

Академия наук
СССР



УПОРЯДОЧЕНИЕ
И РАСПАД
ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ
В МИНЕРАЛАХ

Издательство · Наука ·



Академия наук СССР
Московское Отделение Всесоюзного
Минералогического Общества
Академии наук СССР

УПОРЯДОЧЕНИЕ И РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МИНЕРАЛАХ

3283



Издательство
«Наука»
Москва
1980



УДК 548.32:548.3

Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Рассматриваются явления упорядочения и распада твердых растворов и их роль в минералогии. Показана универсальность данных явлений, охватывающих минералы разных классов: самородные элементы; ичтерметаллические соединения, сульфиды, сульфосоли, простые и сложные окислы, бораты, арсенаты и силикаты. Обсуждается возможность применения разных методов, в том числе и новейших, для выяснения природы процессов упорядочения и распада изоморфных смесей. На основе данных термодинамики даны перспективы использования распада твердых растворов для оценки температур, давления и состояния растворов в процессе минерагенеза, что имеет первостепенное значение для теории рудообразования.

Ответственный редактор

Т.Н. ШАДЛУН

УПОРЯДОЧЕНИЕ И РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МИНЕРАЛАХ

Утверждено к печати Всесоюзным минералогическим обществом

Редактор издательства О.А. Харнас Художественный редактор И.Ю. Нестерова
Технические редакторы Н.А. Посканная, И.И. Джоева

ИБ № 17233

Подписано к печати 09.07.80. Т - 08564. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печл. 14,5. Уч.-издл. 14,9.
Тираж 800 экз. Тип. зак. 1428. Цена 2 р. 30 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

у 20805-313
055 (02)-80 80-316. Кн. 2, 1904020000

©Издательство "Наука"
1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

Всестороннее исследование твердых растворов – степени упорядоченности (или, наоборот, беспорядка) составляющих их компонентов, пределов смесимости последних при различных физико-химических условиях, а также особенностей соответствующих структур распада – имеет чрезвычайно большое значение для различных областей науки и практики. В частности, постановка и выполнение таких исследований в отношении природных твердых растворов – одна из важнейших задач современной минералогии, подкрепляемая быстрым развитием новейших экспериментальных методов. Теперь существует реальная возможность уверенно фиксировать гетерогенность тех систем, которые еще совсем недавно считались гомогенными, и тем самым внести соответствующие корректизы в представления об изоморфизме. Кроме того, не менее реальным стало определение химического состава и пространственных взаимоотношений фазовых новообразований на микроскопическом и даже ультрамикроскопическом уровне – продуктов и структур распада некогда истинно изоморфных смесей. Велико значение и тех сведений, которые теперь можно получить относительно степени упорядоченности, а также распределения атомов в пределах отдельных фаз – областей "кажущейся" гомогенности.

Очевидно, эти и ряд других особенностей реальных кристаллов не могут не отражать условий образования минералогических объектов. Однако сейчас мы еще менее уверенно отвечаем на вопрос о том, насколько однозначна та или иная типоморфная характеристика. Многое предстоит сделать для того, чтобы на основе изучения особенностей реального кристалла сколько-нибудь точно воссоздать физико-химические условия его формирования, а также установить процессы, изменившие этот кристалл с течением времени. Поэтому любое корректное исследование в указанной области помогает создавать фундамент для дальнейших обобщений и выводов.

Хочется думать, что предлагаемый сборник служит поставленной цели. За исключением двух работ, затрагивающих некоторые существенные общие вопросы (статьи Г.Б. Бокия и др., Е.В. Власовой и др.), сборник содержит результаты исследования конкретных минералов или групп минералов с помощью современных экспериментальных методов – рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, электроннозондового анализа, катодной люминесценции, электронной микроскопии и других. Большая часть представленных

работ преследует главную цель — найти закономерную связь между условиями образования минералов и особенностями их реального строения — явлениями порядка-беспорядка (Н.И. Органова и др.), а также характеристиками структур распада в таких минералах, как, например, магнетит (Л.В. Чернышева, В.С. Гайдукова), шпинель (М.Г. Добровольская и др.), шеелит (О.В. Кононов, И.В. Нестеров). Другая группа исследований посвящена доказательству гетерогенности природных твердых растворов, в частности — золото-серебряных (Н.В. Петровская, М.И. Новгородова), а также вопросам, относящимся к форме существования некоторых важных элементов-примесей в матрице минерала-хозяина (статьи Л.Б. Зубкова, В.Т. Дубинчук, С.В. Малинко).

Полагаем, что представленные в сборнике работы не только передадут читателю новую информацию в важной области современной минералогии, но и послужат стимулом к расширению соответствующих комплексных исследований.

Изучение минералов и минеральных агрегатов, в которых в качестве доминантных компонентов выступают различные минералы и минералообразующие вещества, является важнейшим направлением в изучении природных твердых растворов. Особое значение в этом направлении имеет изучение минералообразующих веществ, минерало-вещественных соединений и минерало-вещественных комплексов. Важно выделить из числа минералообразующих веществ и минерало-вещественных соединений, имеющих определенное значение для минералообразования, а также для формирования минерало-вещественных комплексов, так называемые "активные" вещества. К числу активных веществ можно отнести минералообразующие вещества, минерало-вещественные соединения и минерало-вещественные комплексы, способные к самостоятельному существованию в природе и способные вступать в различные химические взаимодействия с различными минералами и минерало-вещественными соединениями. Такие вещества, как, например, кальций, магний, алюминий, железо, марганец, цинк, никель, медь, молибден, фосфор, кремний, азот, фтор, бор, водород, кислород и др., являются активными веществами, способными к самостоятельному существованию в природе и способными вступать в различные химические взаимодействия с различными минералами и минерало-вещественными соединениями.

Активные вещества, способные к самостоятельному существованию в природе и способные вступать в различные химические взаимодействия с различными минералами и минерало-вещественными соединениями, являются активными веществами, способными к самостоятельному существованию в природе и способными вступать в различные химические взаимодействия с различными минералами и минерало-вещественными соединениями.

Б. Е. БОРУЦКИЙ, В. Л. БОРУЦКАЯ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ НА Si/Al-УПОРЯДОЧЕНИЕ В СТРУКТУРЕ КАЛИЕВОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА

Изучение состава, Si/Al -упорядочения и характера фазового распада в полевых шпатах имеет важное практическое значение поскольку может быть использовано для решения вопросов генезиса пород и руд. Содержание элементов-примесей в полевых шпатах, кроме того, отражает геохимическую специализацию минералообразующей среды. Поэтому повышенная концентрация, например редких щелочных металлов, в них может служить индикатором при поиске редкометальных месторождений. Отсюда ясно решающее значение исследований, имеющих целью выяснение причин и факторов, определяющих состав и структурное состояние полевых шпатов, интенсивность и особенности фазового распада в кристаллах, микродвойникования, перераспределения микропримесей между фазами в перитах и т.п.

В последнее время в литературе стало широко пропагандироваться представление, что крупные катионы редких щелочных металлов и других элементов якобы оказывают стабилизирующее влияние на процесс Si/Al-упорядочения в кристаллической структуре калиевого полевого шпата [8, 1, 13, 10]. В противоположность этому авторы считают, что структурное состояние полевых шпатов, также как и их состав полностью определяются условиями кристаллизации и последующими явлениями метаморфизма пород данного региона. Различие только в том, что перераспределение Si и Al в каркасе полевошпатовой структуры является более высокоэнергетичным процессом и в большей степени зависит от температуры, режима флюидной фазы, скорости кристаллизации и прочих факторов, активизирующих диффузионные превращения в кристаллах, по сравнению с преобразованиями, которые испытывают катионы щелочных металлов, значительно более подвижных и более чутко реагирующих на изменение внешних условий. В зависимости от изменения тех же внешних условий меняется и содержание в полевых шпатах элементов-примесей (изоморфная емкость калиевого полевого шпата). Представления же о стабилизации Si/Al-упорядочения примесными ионами основываются на анализе только механических напряжений, возникающих при внедрении их в полевошпатовую структуру, по-существу в отрыве от реальных условий существования минерала в природе.

В настоящей работе в связи с представлениями о структурной стабилизации обсуждаются данные об изоморфных элементах-примесях, присутствующих обычно в калиевых полевых шпатах.

МИКРОПРИМЕСЬ ЖЕЛЕЗА

Идея о стабилизации неупорядоченного структурного состояния калиевого полевого шпата при внедрении в его структуру крупного иона впервые была высказана Д.С. Кумбсом [9] при исследовании ортоклаза с о-ва Мадагаскар, содержащего до 3% Fe_2O_3 . Это выглядело вполне обосновано, так как Fe^{3+} внедряется непосредственно в кремнекислородные тетраэдры и как более крупный катион, чем замещаемый алюминий, препятствует переходу последнего из статистически равновероятного состояния в позиции $T_1(o)$. Однако сам автор с осторожностью относился к этому предположению, поскольку между содержанием железа и такой надежной структурно-чувствительной константой как угол оптических осей $2V$ не устанавливалась прямой зависимости (варiations $2V$ в ортоклазах Мадагаскара достигали 56°), хотя все образцы были моноклинными. Тем не менее эта идея быстро стала популярной и была распространена также на крупные катионы, замещающие в полевошпатовой структуре калий.

Экспериментальные исследования Д.Р. Уонеса и Д.Е. Апплемана [24] не подтвердили представлений Д.С. Кумбса. В результате опытов как гидротермальным путем, так и из расплава были синтезированы как железистый ортоклаз (санидин), так и железистый микроклин $KFeSi_3O_8$, в которых весь алюминий замещен на Fe^{3+} . При давлении 2000 бар наблюдался полный переход неупорядоченной моноклинной модификации Fe-санидина в упорядоченную триклиническую Fe-микроклин около $698^\circ C$ всего за 3,5 месяца. Это первый случай, когда удалось воспроизвести процесс упорядочения в каркасе полевошпатовой структуры в лаборатории. Разупорядочение было еще более легким: Fe-микроклин полностью переходит в Fe-санидин за 75' суток при том же давлении и температуре $704^\circ C$. Согласно данным Д.Р. Уонеса и Д.Е. Апплемана, в обоих случаях фазовый переход осуществляется путем-переотложения, без образования промежуточных модификаций.

Опыты Д.Р. Уонеса и Д.Е. Апплемана доказывают, что железо не стабилизирует неупорядоченного структурного состояния полевого шпата — даже при полном замещении алюминия на железо возможно существование максимально упорядоченной модификации калиевого полевого шпата, Fe-микроклина. Наоборот, как указывают эти исследователи, тот факт, что температура фазового перехода Fe-микроклин \leftrightarrow Fe-санидин ($700^\circ C$) выше, чем температура превращения обычного микроклина в санидин (525°), указывает на то, что вхождение в структуру полевого шпата железа должно способствовать Si/Al-упорядочению.

Выше сказанное показывает, что нужно искать другую причину сохранения высоконеупорядоченного санидина в глубинных породах, в частности в пегматитах о-ва Мадагаскар. Учитывая, что Fe-санидин обнаружен в миароловых пустотах в ассоциации с адуляром, кварцем, халцедоном, опалом и другими относительно низкотемпера-

турными минералами, можно предполагать, что он возник в результате метастабильной кристаллизации неупорядоченной модификации в неравновесных условиях так, как это было показано авторами для неупорядоченного санидина-ортоклаза из пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива [5].

МИКРОПРИМЕСИ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Содержание лития и цезия в природных полевых шпатах обычно крайне незначительно (повышенные их содержания связаны с присутствием включений литиевых и цезиевых минералов); примесь рубидия иногда достигает 10–15 мол.% $RbAlSi_3O_8$. Искусственно получены чисто рубидиевые полевые шпаты [15, 19, 18, 12]. Существование чисто литиевого и чисто цезиевого полевых шпатов считалось невозможным из-за слишком большой разницы в размерах ионов этих металлов и калия, однако недавно удалось синтезировать цезиевый санидин путем ионного обмена между калиевым санидином и расплавом $CsCl$ [2, 3, 6].

Идею о стабилизации неупорядоченного структурного состояния калиевого полевого шпата крупными ионами рубидия и цезия выдвинули В.В. Гордиенко и И.Е. Каменцев [8], обратившие внимание на тот факт, что в изучавшихся ими редкометальных пегматитах Северо-Запада СССР повышенные содержания этих элементов свойственны ортоклазам, в то время как в микроклинах содержание их существенно ниже. В качестве доказательства этого вывода приводятся следующие доводы.

Известно, что в микроклине в результате Si/Al -упорядочения практически весь алюминий концентрируется в позиции $T_1(0)$ (рис. 1, *a, б*), что приводит к увеличению соответствующих кремнекислородных тетраэдров (в микроклине $Al-O$ в среднем $1,741 \text{ \AA}$, в то время как $Si-O$ в среднем $1,612 \text{ \AA}$). Ионы кислорода $T_1(0)$ -тетраэдров, входящие одновременно в координационную сферу калия $O_A(1)$ и $O_D(O)$ (рис. 2), смешаются при этом внутрь девятивершинника и деформируют щелочной ион. Согласно В.В. Гордиенко и И.Е. Каменцеву, ион калия сдвигается в сторону ионов кислорода $O_A(2)$, $O_C(0)$ и $O_C(m)$, т.е. весь координационный многогранник при Si/Al -упорядочении как бы "сжимается". Поскольку расстояние $K-O_A(2)$ в микроклине почти равно сумме ионных радиусов калия и кислорода ($2,75 \text{ \AA}$), то вхождение в полевой шпат вместо калия более крупного щелочного металла должно увеличивать это расстояние ($2,81 \text{ \AA}$ для рубидия и $2,97 \text{ \AA}$ для цезия), препятствовать сжатию кремнекислородного каркаса и, следовательно, тормозить перераспределение алюминия в позицию $T_1(0)$. То же действие должен оказывать ион бария.

Мы считаем, что в чисто геометрическом подходе В.В. Гордиенко и И.Е. Каменцева к рассматриваемому вопросу содержится ряд неточностей и логических ошибок. Во-первых, искажение крем-

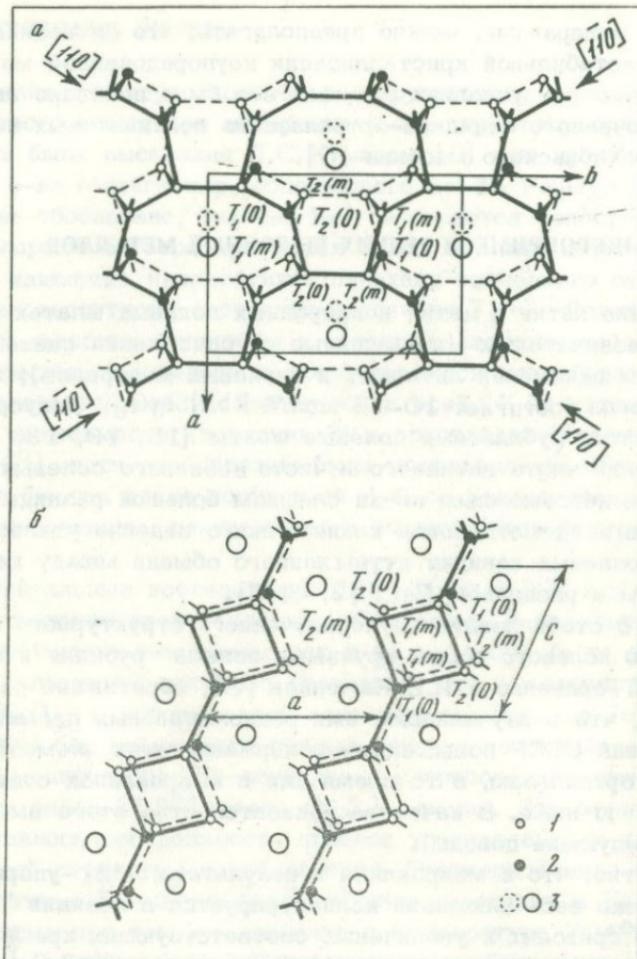


Рис. 1. Кристаллическая структура калиевого полевого шпата в проекции на (001) (а), на (010) (б) (по Ф. Лавесу) [20].
 1 - атомы Si; 2 - атомы Al; 3 - атомы K

некислородного каркаса в микроклине, возникающее в результате Si/Al-упорядочения, является следствием естественного природного процесса и приводит к образованию устойчивой в обычных условиях структуре (хотя она и выглядит несовершенной по сравнению с более высокосимметричной структурой санидина). Поэтому вопрос о том, в какой мере микропримеси препятствуют (или способствуют) этому процессу должен решаться прежде всего с энергетических, а не с геометрических позиций. Во-вторых, (если анализировать межатомные расстояния) $K-O_A(2)$ в санидине еще меньше, чем в микроклине ($2,707 \text{ \AA}$ вместо $2,750$), и, согласно приведенным выше рассуждениям В.В. Гордиенко и И.Е. Каменцева, это должно указывать как раз наоборот на меньшую устойчивость моноклин-

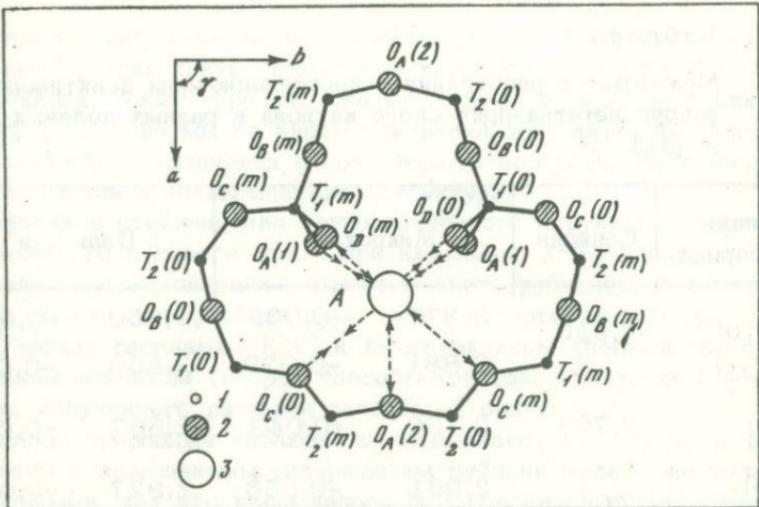


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры калиевого полевого шпата в проекции на (001) [16]

1 - Si и Al; 2 - кислород; 3 - К. Стрелками показано сжатие или расширение связей в координационном девятивершиннике в микроклине по сравнению с санидином

ной модификации калиевого полевого шпата при вхождении в него микропримесей с крупными катионами, что, следовательно, должно способствовать (а не тормозить) Si/Al-упорядочению.

В действительности, Si/Al-упорядочение в структуре калиевого полевого шпата приводит не к всестороннему сжатию девятивершинника вокруг иона калия, а лишь к егоискажению, выражаемому в удлинении одних связей и сокращении других (см. рис. 2 и табл. 1), что сказывается на величине угла γ элементарной ячейки.

Вхождение в структуру калиевого полевого шпата крупных катионов рубидия и цезия (как в санидин, так и в микроклин) приводит к одному и тому же результату - раздвижению "слоев", состоящих из сеток кремнекислородных тетраэдров в направлении оси a (см. рис. 1, б), что приводит к существенному увеличению параметра a_0 в чисто рубидиевом и чисто цезиевом полевых шпатах (табл. 2). Параметры же b_0 и c_0 , а также углы ячейки a , a^* , γ и γ^* для изоструктурных разностей такого состава меняются мало, что говорит о большом сходстве кристаллических структур всех полевых шпатов с крупными щелочными катионами. Наоборот, уменьшение размеров нететраэдрических катионов (например, при вхождении в калиевой полевой шпат натрия) сопровождается столь сильным искажением кремнекислородного каркаса, что симметрия решетки как упорядоченных, так и неупорядоченных полевых шпатов с высоким содержанием натрия и чисто натриевых становится триклинной. То же самое наблюдается и в серии щелочно-земельных полевых шпатов: бариевые и стронциевые разности независимо от их

Таблица 1

Межатомные расстояния в координационном девятивершиннике вокруг нететраэдрического катиона в разных полевых шпатах, Å [16]

Позиции кислорода	Санидин	Микроклин		Цельзиан	
$O_A(1,0)$	2,910	2,877	-0,033*	2,850	-0,060*
$O_A(1,c)$		2,881	-0,029	2,850	-0,031
$O_A(2)$	2,707	2,750	+0,043	2,667	-0,083
$O_B(o)$	3,017	2,961	-0,056	2,927	-0,090
$O_B(m)$		3,136	+0,019	2,939	-0,078
$O_C(o)$	3,140	2,907	-0,233	3,112	-0,028
$O_C(m)$		3,335	+0,095	3,135	-0,005
$O_D(o)$	2,953	2,892	-0,061	2,909	-0,044
$O_D(m)$		2,993	+0,040	2,902	-0,051

*Разница расстояния K–O или Ba–O по сравнению с таковым в санидине.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки полевых шпиков

Минералы	a_0 , Å	b_0 , Å	c_0 , Å	α°	β°	γ°	V , Å ³	Литературный источник
Неупорядоченный альбит	8,117	12,755	7,098	93,90	116,76	89,08	654,65	Данные авторов
Упорядоченный альбит	8,125	12,784	7,16	94,28	116,67	87,66	662,77	То же
K–санидин	8,590	13,005	7,165	90,00	116,08	90,00	719,05	"
K–микроклин	8,575	12,965	7,220	90,62	115,98	87,71	720,98	"
Rb–санидин	8,810	13,005	7,181	90,00	116,41	90,00	737,02	"
Rb–микроклин	8,797	12,948	7,232	90,44	116,12	89,21	739,25	"
Cs–санидин	9,053	12,951	7,207	90,00	116,69	90,00	755,07	"
Упорядоченный цельзиан	8,627	13,045	14,408	90,00	115,21	90,00	-	[16]
Fe–санидин	8,689	13,12	7,319	90,00	116,10	90,00	-	[24]
Fe–микроклин	8,68	13,10	7,34	90,75	116,05	86,23	-	[24]

структурного состояния имеют моноклинную элементарную ячейку, кальциевые – триклиновую. Вхождение крупного или мелкого катиона вместо калия, таким образом, сказывается на геометрии ячейки полевого шпата, но мы не видим оснований допускать, что оно вносит какие-либо ограничения в возможность перераспределения кремния и алюминия в полевошпатовой структуре.

Отсутствие стабилизации неупорядоченного структурного состояния калиевого полевого шпата при вхождении в него примеси рубидия подтверждается также синтезом чисто рубидиевого микроклина [23,2]. Он синтезирован нами путем ионного обмена при 800–850°C между расплавом RbCl и K–микроклином (первый способ) или низким альбитом (второй способ). Константы решетки Rb–микроклина, полученного разными способами, одинаковы [6].

Наконец, природные наблюдения показывают, что калиевые полевые шпаты с повышенным содержанием рубидия бывают не только моноклинными, как это наблюдалось В.В. Гордиенко и И.Е. Каменевым в редкометальных пегматитах Северо-Запада СССР, но и триклиновыми. Например, в редкометальных пегматитах Сибири распространены исключительно микроклины с содержанием RbAlSi₃O₈ до 9 мол. % (почти столь же высоким, как и в пегматитах Северо-Запада СССР), степенью триклиновости Δ_p 0,80–0,98, углами оптических осей 2V 72–84° (коноскопирование) и кристаллооптической ориентировкой, близкой к максимально упорядоченному микроклину [4].

Совершенно очевидно, что в данном случае различия в Si/Al – упорядоченности полевых шпиков предопределялись не содержанием в них рубидия, а различиями в условиях образования. В пегматитовом поле Северо-Запада СССР распространены зональные тела, что

указывает на относительно спокойную тектоническую обстановку их формирования; пегматиты Сибири, наоборот, сформировались при повышенной тектонической активности, на что указывает отсутствие зональности, распыленность редкометальных рудных минералов (полуцита, tantalита, микролита) по всему объему жил в виде мелких вкраплений, а также широко проявленные процессы замещения.

МИКРОПРИМЕСИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Идею о стабилизирующем влиянии крупных катионов бария на процесс Si/Al упорядочения в калиевом полевом шпата поддержали Г.Г. Афонина и Б.М. Шмакин [1], опираясь на установленную ими эмпирическую зависимость между возрастанием содержания в полевых шпатах бария и уменьшением их триклининости Δ_p . В качестве теоретического обоснования указывается, что "замещение иона калия ионом бария вызывает увеличение вероятности нахождения Al в любом из тетраэдров калиевого полевого шпата, поскольку эти тетраэдры оказываются под влиянием и иона Ba, и ионов K, находящихся в соседних пустотах каркаса. Равновероятное присутствие Al в разных тетраэдрах вокруг иона Ba означает меньшую степень упорядоченности кристаллической решетки калиевого полевого шпата". Согласно Г.Г. Афониной и Б.М. Шмакину, кроме Ba аналогичное тормозящее влияние на процессы упорядочения кристаллической решетки калиевого полевого шпата оказывают примеси Rb, Cs, Na, Pb и других элементов.

Прежде всего, следует напомнить, что величина Δ_p может быть использована для характеристики структурного состояния только триклинических полевых шпатов постоянного состава (калиевых, рубидиевых, натриевых). Для анализа изоморфных смесей эта величина неприменима, так как зависит от состава полевых шпатов, особенно в тех случаях, когда значительные различия в радиусах нететраэдрических катионов обуславливают резкое изменение симметрии ячейки. Так в кали-натриевых полевых шпатах Δ_p меняется для изоструктурной неупорядоченной серии санидин — высокий альбит от нуля до 2,34 в интервале составов $Or_{38}Ab_{62}-Ab_{100}$, а для изоструктурной упорядоченной серии микроклин — низкий альбит от 1 до нуля в интервале составов $Or_{100}-Or_{35}Ab_{65}$ и затем от нуля до 1,32 в интервале составов $Or_{35}Ab_{65}-Ab_{100}$ [22]. В зависимости от размера катиона меняется симметрия ячейки и щелочноземельных полевых шпатов: она триклинная для кальциевых и кальциево-стронциевых (с более высоким содержанием Ca, чем Ca_9Sr_{91}) и моноклинная для стронциевых и бариевых полевых шпатов [14].

Щелочноземельные полевые шпаты имеют совершенно иной тип упорядоченного распределения Si и Al в каркасе (рис. 3, a, б), так как в них кроме структурного проявляется еще и химическое упорядочение, обусловленное строгой стехиometрией Si и Al (1:1). Сог-

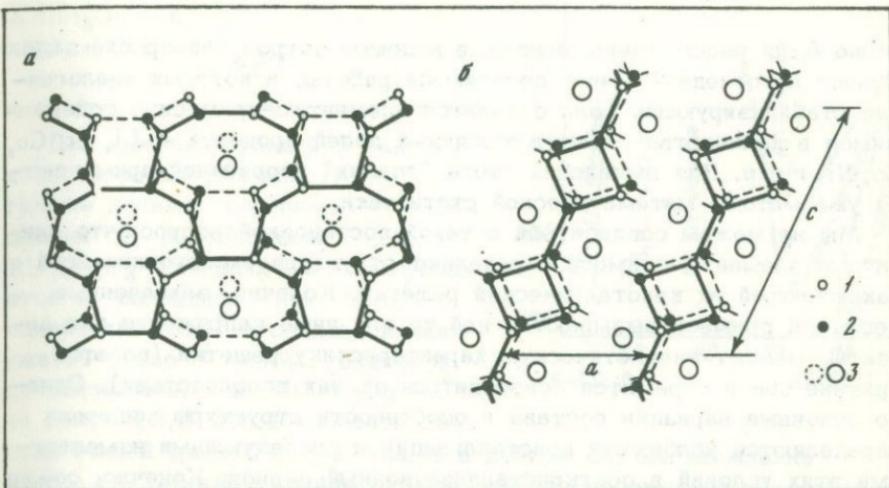


Рис. 3. Кристаллическая структура цельзиана с упорядоченным распределением атомов Si и Al в проекции на (001) (а), на (010) (б)

1 - атомы Si; 2 - атомы Al; 3 - атомы Ba

ласно данным П. Гея и Н.Н. Роя [17], полная смесимость существует только между калиевым санидином и неупорядоченной модификацией цельзиана ($C2/m$), Si и Al в которых распределены равновероятно по всем позициям каркаса. Для упорядоченной серии микроклин ($C1$, ячейка с $c_0 = 7 \text{ \AA}$) - цельзиан ($J2/c$, ячейка с $c_0 = 14 \text{ \AA}$) обнаружен ряд разрывов смесимости, обусловленных указанными выше причинами, однако в интервале составов $Or_{100} - Or_{25}Cn_{75}$ ячейка остается триклинической. Данные об изменении углов a и γ элементарной ячейки микроклина при вхождении в него примеси бария в литературе пока отсутствуют, однако тенденция этого изменения ясна - углы приближаются к 90° ; Δ_p при этом должна уменьшаться.

