конгломератов с обломками кварцитов и кремней, залегающих в основании толщи песчаников Дакота, так как в некоторых участках развития толщи конгломератов при промывке обнаруживается Au. Кроме того, конгломераты покрывали большую часть площади района Ханс–Пик до куполообразования, они не удалены эрозией со склонов и размываются притоками ручьев, в долинах которых разрабатываются россыпи. Материал конгломератов толщи Дакота извлекался, вероятно, из осадочных пород, покрывающих территорию хребта Парк–Рейндж в доларийское время, и в нем могло сконцентрироваться Au из жил, залегавших в размываемых породах.

По следующей гипотезе, источником Au служили базальные конгломераты формации Браунс – Парк, так как некоторое количество Au находят в сростках с жильным кварцем, который имеется в отложениях этой формации, но не наблюдается в риолитовых порфирах. Входящие в состав конгломератов гальки и валуны жильного кварца, кристаллических сланцев и гнейсов образовались, по–видимому, в процессе эрозии докембрийских пород при воздымании хребта Парк–Рейндж. Размыв самих конгломератов формаций Браунс–Парк или Дакота при воздымании участка Ханс Пик должен был привести к перемыву и рееконцентрации содержащегося в них Au вокруг поднимавшейся структуры.

Наконец, согласно четвертой гипотезе, источником жильного Au были докембрийские породы хребта Парк–Рейндж.

Таким образом, большинство предположений сводится к тому, что коренным источником Au является или третичная минерализация, связанная с риолитовыми порфирами Ханс – Пик, или докембрийская ми-

нерализация хребта Парк–Рейндж, расположенного к востоку от рассматриваемого района.

Доказательства существования эндогенной докембрийской минерализации в Парк–Рейндж и в его продолжении в Вайоминге, в горах Сьерра – Мадре, довольно многочисленны, так что, несмотря на отсутствие значительных рудных месторождений, можно предполагать существование докембрийского рудного пояса. Наиболее известной минерализованной площадью является меднорудный район Энкампмент в Вайоминге (примерно в 32,2 км северо–западнее Ханс–Пик), но гораздо ближе, начиная от рудника Гринвилл и на протяжении 80,5 км к северу от него, известно более 20 докембрийских рудопроявлений и месторождений Au, Ag, Cu, Pb и Zn. Эта минерализация, судя по ряду геологических наблюдений, не моложе последнего регионального метаморфизма.

Более поздняя и гораздо слабее проявленная эпоха докембрийской минерализации представлена Pb – и Ag – жилами рудника Элххорн и россыпями Три–Форкс и связана, по–видимому, с мелкими гранитными интрузиями.

Третичная минерализация связана с внедрением интрузии Ханс–Пик. В риолитовых порфирах широко распространен пирит, кроме того, в эксплозивных брекчиях и окружающих их измененных риолитах встречена вкрашенность сульфидов Pb, Zn и Ag; на западном склоне горы на рудниках Ройал–Флаш и Том–Там, на южном склоне на руднике Саутерн–Кросс и на других участках найдены Pb – Zn – Ag – руды. Видимое Au, однако, обнаружить не удалось, хотя анализами оно устанавливалось.

Рекогносцировочное опробование на Au. В геологических образованиях, которые, вероятно, были источниками Au, проведено опробование на Au.

Образцы были собраны из рудопроявлений в докембрийских породах Фарэлл–Маунтин, восточнее Ханс–Пик, и на участке Мидл–Форк по реке Литл–Снейк, севернее Ханс–Пик, из конгломератов и песчаников формаций Дакота и Браунс–Парк, из риолитов Ханс–Пик по трассе вокруг горы на уровне ~ 30, 48 км, из разведочных шурfov и отвалов на Ханс – Пик и из зон контакта риолитов с осадочными породами.

Приведены результаты анализов на Au, в зависимости от типов пород и геологического возраста: в минерализованных докембрийских породах отмечаются следы Au, в неизмененных осадочных породах Au практически отсутствует, в неизмененных риолитах наблюдаются следы Au. В метаморфизованных осадочных породах и в пиритизированных или гидротермально измененных риолитах Au обнаруживалось часто. Нигде содержание его не достигало промышленного, и в шлиховых пробах Au не обнаружено, но образец пиритового концентрата из рудника Ройал–Флаш, где добывается некоторое количество серебра и свинца, дает 0,9 г/т Au и 0,8 г/т Ag.

Полученные данные свидетельствуют, что во всех случаях содержание Au для изотопного анализа Pb оказывается недостаточным. По–видимому, подходящими для такой цели могут быть только россыпные месторождения Au.