Таким образом, вхождение в калиевый полевой шпат бария действительно должно уменьшать величину рентгеновской триклинистости Δ_p , но это ни в коей мере не указывает на торможение процесса Si/Al-упорядочения в структуре. Даже скорее наоборот, по аналогии с тем, что нам известно для плагиоклазов, вхождение в калиевый полевой шпат бария (также как в альбит кальция) должно способствовать Si/Al-упорядочению.

Тормозящее влияние бария на процесс Si/Al-упорядочения по механизму, предложенному В.В. Гордиенко и И.Е. Каменцевым [8], также несостоительно, хотя бы по той причине, что эффективный радиус бария в полевом шпиле оказывается меньше радиуса калия (см. табл. 1).

ВЫВОДЫ

Выше были рассмотрены основные аспекты затронутой проблемы. Однако в последнее время появляются работы, в которых аналогичная стабилизирующая роль отводится элементам-примесям, содержащимся в количестве сотых и тысячных долей процента - Li, Zr, Cu, Co, Ni и т.п. Для выявления столь "тонких" корреляций применяются уже методы математической статистики.

Мы не можем согласиться с такой постановкой вопроса, что единичные элементы-примеси определяют структурное состояние всей заключающей их кристаллической решетки. Конечно, захваченные решеткой примеси вызывают в ней те или иные напряжения или дефекты, меняют энергетическую характеристику решетки (по этой причине она и стремится освободиться от них впоследствии). Однако основные вариации состава и особенности структуры минерала определяются условиями кристаллизации и последующими изменениями этих условий в посткристаллизационный период. Конечно, состав и структура минерала не всегда строго соответствуют окружающим условиям: степень соответствия (равновесности) зависит, с одной стороны, от соотношения скоростей протекающих реакций со скоростью остывания интрузива или длительностью метаморфизма пород, с другой стороны, от проявления факторов, способствующих или препятствующих диффузионному переносу компонентов, в частности, концентрация летучих и воды, щелочность-кислотность растворов и т.п. По этой причине одни процессы успевают проявиться (например, распад и собирательная перекристаллизация перититов), другие не успевают (сохранение неупорядоченного Si/Al-распределения в полевошпатовой решетке).

Поведение микропримесей в полевошпатовой структуре еще недостаточно исследовано, но имеющиеся данные свидетельствуют, что главным фактором, определяющим содержание их в решетке, является температура. Так, согласно данным Е. Эберхарда [см. 14], максимальное содержание железистой молекулы в санидине резко уменьшается при снижении температуры от 20 мол.% при 700°C до 10 мол.% при 450°C (рис. 4). При более высоком содержании железа наблюдается широкое поле несмесимости между бедным и богатым железом санидинами, которое, очевидно, должно выклиниваться при более высоких температурах. Изменения структурного состояния железосодержащего санидина при снижении температуры не наблюдалось, по-видимому, из-за малой скорости Si/Al-упорядочения, что является обычным при гидротермальном синтезе санидина. Однако для KFeSi₃O₈, как уже отмечалось ранее, эта скорость достаточна для того, чтобы Fe-санидин полностью перешел в Fe-микроклин при 650–700°C за время лабораторного эксперимента.

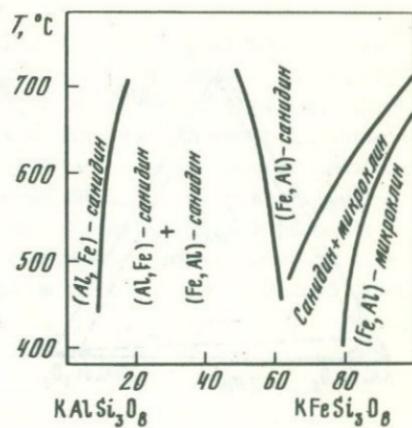
Для серии неупорядоченный альбит – санидин, как известно, установлена неограниченная смесимость при 700°C, однако, при снижении температуры до 600–500°C изоморфная емкость натрия в санидине и калия в альбите резко уменьшается [21].

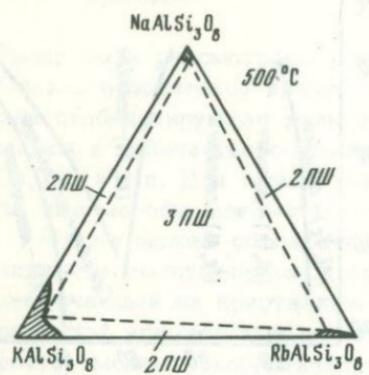
Рис. 4. Диаграмма состояния $KAlSi_3O_8 - KFeSi_3O_8$ (по Е. Эберхарду, [14]) при $P_{H_2O} = 1,4$ кбар

Для примеси рубидия в санидине и неупорядоченном альбите аналогичные данные получены Н.Ф. Челищевым и В.Л. Боруцкой [12]. $RbAlSi_3O_8$ неограниченно смешивается с санидином при 600°C , однако при 500° в санидин входит уже не более 8 мол.% рубидиевой составляющей, а в $RbAlSi_3O_8$ — не более 13,5 мол.% калиевой со-ставляющей (рис. 5). И в том, и в другом случае вхождение $RbAlSi_3O_8$ в альбит крайне ограничено, что несомненно объясняется значительной разницей в ионных радиусах рубидия и натрия. Последнее подтверждается и природными наблюдениями: при фазовом распаде рубидий-содержащих щелочных полевых шпатов рубидий накапливается в калиевой фазе и не входит в натриевую фазу пертитов [4].

Уменьшение содержания элементов-примесей наблюдается и при изменении структурного состояния калиевого полевого шпата. Так, Н.Ф. Челищевым и В.Л. Боруцкой [11] показано, что максимальная изоморфная емкость микроклина в отношении натрия и рубидия заметно ниже, чем санидина (рис. 6), для одних и тех же температурных интервалов. Это согласуется с представлениями о том, что неупорядоченная модификация калиевого полевого шпата стабильна при высоких температурах, а упорядоченная — при низких и указывает на уменьшение энергоемкости полевошпатовой структуры при снижении температуры. Последнее может быть использовано в практических целях для отличия стабильных, кристаллизующихся при высоких температурах, магматических санидинов от метастабильных санидинов-ортоклазов, возникающих при перекристаллизации пород или метасоматическим путем при относительно низкой температуре в поле устойчивости микроклина. Последние, как это было показано для полевых шпатов пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива [5], имеют существенно более стерильный состав по сравнению с магматическими санидинами, хотя заметно обогащены элементами-примесями по сравнению с микроклинами.

Экспериментальные исследования показывают, что примесь цезия в микроклине не превышает 0,2%, хотя, как указывалось выше, из расплава может быть синтезирован чисто цезиевый санидин. Изучение под электронным зондом микроклинов с более высоким валовым содержанием цезия показало наличие тонко рассеянной собственно цезиевой фазы — поллутида [4]. Не исключено, что образование подобных включений поллутида обусловлено распадом в полевом шпате с первоначально более высоким содержанием цезия.

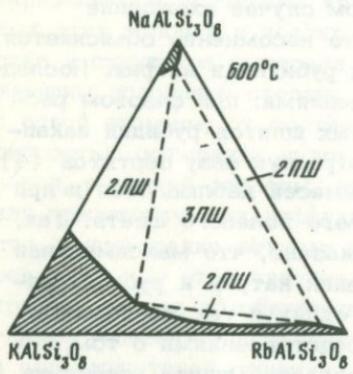
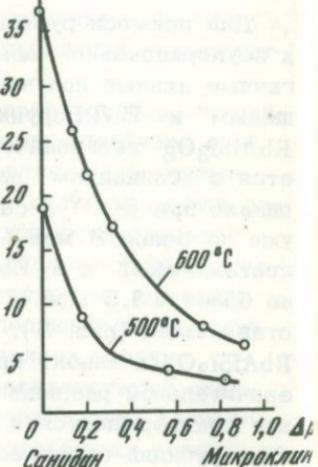




Rb, мол. %



Na, мол. %



10

5

0

Санидин

4

3

2

1

Санидин

600°С
500°С

Микроклин

Рис. 5. Диаграммы состояния $KAlSi_3O_8 - RbAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ для 500 и 600°C (по Н.Ф.Челищеву и В.Л.Боруцкой). Заштрихованы однофазные области, 2ПШ и 3ПШ – соответственно двухфазные и трехфазные области полевого шпата

Рис. 6. Зависимость максимальной обменной ёмкости калиевых полевых шпатов по отношению к рубидию и натрию при 500 и 600°C с разным структурным состоянием (по Н.Ф. Челищеву и В.Л. Боруцкой)

Таким образом, из того факта, что в санидинах и ортоклазах наблюдаются, как правило, максимально высокие содержания натрия, железа, бария и рубидия ни в коей мере неправильно делать вывод о том, что неупорядоченное их состояние сохранилось до наших дней вследствие тормозящего влияния элементов-примесей на процесс Si/Al -упорядочения в полевошпатовой структуре. Высокие концентрации микроэлементов в неупорядоченных полевых шпатах вполне естественны, так как отражают высокотемпературные условия их кристаллизации. Именно температура является тем главным фактором, который определяет и структурное состояние полевошпатовой решетки, и содержание в ней элементов-примесей. Другой вопрос,

почему в полевых шпатах сохраняется в той или иной степени неупорядоченное состояние решетки. Причина этого кроется в характере изменений термодинамических условий в посткристаллизационный период и тесно связана с геологической историей данного региона — скоростью остывания интрузива, проявлением в нем постмагматических процессов, последующими тектоническими воздействиями, метаморфизмом пород и т.п. Детальное исследование твердофазовых превращений в полевых шпатах, таким образом, может явиться одним из методов выявления метаморфизма пород и связанных с ними рудных залежей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афонина Г.Г., Шмакин Б.М. О тормозящем влиянии ионов бария на процессы упорядочения структуры калиевых полевых шпатов. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 4.
2. Боруцкая В.Л. Синтез рубидиевых и цезиевых полевых шпатов различного структурного состояния. — Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 4.
3. Боруцкая В.Л., Власова Е.В. ИК-спектры рубидиевых и цезиевых полевых шпатов с различным структурным состоянием. — Геохимия, 1975, № 7.
4. Боруцкая В.Л., Филиппова Ю.И. Новые данные о рубидии в полевых шпатах. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1976, вып. 25.
5. Боруцкий Б.Е., Боруцкая В.Л., Некрасова Л.П. Щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
6. Боруцкий Б.Е., Иванов В.П., Боруцкая В.Л. Параметры элементарной ячейки щелочных полевых шпатов (натриевых, калиевых, рубидиевых, цезиевых) с различным структурным состоянием. — Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5.
7. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М: Мир, 1967.
8. Гордиенко В.В., Каменцев И.Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочивания структуры калиевого полевого шпата. — В кн.: Минералогия и геохимия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, вып. 2.
9. Кумбс Д.С. Железистый оротоклаз с Мадагаскара. — В кн.: Полевые шпаты. М.: ИЛ, 1956, т. 2.
10. Руденко А.С. Типоморфные особенности минералов пегматитов. — В кн.: Минералы — индикаторы вмещающей их среды. Л: Наука, 1975.
11. Челищев Н.Ф., Боруцкая В.Л. О зависимости обменной емкости от степени упорядочения калиевых полевых шпатов в надкритических условиях. — Геохимия, 1972, № 3.
12. Челищев Н.Ф., Боруцкая В.Л. Экспериментальное изучение концентрации насыщения неупорядоченных полевых шпатов в системе $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8-RbAlSi_3O_8$ в гидротермальных условиях. — Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 3.
13. Шмакин Б.М., Глебов М.П., Афонина Г.Г., Петрова М.Г. О некоторых особенностях состава и структурного состояния калиевых полевых шпатов из редкометальных пегматитов. — Геохимия, 1975, № 11.
14. Bambauer H.U., Kroll H., Nager H.E., Pentinghaus H. Feldspat-Mischkristalle — Eine Übersicht. — Bull. Soc. franc.-minér. et cristallogr., 1974, т. 97, N 2/5.
2. Зак. 1428

15. Barrer R.M., McCollum N. Hydrothermal chemistry of silicates. Pt IV. Rubidium and cesium aluminosilicates. — J. Chem. Soc., 1953, v. 3.
16. Bruno E., Facchinel A. Correlations between the unit-cell dimensions and the chemical and structural parameters in plagioclases and in alkaline-earth feldspars. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1974, t. 97, N 2/5.
17. Gay P., Roy N.N. The mineralogy of the potassium – barium feldspar serie. III. Subsolidus relationships. — Miner. Mag., 1968, v. 36.
18. Ghelis M., Gasperin M. Evolution des paramètres dans le système $KAlSi_3O_8$ – $RbAlSi_3O_8$. — C.r. Acad. sci. D, 1970, t. 271, N 22.
19. Ghelis M., Lagache M. Etude de l'équilibre entre les solutions hydrothermales et les feldspaths de la série $KAlSi_3O_8$ – $RbAlSi_3O_8$ à 600°C sous une pression de 1000 bars. — Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr., 1972, t. 95, N 1.
20. Laves F. Al/Si-Verteilungen, Phasen-Transformationen und Namen der Alkalifeldspäte. — Z. Kristallogr., 1960, Bd. 113.
21. Orville Ph.M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. — Amer. J. Sci., 1963, v. 261, n 3.
22. Orville Ph.M. Unit-cell parameters of the microcline – low albite and the sanidine – high albite solid solution series. — Amer. Miner., 1967, v. 52, N 1/2.
23. Weitze R., Viswanathan K. Rubidium Plagioklase durch Kationenaustausch. — Fort. Mineral., 1971, Bd. 49, N 1.
24. Wones D.R., Appleman D.E. Properties of synthetic triclinic $KFeSi_3O_8$, iron-microcline, with some observation on the iron-microcline-iron-sanidine transition. — J. Petrol., 1963, v. 4, pt 1.

Е. В. ВЛАСОВА, Т. А. ЗИБОРОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ
ВОЗМОЖНОСТИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ
В МИНЕРАЛАХ

Упорядоченной структурой можно считать структуру, остающуюся инвариантной при всех операциях симметрии для данной пространственной группы. Из этого определения следует, что упорядоченное расположение атомов реализуется в структуре в том случае, если атомы занимают трансляционно-эквивалентные позиции. Если атомы одного элемента располагаются в структуре статистически и никакими трансляционными операциями данной пространственной группы элементарной ячейки не переводятся друг в друга, можно говорить об изоморфном, неупорядоченном вхождении этих атомов. При этом симметрия пространственной группы не изменяется. Упорядоченное же вхождение элементов в структуру понижает симметрию пространственной группы данной структуры. В случае же таких неупорядоченных систем, как например стекла, трансляционные операции симметрии полностью отсутствуют. Применительно к структуре стекла можно говорить лишь о локальной симметрии: отдельных тетраэдров (т.е. о ближней упорядоченности). При этом необходимо выделять звенья одной цепи: симметрия кристалла – симметрия элементарной ячейки – симметрия подрешеток элементарной ячейки – локальная симметрия отдельных полиэдров.

Различая в структуре ближний и дальний порядок, следует иметь в виду, что ИК-спектроскопия, при решении вопросов упорядоченности или разупорядоченности может дать определенную информацию, как метод, наиболее чувствительный именно к ближнему порядку, при котором решающее значение имеют два последних звена: симметрия подрешеток и локальная симметрия отдельных полиэдров.

Опыт кристаллохимических исследований позволяет рассматривать вопросы упорядоченности атомов в двух аспектах: катионное упорядочение и упорядочение атомов анионного комплекса структуры.

Катионное упорядочение и его отражение в ИК-спектрах подробно рассмотрено Уайтом [13]. Статистическое вхождение в структуру замещающего катиона не приводит к изменениям в симметрии пространственной группы и, соответственно, к изменениям в числе ИК-полос. Если же замещающий ион распределен упорядоченно, результирующий спектр будет отличаться от первоначального. Следует различать катионную упорядоченность в неэквивалентных и эквивалентных позициях. Неэквивалентные позиции M_1 и M_2 в оливинах и ряде пироксенов не переводятся друг в друга опера-

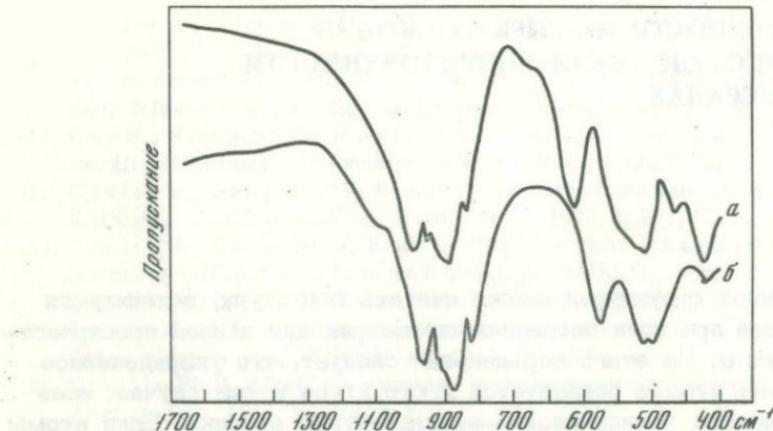


Рис. 1. ИК-спектры форстерита (а) и фаялита (б)

циями симметрии. Вхождение в эти позиции замещающего элемента, например Fe часто бывает упорядоченным. Так, в оливинах из лунных анортозитов Гхоз и Ван Ченг [7] показали, что ионы Fe предпочтительнее входят в позицию M_1 , причем степень упорядочения уменьшается с понижением температуры. В энстатите Fe занимает предпочтительно позицию M_2 , а в эпидотах Fe замещает Al только в октаэдрах M_3 ¹ [9]. Лоу [10] отмечает возможность упорядоченного заселения позиций M_1 и M_3 в амфиболах. Так как октаэдрические позиции не связаны операциями симметрии, их симметрия не понижается с изменением химического состава, не изменяется и размер элементарной ячейки. Поэтому число нормальных колебаний остается тем же и этот тип упорядоченности определим только по сдвигу частот. Примером такого сдвига частот может служить ИК-спектр ряда форстерит-фаялит (рис. 1). Кационная упорядоченность в эквивалентных позициях структуры должна приводить к тому, что эти позиции превращаются в неэквивалентные и симметрия подрешеток в ряде случаев элементарной ячейки понижается. Даже при сохранении объема элементарной ячейки изменение пространственной группы должно повлечь за собой появление в ИК-спектре новых полос поглощения. Однако подобные случаи достаточно редки и мало изучены для природных объектов. Уайт в качестве примера приводит два минерала с одинаковым размером элементарной ячейки: кальцит CaCO_3 и доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В доломите Mg, упорядоченно замещая Ca, полностью занимает слои перемежающиеся с кальциевыми. Наличие таких слоев нарушает скольжение по С, что приводит к понижению симметрии от D_{3d} до C_{3i} . Это должно было бы повлечь за собой появление новых полос в ИК-спектре, однако связь иона CO_3 с катионами слишком мала,

¹ При этом смещение полос в ИК-спектре будет происходить по линейному закону.

чтобы сделать полосы С–О–катион достаточно интенсивными. В действительности наблюдается лишь слабый сдвиг основной полосы валентных колебаний С–О 1425^{-1} см к 1450^{-1} см (доломит). Следует заметить, что в большинстве случаев катионное замещение в эквивалентных позициях структуры происходит неупорядоченно (совершенный изоморфизм). При этом симметрия подрешеток не понижается, изменяется лишь размер элементарной ячейки, как, например, в гранатах. В ИК-спектрах это проявляется в некотором сдвиге полос валентных колебаний Si–O при сохранении общей конфигурации спектра [11]. Вхождение замещающих катионов в октаэдрические позиции структуры турмалина проявляется сдвигом полос OH-групп, принадлежащих октаэдрам основного структурного кольца в области от 3400 до 3600 см^{-1} . Так, в спектрах Mg-, Fe- содержащих турмалинов полоса ν_{OH} обнаруживается при 3570, Li- содержащих – 3600, Al- содержащих 3480 см^{-1} [5]. С твердыми растворами связан еще один тип упорядоченности: трансляционная упорядоченность, которая может привести к существованию в ИК-спектре полос обоих конечных членов ряда в спектрах промежуточных соединений. Статистическое распределение в этом случае должно привести к одной группе полос, испытывающей направленный частотный сдвиг. Возникновение трансляционной упорядоченности может быть связано, например, с различной локальной симметрией цис- и транс-октаэдров в триоктаэдрических спудах.

Крайние случаи проявления упорядоченности – образование кластеров и пластинчатые структуры – приводят к потере трансляционной симметрии и, частично, дальнего порядка. В ряде случаев это может приводить к изменениям в спектре: расширению полос или соединению спектров отдельных фаз.

Проблема анионной упорядоченности в силикатах теснейшим образом смыкается с проблемой Al-Si-упорядоченности. Al входит в тетраэдры многих силикатов, но определение степени упорядоченности его вхождения в ряде случаев затруднительно в связи с близостью рентгеновских характеристик Al и Si. При анализе анионной упорядоченности следует иметь в виду два аспекта: упорядоченность, вызванную физико-химическими условиями процесса кристаллизации, и различную степень упорядоченности в сериях твердых растворов.

Примером первой прежде всего могут служить стекла и неметиктные минералы. По современным представлениям структура кремнекислородных стекол, осуществляя собой трехмерную пространственную связь из трансляционно идентичных тетраэдров SiO_4 , представляет собой полностью разупорядоченную систему. Поэтому, рассматривая структуру стекла, можно говорить лишь о порядке в первой координационной сфере. По мере увеличения степени кристалличности стекла – образования зародышей минералов происходит полимеризация тетраэдров SiO_4 в диортогруппы, кольца, цепи и т.д. Стекло раскристаллизовывается, т.е. происходит упорядочение его структуры с образованием упорядоченно-расположенных элемен-

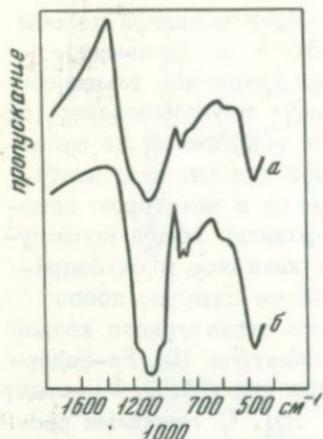


Рис. 2. ИК-спектры обсидиана: исходного (а) и прогретого до 400°C (б)

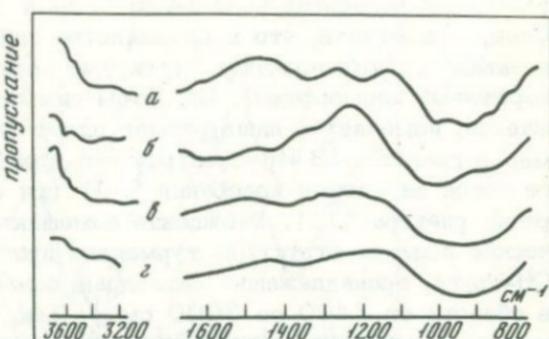


Рис. 3. ИК-спектры метамиктных боросиликатов: меланоцерита (а), кариоцерита (б), спенсита (в), тритомита (г)

тов кристаллической фазы того или иного минерала или смеси минералов. Так как ИК-спектроскопия рассматривает колебания молекул, в данном случае — колебания SiO_4 -тетраэдров и их ассоциаций, то такой объект как стекла не оказывается аморфным для метода ИКС даже в случае полного отсутствия кристаллической фазы. ИК-спектр кремнекислородного стекла представляет собой набор довольно широких полос поглощения, характеризующих деформационные (475 cm^{-1}) и валентные ($900-1040 \text{ cm}^{-1}$) колебания связей Si-O-Si и O-SiO . Появление в стеклах молекул H_2O и ионов OH^- характеризуется своими полосами поглощения.

При раскрystаллизации стекла происходит дифференциация основной полосы поглощения на ряд дополнительных максимумов, положение, число и полуширина которых зависят от степени полимеризации, а также от степени упорядочения катионов, входящих в состав стекла (рис. 2). При этом в области ниже 600 cm^{-1} могут появиться новые полосы поглощения, характеризующие связи Si-O-Me и Me-O в случае упорядоченного их распределения.

Примером, аналогичным стеклам, служат метамиктные минералы. Природа метамиктности до сих пор полностью не выяснена, тем не менее известно, что при метамиктизации структура минерала частично или полностью разрушается. Сложная кристаллическая постройка, распадаясь на отдельные окислы, переходит в частично или полностью аморфную, т.е. структурно-неупорядоченное вещество. В качестве примеров можно привести такие минералы как спенсит, тритомит, часто меланоцерит (рис. 3). Инфракрасные спектры этих минералов характеризуются широкими размытыми полосами поглощения области $900-1050 \text{ cm}^{-1}$, свидетельствующие о полной неупоря-

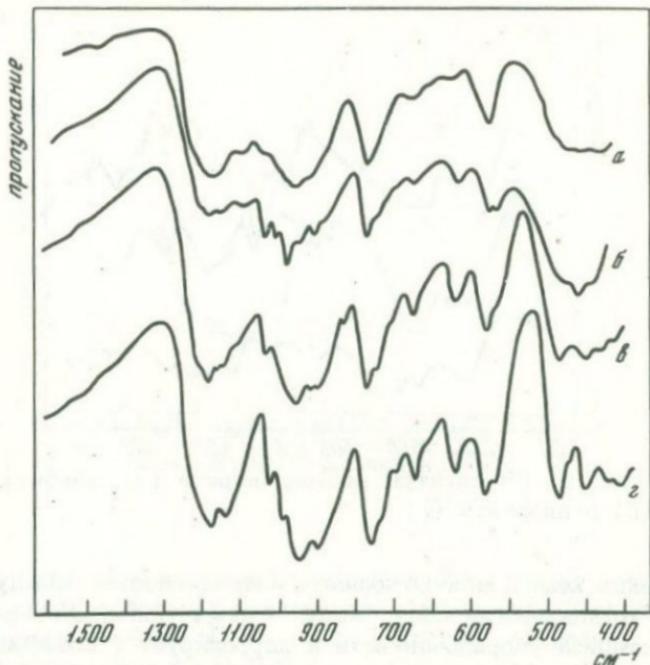


Рис. 4. ИК-спектры кордиеритов: кордиеритовое стекло, время кристаллизации 2 часа (а), 24 часа (б), 50 часов (в), кордиерит из гнейсов Анабара (д)

доченности этих минералов. После отжига минералов характер изменения их ИК-спектров позволяет говорить об упорядочении структуры этих минералов. Наглядным примером упорядоченности и разупорядоченности структуры служат цирконы разной степени метамиктности [4]. По мере увеличения степени метамиктности, а следовательно, разрушения и разупорядоченности структуры ИК-спектры становятся более размытыми, а полосы — широкими. Наоборот, неметамиктные цирконы характеризуются четким, дифференцированным спектром, отражающим все особенности кристаллической структуры.

При вхождении в структуру силикатов Al в тетраэдрической координации возникает реальная возможность упорядочения позиций, занимаемых Al. Эта ситуация осуществляется в кордиеритах и польевых шпатах. Фазовый переход от орторомбического кордиерита к гексагональному индиалиту отвечает Al-Si беспорядку при высоких температурах. Существуют промежуточные формы с различной степенью упорядоченности. ИК-спектры таких серий кордиеритов достаточно четко отражают изменение упорядоченности в зависимости от температуры сбразования и времени кристаллизации минерала (рис. 4). Разупорядоченные кордиериты имеют широкие полосы поглощения с незначительной тонкой структурой. По мере возрастания порядка полосы уменьшаются по ширине и расщепляются

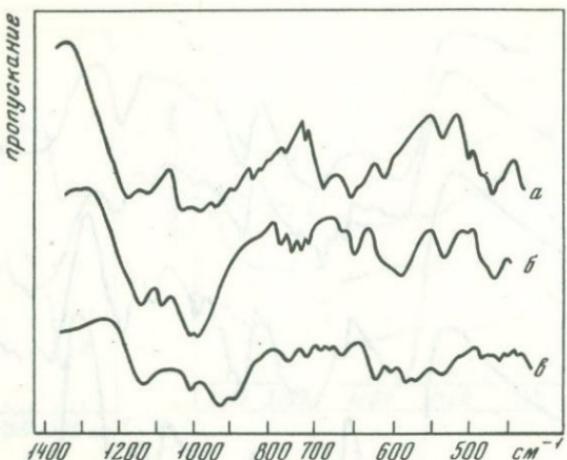


Рис. 5. ИК-спектры ридмержнерита (а), альбита (б) и аортита (в)

на ряд узких компонент. Отношение интенсивностей между разреженными компонентами полос может быть использовано для определения степени упорядоченности и коррелирует с коэффициентом упорядоченности, введенным по рентгеновским данным Мияширо [8].