Спектрографические и микрозондовые анализы Au . Были сделаны количественные спектральные анализы на Ag , полукачественные спектральные (шестиступенчатые) на 30 других элементов и определения пробности Au из трех наиболее продуктивных россыпных месторождений : Литл – Ред – Парк (северо – восточнее Ханс – Пик), Уэйс – Галч или Джонни – Тамм (юго – восточнее Ханс – Пик) и Поверти – Бар (южнее Ханс – Пик).

Образцы из этих трех участков, хотя и несколько различаются по содержанию Ag и пробности Au , вероятно, имели общий источник , сущим по тому , что все они содержат Pb (хотя и в самых разных количествах) и сравнительно большие количества Ag и малые Cu . Fe в анализах Au не является показательным , так как оно присутствует в виде примеси на поверхности зерен или образует вокруг них пленки . V обнаружен только в образцах из Уэйс – Галч и, по – видимому , тоже имеет пленочный характер . Непостоянство содержания Pb обусловлено неравномерным распределением мельчайших включений PbS , которые обнаруживаются при сильном увеличении . Вариации содержания Ag вызваны как неравномерностью его распределения в пределах каждого зерна , так и вымыванием Ag из внешних частей зерен россыпного Au .

Au из всех трех россыпей внешние одинаково : зерна его не плоские , а представляют собой прутки , сферы , глобулы и угловатые зерна золотисто – желтого цвета . Средняя длина зерен примерно 1 мм , а размер включений галенита меньше 20 мкм . Микрозондовые анализы зерен Au из Литл – Ред – Парк и рудника Ройал – Флаш показывают , что содержания Ag в центральной части зерен заметно колеблются , не опускаясь ниже 26 % , тогда как внешние части некоторых зерен из россыпей содержат всего 0,7 % Ag . Среднее содержание Ag в центральных частях зерен Au из Литл – Ред – Парк (36,8 %) позволяет предположить генетическую связь его с Au из Ройал – Флаш (36,3 %), несмотря на то , что сравниваемые месторождения расположены на противоположных склонах горы .

Неизвестно , встречается ли в Au рассматриваемого района Pb в какой – либо иной форме , чем в виде примеси PbS . Включения PbS , по – видимому , слишком редки , чтобы можно было приписать им весь Pb найденный спектральными анализами . Кроме того , в некоторых образцах Au , где Pb спектрографически найден , включения PbS вообще не обнаруживаются . Большинство образцов самородного Au содержит до 0,10 % и более Pb и до 10 % и более Ag . Можно предположить , что при кристаллизации металлического Au из гидротермальных растворов несущих одновременно Ag и Pb , кристаллическая решетка образующегося твердого раствора Au и Ag захватывает ионы Pb²⁺ , промежуточные по размеру между ионами Au и Ag , или атомы Pb в качестве дефектов решетки .

Изотопные анализы Pb . Определялся изотопный состав Pb четырех образцов докембрийского PbS (рудники Гринвилл , Славония , Элхорн , россыпь Три – Форкс), трех образцов третичного PbS (вкрашенная Pb – Zn – Ag – руда из бурового керна и образцы из отвалов рудника Том – Там), двух образцов полевых шпатов (свежий санидин из минерализованной зоны в трубчатом теле эксплозивных брекчий Ханс – Пик

и санидин из неминерализованных риолитов за пределами зоны минерализации или окорудных изменений россыпи Уэйс – Галч) и двух образцов россыпного Pb (Литл – Ред – Парк и Уэйс – Галч , соответственно севернее и юго – восточнее горы Ханс – Пик).

Pb из PbS анализировали с помощью трехленточного источника на масс – спектрометре , прокалиброванном по трем стандартам изотопного состава Pb , с использованием данных по отношениям / кларков изотопов Pb .

Точность измерения изотропных отношений Pb из полевого шата и Au несколько меньше , чем для PbS , так как в них были найдены лишь микрограммовые количества Pb . Измерения проводились с использованием одноленточного Re – источника . Для извлечения Pb из отобранных из россыпных концентратов Au последнее растворяли в царской водке или испаряли в вакууме и выделяли Pb в колонке с анионообменной смолой . Pb очищали экстрагированным дитизоном , связывали в виде нитрата и осаждали на Re – нить в форме сульфида .

В таблице представлены полученные данные .

Анализ результатов и выводы . Полученные результаты показывают , что исследованные Pb можно разделить на пять групп : Гринвилл , Элхорн , третичный жильный , полевошпатовый и Pb из Au .