Полевые шпаты представляют собой большую и хорошо изученную группу минералов с Si-Al-замещением в тетраэдрических позициях. Выделяют высокие и низкие разности щелочных полевых шпатов. Высокие, или высокотемпературные, полевые шпаты служат примером разупорядоченного вхождения Al в тетраэдрические позиции кремнекислородной сетки. Инфракрасные спектры этих разностей (санидина и высокого альбита), как правило, размыты: полосы поглощения широки и малоинтенсивны. В низкотемпературных полевых шпатах, как известно, Al замещает Si в позициях T_2 , т.е. строго упорядоченно. Это приводит к тому, что появляется тонкая структура и уменьшается полуширина всех полос поглощения. Наряду с этим, от микроклина к санидину происходит сдвиг некоторых полос поглощения. Л.Г. Кузнецовой [6] на основании изучения ИК-спектров разработана методика определения упорядоченности структурного состояния, связанного с различным характером распределения Si и Al в щелочных полевых шпатах. Упорядоченность полевого шпата по ИК-спектру определяется по величине $\Delta\nu$, равной $\nu_1 - \nu_2$, путем интерполяции между значениями $\Delta\nu$ эталонных образцов, отвечающих максимально упорядоченным микроклинам ($\Delta\nu = 110 \text{ см}^{-1}$) и высоким санидинам ($\Delta\nu = 90 \text{ см}^{-1}$). Количественная оценка ИК-упорядоченности производится по формуле $\theta = -0,005 (\Delta\nu - 90)$. Примером упорядоченного замещения элементов в анионных комплексах структуры служит боросиликат ридмержнерит NaBSi_3O_7 , изоструктурный аналог низкого альбита (рис. 5). В ридмержнерите бор упорядоченно занимает позиции T_2 , заселенные в альбите алюминием. Изменение локальной псевдосимметрии

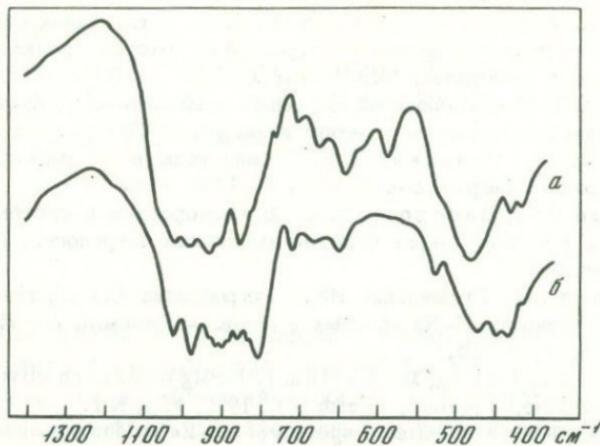


Рис. 6. ИК-спектры окерманита (а) и геленита (б)

$\text{AlO}_4 - \text{SiO}_4$ каркаса в изоморфном ряду альбит–анортит вызывает небольшой сдвиг в полосах поглощения с увеличением порядка. Положение полосы $648 \text{ cm}^{-1} A\delta - 620 \text{ cm}^{-1} An$ позволяет построить график для отношения Si/Al [12].

В изоморфном ряду окерманит–геленит возрастание содержания Al приводит к тому, что замещение идет не только в положении T_1 , но и частично в T_2 . При этом в ИК–спектрах образцов синтетического геленита появляются новые полосы поглощения, свидетельствующие о возникновении замкнутых цепочек из тетраэдров Al помимо сохраняющихся диортогрупп Si_2O_7 (1) (рис. 6).

В последнее время появились данные, свидетельствующие о широком распространении явления порядка – беспорядка в слоистых силикатах. В работе В.А. Дрица, Б.Б. Звягина и С.В. Соболевой [2] проанализированы вопросы упорядоченности в распределении изоморфных атомов по структурно–неэквивалентным позициям тетраэдров в слюдах 1M, 2M и 3T. Показано, что порядок–беспорядок в распределении Si–Al определяется не только и не столько политипом минерала, сколько изменением состава минерала и физико–химическими условиями его кристаллизации.

Итак, нам представляется, что анионная упорядоченность играет определяющую роль для симметрии структуры. Поэтому исследование ИК–спектров приобретает первостепенное значение при решении вопросов порядка–беспорядка в природных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова Е.В., Лебедева Р.В. Экспериментальное исследование изоморфизма в группе мелилита методом ИК–спектроскопии. – В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования. М.: ИГЕМ АН СССР, 1969.

2. Дриц В.А., Звягин Б.Б., Соболева С.В. О вариациях степени и порядка изоморфных замещений в тетраэдрах слоистых силикатов. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
3. Зиборова Т.А. Исследование боросиликатов методом ИК-спектроскопии: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1973.
4. Липова И.М., Рудницкая Е.С. О роли воды в метамиктных цирконах. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
5. Неграсов И.Я., Зиборова Т.А. Об изоморфизме и систематике боросиликатов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, вып. 4.
6. Кузнечова Л.Г. Применение ИК-спектроскопии для определения степени упорядоченности К-На полевых шпатов. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1971, вып. 1, № 25.
7. Ghose S., Wan Cheng, Mc Callum J. Fe-Mg order in an olivine from the lunar anorthosite. — Indian J. Earth Sci., 1976, v. 3, N 1.
8. Langer K., Raith M. Infrared spectra of Al-Fe epidotes and zoisites. — Amer. Miner., 1974, v. 59, N 11-12.
9. Langer K., Schreyer W. Infrared and powder X-ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite. — Amer. Miner., 1969, v. 54, N 9-10.
10. Law A.D. A model for the investigation of hydroxyl spectra of amfiboles. — In: Phys. and Chem. Miner. Rocks, London: 1976.
11. Tarte P. Etude experimental et interpretation du spectra infrarouge des silicates et des germanates. — Acad. roy. Belgique. Mem., 1965, v. 35, N 4a, 4b.
12. Thompson C.S., Wadsworth M.E. Determination of the composition of plagioclase feldspars by means of infrared spectroscopy. — Amer. Miner., 1957, v. 42, N 3/4.
13. White W.B. Order-disorder Effects. Infrared Spectra of Minerals. London, 1974.

И. И. ПЛЮСНИНА, Г. К. ХАЧАТРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПЛАГИОКЛАЗОВ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКТОМЕТРИИ

Плагиоклазы являются одной из наиболее распространенных групп минералов в литосфере, привлекающих к себе внимание исследователей, поскольку их изменяющийся состав и структурные особенности могут дать генетическую информацию о физико-химических условиях кристаллизации этого минерала и о его последующей эволюции. Плагиоклазы можно использовать для оценки кинетики и термодинамики природных процессов. Исследуя состав плагиоклазов в сравнении с составом какого-либо минерала, находящегося с ним в равновесии, можно оценить температуру и давление процесса.

В настоящее время на смену классическим, оптическим методам определения состава и степени упорядоченности, пришли новые, более совершенные методы [15]. К ним относятся в первую очередь рентгеноструктурный анализ и ИК-спектроскопия.

Задачей настоящей работы была дальнейшая разработка приложения метода ИК-спектроскопии для изучения состава и упорядоченности плагиоклазов. Для предварительной диагностики образцов применены дифрактометрический и кристаллооптический методы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгеновский метод. Установлено, что с изменением состава и упорядоченности плагиоклазов происходят изменения параметров элементарной ячейки в структурах плагиоклазов [13].

В работе И. Каменцева и Э. Блюмштейна [2] проведен анализ распределения тетраэдров по направлениям ребер a , b , и c ячейки в структурах плагиоклазов. Из всех линейных и угловых параметров параметр a в 4 раза и угол β в 2,5 раза более чувствительны к изменению химического состава, чем к упорядоченности.

Упорядочение Al-Si-O-каркаса наиболее существенно сказывается на изменении угловой константы элементарной ячейки — угла γ [14]. Непосредственное определение размещения Na, Ca, Al и Si в структуре возможно с помощью прямой структурной расшифровки, методы которой трудоемки и доступны лишь узкому кругу специалистов. Поэтому для большей простоты и экспрессности разработаны дифрактометрические методы определения состава и Si-Al-упорядоченности в плагиоклазах.

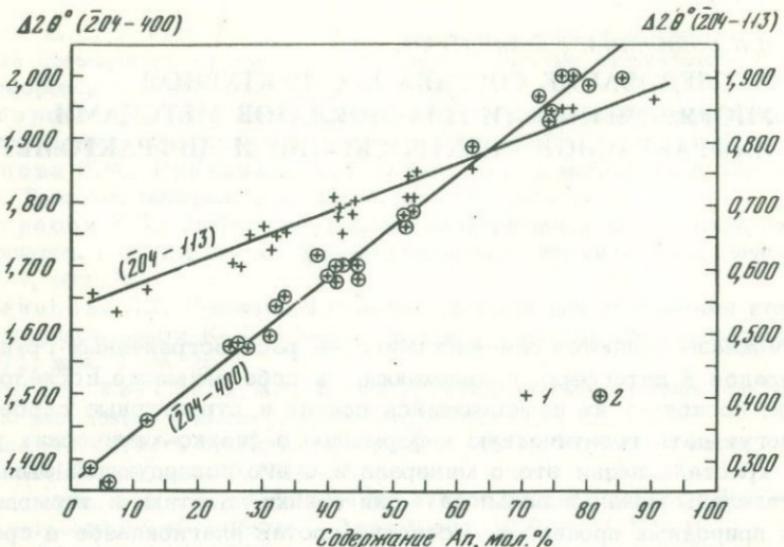


Рис. 1. Соотношение дифрактометрических и иммерсионных определений состава плагиоклазов

1 - $(\bar{2}04-113)$; 2 - $(\bar{2}04-400)$

Для дифрактометрических определений состава плагиоклазов используются линии, положение которых зависит в основном от параметра a и угла β . Этим требованиям отвечают линии (400), (113) и $(\bar{2}04)$ с интервалом углов скольжения 49–52° на медном изучении. Для характеристики химического состава удобно использовать величину $\Delta/2\theta$ для названных рефлексов.

Наиболее простой метод определения упорядоченности плагиоклазов предложен в работе Д. Слемонса [12] по величине расщепления пиков 131 и $1\bar{3}1$ на порошкограммах. Для отличия плагиоклазов, обладающих промежуточной упорядоченностью, введено понятие "индекс упорядоченности", а также приведена графическая зависимость, которая позволяет определить индекс упорядоченности (и.у.) для плагиоклазов с известным химическим составом.

Объектом настоящей работы послужили плагиоклазы формации послескарновых метасоматитов Тырныаузского месторождения. Плагиоклазы представлены широким спектром составов (4–92% An) и характеризуются главным образом промежуточным структурным состоянием.

Изучение состава и упорядоченности проводилось на дифрактометре УРС-50ИМ ($Cu\alpha$ -изл., ΦNi , $V = 2$ град/мин, $1/2$ град/мин) с записью на диаграммную ленту. Состав плагиоклазов (в %) определялся с использованием упрощенных уравнений [1]

$$An = -160 + 120 \Delta 2\theta_{\bar{2}04-400}$$

$$An = -119 + 237 \Delta 2\theta_{\bar{2}04-113}.$$

Точность определения состава по этому методу $\pm 4\%$ An. Степень упорядоченности образцов оценивалась по $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$, как это было изложено выше, с точностью $\pm 0,01^\circ$, а индекс упорядоченности (и.у.) определялся по диаграмме Слеммонса.

Показатели преломления плагиоклазов определялись по методике кольцевого экранирования. Состав плагиоклазов определялся по диаграмме Смита [15].

Измерения проводились на микроскопе МИН-10, снабженном микрообъективом с ирисовой диафрагмой. Точность определения показателей преломления $\pm 0,002$, точность определения состава плагиоклаза $\pm 3\%$ An.

Результаты рентгенометрических и иммерсионных определений достаточно хорошо совпадают (рис. 1).

Поскольку точность определения состава плагиоклаза дифрактометрическим и иммерсионным методами примерно одинакова, то состав образца вычисляется как среднее арифметическое результатов по этим методам.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛАГИОКЛАЗОВ

ИК-спектры плагиоклазов изучались рядом исследователей: Томпсоном, Уодсвортом [16], Хафнером, Лавесом [10, 11] и другими, а в последние годы Л.Г. Кузнецовой [3, 4, 5], И.И. Плюсниной [6, 7, 8, 9].

В ряде работ было показано, что наиболее чувствительными к изменению состава и упорядоченности в плагиоклазах являются полосы поглощения в области $650-620 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) и $550-530 \text{ см}^{-1}$ (ν_2). Были построены кривые изменения ν_1 и ν_2 для серии альбит-анортит низкотемпературных плагиоклазов. При этом многими исследователями была установлена прерывистость в изменении ν_1 в области плагиоклаза № 30, которая связывалась со структурной перестройкой в ряду альбит-анортит. Исследованиями Хафнера и Лавеса [11] подтверждено разделение плагиоклазов на два крайних структурных состояния: высокое и низкое; на найденных ими зависимостях $\nu_1 = f(An, \%)$, $\nu_2 = f(An, \%)$, $\nu_1 = f(\nu_2)$ разделяются высоко- и низкотемпературная ветви.

Полосы ν_1 и ν_2 в области $650-530 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к $O-Si^{14}Al-O^{2-}$ и $O-Si-O$ колебаниям, однако природа явления смещения этих полос еще не изучена. В связи с этим большой интерес вызывают исследования рядов плагиоклазов одного состава и различной упорядоченности.

Чувствительность ν_1 и ν_2 к упорядоченности и составу позволяют изучать тонкие структурные особенности ряда альбит-анортит и надежно диагностировать плагиоклазы по ИК-спектрам. Диаграмма, предложенная И.И. Плюсниной [6], показывает разделение плагиоклазов на высоко- и низкотемпературную ветви: Ab высокий -

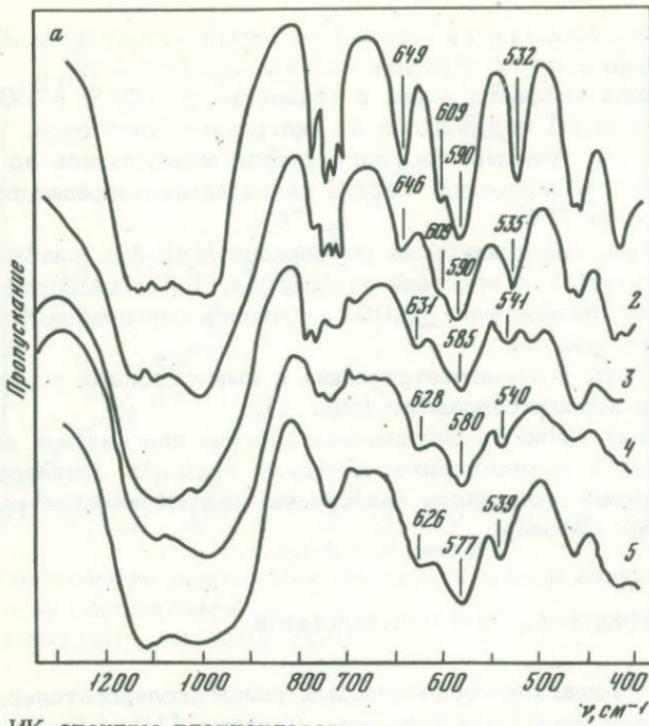


Рис. 2. ИК-спектры плагиоклазов

α – низкотемпературные и.у. = 100

1 – An_6 , 2 – An_{12} , 3 – An_{31} , 4 – An_{53} , 5 – An_{60} ; *β*, *γ* – влияние позиционной упорядоченности на ИК-спектры:

β – 1 – An_6 (и.у. = 100%), 2 – An_6 (и.у. = 76%); *γ* – 1 – An_{60} (и.у. = 100%), 2 – An_{60} (и.у. = 20%), 3 – An_{60} (и.у. = 0%)

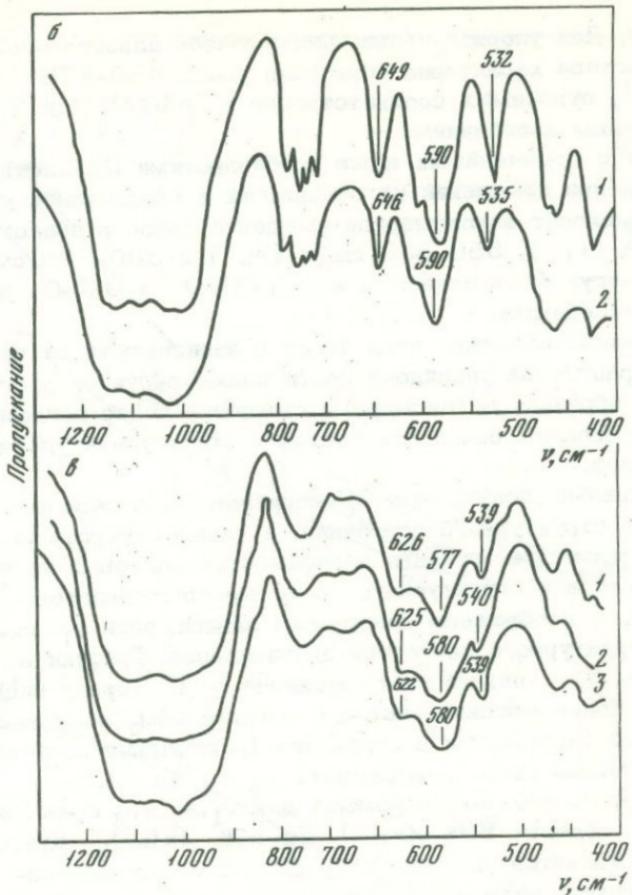
An и *Ab* низкий – *An*. Плагиоклазы промежуточных структурных состояний попадают в поле, ограниченное этими ветвями.

Помимо ν_1 и ν_2 для плагиоклазов различного состава и упорядоченности в деталях меняется и общая картина спектра: происходит уширение, появление и исчезновение отдельных полос [8].

ИК-спектры плагиоклазов записывались на инфракрасном спектрометре IR-10 фирмы Карл Цейс, Йена (ГДР).

Препарат для записи ИК-спектров готовится методом иммерсии в вазелиновом масле.

ИК-спектры плагиоклазов различного состава и структурного состояния достаточно близки и отличаются только в отдельных деталях. Основную роль при этом играет процесс заселения кремниевых тетраэдров алюминием, приводящий к изменению их симметрии и силы связи Т–О. Более равномерное распределение Al возможно как при позиционном (перераспределение Si и Al в каркасе, связанное с температурным фактором), так и концентрационном разупорядочении (за счет увеличения основности плагиоклаза).



На рис. 2, а показано влияние концентрационной упорядоченности на ИК-спектры плагиоклазов. Из сопоставления спектров образцов различного состава, характеризующихся близким структурным состоянием (и.у. = 100%), видно, что с увеличением основности плагиоклазов происходит уширение полос поглощения, уменьшение их количества, резкости и смещение в область высоких или низких частот.

Так, уменьшается число и резкость полос Si-O и Si-O-Si валентных колебаний в области $1100\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и усиливается полоса около 950 см^{-1} , относимая к валентным Si-O-Al^{IV} [8].

Аналогичные изменения наблюдаются в случае позиционного разупорядочения при равномерном распределении Al по всем возможным позициям в кремнекислородных тетраэдрах. Однако поскольку количество алюминия при этом остается неизменным, то усиления полосы, соответствующей Si-O-Al^{IV} валентным колебаниям, не происходит. Это видно из рис. 2, б, в, на которых изображены спектры плагиоклазов одного состава, но различного структурного

состояния. Для упорядоченных плагиоклазов альбитового и аортитового состава характерно появление полос $480-475 \text{ см}^{-1}$ и $610-607 \text{ см}^{-1}$, относимых соответственно к O-Si(Al)-O и O-Si-O деформационным колебаниям.

Наряду с отмеченными выше особенностями ИК-спектров плагиоклазов, при изменении их основности и позиционной упорядоченности происходит закономерное смещение полос в области $650-620 \text{ см}^{-1}$ (ν_1), $550-530 \text{ см}^{-1}$ (ν_2) и $590-580 \text{ см}^{-1}$ (ν_3), которые могут быть отнесены к O-Si(Al)-O и O-Si-O деформационным колебаниям.

Изменение положения этих полос в зависимости от позиционной и концентрационной упорядоченности иллюстрируется рис. 2, а, б, в.

Таким образом, закономерные смещения полос поглощения ν_1 , ν_2 , ν_3 позволяют оценивать состав и структурную упорядоченность плагиоклазов.

На основании полученных ИК-спектров 62 образцов плагиоклазов различного структурного состояния, а также литературных данных [5] были построены графики зависимостей волновых чисел ν_1 , ν_2 , ν_3 от состава и структурного состояния плагиоклазов.

На рис. 3 изображены диаграммы зависимости ν_1 , ν_2 , ν_3 от % An и структурного состояния плагиоклазов. Графики $\nu_1 = f(An, \%)$ и $\nu_2 = f(An, \%)$ показывают смещение ν_1 в сторону низких, а ν_2 в сторону более высоких частот с увеличением номера плагиоклаза и разупорядоченности в структуре (исключение составляет высокотемпературная ветвь зависимости $\nu_2 = f(An, \%)$).

Характерно, что на диаграммах для ν_1 , ν_2 и ν_3 имеются точки перегиба в области 10% $An(\nu_2)$ и 50% $An(\nu_1)$. Другой их особенностью является уменьшение различий между высоко- и низкотемпературными ветвями с увеличением доли аортитовой составляющей. При этом примерно с An_{50} разница между низким и высоким структурными состояниями практически исчезает.

Полоса ν_3 изменяется менее резко, чем ν_1 и ν_2 и почти не зависит от упорядоченности плагиоклазов.

Связь положения полосы ν_1 со структурным состоянием и составом наглядно проявляется на графиках (рис. 4 а, б), представляющих собой зависимость ν_1 от $\psi(\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}\bar{1}})$ для серий плагиоклазов с определенной упорядоченностью (и.у. от 0 до 100%) и определенного состава (от 0 до 100% An).

Низкотемпературную кривую (и.у. = 100%) по характеру изменения ν_1 можно условно разбить на три участка: 0-20% An , 20-50% An и 50-100% An .

Высокотемпературная ветвь не имеет таких резких перегибов. Из графиков зависимостей ν_2 от $\psi(\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}\bar{1}})$ (рис. 4, в) видно, что эта полоса смещается в сторону высоких частот при уменьшении упорядоченности, однако после An_{35} ее положение практически не зависит от состава и упорядоченности.

Полученные результаты позволили дополнить диаграмму состав-упорядоченность, предложенную ранее [6]. Была уточнена ее низко-

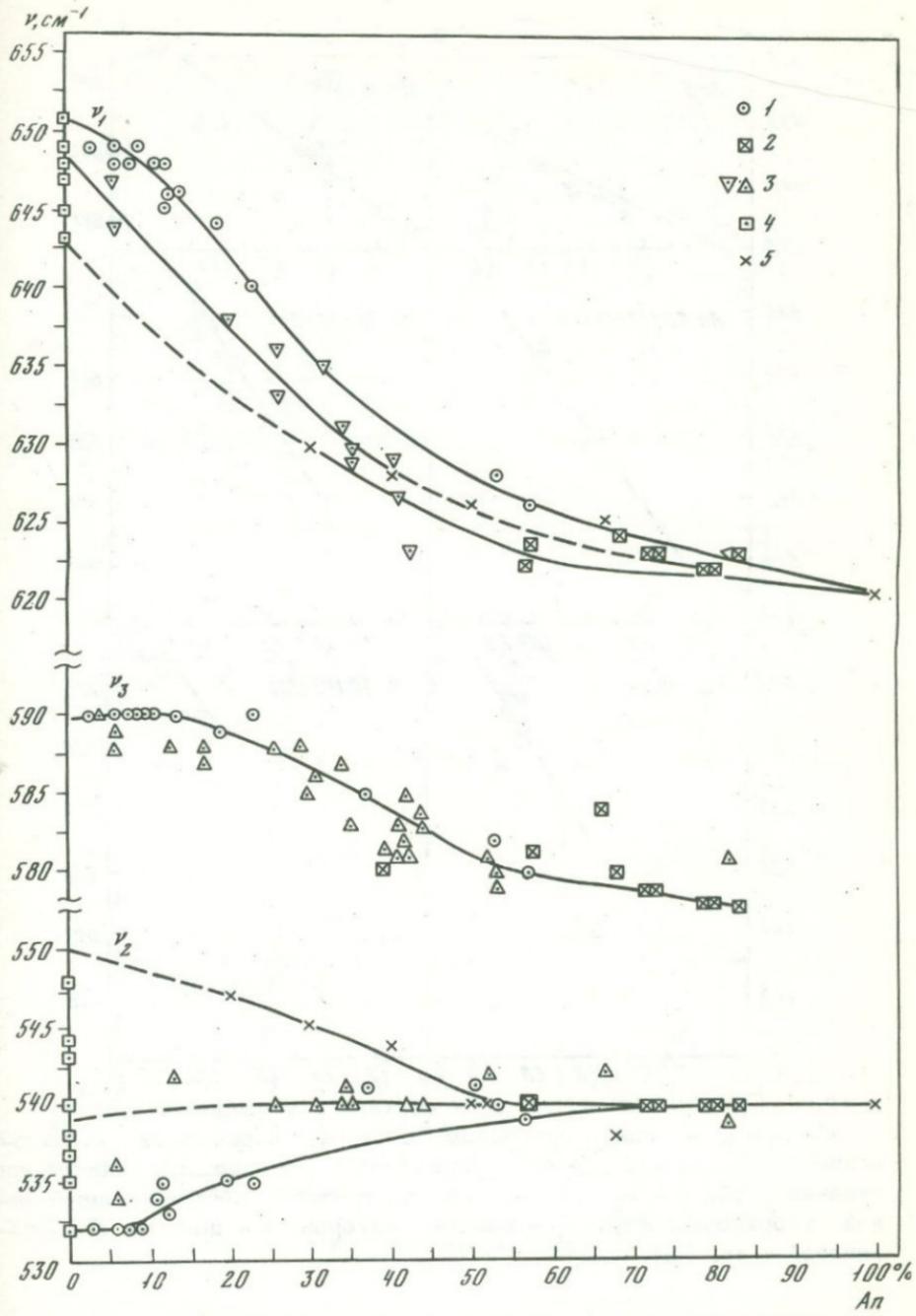


Рис. 3. Зависимости ν_1 , ν_2 , ν_3 от состава и упорядоченности для природных (1–3) и синтетических (4–5) плагиоклазов

1 – упорядоченные; 2 – неупорядоченные; 3 – частично разупорядоченные (для ν_1 и ν_2 и.у. $\sim 50\%$); 4 – серия альбитов An_0 с и.у. от 100 до 13%; 5 – неупорядоченные

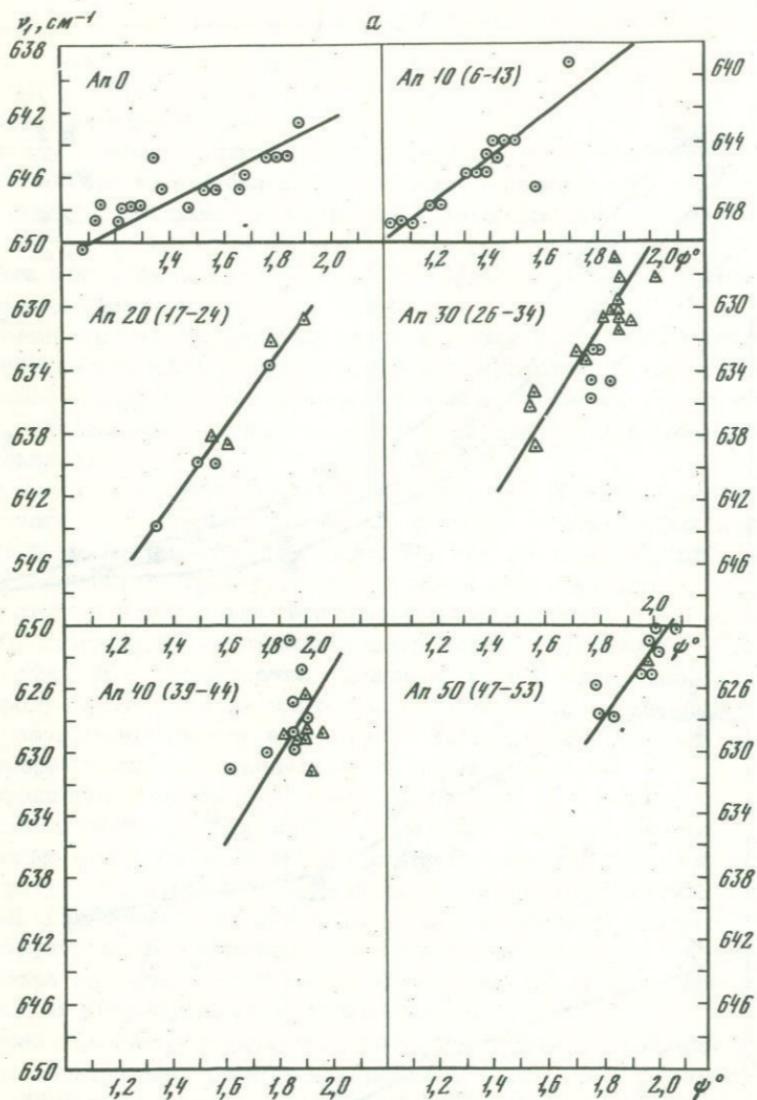


Рис. 4. Зависимость ν_1 и ν_2 от состава и упорядоченности
 а - $\nu_1 - \psi$ - при постоянном составе, переменной упорядоченности, б - $\nu_1 - \psi$ - при переменном составе постоянной упорядоченности, в - $\nu_2 - \psi$ - при постоянном составе переменной упорядоченности; 1 - данные авторов, 2 - данные Л.Г.Кузнецовой и др. [5].

температурная граница: низкий альбит-анортит. Существенно, что природные плагиоклазы, как это и предполагалось, концентрируются возле низкотемпературной кривой диаграммы.

Анализ приведенных выше зависимостей позволяет сделать выводы о структурных особенностях плагиоклазов, в основном согласу-

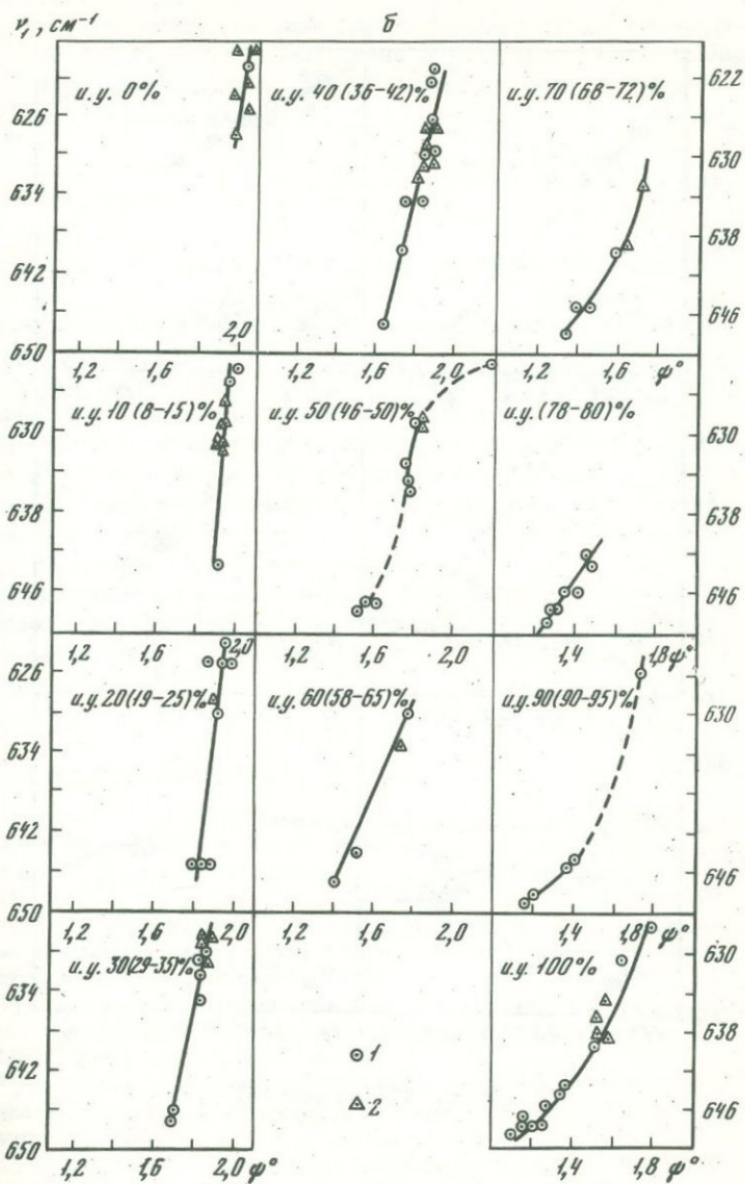


Рис. 4 (продолжение)

ющиеся с современными представлениями о структурах минералов этой группы. Так, из приведенных выше диаграмм очевидно, что в плагиоклазах можно выделить три главных типа структур, наиболее существенно отличающихся друг от друга: высокий альбит, низкий альбит и аортит. Согласно рис. 3, для плагиоклазов $\sim 10\%$ An

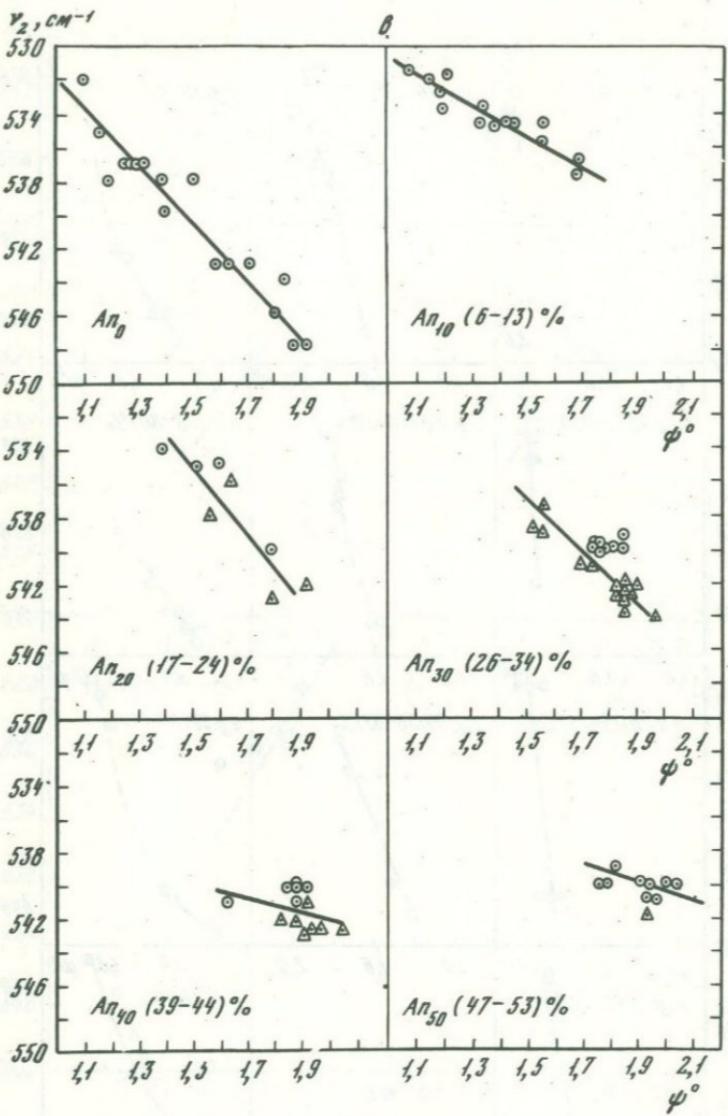


Рис. 4 (окончание)

происходит переход к перистеритовой плагиоклазовой области, а перегиб в области 50% An , видимо, указывает на качественное изменение в промежуточной структуре и постепенное ее приближение к структуре аортита.

Непрерывность высокотемпературной ветви на рис. 3 ($\nu_2 = f \cdot (\% An) \nu_1 = f(\psi)$) подтверждает представление о том, что при высоких температурах стабилен непрерывный изоморфный ряд $Ab-An$, все члены которого (за исключением An_{100}) характеризуются структурой высокого альбита.

Интересной особенностью, очевидной из диаграммы (см. рис. 3, ν_2) является постепенное смыкание высокотемпературной и низкотемпературной ветвей по мере приближения к аортиту. При этом примерно с An_{50} практически исчезает разница между упорядоченными и неупорядоченными формами.

ВЫВОДЫ

Наряду с уже известными полосами в области $650-620 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) и $550-530 \text{ см}^{-1}$ (ν_2), применимыми для определения состава и степени упорядоченности плагиоклазов, показано, что смещение в спектре полосы $590-580 \text{ см}^{-1}$ (ν_3) связано с изменением состава и не зависит от Al-Si упорядоченности. Эта полоса с увеличением основности плагиоклаза смещается в сторону низких частот.

ИК-спектроскопические характеристики – частоты спектра ν_1 и ν_2 для плагиоклазов с промежуточным структурным состоянием позволили графически выразить смещение этих полос в зависимости от состава и степени упорядоченности для низко-высокотемпературных и промежуточных плагиоклазов.

На основании зависимостей $\nu_1 = f(An, \%)$, $\nu_2 = f(An, \%)$, $\nu_1 = f(\psi)$ построены диаграммы "состав–упорядоченность", позволяющие оценивать эти характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюмштейн Э.И., Каменцев И.Е. Структурное состояние плагиоклазов в андезитовых и базальтовых сериях на основе рентгеновских данных. – В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974.
2. Каменцев И.Е., Блюмштейн Э.И. Рентгеновское определение состава и упорядоченности плагиоклазов. – В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974.
3. Кузнецова Л.Г. Применение ИК-спектроскопии для определения степени упорядоченности К-полевых шпатов. – Минерал. сб. Львов. ун-та, 1970–1971, вып. 1 и 2, № 25.
4. Кузнецова Л.Г. Изучение состава и структурных особенностей полевых шпатов методом ИК-спектроскопии: Автореф. дис.... канд. геол.-мин. наук, Л., 1972.
5. Кузнецова Л.Г., Станкевич Е.К., Центр И.Я. Метод ИК-спектроскопии в исследовании структурного состояния плагиоклазов. – В кн.: Минералы и парагенезисы минералов магматических и метасоматических горных пород. Л.: Наука, 1974.
6. Плюснина И.И. Исследование особенностей ИК-спектров плагиоклаза в зависимости от состава и структурной упорядоченности. – Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 3.
7. Плюснина И.И. Метод ИК-спектроскопии в минералогическом анализе. – Вестн. МГУ, 1976, № 6.
8. Плюснина И.И. ИК-спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977.

9. Плюснина И.И., Шарова Л.А., Шекина Т.Н. Изучение упорядоченности синтетических альбитов методом ИК-спектроскопии. — Вестн. МГУ, 1978, № 4.
10. Hafner S., Laves F. Ordnung-Unordnung und Ultrarotabsorption. — Z. Kristallogr., 1961, Bd. 115, H. 5/6.
11. Hafner S., Laves F. Ordnung-Unordnung und Ultrarotabsorption. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. — Z. Kristallogr., 1957, Bd. 109, Hf 1–6.
12. Slemon D.B. Observation on order-disorder relation of natural plagioclases. — Norsk. geol. tidsskr., 1962, bd. 42, N 2.
13. Smith I.V. The powder patterns and lattice parameters of plagioclases feldspars. I. The sodarick plagioclases. — Mineral. Mag., 1956, v. 31, N 232.
14. Smith I.V., Ioder H.S. Variation in X-ray powder diffraction patterns of plagioclase feldspars. — Amer. Miner., 1956, v. 41, N 632.
15. Smith I.V. Feldspar Minerals. Berlin etc.: Springer, 1974. Vol. 1.
16. Thompson C.Sh., Wadsworth M.E. Determination of plagioclase by means of infrared spectroscopy. — Amer. Miner., 1957, v. 42, N 5/6.

Н. И. ОРГАНОВА, З. В. ШЛЮКОВА, А. И. ЦЕПИН

КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ В ЛАБУНЦОВИТАХ

Накопленные к настоящему времени сведения о химическом составе, структуре и условиях образования лабунцовитов дают основание для детального рассмотрения неупорядоченности в них с точки зрения различного расположения атомов в кристаллической решетке, качественного сравнения энергий решетки лабунцовитов разной степени упорядоченности и возможной связи с условиями образования. В работе использованы литературные данные и дополнительно полученные сведения как об изученных ранее авторами образцах, так и о новых находках минерала.

Изучены образцы лабунцовита, характеризующиеся в каждом конкретном случае спецификой физико-химических условий процесса минералообразования.

Три образца взяты из Хибинского массива: обр. 155 из пегматитовой жилы в хибинитах с горы Хибинпахчорр, кристаллизация которого происходила в стадию цеолитизации в пустотах выщелачивания в полевом шпата совместно с кристаллами анальцима, апофилита, катаплеита и ненадкевичита, эпидидимита, клейофана. Относительная температура образования 300–400°C, в условиях высокой натриевой щелочности. Обр. 12/705 и 2/531 отобраны из гидротермальных образований мельтейгит-уртигитов. Их кристаллизация связана со стадией ортоклазизации этих пород. Обр. 12/705 (гора Эвслогчорр, скв. 705) встречается в ассоциации со скрытокристаллическим полевым шпатом, кальцитом, хлоритом, пектолитом, натролитом, мармотитом. Кристаллы его наблюдаются в пустотах выщелачивания, а также в тесном срастании с хлоритом. Другой обр. 2/531 (гора Коашва, скв. 531) наблюдается в виде пойкилитовых вростков в калиевом шпата и в тесном срастании с пектолитом. Возникновение их проходило в условиях повышенной калиевости и относительно низких температур порядка 200–300°C [1,2].

Четвертый образец – лабунцовит из озерных отложений формации Грин Ривер (США) аутигенный, кристаллизовавшийся при температурах ниже 200°C [12].

Анализ геологического положения и минеральных ассоциаций показывает, что основными факторами, обусловившими развитие того или иного лабунцовита, являются: 1) состав вмещающих пород, 2) степень интенсивности их переработки последующими постмагматическими растворами, 3) температура и 4) щелочность.

МИКРОЗОНДОВОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Химический состав описанных выше образцов изучался с помощью микрозонда как для сравнения данных разных методов, так и для установления характера распределения элементов в разных участках образцов. Ранее они изучались с помощью обычных химических анализов [1, 12].

Исследования проводились на микроанализаторе MS-46

Условия анализа: рабочее напряжение 20 кВ, ток образца 16 НА размер зонда ~ 5 мкм. Эталонами сравнения служили: на Si-SiO₂, Ti-TiO₂, Ba-BaCO₃, K, Na - нефелин, Mg-MgO, Mn-MnCO₃, Fe-Fe₃O₄, Ca - пироксен, Nb-чистый Nb, Al-Al₂O₃. Образцы монтировались вместе в специальную кювету с помощью сплава Вуда и напылялись одновременно с эталонами тонкой пленкой углерода. С целью устранения выгорания образцов измерения выполнялись с расширенным зондом. Для наиболее стойких образцов (обр. 155 из США) производились измерения по точкам (10-15 точек на каждом зерне с 10 с экспозицией в точке). Обр. 2/531 измерялся в 20 точках с 5 с экспозицией. Обр. 12/705 измерялся, в связи с интенсивным выгоранием, при непрерывном перемещении под зондом исследуемого участка.

Измеренные относительные интенсивности пересчитывались в концентрации на ЭВМ "Hewlett - Packard' 9830" по программе HP-1 [8]

Таблица 1

Результаты микрозондового изучения лабунцовитов, пересчитанные на окислы

Окислы	Milton, 1958	Номер образца		
		155	12/705	2/531
SiO ₂	40,87	38,72	40,13	39,35
TiO ₂	26,16	23,94	25,72	23,02
Nb ₂ O ₅	-	1,79	1,1	4,6
FeO	0,19	0,59	1,24	0,57
MgO	1,75	0,16	0,21	0,13
Na ₂ O	5,95	6,09	5,78	5,75
K ₂ O	7,38	7,16	10,04	12,28
BaO	10,01	10,40	2,30	3,29
MnO	-	0,16	2,22	0,68
H ₂ O	7,63	8,95	11,14	10,21

Таблица 2

Результаты пересчета химических анализов лабунцовитов

Элемент	Номер образца					
	Milton, 1958	Кухарен- ко, 1965	Семенов, 1955	Обр. 155	Обр. 12/705	Обр. 2/531
Si	32	31,73	30,8	32	32	32
Al		0,27	1,2			
Сумма	32	32	32	32	32	32
Ti	15,38	16,15	14,9	14,84	15,38	14,16
Nb		0,3	0,51	0,62	0,44	1,69
Fe	0,12	1,46	0,91	0,41	0,82	0,38
Mg	2,04	0	0,49	0,19	0,24	0,16
Сумма	17,54	17,91	16,81	16,06	16,88	16,39
Na	8,74	8,09	5,80	9,76	8,92	9,04
K	7,38	7,25	7,17	7,56	10,22	12,74
Ba	2,28	3,11	2,63	2,48	0,56	0,78
Mn	0,004	0,20	1,54	1,51	1,48	0,46
Сумма	18,4	18,65	17,14	21,23	21,18	23,02
H ₂ O	20,04	27,88	27,98	24,68	29,6	27,66

Количество воды вычислялось из условия близости суммы высчитанных концентраций к 100%, при этом для отдельных зерен выполнялось по нескольку (до трех) различных расчетов, задаваясь различными содержанием в них H₂O. Близость значений концентраций воды, получаемых из термических измерений и расчетов с помощью микрорентгеноспектральных исследований, доказывает правомочность выбранного метода расчета H₂O.

В табл. 1 помещены результаты анализов, выраженные в окислах.

Данные пересчета анализов, выполненные исходя из 32 атомов Si на большую элементарную ячейку I2/m вместе с литературными данными для двух лабунцовитов под номерами 2 и 3 приведены в табл. 2. Сравнение образцов 1 и 4 с ранее известными химическими анализами [1, 2] показывает, что имеющиеся расхождения незначительны. Из рассмотрения таблицы видно, что для впервые химически изученных образцов 5 и 6 наблюдается отклонение от "средней" формулы лабунцовита [2]: понижается содержание Ba (0,56 и 0,78 соответственно по сравнению с 1,5), значительно возрастает количество K (10,22 и 12,74 по сравнению с 4). В обр. 12/705 максимальное из всех известных проанализированных лабунцовитов содержание воды, а в обр. 2/531 - Nb.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРЫ ЛАБУНЦОВИТА

Структурное изучение лабунцовита, проведенное впервые Н.И.Голо-
вастиковым [5] на образце из Ловозерского массива (см. табл. 2)
было выполнено нами также на обр. 12/705 [6]. Сопоставление
результатов обеих расшифровок показывает, что как в титаносили-

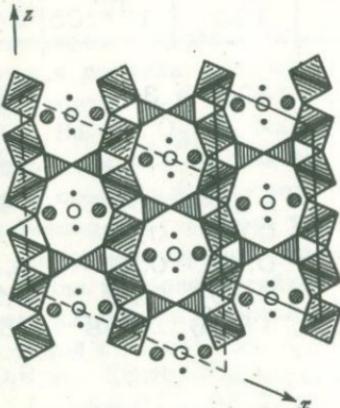


Рис. 1. Проекция идеализированной структуры лабунцовита вдоль оси z в полиэдрах. Пунктиром выделена элементарная ячейка для лабунцовита $J2/m$, сплошной линией — для $A2/m$

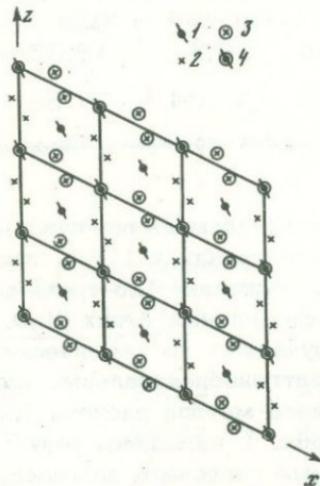
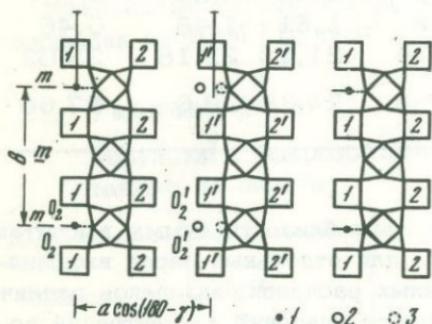


Рис. 2. Поясная проекция идеализированной структуры лабунцовита вдоль оси z в полиэдрах. Квадраты — Ti -октаэдры, цифры в них соответствуют кристаллографической позиции соответствующего атома. Маленький зачерненный кружок — атом Ti_3 со схематически изображенными связями $Ti-OH$, где сплошная черта означает расположение OH выше плоскости чертежа, а пунктирная — ниже плоскости чертежа. Пустые кружки обозначают атомы K_1 , сплошные — выше плоскости чертежа, пунктирные — ниже плоскости чертежа

Рис. 3. Проекция структуры лабунцовита вдоль оси y с изображением атомов, определяющих период элементарной ячейки вдоль оси 1 — группы $Ti + 2OH$; 2 — атом K_1 ; 3 — $y = 0$; 4 — $y = 0.5$

Таблица 3

Распределение атомов по разным кристаллографическим позициям лабунцовита

Позиция	Кратность	Атомы	Позиция	Кратность	Атомы
Ti ₁ , Ti _{1'}	4	Ti ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Mg	Na	8	Na, □
Ti ₂ , Ti _{2'}	4	Ti ⁴⁺ , □	O ₁ , O _{1'} (H ₂ O) ₁	8	O, OH H ₂ O, □
Ti ₃	2	Nb, Ti ³⁺ , Fe ²⁺ , Mn	(H ₂ O) ₂	8	H ₂ O, □
K ₁	4	K, Ba, □			
K ₂ , K _{2'}	4	K, Mn, □			

катном каркасе структуры (рис. 1), так и в содержимом ее пустот наблюдается широкий изоморфизм. В табл. 3 представлено распределение атомов различного сорта по кристаллографическим позициям, большинство которых обозначены на рис. 1 и 2.

Из рисунка 1 можно увидеть, что в проекции вдоль оси *у* лабунцовита структура выглядит в осях большой элементарной ячейки, составленной из четырех малых элементарных ячеек, т.е. можно выбрать вдвое меньшую по размерам ячейку вдоль оси *a* и оси *c*. То же справедливо и относительно направления оси *b*, что видно из рис. 2. И действительно, рассмотрение координат атомов показывает, что для большинства атомов существует псевдопериод вдоль всех координатных направлений, кроме атомов K₁, Na, Ti₃, OH и H₂O. При этом отличия в координатах для большинства атомов от половины периодов *b*/2 и *c*/2 лишь приблизительны, в то время как вдоль оси *x* они отличаются точно на *a*/2.

На рис. 3 схематически показана проекция структуры лабунцовита вдоль оси *у* с изображением лишь тех атомов, которые определяют период элементарной ячейки *a*. Таким образом, как видно на рис. 3, в структуре минерала на расстоянии в *a*/2 чередуются группировки Ti + 2OH и 2K (Ti в позиции Ti₃, K-K₁).

Конкретное содержимое каждой элементарной ячейки в упомянутых позициях меняется согласно табл. 3. Более подробное обсуждение этого изменения приводится ниже.

ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН ЛАБУНЦОВИТА

Из литературы известно [2, 5, 7], что дифракционные картины монокристаллов лабунцовитов неодинаковы. В табл. 4 приведены размеры элементарных ячеек, а также данные о наличии диффузных рефлексов для всех образцов, ранее охарактеризованных химически. Из таблицы видно, что по дифракционным особенностям лабунцовиты разбиваются на три группы: обр. 1 и 2 содержат только острые отражения, располагающиеся по закону объемоцентрированной ячейки, для обр. 3 и 4 характерно наличие диффузных рефлексов с $h \neq 2n$ при той же элементарной ячейке и, наконец, обр. 5 и 6 в результате дифракции обнаруживают элементарную ячейку $A2/m$ с вдвое меньшим параметром a по сравнению со всеми другими образцами.

Диффузные рефлексы на дифракционных картинах обр. 3 и 4 вытянуты в обратном пространстве в направлении оси c^* . Причины их появления рассмотрены ранее [7]. Как известно [9], наличие в обратном пространстве отражений, вытянутых в обратном пространстве вдоль кристаллографического направления c^* означает, при конкретном значении их индексов, что тонкие области полностью упорядоченных областей кристалла, ограниченные по плоскостям, перпендикулярным c^* , т.е. (001), смешены относительно друг друга на $\pm a/2$. На рис. 4 показана идеализированная схема расположения упорядоченных областей кристалла, на рис. 5, а, б соответствующее этому расположению обратное пространство с диффузными полосами,

Таблица 4

Размеры элементарных ячеек и особенности дифракционных картин лабунцовитов

	Номер п.п.					
	1	2	3	4	5	6
a	15,57	15,42	15,48	15,33	7,86	7,76
b	13,74	13,7	13,7	13,93	14,05	13,97
c	14,24	14,14	14,18	14,33	14,34	14,17
β	116°55'	117°06'	117°	117°	117°	117°
V	2721,2	2661	2678,9	2730,7	1411	1368,7
d	2,87	3,02	2,90	2,98	2,77	2,91
Острые рефлексы в эл.яч. $A2/m$	+	+				
Острые рефлексы в эл.яч. $A2/m$			+	+	+	+
Диффузные рефлексы $c h \neq 2n$			+	+		

Рис. 4. Идеализированная схема взаимного расположения упорядоченных областей лабунцовита

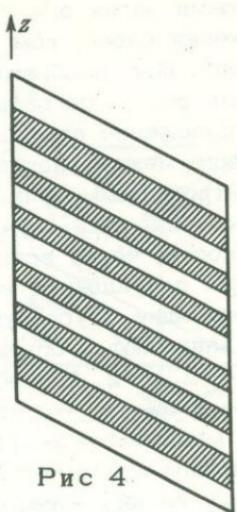


Рис 4

Рис. 5. Плоскость обратной решетки лабунцовита для $K = 2n$ (а), для $K = 2n + 1$ (б)

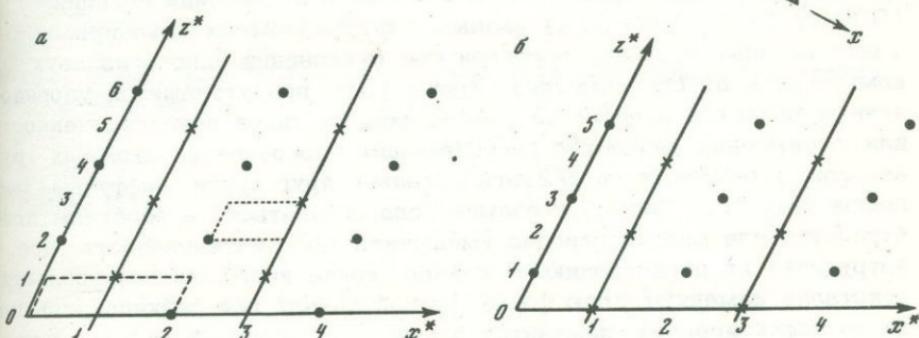


Рис. 5

Рис. 6. Проекция структуры лабунцовита вдоль оси u после смещения упорядоченных слоев на $a/2$ относительно друг друга (а) и для полностью разупорядоченного расположения $\text{Ti} + 2\text{OH}$ и 2K (б)

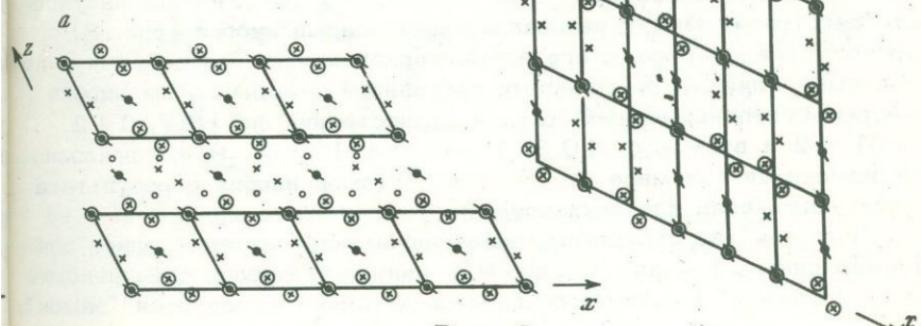


Рис. 6

вытянутыми вдоль оси c^* . Чем мельче масштаб неупорядоченности в наложении слоев, тем более диффузны отражения с $h \neq 2n$.

На рис. 6,а изображена схема структуры лабунцовита в проекции вдоль оси u со сдвигом на $a/2$. Видно, как изменилось взаимное расположение атомных группировок $Ti + 2OH$ и $2K$, которые на границе между упорядоченными областями связаны дополнительным центром симметрии, отсутствующим в упорядоченной структуре. Возможен еще один случай неупорядоченности, аналогичный неупорядоченности, часто встречающейся в металлических сплавах. Для структуры лабунцовита этот случай представлен на рис. 6,б: взаимно замещающие друг друга $Ti + 2OH$ и $2K$ с одинаковой вероятностью занимают в объемноцентрированной ячейке позиции (000) и $1/2, 1/2, 1/2$. В результате на дифракционной картине исчезают рефлексы с $h \neq 2n$, что соответствует элементарной ячейке $A2/m$ с вдвое меньшим размером a .