Группа Гринвилл включает рудный Pb месторождений Гринвилл и Славония с изотопным составом , сравнимым с составом Pb из многих других образцов докембрийского PbS Колорадо , Нью – Мексико , Аризоны и Южной Дакоты . Модельный возраст рудных Pb этого состава ~ 1700 млн . лет , они , по – видимому , древнее наиболее раннего регионального метаморфизма в Колорадо и предшествуют всем основным гранитным батолитовым интрузиям Колорадо , исключая батолит Боулдер – Крик , датированный Pb – Sr – методом в 1700 млн . лет . Возможен и другой вариант , согласно которому гринвиллские руды связаны с третичной минерализацией и Pb извлекался из источника возраста 2000 млн . лет с отношением U²³⁸ / Pb²⁰⁴ ~ 1,2 . Однако это менее вероятно , так как структурный контроль руд показывает , что они древние , слишком мало образцов имеет согласные модельные возрасты , и в Колорадо неизвестны породы возраста 2000 млн . лет , которые могли бы служить источником этого Pb .

Группа Элхорн , включая Три – Форкс , имеет Pb , более богатый радиогенными изотопами и более молодой , чем в первой группе . Этот Pb , возможно , связан с небольшими докембрийскими интрузивами , пока еще не датированными радиометрическими методами . Модельный возраст Pb из U (~ 1450 млн . лет) , совпадает с возрастом магматической деятельности , широко распространенной по всему району Скалистых гор в пределах штата Колорадо . Возможно , что рудный Pb Элхорн связан с изверженными породами именно этого комплекса .

Третичные жильные Pb , хотя и несколько меняются по составу , изотопически подобны друг другу ; это относится и к Pb из полевого шата минерализованных и неминерализованных пород штока , но оба они содержат значительно меньше радиогенных изотопов , чем жильный Pb . Риолитовые порфиры Ханс – Пик , куполообразно припод-

Изотопные анализы свинца из района Ханс – Пик , Колорадо

Образец и место его взятия	Рb 206 /Рb 204	Рb 207 / Рb 204	Рb 208 /Рb 204	Трехкомпонентные координаты (Рb 206 + Рb 207 + Рb 208 = 100)		
				Рb 206	Рb 207	Рb 208

Анализы с трехленточным источником (представленные отношения усреднены по двум опытам , май 1970 г .)

Галенит из рудника Том–Там, нижняя штольня, западный склон горы Ханс – Пик	18,626	15,606	37,237	26,061	21,836	52,102
Галенит из керна скважины, про- буренной в некке эксплозивных брекчий, глубина 209,4 м . Ханс – Пик	18,700	15,613	37,246	26,131	21,817	52,047
Галенит из скважины, глубиной 264,2 м	18,681	15,600	37,192	26,137	21,826	52,036
Галенит из рудника Гринвилл	15,673	15,234	35,134	23,732	23,067	53,200
Галенит из рудника Славония	15,686	15,247	35,176	23,727	23,063	53,209
Галенит из рудника Элкхорн	16,147	15,380	35,496	24,092	22,947	52,961
Галенит из россыпи Три–Форкс	16,297	15,396	35,520	24,247	22,906	52,847

Анализы с одноленточным рениевым источником (однократные опыты , февраль 1963 г .

Россыпное золото, Литл–Ред– Парк	18,04	15,47	36,94	25,60	21,96	52,44
Россыпное золото, Вайс–Галч	18,35	15,58	37,14	25,83	21,92	52,25
Неминерализованные полево– шпатовые порфирь, Вайс–Галч	17,25	15,38	36,56	24,94	22,23	52,83
Полевой шпат, минерализован– ная брекчия некка из керна, глу– бина 357,9 м , Ханс – Пик	17,31	15,42	36,61	24,96	22,24	52,80

нявшие отложения формации Браунс-Парк (миоцен–плиоцен ?), датируются радиометрическими методами в 10–14 млн. лет . Третичные PbS относятся к минерализации, наложенной на риолитовые порфиры но, несомненно, генетически связанный с ними .

Образцы Pb из россыпного Au несколько отличаются друг от друга, но оба по изотопному составу являются промежуточными между Pb полевого шпата и жильными . Так как кривая модели смешивания четко проводится через точки, представляющие отношения Pb²⁰⁶/Pb²⁰⁴ и Pb²⁰⁷/Pb²⁰⁴ для третичного жильного Pb , Pb из Au , из штока и из группы Гринвилл, можно предполагать , что эти четыре группы связаны между собой , например, общим источником докембрийского возраста и величиной отношения U/Pb ; возрасты же минерализации различны – докембрийский и третичный . В то же время Pb группы Элхорн, по–видимому , имеют совсем другой источник .