Возможны и промежуточные типы неупорядоченности.

Первый из них – различная вероятность заполнения позиций (000) и $(1/2, 1/2, 1/2)$ разным сортом атомных группировок. Такой вариант особенно вероятен при отклонении одного из двух компонентов от стехиометрии. Кроме того, при утоньшении упорядоченных областей второго из рассмотренных типов неупорядоченности или уменьшении разностей рассеивающих способностей атомных группировок, смешанных на $a/2$ относительно друг друга, диффузные рефлексы будут все больше и больше "размазываться" в обратном пространстве или соответственно уменьшать свою интенсивность, что затрудняет их регистрацию. В случае, когда упорядоченные области кристалла изменяют свою форму (такой случай для лабунцовитов пока не зафиксирован), изменится форма узла обратной решетки для отражений с $h \neq 2n$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ НИОБИЯ В УПОРЯДОЧЕННОМ И НЕУПОРЯДОЧЕННОМ ЛАБУНЦОВИТАХ

Как было отмечено при первом описании структуры лабунцовита [5] атомы ниобия (в табл. 3 они обозначены как Ti_3) связывают цепочки из Ti -октаэдров в своеенные цепи, лежащие в плоскости (100). Схематически это изображено на рис. 7. В упорядоченном лабунцовите расстояния между пятивалентными ионами ниобия (рис. 8) определяются размерами его элементарной ячейки: ее ребрами и половиными длинами ее телесных диагоналей. Каждый атом ниобия имеет шесть одноименных соседей с расстояниями (13,7, 14,2, 15,5) $\times 2$ и восемь с (10,3, 14,4) $\times 4$. На рис. 9, а, б показано как изменится взаимное расположение атомов ниобия в результате ошибки наложения для двух соседних разделенных вдоль оси x на $a/2$ "вырезок" из структуры, аналогичных изображенной ранее для упорядоченного случая. На рис. 9, а видно, что вследствие некоторого "сгущения" в расположении атомов ниобия образуется "замок".

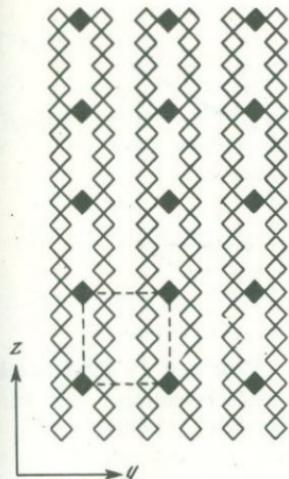


Рис. 7. Нормальная проекция вырезки из структуры упорядоченного лабунцовита, ограниченной плоскостями (100)

Рис. 8. Объемноцентрированная элементарная ячейка лабунцовита и расположение в ней атомов ниобия (Ti_3)

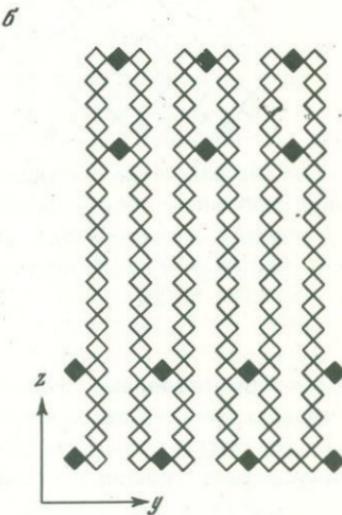
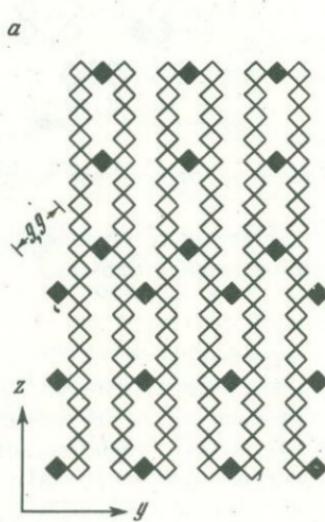
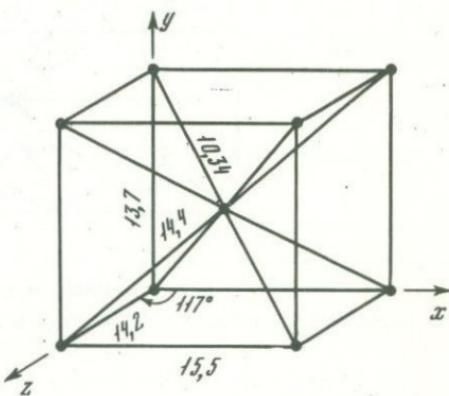


Рис. 9. Нормальная проекция вырезки из структуры лабунцовита, содержащая границу между упорядоченными областями кристалла после смещения на $a/2$ при $x = 0$ (а) и после смещения на $a/2$ при $x = 1/2$ (б)

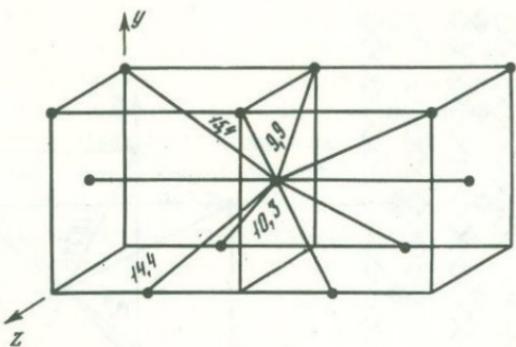


Рис. 10. Расположение атомов ниобия на границе сдвига между упорядоченными частями кристалла после их взаимного смещения на $a/2$

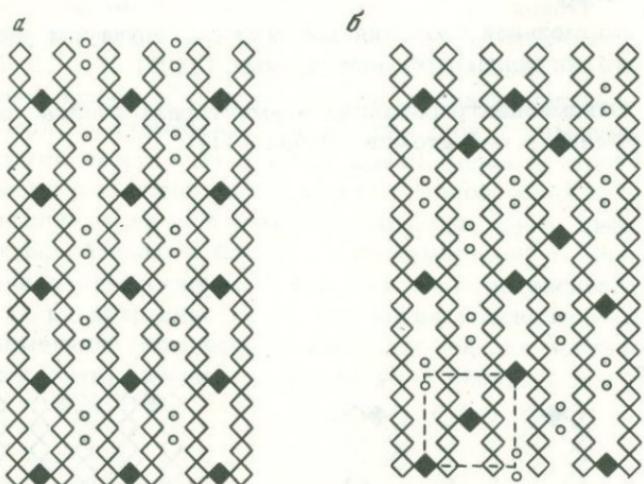


Рис. 11. Нормальная проекция вырезки из структуры лабунцовита, ограниченной плоскостями (100)

a - с упорядоченным расположением атомных группировок $Ti + 2OH$ и $2K$; *б* - с беспорядочным размещением атомных группировок $Ti + 2OH$ и $2K$

связывающий сдвоенные ленты из Ti -цепочки в стенки. Частота, с которой встречаются замки, определяется частотой встречаемости ошибок. На соседней плоскости (рис. 9,*б*), несмотря на некоторую разрядку в расположении атомов Nb, скрепление сдвоенных лент в единую плоскость сохраняется. На рис. 9,*а* и 10 показаны ближайшие одноименные соседи атомов Nb. Видно, что кроме двух самых близких соседей с расстояниями $9,9 \text{ \AA}$ имеются восемь соседей, удаленных на $(10,3, 14,4, 15,5 \text{ \AA}) \times 2$. Таким образом, силы отталкивания между пятивалентными ионами ниобия в упорядоченном и неупорядоченном лабунцовитах отличаются друг от друга незначительно.

Рассмотренное ранее полностью неупорядоченное расположение группировок $Ti(OH)_2$ и $(K)_2$, сделав равновероятным их распределение по двум позициям, должно их "перемещать", на рис. 11, а, б показаны соответственно упорядоченное расположение замещающих друг друга атомов в плоской стенке, параллельной (100).

О БАЛАНСЕ ВАЛЕНТНОСТЕЙ В СТРУКТУРЕ ЛАБУНЦОВИТА

Сложность состава лабунцовитов и уже упомянутое разнообразие изоморфных замещений делают важным для понимания процессов упорядочения в них рассмотрение баланса валентностей.

Как известно, введенный впервые Полингом анализ суммы положительных валентностей, сходящихся на одном анионе, а для нашего случая кислороде, для соединений, которые можно считать хотя бы частично ионными, до сих пор используется как при рассмотрении расшифрованных структур, так и при анализе возможных или запрещенных в рамках данной модели изоморфных замещений [10]. Как показали многие структурные работы, баланс валентностей достигается в результате изменения расстояний между катионами и анионами: чем больше расстояние между ними, тем меньшее валентное усилие передается от катиона аниону.

Принципиальное знание структуры лабунцовита может помочь при анализе интересующего нас замещения между двумя атомными группировками для выяснения вопроса о вероятности конкретного содержимого каждой из них, так как это необходимо для понимания вероятности такой замены.

Проведем анализ баланса валентностей для идеализированной структуры, считая: 1) что все структурные позиции атомов Ti , K , Na , H_2O заняты полностью, 2) что валентность каждого катиона поровну делится между окружающими его кислородами. В табл. 5 представлены результаты этих расчетов. Однако, для целей настоящей работы существенней попытаться установить, каково реальное распределение атомов в лабунцовитах: в табл. 6 и 7 приведены расчеты баланса валентностей для всех возможных вариантов окружения атомов кислорода O_2 и O_2^1 соответственно, которые связаны с замещающими друг друга атомными группировками $Ti + 2OH_2$ и $2K$, имеют одинаковые координаты по оси x и y и отличаются на $a/2$ по оси x . Последняя графа таблицы содержит значение недосыщенности или пересыщенности соответствующих позиций. Всего получилось 17 вариантов для O_2 и 12 - для O_2^1 . Один из способов достижения баланса, как об этом уже говорилось, - изменение расстояния катиона - кислород. При возникновении ошибки, изображенной на рис. 6 и 9, а, квазиравновесие расположения атомов Ti_3 может осуществляться путем преимущественной концентрации в "замке" наиболее низковалентных катионов, т.е. Fe^{2+} или Mg . То же справедливо для атомов K_1 , в позиции которого могут находиться, кроме K -Ba, и вакансии.

Таблица 5

Баланс валентностей в структуре лабунцовита

Атомы	Si ₁	Si ₂	Ti ₁	Ti ₂	Ti _{3(Nb)}	Na	K ₁	K ₂	Σ
O ₁			0,66	0,66			0,09×2		2,50
O ₁			0,66	0,66					1,32
O ₂		1	0,66						2,49
O ₂		1	0,66						1,84
O ₃	1		0,66			0,2	0,09×2	0,09×2	2,04
O ₃	1		0,66			0,2	0,09×2	0,09×2	2,04
O ₄	1			0,66				0,09×2	1,84
O ₄	1			0,66			0,09×2	0,09×2	2,02
O ₅	1	1				0,2			2,2
O ₅	1	1				0,2			2,2
O ₆		1	0,66			0,2		0,9×2	2,04
O ₆		1	0,66			0,2		0,9×2	2,04
O ₇		1×2						0,09	2,09
O ₇		1×2					0,09	0,09	2,18
O ₈	1×2							0,09×2	2,18
OH					0,83				0,83
H ₂ O ₁						0,2	0,09×2		0,38
H ₂ O ₂						0,2		0,09×2	0,38

Таблица 6

Различные гипотетические варианты окружения O₂ в идеальной структуре лабунцовита

Номер п.п.	Si ₂	Ti ₂	Ti _{3(Nb)}	Ti _{3(Ti⁴⁺)}	Ti _{3(Ti³⁺Fe³⁺)}	Ti _{3(Fe²⁺)}	Ti _{1(□)}	Ti _{1(Fe²⁺Mg)}	Ti _{1(Fe³⁺Ti³⁺)}	Σ	Δ
1	1	0,66	0,83							2,49	0,49
2	1	0,66			0,66					2,32	0,32
3	1	0,66								2,16	0,11
4	1	0,66								1,99	0,01
5	1	0,66							0,5	2,16	0,16

Таблица 6 (окончание)

Номер п.п.	Si ₂	Ti ₂	Ti ₃ (Nb)	Ti ₃ (Ti ⁴⁺)	Ti ₃ (Ti ³⁺ Fe ³⁺)	Ti ₃ (Fe ²⁺)	Ti ₁ (□)	Ti ₁ (Fe ²⁺ Mg)	Ti ₁ (Fe ³⁺ Ti ³⁺)	Σ	Δ
6	1			0,83						1,83	0,17
7	1			0,83						2,16	0,16
8	1			0,83						2,33	0,33
9	1				0,66					1,66	0,34
10	1				0,66					1,99	0,01
11	1				0,66					2,16	0,16
12	1					0,5				1,5	0,5
13	1					0,5				1,83	0,17
14	1					0,5				2,00	0
15	1									1,33	0,67
16	1									1,66	0,34
17	1									1,83	0,17

Таблица 7

Различные гипотетические варианты окружения O₂ в идеаль-

ной структуре лабунцовита

Номер п.п.	Si ₂	Ti ₁ (Ti ⁴⁺)	Ti ₁ (□)	Ti ₁ (Fe ²⁺ , Mg ²⁺)	Ti ₁ (Fe ³⁺ Ti ³⁺)	K ₁ (Ba)	K ₁ (K)	K ₁ (□)	Σ	Δ	
1	1	4/6=0,66								2,02	0,02
2	1	0,66								1,84	0,16
3	1	0,66								1,66	0,34
4	1		□							1,36	0,64
5	1		□							1,18	0,82
6	1		□							1	1
7	1			2/6=0,33						1,69	0,31
8	1			0,33						1,51	0,49
9	1			0,33						1,33	0,67
10	1				0,5					1,86	0,14
11	1				0,5					1,68	0,32
12	1				0,5					1,5	0,5

Таким образом, распределение атомов в реальном кристалле, как показал проведенный анализ только для части атомов изучаемой структуры лабунцовита с широким спектром изоморфных замещений, и в других позициях приводит к большому разнообразию заполнения различных структурных позиций катионов от ячейки к ячейке, что,

по-видимому, отражается на разных искажениях реальных полиэдров. В реальном неупорядоченном кристалле возможно систематическое перераспределение атомов на границе между упорядоченными его областями, например так, как это было показано для позиций Ti₃ лабунцовита.

О ФАКТОРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ

Явление неупорядоченности достаточно хорошо изучено, особенно для сплавов, где показано [см. 11], что для данной пары компонентов, образующих между собой твердый раствор, при высокой температуре термодинамически устойчивы неупорядоченные смеси. По мере уменьшения температуры более устойчивыми оказываются упорядоченные системы. Для кристаллов любого состава упорядоченность возрастает также при приближении составов к стехиометрии в соотношениях между компонентами. По-видимому, немалую роль играют

Таблица 8

Статистическая обработка измерения лабунцовитов на микро

Номер образца	<i>n</i>	Mn	Mg	K	Si
		15		18	
США					
I_{\min}	38	120	3823	4524	
I_{\max}	74	178	4522	4994	
\bar{I}	53	151	4234	4779	
σ	15	25	130	138	
S	9	16	161	123	
S/σ	0,6	0,64	1,24	0,89	
155	<i>n</i>	19		26	
I_{\min}	705	25	3780	4041	
I_{\max}	869	53	4359	4691	
\bar{I}	792	40	4040	4528	
σ	56	13	127	135	
S	43	8	164	126	
S/σ	0,77	0,61	1,29	0,93	
	<i>n</i>	21	21	26	26
12/705					
I_{\min}	456	34	5530	4727	
I_{\max}	978	57	5847	5351	
\bar{I}	792	45	5681	5104	
σ	56	13	151	143	
S	270	6	92	137	
S/σ	3,03	0,46	0,21	0,96	
2/531	<i>n</i>	23		26	
I_{\min}	164	16	6015	4623	
I_{\max}	634	54	7885	5500	
\bar{I}	286	36	6948	5107	
σ	34	12	167	143	
S	158	9	614	261	
S/σ	4,65	0,75	3,68	1,82	

также и условия роста: его скорость, равномерность или неравномерность в распределении концентрации компонентов расплава или раствора в случае гидротермального образования, наличие или отсутствие условий для свободного роста.

В связи с этим возникает вопрос, существует ли корреляция между неоднородностью минерала и неупорядоченностью его структуры.

В связи с этим была произведена статистическая обработка измеренных абсолютных интенсивностей на ЭКМ "Hewlett - Packard" - 9830A. Полученные результаты приведены в табл. 8, где для каждого образца приводятся количество точек замера \bar{I}_{\min} , \bar{I}_{\max} , \bar{I}_{cp} –

зонде

	Ba	Nb	Ti	Na	Fe	Al
	21		21		15	
	469	6	20509	188	116	33
	842	17	21952	250	153	59
	677	12	21360	219	138	49
	52	7	292	30	23	14
	117	3	302	17	11	7
	2,25	0,43	1,07	0,57	0,48	0,5
	29		29		21	
	570	37	18154	181	253	31
	803	111	19995	243	363	63
	705	67	19083	210	303	47
	53	16	276	29	35	14
	71	22	528	16	39	7
	1,34	1,37	1,91	0,55	1,11	0,5
	29	29	28	28	20	20
	54	24	19671	176	379	27
	387	74	20594	241	706	57
	173	46	20111	219	547	43
	26	14	284	30	47	13
	107	15	287	17	91	8
	4,11	1,07	1,01	0,57	1,94	0,61
	38		30		20	
	28	80	16140	172	101	35
	627	375	19707	273	421	63
	228	152	17834	215	280	47
	30	25	267	29	34	14
	185	64	1139	23	93	8
	6,16	2,56	4,26	0,79	2,79	0,57

соответственно, минимальная, максимальная и средняя интенсивности элементов, σ – наблюдаемое стандартное отклонение абсолютной интенсивности $\sigma = 2\sqrt{I}$ (коэффициент 2, учитывает аппаратурные погрешности, погрешности подготовки и установки образца).

S – среднеквадратное отклонение интенсивности. Сравнение S и σ позволяет судить о характере распределения исследуемого элемента. При $S < \sigma$ можно считать, что анализируемый элемент распределен равномерно и наоборот.

Рассмотрение таблицы показывает, что наиболее неравномерным является распределение всех элементов в обр. 2/531, что должно способствовать неупорядоченности структуры. Такое заключение согласуется с дифракционными данными: рентгеновские отражения укладываются в элементарную ячейку $A2/m$ с малым размером вдоль оси x . Условия образования образца были наиболее стесненными из всех изученных нами, что также подтверждает возможную наибольшую неупорядоченность обсуждаемого лабунцовита, к тому же увеличение содержания ниobia с точки зрения особенностей структуры минерала должно сопровождаться при прочих равных условиях неустойчивостью структуры, а поэтому и ее неупорядоченностью. Наиболее равномерно распределены почти все элементы, кроме Ba и K в образце лабунцовита США. К промежуточному случаю относятся образцы 155 и 705. В первом из них для Ti наблюдается соотношение $1,9\sigma_{Ti} = S_{Ti}$. В обр. 705, где приблизительно $\sigma_{Ti} = S_{Ti}$, сильно колеблется распределение Ba – $4\sigma \approx S$ и марганца – $3\sigma \approx S$.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ ЛАБУНЦОВИТОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С УСЛОВИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ

Все изложенные результаты показывают, что лабунцовиты часто являются неупорядоченными и степень этой неупорядоченности различна. Наиболее упорядоченный из изученных лабунцовитов – лабунцовит Мильтона (США), образовавшийся в озерных отложениях при температуре около 200°C . Наиболее неупорядочен лабунцовит обр. 2/531, для которого характерно местонахождение в пектолитовой жиле, где условия роста оказались угнетенными. Образец 155, на дифракционной картине которого присутствуют диффузные полосы, имеет неупорядоченность промежуточную между упомянутыми. Следует отметить, что пластинчатая форма упорядоченных областей кристалла может служить косвенным указанием на то, как протекал рост соответствующих кристаллов: по-видимому, он происходил послойно, а ошибка в наложении последовательных слоев определялась тем, какая из атомных группировок из раствора успевала раньше попасть в соответствующее место структуры.

Наиболее сложным для оценки степени неупорядоченности и ее связи с условиями образования оказался обр. 12/705. Действительно, дифракционная картина образца соответствует, как и в случае обр. 2/531, наиболее неупорядоченному случаю. Однако низкая температура, при которой он образовался, и сравнительно небольшой

разброс в распределении элементов по кристаллу не позволяют отнести этот образец к наиболее неупорядоченным. Возможно, что в данном случае отсутствие диффузных отражений сопряжено с малым содержанием в нем бария. По всем данным, кроме дифракционных, его следовало бы отнести к промежуточным по неупорядоченности лабунцовитам.

ВЫВОДЫ

1. Кристаллографически и кристаллохимически изучен механизм неупорядоченности в лабунцовитах. Показано, что определяющая роль в их неупорядоченности принадлежит группам $Ti + 2(OH)$ и $2K$.
2. На микрозонде изучен состав четырех лабунцовитов. Проведена статистическая обработка результатов измерений. Увеличение неравномерности в распределении элементов сопровождается увеличением неупорядоченности структуры.
3. Показана принципиальная возможность разделения лабунцовитов по степени их неупорядоченности на три группы, на основе данных рентгеновской дифракции от монокристаллов.
4. Показана связь неупорядоченности лабунцовитов с условиями их образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шлюкова З.В., Соколова М.Н., Яковлевская Т.А. и др. О лабунцовите из Хибинских тундр. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 4.
2. Органова Н.И., Шлюкова З.В., Забавникова Н.И. и др. О кристаллохимии лабунцовита и ненадкевичита. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 2.
3. Кухаренко А.А. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского п-ва и Сев. Карелии. Л.: Недра, 1965.
4. Семенов Е.И., Бурова Т.А. О новом минерале лабунцовита и так называемом титаноэльпидите. - Докл. АН СССР, 1955, т. 101, № 6.
5. Головастиков Н.И. Кристаллическая структура щелочного титаносиликата - лабунцовита. - Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 5.
6. Органова Н.И., Шлюкова З.В., Цепин А.И. Структура безбариевого лабунцовита. - Тезисы VII совещания по рентгенографии минерального сырья. Львов, 1977.
7. Органова Н.И. О симметрии минералов группы лабунцовита - ненадкевичита. - В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1967, вып. 6.
8. Цепин А.И., Боронихин В.А. "Программа "НР-1" статистической обработки результатов измерений и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе (для ЭКВМ "Hewlett - Packard" - 9830 с ограниченной памятью). - Труды ЦНИГРИ, 1977, вып. 135.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. Изд-во физ.-мат. лит., 1961.
10. Черникова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А. и др. О новом кристаллохимическом семействе ловозерита. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 1.
11. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961.
12. Milton Ch., Mrose M.E., Fadey J.J., Chao E.C. Labuntsovite from Trona mine, Sweetwater Country, Wyoming. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, v. 69, N 12.

ОБ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В АСТРОФИЛЛИТАХ

Астрофиллиты принадлежат к своеобразным слоистым силикатам, отличительной особенностью структуры которых [1] являются комбинированные двумерные сетки из Si-тетраэдров и Ti-октаэдров (рис. 1), сочленяемые с двумерными сетками (Fe, Mn) октаэдров (рис. 2). Им соответствует общая формула $(K, Na)_3(Fe, Mn)_7Ti_2Si_8 \cdot (O, OH, F)_31$. Астрофиллиты более точно можно считать титаносиликатными аналогами слюд, к которым также относятся бафертицит $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH, F)_2$, мурманит $(H_2O)_2(Na_2MnTi)Ti_2[Si_2O_7]_2(O, OH, F)_2$ лампрофиллит $SrNa(TiFe)TiO[Si_2O_7]F_2$. При этом Ti-октаэдры в астрофиллитах сочетаются не с диортогруппами $[Si_2O_7]$, как в случае бафертизита, мурманита и лампрофиллита, а с вытянутыми в направлении оси a своеобразными лентами $[Si_4O_{12}]^\infty$ (см. рис. 1) так что отношение $Si : Ti = 4 : 1$ удваивается по сравнению с отношением $Si : Ti$ у остальных Ti-силикатов. Размещение Ti-октаэдров таково, что при сочленении Si, Ti-сеток с октаэдрической сеткой, из Fe, Mn-октаэдров образуется трехэтажный слой с косоугольной примитивной ячейкой, у которой период a равен двум высотам основания Fe, Mn-октаэдра, т.е. такое же, как у триоктаэдрических слюд, период b определяется сдвигом на одну высоту треугольного основания в обратном направлении оси a и на 3,5 ребра основания — в перпендикулярном направлении, угол $\gamma \approx 103^\circ$ (см. рис. 2). При таком размещении точек можно выбрать и прямоугольное центрированное основание элементарной ячейки: $\vec{a}_0 = \vec{a}_p$, $b_0 = \vec{a}_p + 2\vec{b}_p$.

В астрофиллитах выступает и другая существенная особенность. В нем, так же как и в бафертизите, одна из кислородных вершин Ti-октаэдра выступает из наружной поверхности трехслойного пакета и внедряется в межслоевой промежуток, занятый крупными катионами K, Na. Эти выступающие и "разбавляющие" катионный слой атомы O оказываются общими для соседних пакетов, что делает связь между ними более прочной.

Для астрофиллита характерна ярко выраженная переменность состава. В зависимости от парагенетических ассоциаций [7] изменяются состав и свойства астрофиллитов: известны разновидности астрофиллитов, обогащенные окисным железом, марганцем, магнием ниобием, цирконием, цезием, свинцом и другими элементами. Так как для астрофиллитов возможны разные политипные модификации [3, 4], то целесообразно рассмотреть особенности изоморфных за-

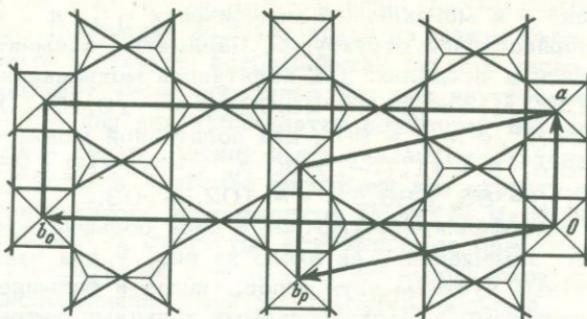


Рис. 1. Двумерная астрофиллитовая сетка Si-тетраэдров и Ti-октаэдров

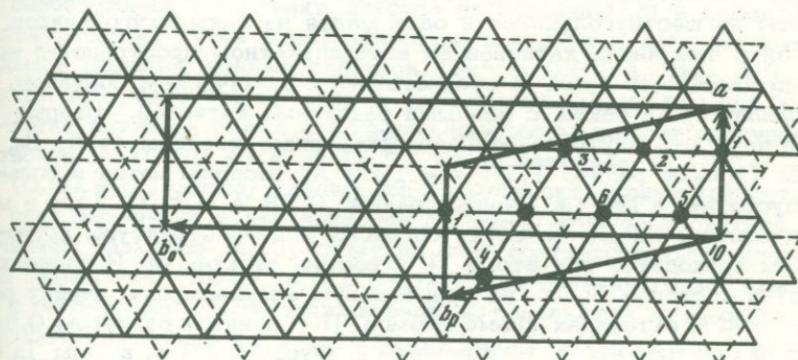


Рис. 2. Октаэдрическая сетка астрофиллитов

1–6 – симметрически независимые вершины (Fe, Mn) – октаэдров, к которым могут примыкать Ti октаэдры в разных структурах астрофиллитов

мешений как для отдельных политипных модификаций, так и в сравнении разных политипных модификаций. Теоретически для астрофиллитов возможно 14 политипных модификаций, удовлетворяющих требованию периодичности и однородности, которые подразделяются на две группы по семь модификаций: с одинаковой и переменной ориентировкой октаэдрических сеток [4]. Согласно литературным данным [4, 5, 6, 8, 2], в природе были обнаружены лишь две однослойные политипные модификации: моноклинная $\gamma_1\gamma_1$ и триклиническая $\gamma_3\gamma_3$.