Можно, вероятно, постулировать существование на неизвестной глубине большого магматического очага, который содержит некоторое количество Pb из докембрийского источника (возраст ~1700 млн. лет) и с которым были генетически связаны риолитовые порфиры горы Ханс – Пик . Рудоносные флюиды также отщеплялись от того же магматического очага в более позднее время , но, мигрируя через докембрийские или осадочные породы , заимствовали из них Pb с большим содержанием радиогенной компоненты , чем в магматическом очаге . Весьма низкие концентрации U и Th в россыпном Au не позволяют объяснить содержание радиогенной компоненты в Pb примесью этих радиоактивных элементов и указывают на привнос радиогенного Pb из более древнего источника , поэтому можно полагать, что Au отлагалось упомянутыми выше растворами, но менее контаминированным веществом древних вмещающих пород . Размеры зерен Au в некоторых россыпях больше, чем в жилах , из которых оно должно было извлекаться . Если россыпное Au Ханс – Пик извлекалось из золотосодержащего пирита , то после окисления пирита , растворения Au и в процессе последующего его переотложения самородки должны были расти . При таком механизме образования зерен россыпного Au включения PbS в них можно было бы рассматривать как вторичные . Pb в этом случае можно считать смесью Pb из полевого шпата и третичного жильного Pb , что объяснило бы его положение на кривой модели смешивания .

Таким образом , спектрографические и геохимические данные, изотопный анализ Pb и географическое положение россыпей свидетельствуют в пользу связи Au – минерализации с третичной магматической деятельностью , а не с докембрийскими породами или толщами конгломератов формаций Дакота или Браунс – Парк .

Действительный механизм образования эндогенной Au – минерализации или наличие в пределах района промышленных концентраций Au в геологическом прошлом или в настоящее время все еще неясен . Если вокруг некка эксплозивных брекчий были сформированы золоторудные жильные тела , то часть из них могла еще сохраниться от эрозии, что может быть проверено комбинацией геофизических и геохимических поисков с проходкой разведочных канав .

Для выяснения возможности использования изотопных анализов Pb из россыпного Au для поисков коренных месторождений Au , необходимо более широкое и всестороннее изучение вариаций изотопов состава Pb из минералов и пород изучаемого района . Следует заметить, что из 174 проб Au , проанализированных спектрографически , более половины содержали заметные количества Pb .

В. В. Иваненко

УДК 549. 623. 54 : 549. 623. 52

93. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В БИОТИТАХ И МУСКОВИТАХ

Forbes Warren C. An interpretation of the hydroxyl contents of biotites and muscovites. "Miner. Mag.", 1972 , 38, № 298, 712 – 720 (англ .)

Сложность химического состава слюд известна . Детальные их исследования показали, что сложность состава возникает из–за разнообразных ионных замещений в октаэдрической , тетраэдрической и межслоевой катионных позициях . В структуру слюды могут входить многие катионы в результате изоморфных замещений или связанных катионных замещений сразу и в тетраэдрической , и в октаэдрической позициях .

В ряде работ была высказана мысль, что существует связь между анионными компонентами слюд и зарядами катионов . Было установлено, что биотиты с дефицитом гидроксильных групп образуются в результате окисления Fe²⁺ в Fe³⁺ ; этот процесс сопровождается потерей водорода , что необходимо для сохранения зарядовой нейтральности соединения . Содержание гидроксильных групп в слюдах изучено детально . Анализ 65 образцов флогопитов и биотитов показал, что содержание (OH, F) колеблется в пределах от 5,52 до 0,96 (если считать , что в формульной единице содержится 24 (O, OH, F) . Отмечалось , что в большей части исследованных образцов слюд наблюдался дефицит гидроксильных групп (OH⁻, F < 4), но исследователи пришли к заключению, что содержание Fe³⁺ в структуре количественно не зависит от наблюдаемого соотношения OH⁻ / O⁼. Было высказано предположение , что слюды с дефицитом гидроксильных групп образуются при окислении Fe²⁺ или при потере H₂O , или в результате обоих этих процессов , идущих при нагревании . Выдвинута также гипотеза , что отношение OH⁻ / O⁼ может контролироваться по летучести кислорода . Попытки синтезировать щелочно–магнезиальный амфибол дали возможность получить слюду необычного состава . Эта слюда K₂Mg₆Si₈O₂₂(OH)₂ может быть названа четырехкремнистым флогопитом . Так как для этой фазы характерен дефицит гидроксила , она оказалась очень подходящим объектом для дальнейших исследований соотношений между катионными замещениями и содержаниями (OH, F) в природных слюдах .

Условия синтеза , Слюда синтезировалась из смеси окислов и карбонатов , состоящей из K₂CO₃ , MgO и SiO₂ . Обычно 40 мг исходного материала плюс 1–2 мг H₂O запаивались в капсулу из благородного ме-