Электронографически были исследованы 26 образцов астрофилита: из массивов нефелиновых сиенитов и щелочных гранитов Лово-зера, Хибин, Илимаусак (Гренландия), Сент-Илера (Канада), Северного Прибайкалья, Бурятии, из пегматитов и кварцевых жил, связанных со щелочными гранитами Акжайляу (Тарбагатай, Казахстан) и из щелочных гранитов Кейв Кольского полуострова. По особенностям расположения и интенсивностям рефлексов электронограмм от текстур 21 образец относились к триклинической модификации

$\tau_{3,3}$, З образца - к моноклинной модификации $\tau_{1,1}$ и 2 образца обладали неупорядоченной структурой. Параметры элементарных ячеек изменились в пределах: для политипной модификации $\tau_{1,1}$: $a = 5,32 - 5,34 \text{ \AA}$, $b = 23,60 - 23,68 \text{ \AA}$, $c = 10,45 - 10,60 \text{ \AA}$, $\beta = 101,5 - 104,7^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$; для политипной модификации $\tau_{3,3}$: $a = 5,31 - 5,38 \text{ \AA}$, $b = 11,75 - 11,90 \text{ \AA}$, $c = 11,0 - 11,85 \text{ \AA}$, $\alpha = 66,0 - 67,7^\circ$, $\beta = 85,0 - 86,5^\circ$, $\gamma = 102,5 - 103,2^\circ$.

Структура астрофиллита заключает в себе большие возможности для изоморфных замещений. Как видно из рис. 1, для нее характерны внутривакетные пустоты двух типов, малые и большие, окаймленные четырехугольными и шестиугольными кольцами тетраэдров. Количество внутривакетных пустот определяет максимальное количество щелочных катионов, которые могут в них находиться. На примитивную элементарную ячейку астрофиллита приходится две большие пустоты из шестиугольников и одна малая из четырехугольников, в связи с чем число катионов во внутривакетном пространстве не должно превышать трех. В соответствии с химическим составом астрофиллитов, а также с ионными радиусами катионов, которые могут занимать внутривакетное пространство, катионы Sr, K, Ba, Rb, Cs (ионный радиус 1,20 Å - 1,65 Å) располагаются в больших пустотах, а Na, Ca (ионный радиус 0,98 Å - 1,04 Å) - в малых пустотах. На Si, Ti-сетку согласно модели структуры астрофиллита приходится два атома Ti и восемь атомов Si. И общее количество катионов Si, Ti на примитивную элементарную ячейку равно десяти. В октаэдрах кроме атомов Ti с ионным радиусом 0,64 Å могут находиться атомы Nb с ионным радиусом 0,67 Å, атомы Ta с ионным радиусом 0,68 Å, атомы Zr с ионным радиусом 0,82 Å, а в тетраэдрах кроме атомов Si с ионным радиусом 0,39 Å могут располагаться атомы Al с ионным радиусом 0,57 Å. Октаэдрическую сетку могут заполнять катионы Fe^{3+} (0,67 Å), Zr (0,68 Å), Mg (0,674 Å), Fe^{2+} (0,80 Å), Mn (0,91 Å) (в скобках указаны ионные радиусы в Å), причем число октаэдрических мест на элементарную ячейку равно семи. Точно также можно убедиться в том, что число анионов (O, OH, F), приходящихся на элементарную ячейку, равно 31, причем на долю (OH, F) приходится четыре места. Таким образом, можно дать следующую структурно-химическую формулу астрофиллита $(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Rb}, \text{Cs})_2(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_7 \cdot (\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr})_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$.

В соответствии с этим и должен производиться пересчет химических анализов на структурно-химические формулы и устанавливаться реальное распределение катионов по межслоевому промежутку, октаэдрической и Si, Ti-сеткам.

Две экспериментально установленные политипные модификации астрофиллита имеют некоторые различия в химическом составе и в общем виде своих структурно-химических формул. Обычная структурно-химическая формула триклинических астрофиллитов имеет вид структурно-химической формулы, приведенной выше, между тем для моноклинного астрофиллита дается обычно [6] идеальная структур-

но-химическая формула следующего вида: $(K_2Na_2)(Fe_4Mg_2)Ti_2Si_8 \cdot (O, OH, F)_{31}$. Последняя формула никак не может быть оправданной особенностями структуры астрофиллита, так как число крупных катионов превышает число доступных для них внутрипакетных позиций и одновременно для них наблюдается некоторый дефицит катионов октаэдрической сетки. В силу выше указанных структурных особенностей астрофиллита наиболее вероятный вид структурно-химической формулы моноклинного астрофиллита: $(K_2Na)(Fe_4Mg_2Na)Ti_2Si_8(O, OH, F)_{31}$.

Действительно, в структуре астрофиллитов одноэтажная сетка октаэдров растянута по сравнению с октаэдрической сеткой слюд за счет присоединения к ней Si, Ti-сетки, большей по размеру, чем чисто Si-тетраэдрическая сетка в слюдах. Поэтому можно предположить, что избыточный атом Na, для которого не остается места во внутривакетном пространстве, попадает в октаэдрическую сетку одноэтажного слоя (факт никогда не встречаемый в слюдах). Октаэдрическая сетка в астрофиллите содержит в себе катионы с большой разницей ионных радиусов ($Fe^{2+} - 0,67 \text{ \AA}$, $Mn - 0,91 \text{ \AA}$), причем этот факт согласуется с наличием в смежной с ней Si, Ti-сетке катионов также с большим разбросом ионных радиусов от катионов Si ($0,39 \text{ \AA}$) и Al ($0,57 \text{ \AA}$) до катионов Ti ($0,64 \text{ \AA}$) и Zr ($0,82 \text{ \AA}$). Поэтому увеличение размера октаэдрической сетки за счет вхождения в нее катионов Na может компенсироваться увеличением размеров Si, Ti-сетки за счет соответствующих изоморфных замещений. Кроме того, в структуре моноклинного астрофиллита с симметрией $C2/m$ один октаэдр из граничащих с Ti-октаэдром находится в особом положении на плоскости симметрии и именно он может быть занят атомом Na. В противоположность этому два октаэдра, не граничащих с Ti-октаэдром, могут быть заняты малыми по сравнению с Fe катионами Mg, играющими роль компенсаторов влияния больших размеров катионов Na. Вероятно поэтому у образцов моноклинного астрофиллита всегда наблюдается около двух атомов Mg на элементарную ячейку.

При учете вхождения катионов Na в октаэдрическую сетку становится понятной возможность образования в природе моноклинной модификации $\tau_1\tau_1$. В то время как триклинина политипная модификация $\tau_3\tau_3$ характеризуется наиболее равномерным размещением атомов Ti в структуре, моноклинная политипная модификация $\tau_1\tau_1$ отличается наиболее неравномерным распределением этих атомов в структуре и их наибольшим сближением в проекции на плоскость ab . Указанную особенность триклининой структуры $\tau_3\tau_3$ можно поставить в соответствие с фактом ее наибольшего распространения в природе. Очевидно, примыкание Ti-октаэдра к октаэдрической сетке сопряжено с нарушением равномерного распределения электрических зарядов. Тогда Ti-октаэдрам, примыкающим с противоположной стороны октаэдрической сетки, выгоднее размещаться так, чтобы вызываемые ими нарушения располагались вместе с первым как можно равномернее во избежания "перегрузок" в отдельных участках структуры.

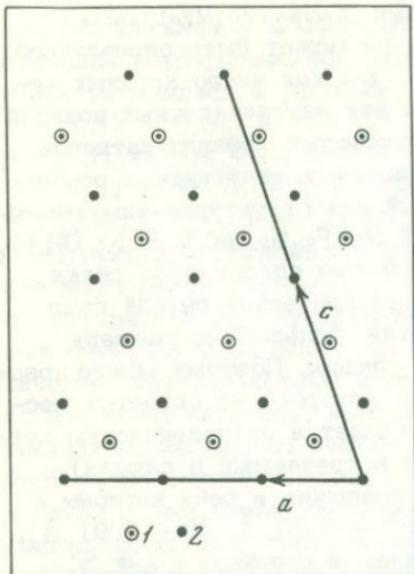


Рис. 3. Расположение катионов в плоскости (010) моноклинного астрофиллита

1 – Na; 2 – Ti

Казалось бы с этих позиций моноклинная структура $\tau_1\tau_1$ наименее устойчива и маловероятна. Однако формирование структуры $\tau_1\tau_1$ можно понять, приняв во внимание возможное вхождение атомов Na в октаэдрическую сетку. Атомы Na, находясь в октаэдрах на плоскостях симметрий, требуют для компенсации решеточных и зарядных искажений, вызываемых их большими размерами и малым зарядом, размеще-

ние в тех же плоскостях Ti-октаэдров.

Таким образом, размещение Ti-октаэдров по закону $\tau_1\tau_1$ и вхождение атомов Na в октаэдрическую сетку выступают как два совместно необходимых и взаимно компенсирующих друг друга фактора, способствующих реализации моноклинной политипной модификации астрофиллита. Плоскости симметрии в ее структуре оказываются физически особыми и имеют строение, показанное на рис. 3.

Подобный факт тесной связи реализации в природе маловероятной политипной модификации со своеобразным химическим составом возможен и при нахождении в природе других политипных модификаций астрофиллитов, не обнаруженных на настоящий момент.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976.
- Врублевская З.В., Звягин Б.В., Федотов А.Ф. Сопоставление триклинных ячеек при заданной координатной плоскости решетки. – Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 4.
- Врублевская З.В., Звягин Б.Б. Дифракционные характеристики политипных модификаций астрофиллита. – Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 5.
- Звягин Б.Б., Врублевская З.В. Политипные модификации астрофиллита. – Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 5.
- Пэн Чжи-чжун, Ма Чже-шэн. Открытие новотипного ленточного кремнекислородного радикала (кристаллоструктурный анализ астрофиллита). – Scientia Sinica, 1963, v. 12, N 2.
- Пэн Чжи-чжун, Ма Чже-шэн. Кристаллическая структура триклинического мангано-astrofyllita. – Scientia Sinica, 1964, v. 13, N 7.
- Семенов Е.И. Новые данные о минералах группы астрофиллита. – Минерал. исслед., 1972, т. 31, вып. 2.
- Woodron P.J. The crystal structure of astrophyllite. – Acta cryst., 1967, v. 22, N 5.

В. Т. ДУБИНЧУК, С. В. МАЛИНКО

К ВОПРОСУ О ВХОЖДЕНИИ БОРА В МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ГУМИТА

Повышенные содержания бора в минералах группы гумита (хондродите, клиногумите) обычно устанавливаются в них при анализе различными методами. Так, например методом (n, a) - радиографии выявлена борофильность хондродита и клиногумита в скарновых месторождениях [2]. При этом установлено, что минералы группы гумита обладают данным свойством не только в скарнах, с которыми генетически связано промышленное борное оруденение, но и в скарнах, лишенных каких-либо проявлений борной минерализации. Так, например, высокие плотности треков, свидетельствующие о повышенных концентрациях бора, характерны как для хондродита месторождения Солонго в Бурятии, несущего промышленное боратовое оруденение [3], так и для клиногумита из вольфрамоносных скарнов и кальциев Майхуры в Таджикистане, в которых борная минерализация неизвестна (табл. I, 1, 2). Количественные определения бора в минералах группы гумита, произведенные различными методами и при водимые разными исследователями, показывают, что повышенные содержания этого элемента свойственны данным минералам не только в скарнах, но и в других геологических образованиях, например в карбонатитах (табл. 1) и, по-видимому, являются специфической особенностью указанных минералов.

Для изучения форм вхождения бора в минералы группы гумита было проведено электронно-микроскопическое исследование их из различных месторождений. Представлялось целесообразным изучить данный вопрос путем сравнительного исследования образцов из скарнов, несущих промышленную борную минерализацию и лишенных ее, а также из образцов минералов группы гумита, отобранных из иных геологических образований. Соответственно электронно-микроскопическому изучению подверглись образцы хондродита из скарна месторождения Солонго, вмещающего боратовое оруденение курчатовит-сахаитового типа [3] и клиногумита из вольфрамоносных скарнов Майхуры, лишенных борной минерализации, а также клиногумита из карбонатитов месторождения Ковдор (Карелия), в которых минералы бора неизвестны. Все анализируемые зерна минералов характеризовались однородностью при изучении в оптическом микроскопе.

Как видно из табл. I, распределение бора в зернах хондродита из Солонго (содержание бора $1680 \cdot 10^{-4}\%$) по данным (n, a) - радиографии равномерное в пределах разрешающей способности оптического микроскопа. Вместе с тем электронно-микроскопическое

Таблица 1

Содержание бора в минералах группы гумита.

Номер п.п	Ми- нерал	Месторождения, район, породы	Бор, $n \cdot 10^{-4}\%$	Метод оп- ределения	Лите- ратурный и точник
1	Хонд- родит	М-ние Франклайн, США бороносная порода	3740	Ионный микроана- лизатор (микрозонд)	[5]
2	То же	То же	3316	То же	То же
3	"	"	163	"	"
4	"	"	736	"	"
5	"	"	632	"	"
6	"	"	321	"	"
7	"	"	337	"	"
8	"	"	53	"	"
9	"	"	447	"	"
10	"	"	947	"	"
11	"	"	74	"	"
12	"	Пробы из раз- личных пород музейных об- разцов	999	"	"
13	"	То же	224	"	"
14	"	"	805	"	"
15	"	Средняя Азия, бороносный скарн	58	Количест- венный спектраль- ный анализ	[4]
16	"	Месторождение Солонго, Буря- тия, бороносный скарн	1680	То же	Данные С.В. Ма- линко
17	То же	То же	313	То же	Данные А.Е. Лиси- цына
18	"	"	312	"	То же
19	"	"	312	"	"
20	"	"	497	"	"
21	Кли- ногу- мит	Месторождение Майхура, Тад- жикистан, воль- фрамоносный кальцифир	406	Радиогра- фия	Данные С.В. Ма- линко

Таблица 1 (окончание)

Номер п.п.	Ми- нерал	Месторождения, район, породы	Бор, $n \cdot 10^{-4}\%$	Метод оп- ределения	Литера- турный ис- точник
22	То же	Месторождение Жолдыбай, Сев. Казахстан, боро- носный скарн	143	То же	Данные А.Е. Лиси- цына
23	"	Месторождение Ковдор, Карелия, карбонатиты	400		То же

изучение этих зерен выявило их значительную неоднородность. Так, в выделениях хондрита из скарнов Солонго установлено разрушение за счет выщелачивания и переотложение вещества, распространенные довольно широко. По-видимому, разрушение хондрита связано с падением температуры гидротерм и, соответственно, понижением в них концентраций растворенного вещества. Это обуславливает возможность выщелачивания ряда элементов из хондрита и переотложение их в виде новообразованных фаз непосредственно на поверхности матрицы минерала, что хорошо фиксируется с помощью электронного микроскопа, позволяющего наблюдать различные стадии этого процесса. На электронно-микроскопическом снимке поверхности скола хондрита (табл. II, 1), наряду с участками гладкими и ненарушенными, наблюдаются зонки с шероховатой поверхностью, сложенной мельчайшими трудно определимыми частицами. В отдельных случаях в таких участках различаются мелкие призматики и чешуйки, прозрачные для электронов. Однако эти выделения столь малы, что не позволяют получить микродифракционную картину. Иногда процесс разрушения хондрита приводит к образованию на его поверхности периодических структур, свойственных распаду твердого раствора (табл. II, 2). В таких участках удается наблюдать призматические кристаллики шириной в доли микрона, простирающиеся в длину и, по-видимому, на глубину. В промежутках призматических кристалликов устанавливаются мельчайшие выделения изометрической формы, выстраивающиеся в цепочки. С извлеченных на реплику частичек призматического габитуса получены микродифракционные картины ссайбелиита. Такого рода зонки находятся среди практически неразрушенного хондрита. В отдельных участках (табл. II, 3) удалось наблюдать зарождение в хондрите призматических кристалликов ссайбелиита, взаимно ориентированных под углом $\sim 45^\circ$ (с учетом точности определения угла по репликам). Однако такие закономерности прорастания кристаллов ссайбелиита в изученном образце хондрита не регулярны и значительно чаще

наблюдаются в участках относительно слабо разрушенного хондрита. Нерегулярность выпадения ссайбелиита затрудняет определение ориентационных соотношений между матрицей и выпавшим минералом. Вместе с тем, в отдельных участках удалось наблюдать определенную закономерность, заключающуюся в совпадении оси b ссайбелиита с осью a хондродита. В случаях же выпадения ссайбелиита в виде звездчатых кристаллов (см. табл. II, 3) направления осей c в кристаллах ссайбелиита ориентированы вдоль наиболее плотноупакованных рядов О в хондродите. В большей же части участков зерен хондродита закономерного выделения кристаллов ссайбелиита не наблюдалось. Обычно они отмечались лишь спорадически в виде индивидуализированных образований либо дендритов в разрушенной массе хондродита (табл. II, 4). Иногда при разрушении хондродита наблюдались выделения слоистого силиката, диагностируемые как брусит.

Установление ориентационного соотношения ссайбелиита и хондродита $a_{\text{хондр}} \parallel b_{\text{ссайб}}$ [100] || [010] свидетельствует о направленном разрушении последнего. По-видимому, это явление обусловлено, с одной стороны, закономерным расположением борсодержащих группировок в структуре хондродита, с другой – их нестабильность в нем. Равенство объемных соотношений диортосиликатного аниона $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и сдвоенного ортоборатного $[2\text{BO}_3]^{6-}$ при одновременной их электростатической эквивалентности, ранее подмеченное Н.В. Беловым [1], допускает возможность подобных изоморфных замещений в структурах минералов группы гумита. Тем не менее, подобные постройки борат-ионов в структурах минералов этой группы, по-видимому, нестабильны и разрушаются в условиях постскарнового гидротермального процесса. При этом оказывается наиболее стойким анионный каркас силиката, который и служит остовом для ссайбелиита. Замещение колонок в четверных лентах силиката на двойные в ссайбелиите освобождает часть Mg-октаэдров, которые идут на постройку брусита, присутствующего в ассоциации с ссайбелиитом.

Значительные изменения характерны и для кристаллов клиногумита из скарнов Майхуры. Микроструктура этих кристаллов обычна близка колломорфной, характерной для слабораскристаллизованного геля или метамиктного вещества. Лишь в отдельных участках наблюдаются реликты неизменной микроструктуры клиногумита (табл. 5), вблизи которых встречаются мелкие призматические кристаллики, не извлекаемые на реплику. В отдельных участках удалось встретить более крупные призматические образования (табл. II, 6), микродифракционные картины которых показали принадлежность их ссайбелииту. Выделения призматических кристалликов ссайбелиита в клиногумите носят спорадический характер. Интенсивное разрушение матрицы клиногумита не позволяет установить ориентационные взаимоотношения ее с выделениями ссайбелиита.

В отличие от двух описанных выше образцов, микроструктура клиногумита из карбонатитов Ковдорского месторождения, любезно

предоставленного для исследования Л.Н. Журавлевой, характеризуется практическим отсутствием следов разрушения. На свежесколотой поверхности этого минерала здесь наблюдаются лишь каплевидные образования, по-видимому, аморфизованного вещества клиногумита, различная интенсивность развития которых обуславливает некоторое разнообразие микроструктур в отдельных участках исследуемых кристаллов. Выделений ссайбелиита или иных борных минералов в ковдорском клиногумите не встречено, хотя содержание бора в нем составляет 0,04%.

Появление ссайбелиита при разрушении борсодержащих хондрита и клиногумита, по-видимому, свойственно данным минералам в случае нахождения их в скарнах. При этом в скарнах, несущих боратовое оруденение, выделение фазы ссайбелиита при изменении минералов группы гумита более значительное, чем в тех же породах, лишенных борной минерализации, даже в случаях соизмеримых содержаний бора в изученных минералах.

Анализ изложенных выше данных приводит к следующему заключению.

1. Минералы группы гумита, в частности хондродит и клиногумит, являются борофилами и соответственно в различных геологических образованиях характеризуются повышенными содержаниями бора, колеблющимися в пределах от 0,00n до 0,1% бора.

2. В минералах группы гумита бор находится в двух основных формах: а) равномерно распределенный по зернам неизмененного хондродита и клиногумита, вероятно являющийся изоморфной примесью в них, и б) бор в составе фазы ссайбелиита, выделяющегося совместно с бруцитом при гистерогенных преобразованиях борсодержащих минералов этой группы и образующего с ними срастания, в том числе и закономерно ориентированные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1964, № 18, вып. 1.
2. Малинко С.В., Берман И.Б., Столярова А.Н. К вопросу о минералах-индикаторах борного оруденения в скарнах. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 6.
3. Малинко С.В., Цыденова Д.Э. О новом типе эндогенных борных руд. — Разв. и охрана недр, 1970, № 9.
4. Отрошенко В.Д., Зарецкая А.В. Распределение рассеянного бора в минералах скарнов и его поисковое значение. — Бюл. науч.-техн. информ. Сер. геол. месторожд. полезн. ископ. и регион. геол., 1967, № 4.
5. Hinthorne J.R., Ribbe P.H. Determination of boron in chondrodite by ion microprobe mass analysis. — Amer. Miner., 1974, v. 59, N 11/12.

Г. Б. БОКИЙ, А. М. БОНДАРЬ, Е. А. САМСОНОВА

СТАТИЧЕСКОЕ И ДИНАМИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ

Объяснение большинства особенностей и аномалий физико-химических свойств реальных минеральных индивидов становится возможным при правильном решении проблемы порядка и беспорядка в структуре минералов, а точнее, при установлении закона распределения атомов реального кристалла по позициям идеализированной кристаллической решетки. Такие особенности и аномалии, не свойственные идеализированным кристаллическим соединениям, довольно часто проявляются при изучении как макроскопических, так и микроскопических характеристик минералов: оптических, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных, разнообразных спектроскопических и др. При этом во многих случаях (например, для полевых шпатов, амфиболов и пр.) упорядочение в распределении атомов по позициям связывают с особенностями процессов кристаллизации и предысторией минеральных индивидов — составом среды, температурой, давлением, скоростью охлаждения или закалки и т.д. [9].

Традиционный подход к проблеме упорядочения, как правило, односторонен, а именно: рассматривается лишь статическое распределение атомов по позициям кристаллической решетки. Такая односторонность вызвана спецификой дифракционных методов исследования, в рамках которых впервые возникла и была поставлена эта проблема. В дифракционных измерениях получаются результаты, усредненные по большому промежутку времени (часы — минуты) и всему объему кристаллической решетки (сотни ангстрем и более). При этом дифракционные методы оказались наиболее чувствительными к возникновению и изменению дальнего порядка в расположении атомов (установление сверхструктур, смешаннослоистых и гибридных структур и пр.) и усредненных по объему образца межатомных расстояний. Вместе с тем, получившие в последнее время развитие спектроскопические методы оказались наиболее чувствительными к изменениям, происходящим в ближайшем окружении: первой, второй и третьей координационных сферах относительно рассматриваемого "спектрскопически активного" элемента структуры или центра.

Развитие новых спектроскопических методов (ЯМР, ИКС и др.) и использование их для структурных исследований позволило детально рассмотреть также и вопросы динамики кристаллической решетки. Оказалось, что основные неудачи в определении координат атомов водорода дифракционными методами связаны чаще всего с высокой

подвижностью легких атомов и особенно водорода при комнатной температуре. Данные ЯМР, ИКС, а также эксперименты по нейтронному рассеянию позволили установить ряд характерных особенностей и моделей движения отдельных атомов, групп атомов и элементов кристаллической структуры. Были обнаружены как коллективные упорядоченные движения атомов в структуре [2, 3, 12], так и статистически независимые или разупорядоченные движения. Разный характер движения атомов приводит к существенному изменению макроскопических свойств кристаллов и их спектроскопических характеристик.

В настоящей работе рассмотрен пример изучения характера статистического и динамического упорядочения (распределения) с помощью метода ЯМР в рамках общего методического подхода, разработанного для структурных исследований реальных водородсодержащих минералов.

ВОЗМОЖНОСТИ ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

ЯМР – это радиочастотный метод исследования веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии. Чаще всего с помощью ЯМР исследуются диамагнитные вещества с малой электропроводностью (породообразующие немагнитные минералы, растворы органических соединений и пр.). Образец минерала, обычно объемом до 1–3 см³, помещается в чрезвычайно однородное интенсивное и стабильное магнитное поле, в котором магнитные ядра элементов создают слабую намагниченность. При этом часть ядер ориентируется по направлению магнитного поля, а часть – против. Не следует путать слабую ядерную намагниченность в тысячу раз большим по интенсивности электронным парамагнетизмом парамагнитных ионов. К датчику с образцом подводится переменное электромагнитное поле радиочастотного диапазона, которое при определенных условиях поглощается системой ядерных спинов (магнитных ядер) образца. Это поглощение регистрируется чувствительным приемником. По интенсивности сигнала поглощения (ЯМР), моментам линий и др. судят о содержании ядер элементов в образце, их взаимном расположении в структуре, формах молекулярных группировок, видах движения тех или иных группировок, химической и структурной неэквивалентности элементов.

Для получения структурной информации пользуются интегральными характеристиками спектра – моментами, и в частности, вторым моментом ($\Delta \bar{H}^2$). Второй момент может быть вычислен непосредственно по экспериментальной кривой [1]. Ван Флек показал, что второй момент линии спектра (среднеквадратичное отклонение интенсивности ЯМР поглощения при отстройке от резонансных условий) связан с расположением магнитных ядер в жесткой структуре кристалла. В этом случае второй момент линии ЯМР для монокри-

стала имеет вид:

$$\Delta \overline{H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \left\{ \frac{3}{4} I(I+1) g_F^2 \mu_0^2 f_i \sum_{j \neq i} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2 r_{ij}^{-6} + \right. \\ \left. + \frac{1}{F} \sum_l \frac{1}{3} I_F (I_F+1) g_F^2 \mu_0^2 f_F \sum_{l_F} (3 \cos^2 \theta_{il_F} - 1)^2 r_{il_F}^{-6} \right\}. \quad (1)$$

Индексы i и j относятся к резонирующим ядрам; индекс F – сорт ядер; μ_0 – ядерный магнетон. Коэффициенты f_i и f_F представляют собой вероятность того, что ядро занимает данное положение в решетке. Обычно под ними понимают естественное содержание данного магнитного изотопа.

Для поликристалла (после усреднения по всем направлениям) формула принимает вид:

$$\Delta \overline{H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \left\{ \frac{3}{5} I(I+1) g_F^2 \mu_0^2 f_i \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-6} + \right. \\ \left. + \frac{4}{F} \sum_l \frac{1}{15} I_F (I_F+1) g_F^2 \mu_0^2 f_F \sum_{l_F} r_{il_F}^{-6} \right\}. \quad (2)$$

В этих формулах N – число резонирующих ядер. Так как $\frac{1}{N} \sum_i$ представляет собой среднее от всех резонирующих ядер в образце, то суммирование по i достаточно распространить на одну элементарную ячейку, либо на неэквивалентную группу ядер элементарной ячейки.

Таким образом, второй момент можно рассчитать, зная расположение в кристаллической решетке всех ядер со спинами, отличными от нуля, а также их спиновые числа и магнитные моменты. Так как второй момент можно вывести из экспериментально полученного спектра, мы можем получить информацию о расположении ядер в кристаллической решетке.

При рассмотрении влияния движения на параметры дипольно усиленной линии ЯМР встречаются три случая: 1) медленные движения, когда частота корреляции, описывающая тот или иной тип движения, $\nu_k < \Delta\nu$, где $\Delta\nu$ – дипольная ширина линии ЯМР, соответствующая $\nu_k = 0$; 2) быстрые движения, когда $\Delta\nu < \nu_k < \nu_0$ – ларморовской частоты, на которой наблюдается сигнал ЯМР, и 3) очень быстрые движения, $\nu_k > \nu_0$.

При теоретическом вычислении вторых моментов линии ЯМР для случая медленных движений в приведенных уравнениях проводятся усреднения факторов $\langle (3 \cos^2 \theta - 1)^2 r^{-6} \rangle$ по всем допустимым межатомным расстояниям. Хотя такое усреднение формально и совпадает с усреднением, проводимым при расчете второго момента для модели независимого статистического распределения ядер по возможным позициям в структуре, однако можно показать, что второй момент для последнего случая, как правило, превышает величину момента для медленного движения. Такое различие возникает из-за

исключения из решеточных сумм для медленных движений ряда "запрещенных" межъядерных расстояний. При увеличении температуры переход к быстрым движениям сопровождается усреднением локальных магнитных полей по траекториям движения ядер [6, 7, 8, 10]. В результате при расчете диполь-дипольных взаимодействий усредняют $\langle (3\cos^2 \theta - 1)r^{-3} \rangle$, а затем при вычислении вторых моментов эти усредненные величины возводят в квадрат. Полученные таким образом вторые моменты сравнивают с ΔH^2 , наблюдаемой при высоких температурах центральной части линии ЯМР. Появление быстрых движений резонирующих ядер (реориентационное качание, молекулярное вращение и др.) приводит к сужению линии ЯМР и уменьшению наблюдаемого второго момента. Дальнейшее увеличение частот движений обнаруживается уже только по релаксационным измерениям спектров ЯМР и мало сказывается на форме линии. Однако "размораживание" новых степеней свободы магнитных ядер (например, появление трансляционной диффузии и т.д.) приводят к еще большим сужениям линии и уменьшениям второго момента [6, 7, 8, 10]. Приведенная выше запись формул Ван-Флека для жесткой кристаллической решетки не позволяет учитывать большое многообразие наиболее часто встречающихся ситуаций в динамике и распределении атомов по позициям реальных кристаллов, а именно:

1) имеется движение атомов по позициям кристаллической решетки, при этом общее число позиций может превышать число атомов в элементарной ячейке;

2) атомы в фиксированных позициях изоморфно замещены другим сортом атомов;

3) существуют различные законы распределения атомов и их перемещения по вакантным позициям (например, статистически независимое распределение, полностью упорядоченное и др.).