тала . Использование H_2O в больших пропорциях приводило к заметному выщелачиванию K_2O и SiO_2 из твердой фазы . Для синтезирования применялась стандартная установка , все температуры и давления выдерживались с точностью до $\pm 5^{\circ}C$ и ± 20 бар соответственно . Через 72 – 96 час из исходного материала состава $K_2O \cdot 6MgO \cdot 8SiO_2$ с избытком H_2O получалось 100 % слюды . По соображениям стехиометрии слюда должна иметь формулу $K_2Mg_6Si_8O_{22}(OH)_2$ и отличаться от флогопита замещением $Al^{3+} + H^{+} \rightleftharpoons Si^{4+}$. Поскольку октаэдрические позиции целиком заняты Mg^{2+} , разбаланс заряда , вызванный замещением $Al - Si$, преодолевается заменой одной гидроксильной группы , приходящейся на 12 (O, OH) , на атом кислорода . Были синтезированы также четырехкремнистые слюды состава $K_2Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4$ и $K_2Fe_5Si_8O_{20}(OH)_4$, в которых замещение Al происходит по схеме $0,5R^{2+} + Al^{3+} - Si^{4+}$ и поэтому содержание гидроксила в слюде остается нормальным . Результаты экспериментов по гидротермальному синтезу с исходной системой $K_2O \cdot 6MgO \cdot 8SiO_2 \cdot xH_2O$ показали , что при температурах ниже примерно $750^{\circ}C$ образуется один лишь четырехкремнистый флогопит . С повышением температуры начинают образовываться ассоциации форстерит- $K_2O \cdot 5MgO \cdot 12SiO_2$ - $K_2O \cdot MgO \cdot 3SiO_2$ – пар ; клиноэнstatит – $K_2O \cdot MgO \cdot 3SiO_2$ – пар и форстерит – расплав – пар , каждой из которых соответствует вполне определенная область Р – Т – условий . В некотором интервале Р – Т – значений присутствуют в заметных количествах и высоко-, и низкотемпературные ассоциации . Все эксперименты по гидротермальному синтезу полностью воспроизводятся , и слюда может образовываться в отсутствие других фаз . Однако добавление небольших количеств высокотемпературных ассоциаций , содержащих $K_2Mg_5Si_12O_{30}$, к уже синтезированным четырехкремнистым флогопитам с целью получения обратного процесса привело к распаду слюды при температурах уже в $650^{\circ}C$ и давлении 2000 бар . Ниже $650^{\circ}C$ соединение $K_2Mg_5Si_12O_{30}$ реагирует с парами , в результате чего образуются слюда $K_2Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4$ и кварц . Отсюда можно сделать вывод , что четырехкремнистый флогопит неустойчив в исследованной области условий образования . Однако ввиду низкого содержания гидроксильных групп в этой фазе она может оказаться устойчивой при условиях , характеризующихся дефицитом или отсутствием паров . Фазы $K_2O \cdot 5MgO \cdot 12SiO_2$, форстерит и клиноэнстатит идентифицированы с помощью спектроскопических и дифракционных методов .

Свойства слюд . Состав четырехкремнистого флогопита был проанализирован с помощью микрозонда , на котором исследовались большие чешуйки слюды (40 – 50 мкм) , полученные в результате 58 – дневного синтеза . Этот анализ дал следующие содержания : K_2O 10,37 , MgO 30,09 , SiO_2 57,52 вес . % , что хорошо соответствует значениям , получающимся из идеальной формулы : K_2O 11,28 , MgO 28,97 , SiO_2 57,59 вес . % . При низких температурах или непродолжительном синтезировании слюда образуется в виде очень маленьких комочеков . При более высоких температурах или давлениях или большем времени роста слюда кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных пластинок размером от 10 до 100 мкм .

Катионные заряды и содержание гидроксильных групп . Синтез четырехкремнистого флогопита указывает , что содержание гидроксильных групп в природных слюдах может быть связано с разбалансом заряда , вызванным катионным замещением . Чтобы выяснить , существует ли какое – либо соотношение между содержаниями катионов и гидроксильных групп , были собраны и протабулированы все имеющиеся сведения о катионных зарядах во флогопитах , биотитах и мусковитах и сопоставлены с наблюдавшимся содержанием (OH + F + Cl) в этих слюдах . На основе структурной формулы , связывающей с каждой формулой единицей 24 (O, OH, F) , были вычислены катионные заряды в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях , а также для межслоевых позиций . Для этих позиций величины отклонения зарядов от идеальных значений + 12, + 30 и + 2 обозначены соответственно d_0 , d_t и d_i . Сумма d_0 и d_t дает Δ ($\Delta = d_0 + d_t$) – общий заряд для октаэдрического и тетраэдрического слоев . Величина Δ не включает разбаланса заряда , обусловленного связанными катионными замещениями , так как суммарный заряд при этом остается неизменным . Структурная формула с 24 (O, OH, F) в формульной единице может привести к некоторым ошибкам в значениях заселенности катионных позиций из – за допущения об изменении содержания анионов после дегидратации . Однако в данном случае использовался именно этот метод , поскольку при противоположном подходе к вычислениям произвольно фиксируется содержание (OH + F) в пересчете по 4,0 группы на формульную единицу и при этом полностью игнорируются любые реальные изменения в содержании гидроксильных групп . Значения Δ были вычислены из структурных формул для 100 природных флогопитов и биотитов на основе имеющихся литературных данных . Хотя проведенный анализ и не является исчерпывающим обзором данных по биотитам , он позволяет составить полное представление обо всех характерных особенностях состава биотитов и их геологического окружения . Для 100 проанализированных образцов найдено , что Δ изменяется от 2,56 до 0,95 . Только в одном образце Δ равно нулю . Поскольку должна соблюдаться электростатическая нейтральность , Δ может быть сбалансировано или за счет зарядов щелочных элементов , или за счет изменения величины отношения OH^- / O^- в структуре .

Анализ показал , что хотя d_i и может быть довольно значительным , эта величина обычно гораздо меньше , чем Δ , и в первом приближении может считаться равной нулю . Тогда , если принять во внимание электростатическую нейтральность , Δ должно быть компенсировано изменением отношения OH^- / O^- . Для 100 изученных образцов слюд зависимость содержания гидроксильных групп от величины Δ качественно подтверждается линейными регрессиями , полученными методом наименьших квадратов и связывающими Δ с наблюдаемым содержанием (OH + F + Cl) (далее называемым (OH) набл.) и Δ с d_i . Корреляционный коэффициент между Δ и (OH) набл. равен – 0,96 , а между Δ и d_i – 0,06 . Это означает , что на 91 % отклонения в значении (OH) набл . от идеального значения 4,0 могут быть обусловлены зависимостью от Δ . Линейное регрессионное уравнение для рассматриваем-

мых данных приводят к значению 4,02 (2) при $\Delta = 0$ и наклону, равному $-1,03$ (3). В большинстве случаев отклонение точек, соответствующих отдельным результатам, от прямой линии, по всей видимости, объясняется или вкладами зарядов щелочных ионов (d_1), или ошибками в химических анализах. Несомненно, что некоторые данные представляют собой анализы слюд, частично превращенных в вермикулит или хлорит, хотя отборка и проводилась со всей возможной тщательностью. Некоторые неизбежные ошибки в определении F , H_2O и отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} должны уменьшить корреляцию между Δ и (OH) набл. Корреляционный коэффициент между d_1 и наблюдаемым содержанием $(OH + F)$ равен $-0,22$ и, следовательно, примерно 5% в изменении OH связано с d_1 . Такое заключение прямо противоположно предположениям, сделанным при исследовании маргаритов, когда авторы полагали, что содержание гидроксильных групп меняется в зависимости от содержания щелочных элементов. Изучено также соотношение между величиной Δ и содержанием гидроксильных групп для 93 образцов мусковитов. Все использованные химические формулы соединений рассчитаны в предположении, что формульная единица содержит 24 (O, OH, F). Корреляционный коэффициент между Δ и (OH) набл., равный $-0,82$, несколько меньше, чем в биотитах и свидетельствует о сильной зависимости содержания (OH, F) от величины Δ .

Выводы. Разбаланс заряда, вызванный катионными замещениями в биотитах и мусковитах, может быть устранен различными способами. Наряду с простыми изоморфными замещениями в биотитах могут существовать замещения типа $(Mg, Fe^{2+})[6] + Si^{[4]} = Al^{[4]} + Al[6]$ (числа в квадратных скобках указывают координационное число катиона). Было обнаружено также весьма своеобразное замещение типа $Mg[6] + Mg^{[4]} = Si^{[4]}$. Кроме того, при синтезе $K_2Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4$ было установлено, что важную роль в выравнивании заряда могут играть ваканции катионов в октаэдрических позициях.

Во всех приведенных моделях замещений предполагается, что отклонение от идеального катионного заряда в одном слое должно вызывать соответствующие изменения в катионном заряде другого слоя, чтобы выполнялось условие электростатической нейтральности соединения. Данные, приведенные выше, свидетельствуют, что содержание групп (OH, F, Cl) во флогопитах, биотитах и мусковитах изменяется в зависимости от общего катионного заряда и, следовательно, от катионных замещений. Таким образом, пары катионгидроксильная группа подходят к общей схеме рассмотренных выше моделей замещения. Дефицит гидроксильных групп в слюдах может появиться в результате замещений типа $Al + H^+ \rightleftharpoons Si$, $Al + H^+ \rightleftharpoons Ti$, $M^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons G$ или $Fe^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Аналогичным же образом H может войти в структуру слюды в результате замещений $Si \rightleftharpoons Al + H^+$, $Al \rightleftharpoons M^{2+} + H^+$, $M^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$ или $M^{2+} \rightleftharpoons Li + H^+$. Предположения о существовании пар катион – гидроксильная группа высказывались и ранее, например, при изучении изоморфизма в каолините.