Для вычисления моментов линий ЯМР реальных моделей структур предложена модифицированная запись формул Ван-Флека, в которые, с одной стороны, введено суммирование для усреднений по всем возможным позициям m, n (n_F) перемещающихся ядер соответственно индексам i и j (l_F), а с другой стороны, введены матрицы вероятности P_{imjn} ($P_{iml_F n_F}$) парного магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядер i и j (l_F), которые в данный момент времени занимают позиции m и n (n_F).

Модифицированные формулы Ван-Флека для вторых моментов монокристалла принимают вид:

для быстрого движения

$$\Delta \bar{H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \{ C_i I(I+1) g_F^2 \mu_0^2 f \sum_{j \neq i} [\sum_m \sum_n P_{imjn} (3\cos^2 \theta_{imjn} - 1) r_{imjn}^{-3}]^2 + \\ + \sum_F C_F I_F (I_F + 1) g_F^2 \mu_0^2 f_F \sum_{l_F} [\sum_m \sum_{n_F} P_{iml_F n_F} (3\cos^2 \theta_{iml_F n_F} - 1) r_{iml_F n_F}^{-3}]^2 \} \quad (3)$$

для медленного движения

$$\Delta \bar{H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_m \{ C_i 1 (I+1) g_F^2 \mu_0^2 f \sum_{j \neq i} \sum_n P_{imjn} (3 \cos^2 \theta_{imjn} - 1)^2 r_{imjn}^{-6} + \\ + \sum_F C_F I_F (I_F + 1) g_F^2 \mu_0^2 f_F \sum_{l_F} \sum_{n_F} P_{iml_F n_F} (3 \cos^2 \theta_{iml_F n_F} - 1)^2 r_{iml_F n_F}^{-6} \} \dots \quad (4)$$

Для поликристалла множитель $(3 \cos^2 \theta - 1)$ опускается.
Здесь C_i и C_F – числовые коэффициенты;

$C_i = 3/4$; $C_F = 1/3$ – для монокристалла;

$C_i = 3/5$; $C_F = 4/15$ – для поликристалла.

r_{imjn} ($r_{iml_F n_F}$) – расстояние между ядрами в позициях m и n (n_F);

θ_{imjn} ($\theta_{iml_F n_F}$) – угол между направлением внешнего магнитного поля \bar{H} и межъядерным вектором;

P_{imjn} ($P_{iml_F n_F}$) – вероятность магнитного диполь-дипольного взаимодействия ядра i в позиции m и ядра j (l_F) в позиции n (n_F), определяемая вероятностью распределения атомов в позициям кристаллической решетки. Суммирование по индексам m и n (n_F) означает суммирование по всем возможным позициям в структуре, занимаемым, соответственно, ядрами i и j (l_F).

В общем виде коэффициенты P_{imjn} могут отражать любой тип движения, в том числе и коррелированность движений ядер в кристаллической структуре.

Для коррелированного движения:

$$P_{imjn} \neq P_{im} \cdot P_{jn}. \quad (6)$$

Некоррелированное (статистически независимое) движение:

$$P_{imjn} = P_{im} \cdot P_{jn}, \quad (7)$$

P_{im} – вероятность i -го ядра находиться в одной из возможных для него позиций m (вероятность занятия позиции);

P_{jn} – вероятность j -го ядра находиться в одной из возможных для него позиций n .

В приведенных формулах должны выполняться нормировочные соотношения типа:

$$\sum_{i=1}^N \sum_m P_{im} = N. \quad (8)$$

Если решетка имеет несколько минимумов потенциальной энергии, в которых могут находиться ядра, и два динамических ядра расположены достаточно близко одно от другого, то перескок одного ядра меняет потенциал другого, вынуждая его также совершить перескок. Для правильного определения одновременно разрешенных

позиций необходимо рассчитывать теоретические вторые моменты для различных моделей коррелированного движения. Эти модели задаются соответствующими матрицами вероятностей.

Приведенная выше запись второго момента с матрицами вероятностей оказывается также удобной для описания различных статистических моделей распределения (упорядочения) атомов по структурным позициям. Использование матриц вероятностей позволяет учитывать результаты химического анализа для изучаемого образца.

При исследовании веществ, содержащих парамагнитные ионы, и магнитные подрешетки, коэффициенты матриц вероятностей могут иметь смысл ориентации векторов намагниченности магнитных ионов, что позволяет рассчитывать второй момент линий ЯМР для ферромагнетиков и антиферромагнетиков с различным типом доменных структур.

Для вычислений вторых моментов по модифицированным формулам Ван Флека для сложных структур минералов была составлена и отлажена программа на языке BESM-ALGOL для ЭВМ БЭСМ-6. Это дало возможность изучать характер упорядочения при движении и распределении атомов водорода в структурах реальных минералов.

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В КОЛЕМАНИТЕ

Структурный мотив и основные свойства колеманита. Колеманит — один из немногих в природе плохо растворимых в воде сегнето- и пьезоэлектриков с относительно высокой для кристаллогидратов точкой сегнетоэлектрического фазового перехода. Температура фазового перехода T_c для большинства природных образцов лежит в пределах $-7 \pm 0^\circ\text{C}$ [24].

При комнатной температуре пространственная группа кристалла $P2_1/a$ (C_{2n}^5). В полярной фазе структура теряет центр инверсии, пространственная группа становится $P2_1$ с полярной осью, направленной вдоль оси b .

Структура колеманита детально изучена вследствие интереса к механизму сегнетоэлектрического фазового перехода. Однако ряд особенностей структуры, связанных с вхождением в нее атомов водорода, еще окончательно не установлен и требует тщательных исследований.

При комнатной температуре колеманит является моноклинным с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,743 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $b = 11,264 \pm 0,002 \text{ \AA}$; $c = 6,102 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\beta = 110^\circ 0,7' \pm 0,5'$. Элементарная ячейка содержит четыре формульных единицы $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Положение тяжелых атомов определилось рентгеноструктурным методом [13, 14, 15, 17]. Методом нейтронной дифракции были получены позиции атомов водорода [20, 21]. В табл. 1 приведены позиции атомов, полученные Ф. Хайнсвортом и Х. Петчем [21].

Таблица 1

Относительные координаты атомов колеманита

Атомы	x/a	y/b	z/c
O ₁	0,3424(6)	0,1499(5)	0,5078(12)
O ₂	0,1889(5)	0,2314(4)	0,1411(10)
O ₃	0,0880(5)	0,0554(5)	0,2701(10)
O ₄	0,4808(5)	0,2580(5)	0,3139(11)
O ₅	0,2961(7)	-0,0671(7)	0,5151(7)
O ₆	0,1669(7)	0,0776(5)	0,6924(12)
O ₈	-0,0801(6)	0,1632(5)	-0,0724(13)
O ₉	0,1143(7)	0,4823(6)	0,9047(15)
Ca	0,1349(8)	0,2884(6)	0,7340(17)
B ₁	0,3345(6)	0,2117(15)	0,3104(11)
B ₂	0,2204(6)	0,0523(4)	0,4943(23)
B ₃	0,0402(5)	0,1709(5)	0,1656(11)
H _{54(C)}	0,3799(35)	-0,0843(31)	0,6539(69)
H _{54(D)}	0,3128(26)	-0,0992(30)	0,6784(49)
H ₆₃	0,0775(15)	0,0246(12)	0,6959(26)
H ₈₃	-0,0789(11)	0,0830(8)	-0,1276(26)
H ₉₆	0,2006(15)	0,5204(15)	0,0229(32)
H _{99(A)}	0,0232(63)	0,5037(99)	0,9336(99)
H _{99(B)}	0,0729(55)	0,5199(52)	0,7120(91)

Атомы водорода обозначены двумя индексами: первый обозначает номер атома кислорода, являющегося донором для данного атома водорода; второй – номер одного из атомов кислорода – акцептора водородной связи.

На рис. 1 и 2 показана проекция структуры колеманита на плоскость, перпендикулярную оси c при $+23^{\circ}\text{C}$, построенная по данным Ф. Хайнсвorta и Х. Петча [21] и табл. 1.

Структура состоит из бесконечных борокислородных цепочек, расположенных вдоль оси a , связанных через ион Ca^{2+} преимущественно ионной связью в слои, параллельные плоскости совершенной спайности (010). Слои объединяются между собой с помощью ионных и водородных связей. Основу борокислородного иона в ко-

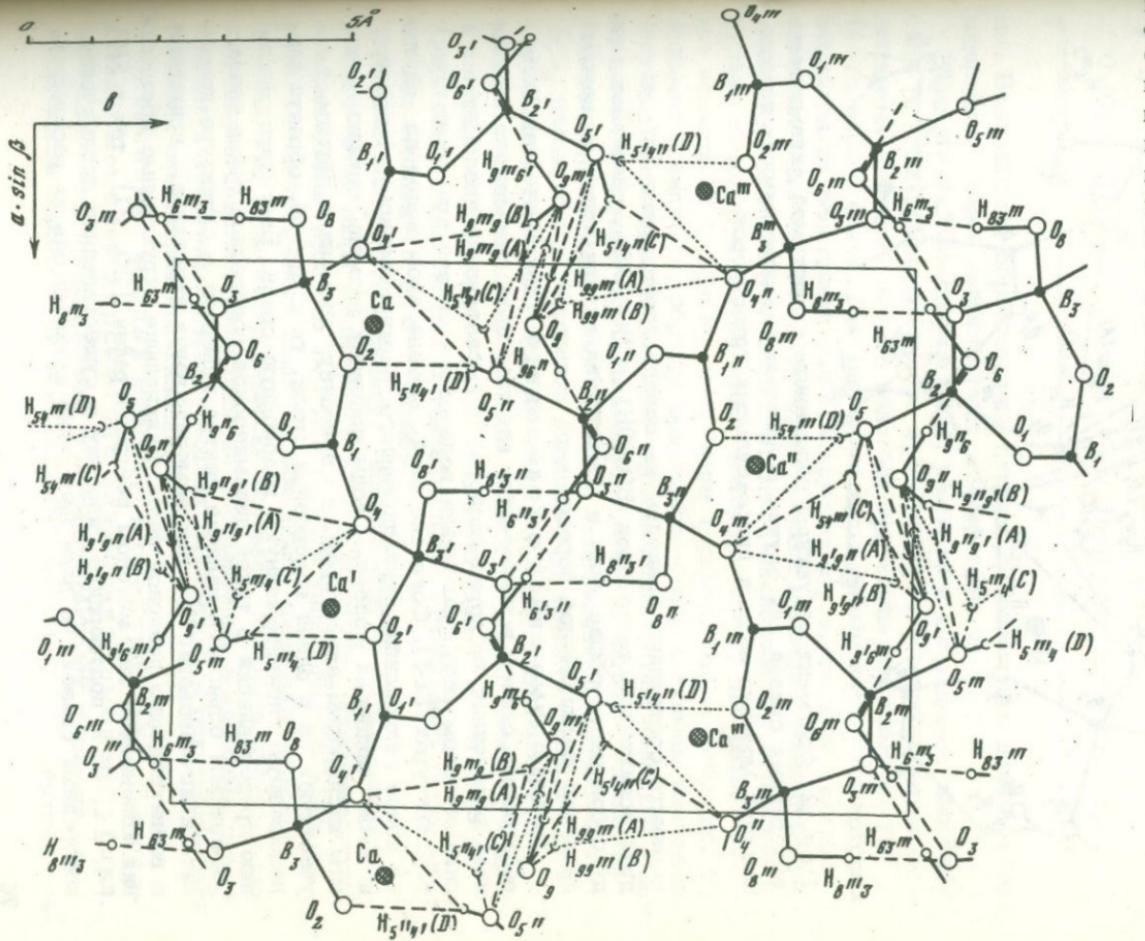


Рис. 1. Проекция структуры колеманита $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $+23^\circ\text{C}$ на плоскость, перпендикулярную оси c ; пунктирумы и штрих-пунктирными линиями указана система "полувременных" водородных связей (для случая полностью коррелированного движения), зафиксированных в позициях в один из полупериодов; пунктирные и сплошные линии указывают на систему этих связей в следующий полупериод

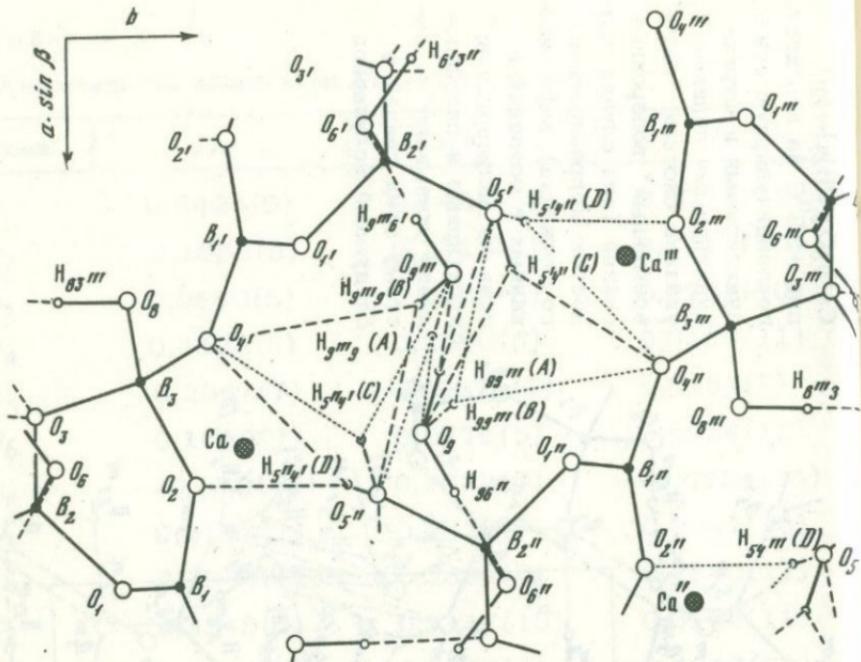


Рис. 2. Фрагмент структуры колеманита с системой динамических водородных связей для случая полностью коррелированных переориентаций молекул воды и гидроксильных группировок

леманите составляют полиэдры из одного треугольника BO_3 и двух искаженных тетраэдров $\text{BO}_3(\text{OH})$ и $\text{BO}_2(\text{OH})_2$, связанных между собой через общие углы и образующих внутри поликона некомпланарное шестичленное бороксольное кольцо.

Водородные связи в колеманите. Гипотетическая схема водородных связей в колеманите впервые была предложена из анализа расстояний кислород-кислород и высказано предположение о динамическом разупорядочении водородных связей при комнатных температурах [14]. Согласно этой модели, атом водорода одного из ионов гидроксила, принадлежащего борокислородному тетраэдру, и атом водорода молекулы воды половину времени связаны с одним кислородом-акцептором, и половину времени с другим, т.е. участвуют то в одной водородной связи, то в другой, образуя так называемую "половременную" водородную связь. Благодаря введению представления о такой динамической водородной связи стало возможным объяснить наличие центра инверсии в структуре колеманита и исчезновение его при замораживании кристалла, приводящему к возникновению полярной фазы. Дальнейшие структурные исследования колеманита как методом нейтронографии [20, 21], так и ЯМР [4, 11, 23], подтвердили гипотезу о существовании динамических водородных связей, но дали несколько иную модель их распределения.

Таблица 2

Расстояния между атомами кислорода, подходящие для образования водородных связей в структуре колеманита

Атомы	$R, \text{ \AA}$	Атомы	$R, \text{ \AA}$
$O_8(OH) - O_3^{...}$	2,73	$O_5(OH) - O_2^{..}$	3,06
$O_6(OH) - O_3^{...}$	2,76	$O_9(H_2O) - O_6^{..}(OH)$	2,77
$O_5(OH) - O_4^{...}$	2,81	$O_9(H_2O) - O_9^{...}(H_2O)$	2,67

ния. Возможность образования в структуре колеманита динамических водородных связей иллюстрируют данные табл. 2.

В работе Ф. Хайнсворта [21], развитой и дополненной впоследствии [23, 12], было высказано предположение о существовании колективных движений атомов водорода при комнатной температуре (в неполярной фазе). Две молекулы воды, атомы кислорода которых находятся на расстоянии 2,67 Å друг от друга, связаны центром инверсии. Один из атомов водорода каждой молекулы воды образует прочную водородную связь с атомами кислорода O_6 боркислородного каркаса, а другой атом водорода имеет две равновероятные позиции. В то время, когда атом водорода $H_{99}^{..}$ (см. рис. 2) занимает позицию A , образуя водородную связь с атомом кислорода ближайшей молекулы воды $O_9^{..}$ атом водорода этой молекулы $H_{99}^{..}$ находится в позиции B , связанной с атомом кислорода гидроксильной группировки $O_5^{..}$. Атом водорода гидроксильной группировки $H_{54}^{..}$ находится в это время в позиции D , образуя связи с $O_2^{..}$ и $O_4^{..}$, а атом водорода другой гидроксильной группировки $H_{54}^{..}$ занимает позицию C и связан с $O_9^{..}$ и $O_4^{..}$. Переход $H_{99}^{..}$ в позицию B вынуждает атом водорода $H_{99}^{...9}$ занять позицию A , при этом атомы водорода гидроксильных группировок также меняют свои позиции (C на D и наоборот).

Данные нейтронной дифракции показывают, что при температуре ниже точки Кюри подвижность атомов водорода ограничивается, оставляя атомы водорода $H_{99}^{...9}$ и $H_{54}^{..}$ в упорядоченной конфигурации, соответствующей одной из описанных выше динамических ситуаций, при этом центр инверсии исчезает. Фиксация атомов водорода гидроксильных группировок на определенных водородных связях приводит к искажению боркислородных полизэров, в результате чего возникает спонтанная поляризация.

Вычисление вторых моментов спектров ЯМР для различных моделей корреляции движения атомов водорода. Без привлечения представлений о коррелированности движений атомов водорода оказывается невозможным согласовать эксперименталь-

ные и теоретические вторые моменты линии ЯМР [2, 3, 12]. Для доказательства этих положений была использована составленная программа с введением матриц вероятностей межатомных расстояний. Принятая методика позволяет проводить с хорошей точностью ($\pm 0,1$ гс²) расчет вкладов во второй момент от межмолекулярных взаимодействий, которые играют основную роль в определении колективности движений. Для учета различных моделей коллективных движений и радиусов корреляции были составлены матрицы вероятностей.

Элементарная ячейка колеманита содержит две группы динамических ядер водорода по четыре ядра в каждой: два атома водорода соседних молекул воды ($H_{99}^{...}$ и $H_9^{...9}$) и два водорода гидроксильных групп ($H_{54}^{..}$ и $H_5^{..4}$), связанных с этими молекулами воды. Остальные ядра, учитываемые в расчете (12 атомов водорода и 12 атомов бора – статические). Каждое динамическое ядро имеет две возможных позиции (*A* и *B*, *C* и *D*).

Рассчитывались следующие модели корреляции:

- 1) полностью коррелированное движение (корреляция между всеми динамическими ядрами элементарной ячейки и окружающего слоя из 26 элементарных ячеек);
- 2) частично коррелированное движение (корреляция между динамическими ядрами молекул воды, движение остальных динамических ядер статистически разупорядоченное);
- 3) антикоррелированное движение (корреляция между всеми динамическими ядрами ячейки и окружающего слоя, но с противоположной фазой движений атомов водорода молекул воды и гидроксильных группировок, чем в п. 1);
- 4) статистически разупорядоченное (некоррелированное движение).

Динамические части матриц вероятностей для случаев 1–3 приведены в табл. 3, 4 и 5. Обозначение атомов водорода соответствует структуре рис. 1, 2. Приведены части матриц, соответствующие корреляции между соседними группами. Части матриц для корреляции между другими динамическими группами элементарной ячейки (и окружающего слоя) заполняются аналогично.

Каждой динамической позиции приписана вероятность 0,5 [21], поэтому, когда атом водорода занимает одну из возможных для него позиций, расстояние до другого атома водорода учитывается с вероятностью 0,5. При расчете вторых моментов для статистически разупорядоченного движения межатомные расстояния берут с вероятностью 0,25 согласно формуле (7) и динамическая часть матрицы заполняется этим коэффициентом. Расстояния между статистическими ядрами и каждой из позиций динамических ядер вводят с вероятностью 0,5 ($1 \times 0,5$), а между двумя статистическими ядрами 1. Сумма всех вероятностей равна числу ядер в элементарной ячейке (резонирующих) согласно нормировочному соотношению (8).

Вторые моменты рассчитывались по формулам (3, 4) для быстрых и медленных движений. При расчете учитывались взаимодействия

Таблица 3

Фрагмент динамической части матрицы для случая полностью коррелированного движения атомов водорода

Атомы	$H_{99}^{...}(A)$	$H_{99}^{...}(B)$	$H_9^{...9}(A)$	$H_9^{...9}(B)$
$H_{99}^{...}(A)$	0	0	0	0,5
$H_{99}^{...}(B)$	0	0	0,5	0
$H_9^{...9}(A)$	0	0,5	0	0
$H_9^{...9}(B)$	0,5	0	0	0
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	0,5	0	0	0,5
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$	0	0,5	0,5	0
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	0	0,5	0,5	0
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$	0,5	0	0	0,5

Таблица 3 (окончание)

Атомы	$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$	$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$
$H_{99}^{...}(A)$	0,5	0	0	0,5
$H_{99}^{...}(B)$	0	0,5	0,5	0
$H_9^{...9}(A)$	0	0,5	0,5	0
$H_9^{...9}(B)$	0,5	0	0	0,5
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	0	0	0	0,5
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$	0	0	0,5	0
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(C)$	0	0,5	0	0
$H_5^{\prime\prime}4^{\prime\prime}(D)$	0,5	0	0	0

вия со всеми магнитными ядрами D , B^{10} и B^{11} , входящими в структуру в их естественном содержании. Вычисления проводились с учетом магнитного диполь-дипольного взаимодействия резонирующих ядер (протонов) исходной элементарной ячейки со всеми остальными ядрами этой ячейки и 26 ближайших ячеек, прилегающих к исходной. Вычисленные значения вторых моментов для поликристалла приведены в табл. 6.

Таблица 4

Фрагмент динамической части матрицы для случая антикоррелированного движения атомов водорода

Атомы	$H_{99}^{...}(A)$	$H_{99}^{...}(B)$	$H_{9...9}^{...}(A)$	$H_{9...9}^{...}(B)$
$H_{99}^{...}(A)$	0	0	0	0,5
$H_{99}^{...}(B)$	0	0	0,5	0
$H_{9...9}^{...}(A)$	0	0,5	0	0
$H_{9...9}^{...}(B)$	0,5	0	0	0
$H_{5^o 4^o}(C)$	0	0,5	0,5	0
$H_{5^o 4^o}(D)$	0,5	0	0	0,5
$H_{5^o 4^o}(C)$	0,5	0	0	0,5
$H_{5^o 4^o}(D)$	0	0,5	0,5	0

Таблица 4 (окончание)

Атомы	$H_{5^o 4^o}(C)$	$H_{5^o 4^o}(D)$	$H_{5^o 4^o}(C)$	$H_{5^o 4^o}(D)$
$H_{99}^{...}(A)$	0	0,5	0,5	0
$H_{99}^{...}(B)$	0,5	0	0	0,5
$H_{9...9}^{...}(A)$	0,5	0	0	0,5
$H_{9...9}^{...}(B)$	0	0,5	0,5	0
$H_{5^o 4^o}(C)$	0	0	0	0,5
$H_{5^o 4^o}(D)$	0	0	0,5	0
$H_{5^o 4^o}(C)$	0	0,5	0	0
$H_{5^o 4^o}(D)$	0,5	0	0	0

Теоретическое значение второго момента поликристалла для жесткой структуры – $20,6 \text{ гс}^2$ совпадает со значением второго момента для медленного полностью коррелированного движения, так как в жесткой структуре реализуется одно из динамических положений полностью коррелированного движения и усреднение углового фактора ($3\cos^2\theta - 1$) совпадает для случая медленного движения и упорядоченного распределения ядер по позициям.

Сопоставление с экспериментом и обсуждение результатов. Спектры ПМР поликристаллического колеманита для

Таблица 5

Фрагмент динамической части матрицы вероятностей для частично коррелированного движения атомов водорода

Атомы	$H_{99} \dots (A)$	$H_{99} \dots (B)$	$H_9 \dots 9(A)$	$H_9 \dots 9(B)$
$H_{99} \dots (A)$	0	0	0	0,5
$H_{99} \dots (B)$	0	0	0,5	0
$H_9 \dots 9(A)$	0	0,5	0	0
$H_9 \dots 9(B)$	0,5	0	0	0

Таблица 6

Теоретические вторые моменты спектров ЯМР для поликристалла при $+23^{\circ}\text{C}$

$\Delta \overline{H^2}$, гс^2	Полностью коррелированное	Частично коррелированное	Антикоррелированное	Некоррелированное
Медленное движение	20,6	21,2	21,8	36,4
Быстрое движение	14,4	14,8	15,7	19,6

температуры $+23^{\circ}\text{C}$ и -196°C приведены на рис. 3 и 4. Значение второго момента поликристаллического колеманита, полученные из экспериментальных спектров, таковы: при $+23^{\circ}\text{C}$ – $12,9 \pm 1,1 \text{ гс}^2$; для жесткой структуры (-196°C) – $23,0 \pm 1,2 \text{ гс}^2$.

Таким образом, можно сделать вывод, что представление о быстрых коррелированных перескоках с достаточной точностью соответствует истинному характеру движений атомов водорода в колеманите. Завышение теоретического значения на $1,5 \text{ гс}^2$ по сравнению с экспериментальным объясняется тем, что в расчетах не учтены либрационные, скелетные колебания от совокупных группировок и тепловой фактор, приводящие в общей сложности к снижению второго момента на величину порядка 2 гс^2 .

Точность эксперимента на поликристалле не дает возможности выявить радиус корреляции движений; можно судить только о наличии коррелированных движений между атомами водорода ближайших молекул воды. Вывод же о характере корреляции в движении атомов водорода гидроксильных группировок и молекул воды может быть получен на основании монокристаллических исследований. При этом теоретический расчет угловых зависимостей вторых моментов мо-

Рис. 3. Спектр протонного магнитного резонанса (ПМР) от 6,2 г поликристаллического колеманита, снятый при $+23^{\circ}\text{C}$. Условия съемки: частота генератора ВЧ 30,564 МГц, постоянная времени синхронного детектора 5 с., скорость развертки поля 0,02 Гс/с., амплитуда модуляции поля 1,15 Гс

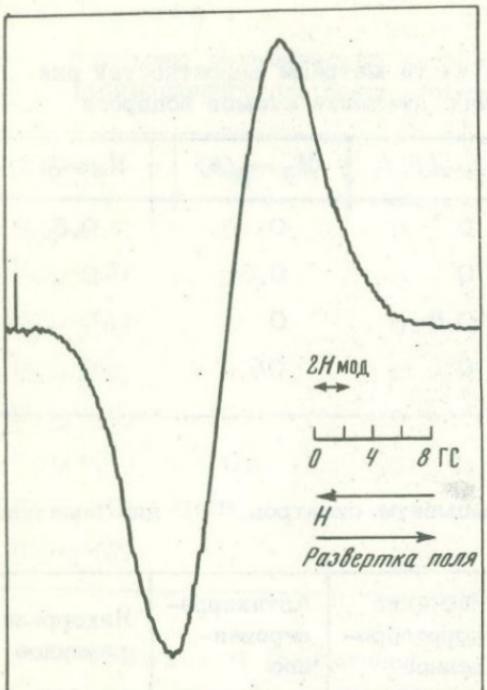
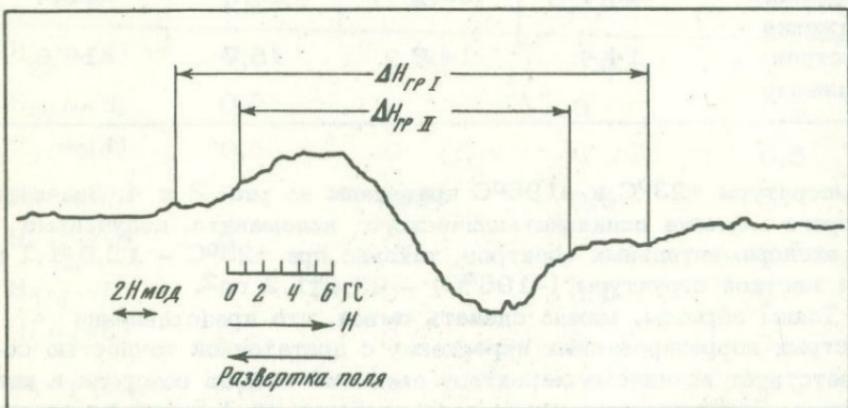


Рис. 4. Спектр ПМР, записанный от 2,5 г поликристаллического колеманита при -196°C .