В триоктаэдрических слюдах d_0 обычно положительно и изменяется от $+2,25$ до $0,60$. Тетраэдрический же слой, как правило, недозаряжен

из-за избытка Al по сравнению с идеальным отношением Al : Si, равным 1 : 3. Изменения в значениях Δ находятся в пределах от $+0,20$ до $-1,00$, а Δ меняется от $+2,50$ до $-1,00$.

В противоположность этому в мусковитах d_0 обычно отрицательно и варьируется от $+0,66$ до $1,85$, а d_t положительно и характеризуется несколько большей областью изменения, чем в биотитах (от $+1,42$ до $-0,37$). По всей видимости, это обусловлено присутствием большего числа ионов Si^{4+} в тетраэдрическом слое. Отрицательные значения d_0 указывают на дефицит Al^{3+} в октаэдрическом слое или на замещение Al двухвалентными катионами, или же на возможность обоих этих механизмов.

Область содержаний (OH, F) в триоктаэдрических слюдах значительно шире, чем в мусковитах. Наименьшие содержания (OH, F) в мусковитах составляют 3,11, а в биотитах 1,23. В большинстве триоктаэдрических слюд обнаруживается дефицит OH, лишь для 25% исследованных образцов $(OH, F) > 4,0$, в то время как 52% изученных мусковитов содержат избыточное количество OH.

В мусковитах, у которых атомы O связаны с одной тетраэдрической группой и двумя октаэдрически координированными атомами Al, может существовать дополнительная позиция для группы OH, когда атом H входит в октаэдрическую пустоту. Это невозможно во флогопитах и биотитах, поскольку в идеальном случае все октаэдрические позиции заняты. В триоктаэдрических слюдах дополнительный атом H должен быть связан с атомами кислорода на базальной поверхности. Каждый из этих кислородов связан с двумя тетраэдрически координированными катионами. Поэтому, если исходить из представлений Полинга о силе связи, эти позиции менее предпочтительны для атомов H, чем рассмотренные выше позиции в мусковите. Это может быть причиной того, что гораздо больший процент мусковитов по сравнению с флогопитами и биотитами имеет избыток OH. Корреляция между Δ и (OH) набл. хуже всего при больших содержаниях OH ($> 4,0$), что дает основание предполагать случайное распределение дополнительных ионов OH в триоктаэдрических слюдах.

Важным фактором в процессах, происходящих в мантии, таких как фракционное плавление и генезис магм, богатых летучими, является присутствие H_2O в качестве свободной фазы в мантии. Полагают, что образование летучих фаз является результатом распада соединений, содержащих H_2O , таких как флогопит, амфиболы и титаноклиновумит. Однако из рассмотренной модели замещения с участием катиона и гидроксила следует другой способ образования летучих. Установлено, что при высоких давлениях между существующими флогопитом и энстатитом происходит $Al \rightleftharpoons Si$ обмен. Если в обмене участвуют гидроксильные группы, т. е. $Al^{3+} + H^+ \rightleftharpoons Si^{4+}$, то на каждый ион Al, потерянный энстатитом, реализуется один ион H. Такого же рода обмен происходил между флогопитом и диопсидом. Легко можно себе представить и другие пары (катион–гидроксил), участие которых в обмене может привести к высвобождению H. Таким образом, H может образоваться и в результате процессов, происходящих в твер-

дых телах, не сопровождающихся полным распадом, а следовательно, и дегидратацией водных фаз.

Р. М. Минеева

УДК 549. 621. 51

94. ВЫЯСНЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВРЕЖДЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОДАЛИТОВ О ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Briant J. S., Wilson L. A., Elucidation of the damage mechanism of synthetic sodalites by ESCA. "J. Chem. Phys.", 1972, 56, № 12, 6256 – 6257 (англ.).

Содалит, о фотохромных свойствах которого давно уже известно, представляет собой алюмосиликат, описываемый идеальной формулой $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Основу структуры содалита составляют $\text{Si}-$ и Al – тетраэдры, соединяющиеся между собой вершинами. В многочисленных полостях структуры в определенных позициях располагаются ионы Na и галоидов. У некоторых специально подготовленных синтетических содалитов обнаруживается обратимый фотохромизм. После их облучения ультрафиолетовым светом последние окрашиваются в красный, пурпурный или синий цвет в зависимости от присутствия Cl , Br или J . Обесцвечивание образцов достигается облучением видимым светом с длиной волны, соответствующей полосе поглощения окрашенного кристалла. При слабой электронной бомбардировке эти же самые вещества становятся обратимо катодохромными, т. е. приобретают окраску под действием электронной бомбардировки и обесцвечиваются видимым светом. С повышением уровня электронной бомбардировки содалит настолько "повреждается", что возникшая при этом окраска уже не может быть устранена высыреванием. В этом случае обесцвечивание может быть достигнуто только нагреванием образца. Как показали исследования спектров ЭПР, ответственными за фотохромные, и за катодохромные особенности содалитов являются все те же F – центры (электрон, захваченный вакансиею галоида, взаимодействующий с четырьмя эквивалентными ионами Na). Для выяснения природы процесса повреждения и его обратимости при нагревании было предпринято исследование химических свойств поверхности содалитов в бесцветном, поврежденном и обесцвеченнем состоянии с помощью электронной спектроскопии. Известно, что такие измерения позволяют исследовать образцы на глубину $\sim 40 \text{ \AA}$ от поверхности.

Эксперименты проводились на спектрометре Varian IEE с AlK_α (1486, 6 эв) – излучением. Порошок содалита помещался на экран из нержавеющей стали. Электронное повреждение достигалось путем облучения образца электронами с энергией 2 кэв от W – нити накала в камере спектрометра в течение 15 мин. Тепловое обесцвечивание происходило в результате нагревания экрана с поврежденным содалитом в воздухе в течение 1 часа при 300°C .

Был получен электронный спектр Br – содалита для области энергий связи 50–100 эв. Эта узкая область облегчает сопоставление спектров двух элементов, непосредственно принимающих участие в механиз-

ме окрашивания (Na и Br), и одного элемента, не связанного с этим процессом (Al). В спектре для бесцветного образца Br – содалита все наблюдающиеся линии ($2p\text{Al}, 3d\text{Br}$ и $2s\text{Na}$) имеют сравнимые интенсивности. Слабая линия при 54 эв соответствует $3p\text{Fe}$ – линии, обусловленной экраном. После облучения образца в камере электронами с энергией 2 кэв в его спектре полностью исчезают линии Br и явно ослабляются линии Na по сравнению с линией Al . Кроме того, электронная бомбардировка очищает поверхность экрана из нержавеющей стали, что приводит к усилению линий $3p\text{Fe}$ и $3s\text{Fe}$ (93 эв). Линия Na несколько уширивается, что может быть вызвано наложением $2p\text{Ni}$ и $2p\text{Co}$ – линий примесей, содержащихся в материале экрана. В этом состоянии содалит ярко окрашен и не может быть обесцвечен видимым светом. Изучение спектра образца, обесцвеченного нагреванием, отчетливо указывает на возвращение и Br , и Na к поверхности. Линия Fe сдвигается в область более высоких энергий, что свидетельствует об окислении Fe в процессе нагревания.

Аналогичные результаты были получены и для J – содалитов, хотя изменения в этом случае были не столь сильными, как в Br – содалитах.

Проведенные измерения показали, что стойкое окрашивание (повреждение), создаваемого электронной бомбардировкой, является следствием существенного уменьшения числа ионов галоидов и Na на поверхности. Совершенно очевидно поэтому, что F – центры, возникающие в оптически обесцвечивающихся образцах и в содалитах, подвергшихся электронной бомбардировке, хотя и идентичны по своим проявлениям в оптических и ЭПР – спектрах, имеют разную природу. В фотохромных содалитах, обесцвечивающихся под действием света, окрашивание можно объяснить обратимым переносом заряда с одного центра на галоидную вакансию, в то время как обратимое окрашивание, возникающее при мягкой электронной бомбардировке, может объясняться тем, что электроны захватываются теми же самыми галоидными вакансиями.

Исследование электронных спектров показывает, что F – центры, возникающие в поврежденных образцах, образуются под действием электронного пучка. Падающие электроны создают вакансию Na и галоидов на поверхности. Эти ионы могут диффундировать внутрь кристалла и, по-видимому, будут замещать некоторые ионы Na и галоидов, потерянные в процессе сенсибилизации. Галоидные вакансию смогут тогда захватить электрон и образовать центр окраски. Нагревание содалитов нарушает химическое равновесие на поверхности, в результате чего уничтожаются вакансию галоидных ионов, возникающие под действием бомбардировки. Проведенные измерения показали, что изучение электронных спектров – хороший метод исследования поверхностных дефектов.

Р. М. Минеева

СОДЕРЖАНИЕ

92. Выявление коренного источника россыпного золота района Ханс-Пик [штат Колорадо] с помощью изотопов свинца и других данных	1
93. Интерпретация содержания гидроксильных групп в биотитах и мусковитах	9
94. Выяснение механизма повреждения синтетических содалитов с помощью электронной микроскопии	14

Адрес редакции : Москва , А-219, Балтийская ул., 14
Ответственный за выпуск О. А. Харнас
Технический редактор Н. И. Ходес
Корректор Г.И. Ефанова

ЭММГ
Выпуск 40, рефераты 92 - 94

Формат 60x90/16

Объем 1,0 п. л.

Уч.-изд. л. 0,89

Тираж 360 экз.

Заказ 7333

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Люберцы , Октябрьский проспект , 403