Условия съемки те же, что на рис. 3



поликристалла позволил установить ориентации, при которых может быть достигнута наибольшая чувствительность при изменении характера коррелированности движения атомов водорода. Это ориентации с наибольшим расхождением значений второго момента для различных типов движения. Проведенные расчеты угловых зависимостей показывают, что к наиболее благоприятным ориентациям относятся такие ориентации, когда оси b , $b \times c$ и c оказываются параллельными направлению поля. При этом самыми информативными для выбора модели движения являются вращения кристалла вокруг осей b и $b \times c$.

Коллективный коррелированный характер движения атомов водорода в структуре колеманита в паразелектрической фазе позволяет не прибегать к представлению о туннелировании через высокий потенциальный барьер при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (большая величина этого барьера при перестройке структуры предопределяется моделью независимых статистических переориентаций дипольных молекул). Из-за коллективности движения возникает перестройка потенциального поля в некоторой области кристаллической структуры, высота потенциальных барьеров между различными позициями оказывается незначительной, и появляется возможность их преодоления под действием слабого поляризующего электрического поля.

Таким образом, доказательство существования упорядоченности (коррелированности) переориентаций кислородо-водородных группировок в структуре позволяет сделать важный вывод о существовании динамических элементов симметрии (динамического центра инверсии) в паразелектрической фазе колеманита. Элементарная ячейка колеманита в паразелектрической фазе в каждое отдельное мгновение обладает более низкой симметрией, чем симметрия ячейки, устанавливаемая при достаточно длительных, усредненных за большой интервал времени дифракционных и некоторых других методах исследования.

Анализ характера динамики водородных связей кислородо-водородных группировок в структуре колеманита и учет стабилизации динамических водородных связей в области примесных центров позволяют понять и объяснить причины влияния примесей на поляризационное смещение сегнетоэлектрических петель гистерезиса, аномальное проявление пьезо- и пироэлектрических эффектов в паразелектрической фазе колеманита, характер зависимости диэлектрической проницаемости от типа примесей. Существование упорядоченных коллективных переориентаций кислородо-водородных группировок достаточно наглядно объясняет почему сравнительно слабые внешние электрические поля приводят к структурным перестройкам при переполяризации сегнетоэлектриков этого типа. Наличие динамических водородных связей хорошо объяснило и причины уширения полос ИК-поглощения воды и гидроксилов в области валентных колебаний О-Н.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Н.М., Скрипов Ф.И. Структурные исследования в кристаллах методом ядерного магнитного резонанса. – Успехи физ. наук, 1961, т. 75, вып. 4.
2. Бондарь А.М. Исследование водных боратов при помощи метода ЯМР.-В кн.: Авторефераты работы сотрудников ИГЕМ за 1970 г. М.: ИГЕМ АН СССР, 1971.
3. Бондарь А.М. Исследование структурных особенностей и фазовых превращений в некоторых водных боратах. Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук, 1973.

4. Заварзина Н.И., Габуда С.П. Протонный магнитный резонанс и природа спонтанной поляризации в колеманите. — Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969, т. 33, № 2.
5. Звягин Б.Б., Чухров Ф.В. Нарушения однородности слоистых структур минералов. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
6. Лундин А.Г., Габуда С.П. Молекулярная диффузия и спектры ЯМР твердых тел. — Физика твердого тела, 1968, т. 10, вып. 8.
7. Москалев В.В. Исследование подвижности молекул в твердых телах методом ядерного магнитного резонанса. — В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965, вып. 1.
8. Петржак Е., Ханагов А.А. Влияние либрационных колебаний молекул воды на спектры ЯМР. — Журн. структ. химии, 1970, т. 10, № 3.
9. Чухров Ф.В. Проблема однородности и неоднородности минералов. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
10. Andrew E.K., Lipofsky J. The second moment of the motionally narrowed NMR spectrum of solid. — J. Magn. Resonance, 1972, v. 8, N 3, p. 217–221.
11. Blinc R., Brennan M., Miller S.R., Waugh J.S. Proton spin-lattice relaxation in ferroelectric colemanite. — J. Phys. and Chem. Solids, 1962, v. 23, N 1–2, p. 156–157.
12. Bokij G.B., Bondar A.M., Samsonova E.A. The collective correlated motions of the hydrogen containing atom groupments in solids from NMR and diffraction data. — In: 2nd Specialized Colloque AMPERE. Application of Resonance Methods in Solid State Physics. Budapest, 1975.
13. Christ C.L. X-ray crystallography of colemanite. — Amer. Miner., 1953, v. 38, N 3/4.
14. Christ C.L., Clark J.R., Evans N.T., Jr. The structure of colemanite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, determined by the direct method of Hauptman and Karle. — Acta crystallogr., 1954, v. 7, N 5.
15. Christ C.L., Clark J.R., Evans H.T., Jr. Studies of borate minerals (III). The crystal structure of colemanite, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Acta crystallogr., 1958, v. 11, N 11.
16. Chynoweth A.G. The pyroelectric behavior of colemanite. — Acta crystallogr., 1957, v. 10, N 8.
17. Clark J.R., Appleman D.E., Christ C.L. Crystal chemistry and structure refinement of five hydrated calcium borates. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, v. 26, n 1.
18. Davisson J.W. Determination of crystal structure from breakdown paths. — Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II, 1956, v. 1, N 4.
19. Goldsmith G.J. Ferroelectricity in colemanite. — Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II, 1956, v. 1, N 7.
20. Hainsworth F.N., Petch H.E. Atomistic mechanism of the ferroelectric behavior of colemanite. — Solid State Communications, 1965, v. 3, N 10.
21. Hainsworth F.N., Petch H.E. The structural basis of ferroelectricity in colemanite. — Canad. J. Phys., 1966, v. 44, N 12.
22. Holuy F., Petch H.F. A nuclear magnetic resonance study of colemanite. — Canad. J. Phys., 1960, v. 38, N 4.
23. Watton A., Petch H.E., Pintar M.M. Proton dynamics in ferroelectric colemanite. — Canad. J. Phys., 1970, v. 48, N 9.
24. Wieder H.H. Ferroelectric properties of colemanite. — J. Appl. Phys., 1959, v. 30, N 7.
25. Wieder H.H., Clawson A.R., Parkerson C.R. Ferroelectric and pyroelectric properties of mineral and synthetic colemanite. — J. Appl. Phys., 1962, v. 33, N 5.

Г. П. КУДРЯВЦЕВА, Г. И. БОЧАРОВА, В. К. ГАРАНИН,
В. А. ЖИЛЯЕВА, Н. Е. СЕРГЕЕВА

РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ХРОМСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ФЕРРИТОВ-ОКИСЛОВ И НОВЫЕ МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

В минералах группы ферритов-окислов со структурами типа шпинели и корунда-ильменита широко проявлены изоморфные замещения [27]. Однако в изоморфных рядах и сериях твердых растворов смесимость нередко является ограниченной. Поэтому при определенных физико-химических условиях твердые растворы ферритов-окислов претерпевают распад.

В литературе имеются многочисленные примеры фазовой неоднородности в рассматриваемых минералах, являющейся следствием распада твердых растворов. Пределы изоморфных замещений и кристаллические смесимости достаточно детально изучены для титаномагнетитов - членов изоморфной серии твердых растворов-магнетит FeFe_2O_4 - ульвешпинель Fe_2TiO_4 - магнезиальный аналог ульвешпинели Mg_2TiO_4 , для промежуточных членов ряда ильменит FeTiO_3 - гематит Fe_2O_3 , для шпинелидов системы магнетит - шпинель MgAl_2O_4 [8, 9, 23, 27-29, 31, 32, 38, 42, 44, 46, 52, 53].

Структуры распада твердых растворов в хромсодержащих минералах группы ферритов-окислов описываются значительно реже [34, 43, 49, 56]. Однако, как показали результаты проведенных нами исследований, структуры распада в хромсодержащих титаномагнетитах и хромсодержащих ильменитах, по-видимому, имеют значительно большее распространение.

Следует отметить, что изучение на смесимости в хромсодержащих минералах представляется важным для решения целого ряда вопросов генезиса пород, в которых эти минералы встречаются. Кроме того, в последние годы в связи с интенсивными исследованиями минералогии пород земной коры и верхней мантии, а также образцов лунных пород, с привлечением современных физических методов изучения вещества, обнаружены хромсодержащие рудные минералы экзотических составов [11, 12, 34, 41, 43, 45, 49, 56]. Вследствие этого детальное изучение состава, структуры, пределов изоморфных замещений в них необходимо и с точки зрения систематики хромсодержащих минералов группы сложных окислов со структурами типа шпинели и корунда-ильменита.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом настоящих исследований явились шпинелиды серии твердых растворов хромшпинели-титаношпинели, обнаруженные в оливинитах и оливин-пироксеновых породах Ковдорского массива [23, 24]. Кроме того, детальному изучению был подвергнут ишкулит — минерал группы сложных окислов со структурой типа шпинели, впервые описанный Г.П. Барсановым среди контактово-метасоматических пород в одном из рудопроявлений Ильменского заповедника [1].

При систематическом изучении ильменитов из глубинных ксенолитов ультрабазитов и ильменитовых желваков из кимберлитовых трубок Якутии в образцах из трубок Удачная и Дальняя были выявлены находки хромсодержащих ильменитов со структурами распада твердых растворов.

При изучении минералов применялись методы оптической и электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии, электронно-зондового микронализма, рентгенофазового анализа посредством обычной дифрактометрии и дифрактометрии в широком диапазоне длин волн рентгеновского излучения, методика исследования малоуглового рассеяния и магнитные методы.

Некоторые из перечисленных методов широко используются в практике минералогии и описаны во многих работах [9, 14, 26, 37, 48, 61, 62, 64]. Поэтому подробнее рассмотрим лишь те из них, которые являются оригинальными и весьма информативными при изучении фазовой неоднородности минералов, но в силу своей новизны не являются пока общеизвестными и общепризнанными.

Электронная просвечивающая и сканирующая микроскопия применялась для наблюдения микроморфологии минералов и их срастаний. Электронные микрофотографии получены на просвечивающем микроскопе ЭВМ-100Л методом одноступенчатых реплик со сколов образцов, предварительно протравленных концентрированной HCl в случае хромсодержащих шпинелидов и смесью HF + H₂SO₄ при изучении ильменитов [35]. Электронно-зондовый прибор JXA-50A фирмы "Джеол" в режиме сканирующего электронного микроскопа [50, 51] использовался для исследования свежих сколов образцов. Следует отметить, что JXA-50A имеет высокое разрешение для изображений во вторичных электронах — 70 Å (увеличение до 140 000) и обладает большой глубиной фокуса — "по кубу" [50]. Методы электронной микроскопии позволили получить сведения о морфологии телец распада твердых растворов, о размерах микроХвложений и их пространственной ориентировке.

Изучение фазовой неоднородности образцов проводилось на рентгеновском микронализаторе JXA-50A с автоматической системой управления и обработки результатов измерений [58]. Высокое разрешение данного прибора при получении изображений в обратно-рассеянных электронах (увеличение до 10 000), малый диаметр электронного зонда (< 1 мкм), высокоразвитое математическое обеспечение [58, 59] дают основание рассматривать его как

один из наиболее совершенных электронно-зондовых приборов при изучении фазовой неоднородности твердых тел и структур распада твердых растворов, в частности. Существенно, что в данной модели прибора при использовании специального детектора (патент фирмы "Джеол") обратно-рассеянных электронов имеется возможность разделить изображение в обратно-рассеянных электронах на изображения, характеризующие топографию объекта, и изображения, характеризующие его состав (распределение по среднему атомному номеру \bar{z}). Изображения в обратно-рассеянных электронах весьма чувствительны к неоднородностям состава и позволяют зафиксировать их. Изображения в характеристических рентгеновских лучах (или профили сканирования по интересующему направлению в характеристических рентгеновских лучах) дают качественную характеристику неоднородности; они позволяют изучить распределение элементов в существующих фазах или в пределах одной фазы, на границе фаз и т.д.

Однако чувствительность изображений в характеристических рентгеновских лучах при слишком высоких или низких концентрациях элемента в образце не является достаточной для обнаружения тонкой неоднородности. С этой целью для микроанализатора JXA-50A разработана специальная математическая программа построения рентгеновских контурных карт [59]. По этой программе осуществляется двумерный анализ поверхности объекта.

При методике построения рентгеновских контурных карт держатель с образцом ступенчато передвигается в двух направлениях по осям x и y с помощью прецизионного столика для образца, и интенсивность характеристических рентгеновских лучей одновременно для трех каналов (по трем спектрометрам) измеряется в каждой точке. На следующей стадии интенсивность рентгеновского излучения между нижним и верхним уровнем подразделяется на 10 уровней, каждый из которых обозначается определенным символом (цифрами от 0 до 9), и выпечатывается на телетайпе соответствующей цифрой. Таким образом на ленте телетайпа получается распределение интенсивностей характеристических лучей, значений K (отношение интенсивности характеристической линии в образце к интенсивности этой линии в стандарте), концентраций и др.

Нижний и верхний уровень интенсивности (концентрации), шаг (интервал, через который на поверхности объекта проводится изменение интенсивности рентгеновского излучения) задаются оператором и могут быть оптимально выбраны в каждом конкретном случае в зависимости от содержания детектируемых элементов, от размеров негомогенных областей в исследуемом образце. Большим достоинством этой программы является ее экспрессность. При простой модификации этой программы можно на ленте телетайпа получить и профили содержаний, концентраций интересующих элементов вдоль выбранного направления на исследуемом микроучастке объекта.

Количественный анализ зафиксированных по изображениям в обратно-рассеянных электронах фаз выполнялся на рентгеновском

микроанализаторе JXA-50A, управляемом компьютером, при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре зонда ~ 1 мкм. При анализе в качестве аналитических линий использовались линии К-серии рентгеновского излучения элементов. Эталонами служили чистые металлы. Введение поправок на поглощение, атомный номер и флюоресценцию в результате измерений относительных интенсивностей при расчете концентраций элементов осуществлялось по методу ZAF-поправки [55] на компьютере РДР-8f. Состав гомогенных образцов определялся на первичном рентгеновском макроанализаторе JPX-3 фирмы "Джеол" методом построения калибровочных кривых [3, 24].

Электронно-зондовый прибор – это не только рентгеновский микроанализатор и электронный сканирующий микроскоп, это – система с различного рода приставками – нагревательная камера, приставки для изучения электрических свойств полупроводников, катодолюминесценции и др. [50].

В применении к исследованию систем твердых растворов с ограниченной смесимостью наиболее важным представляется устройство для нагрева образцов HS-1. Оно позволяет проводить непрерывное наблюдение за процессами, происходящими при нагреве образца до 1200°C и его охлаждении в условиях высокого вакуума ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.), при контроле за температурой с помощью платино-платинородиевой термопары и составом образца на основе изображений во вторичных и обратно-рассеянных электронах при увеличениях до 10 000.

К сожалению из-за тонких размеров телец распада твердых растворов ($\sim 0,01$ мкм) в изученных нами хромсодержащих шпинелидах оказалось невозможным применить нагревательную камеру для наблюдения за гомогенизацией микроКлючений. Также нельзя ее применить к хромсодержащим ильменитам со структурами распада твердых растворов, поскольку для процесса их регомогенизации необходимы и высокие давления, характерные для кимберлитов [10, 36].

Поэтому мы ограничимся лишь примером использования данной приставки для наблюдения за растворением микроКлючений ульвешпинели в магнетите из апатит-шерлomite-роговообманковой породы Себельярвинского массива щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов (Кольский полуостров).

В исходном образце под оптическим микроскопом наблюдаются многочисленные грубопластичные и тонкопластичные включения ильменита, приводящие к возникновению "структуры олеандровых листьев" [31]. На изображениях в обратно-рассеянных электронах (табл. I, 1), характеризующих состав образца, при увеличении 1000 обнаруживаются также многочисленные ориентированные микроКлючения фазы, которую, судя по параметру a_0 ($8,442$ Å) и меньшему среднему атомному номеру \bar{z} , по сравнению с матрицей, следует отнести к магнезиальной ульвешпинели. На обогащение ульвешпинели магнием указывают заниженные параметры a_0 по сравнению с ульвешпинелью Fe_2TiO_4 ($8,50$ – $8,53$ Å) [29, 16].

и переход ее в пироильменит, состав которого по данным электронно-зондового анализа соответствует формуле: $15,1 \text{MgTiO}_3 \times 76,3 \text{FeTiO}_3 \times 8,6 \text{MnTiO}_3$. При нагреве образца в нагревательной камере до 700°C и выдержке при этой температуре в нем происходит постепенная резорбция ульвешпинели (табл. I, 2, 3). Полное растворение микровключений происходит при $T = 700^\circ\text{C}$ и выдержке образца при этой температуре в течение 6 часов. При нагреве до 950°C образец претерпел переплавление. Структура этого образца после быстрого охлаждения в вакууме $10^{-5} \text{мм рт. ст.}$ показана в табл. II, 1 в образце видны рудная (светлое) и силикатная (темное) фазы. Скелетовидные и решетчатые обособления рудного минерала соответствуют гомогенному магнезиальному титаномагнетиту с содержаниями MgO (7,56 вес. %) и TiO_2 (24,94 вес. %).

Фазовый анализ образцов проводился по дифрактограммам. Помимо съемки на обычном дифрактометре УРС-50ИМ, использовался метод дифрактометрии в широком диапазоне длин волн при качественно новом применении первичного рентгеновского анализатора JPX-3 [3]. Использование мягких излучений с большими длинами волн (до $\lambda = 100 \text{\AA}$) значительно увеличивает разрешающую способность дифрактограмм, позволяет точнее определять параметры элементарной ячейки, что является крайне важным при изучении изоморфных рядов и серий с ограниченной смесимостью. Расчет параметров шпинелидов проводился по известной методике для кристаллов кубической сингонии [37]. Параметры a_0 и c_0 минералов со структурой корунда-ильменита рассчитывались по формуле для кристаллов средних сингоний [37] с последующим уточнением их по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Наира". Точность определения параметров элементарной ячейки $\pm 0,002 \text{\AA}$.

Размеры микронесплошностей (размер пор, микровключений, размер блоков) могут быть установлены методом исследования малоуглового рассеяния на неоднородностях электронной плотности твердых тел при съемке их на отражение. Возможность использования на приборе JPX-3 при съемке образцов мягких излучений позволяет применять данный прибор как уникальную установку для изучения малоуглового рассеяния [25]. Данная методика была использована при определении микронесплошностей в хромсодержащих ильменитах из кимберлитов.

Важной составляющей комплексного исследования ферритов-окислов со структурами распада твердых растворов представляют магнитные методы, которые включают измерение первичных (точки Кюри θ) и вторичных (поле насыщения H_{es} , разрушающее поле насыщения H'_{cs} , построение коэрцитивных спектров, коэффициент магнитной вязкости S_v) магнитных характеристик [22].

Точки Кюри ферримагнитных фаз определялись по зависимостям относительной намагниченности от температуры $I/I_{\max} = f(T^\circ\text{C})$ в широком диапазоне температур от -196 до 700°C на установке, описанной в работе Г.П. Барсанова и других [2]. Точность измерений $\pm 2^\circ\text{C}$. Следует отметить, что метод термомагнитного ана-

лиза является весьма эффективным методом контроля за реакциями регомогенизации твердых растворов с ограниченной смесимостью. Он позволяет наблюдать за кинетикой процесса регомогенизации без нарушения структуры контактов взаимодействующих фаз при непрерывном контроле за их составом.

Остаточная намагниченность I_r измерялась на трехмагнитном астатическом магнитометре с широким диапазоном цен деления от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ гаусс/мм. Постоянные магнитной вязкости S_v определялись по формуле:

$$S_v = \frac{[I_{rv}(t_2) - I_{rv}(t_1)] \cdot H}{I_r(t_0) (\lg t_2 - \lg t_1)},$$

где t_1 — время, соответствующее началу прямолинейного участка зависимости вязкой намагниченности от логарифма времени $I_{rv} = f(\lg t)$. В данных экспериментах $t_1 = 1$ мин $I_r(t_0)$ условно соответствует мгновенной намагниченности ($t_0 \approx 1$ с). Намагничивание образцов проводилось в магнитном поле $H = 5$ э. Коэрцитивные спектры строились посредством анализа кривых нормального намагничивания $I_r = f(H)$. Сглаживание полученных кривых $\frac{\Delta I_r}{\Delta H} = f(H)$ осуществлялось по методике усреднения, известной как "пересчет со скользящим средним" [33, 47].

Измерения вторичных магнитных характеристик, или структурно-чувствительных параметров, как их называют в магнетизме горных пород и палеомагнетизме, осуществлялось для исходных и подвергнутых термообработке образцов с целью контроля за происходящим при нагревах процессами. Минералогическая информативность вторичных магнитных параметров детально рассмотрена в ряде работ [6, 33, 47]. Все исследования выполнены в лабораториях кафедры минералогии геологического факультета и кафедры физики Земли физического факультета МГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ферриты-окислы со структурой типа шпинели. Хромсодержащие ферриты-окислы из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива встречаются в виде мелких октаэдрического габитуса кристаллов (до 2–3 мм), а также образуют шлироподобные обособления размером до 10 см. При изучении аншлифов в отраженном свете неоднородностей в сложении шпинелидов не отмечается; нередко по трещинам и краям зерен наблюдаются включения более позднего перовскита. Качественным рентгеноспектральным анализом на приборе JXA-50A по специальной программе [58] установлены значительные содержания MgO , Cr_2O_3 , TiO_2 в изучаемом рудном минерале. При исследовании образцов на том же приборе в обратных рассеянных электронах и характеристических рентгеновских лучах

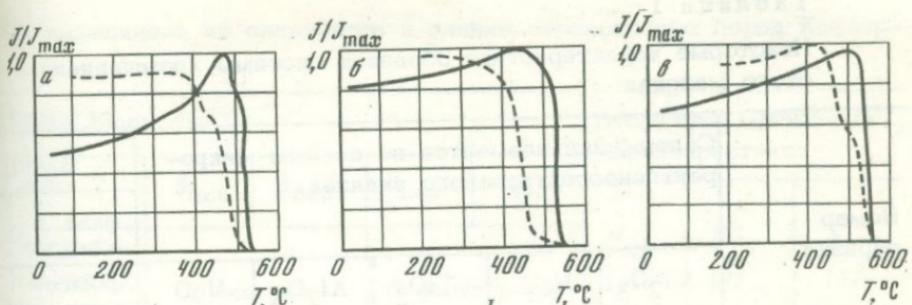


Рис. 1 Термомагнитные кривые $\frac{J}{J_{\max}} = f(T, {}^{\circ}\text{C})$ хромсодержащих

ферришпинелидов из оливин-пиroxеновых пород Ковдорского массива
а - обр. 1; б - обр. 15/18; в - обр. 11/5. Сплошная линия -
кривая нагревания; пунктирная - охлаждения

$\text{MgK}_a(1)$, $\text{CrK}_a(1)$, и $\text{TiK}_a(1)$ неоднородностей состава также не обнаруживается. Результаты количественного анализа на первичном рентгеновском анализаторе JPX-3 магнитных фракций, выделенных на электромагнитном сепараторе СЭМ-1, приведены в табл. 1. Как следует из таблицы, содержания MgO , Cr_2O_3 и TiO_2 существенно варьируют; содержания Al_2O_3 (0,03-0,8 вес. %) и MnO (0,1-0,3 вес. %) незначительны.

Исходя из литературных данных по ферритам о предпочтении ионами хрома и титана октаэдрической координации [7, 13, 60], ожидалось наличие несмесимости в хром-титаносодержащих шпинелидах Ковдорского массива. Это предположение усиливалось и тем, что ионы магния в природных образцах также тяготеют к октаэдрическим позициям [4].

По этой причине образцы Cr-Ti-содержащих шпинелидов были подвергнуты тщательному изучению комплексом современных методов исследования.

На электронных микрофотографиях, выполненных для представителей шпинелидов серии хромшпинели - титаношпинели (обр. 1, 11/5б), выявляется тончайшая тканевидная неравномерно развитая структура с размером ячеек в сотые доли микрона (табл. II, 2). Просмотр микрофотографий, снятых с угольно-платиновых реплик произвольных сколов, позволяет установить кристаллографическую ориентировку телец распада твердого раствора. Тканевидные микроподключения ориентированы в трех направлениях, параллельно плоскостям (100) хромсодержащего шпинелида.

Далее для изучаемых образцов был выполнен термомагнитный анализ, результаты которого приведены в табл. 1 и рис. 1. На графиках зависимости относительной намагниченности от температуры $\frac{J}{J_{\max}} = f(T, {}^{\circ}\text{C})$ обнаруживается несколько точек Кюри. Во всех случаях при термомагнитном анализе наблюдается "температурный

Таблица 1

Некоторые характеристики образцов системы хромшпинели - ского массива

Номер образца	Содержание элементов по данным макро-рентгеноспектрального анализа					a_0 (Å)	
	фаза 1						
	Cr_2O_3	MgO	TiO_2	Al_2O_3	MnO		
1, исходный.						8,384	
1, термообрабо- танный на воздухе при $T = 650^\circ\text{C}$; $t = 30$ мин	8,6	4,2	10,9	0,6	0,25	8,409-	
16/22	6,7	6,05	5,8	0,2	0,15	8,385	
98/23	5,8	4,1	7,1	0,1	0,2	Не опр.	
42/30	5,6	4,9	4,9	0,8	0,1	8,380	
53/29	5,3	2,85	3,6	0,03	0,15	8,388	
08/5	3,4	5,3	4,8	0,3	0,1	Не опр.	
17/15	2,0	5,95	6,3	0,1	0,15	8,385	
11/56	3,2	5,6	6,1	0,25	0,1	8,390	

гистерезис" - резкое несовпадение кривых нагревания и охлаждения. Причем кривая повторного нагрева совпадает с кривой предыдущего охлаждения. Это означает, что измеряемые образцы претерпевают глубокие фазовые превращения при их нагреве. Важно отметить, что существенные изменения в образцах происходят лишь при температурах, близких к точке Кюри, и характеризуются очень высокой скоростью реакций. Такие особенности превращений свойственны реакциям регенерации структур распада твердых растворов, которые осуществляются по принципу поверхностной структурно-чувствительной диффузии [40, 54].

На порошограммах обогащенных Cr_2O_3 и TiO_2 образцов, снятых на дифрактометре УРС-50ИМ при Fe^+ -излучении, выделяются две фазы со структурой типа шпинели. Параметр элементарной ячейки a_0 одной из фаз (см. табл. 1, фаза 1) несколько занижен по сравнению с a_0 чистого стехиометрического магнетита (8,39 Å);

титаношпинели из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдор-

фаза 2	Точки Кюри θ (в $^\circ\text{C}$)					Вторичные магнитные характеристики		
	$\theta_{\text{осн}}$	$\theta_{\text{доп}}$	$\theta'_{\text{осн}}$	$\theta'_{\text{доп}}$				
						H_{es} (kA)	H'_{cs} (з)	S_v ($\%$)
Магнези- альная ульвешпи- нель		□ нагрев		○ охлаждение				
8,482	497	527	484	422	1,5	190	4,8	
8,439	от 430 до 500	от 400 до 500	0,8	80	2,2			
8,481	515	538	501	529	Не измерялись	"		
	516	545	500	532		"		
8,478	519	548	от 428 до 540			"		
8,485	529	504	520	483		"		
	526	547	от 469 до 521			"		
Не обн.	535	530-	530	488	1,5	70	1,4	
		465						
8,474	532	Не обн.	524	465	1,0	133	3,6	

а у другой фазы - резко завышен относительно параметра элементарной ячейки магнетита и приближается к параметру a_0 ульвешпинели (8,53 Å) [8]. Известно, что изоморфные примеси хрома в структуре магнетита снижают параметр a_0 , а примеси титана увеличивают его значение. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что точки Кюри основной фазы закономерно изменяются от содержания Cr_2O_3 : чем выше концентрация Cr_2O_3 , тем ниже точка Кюри шпинелида. Корреляция точки Кюри от содержания MgO не отмечается. Выше приведенные факты дают основание рассматривать одну из фаз как хромсодержащий магнетит. Вторая титанистая фаза, по-видимому, представлена магнезиальной ульвешпинелью $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{TiO}_4$, так как ее параметр a_0 ниже, чем параметр элементарной ячейки обычной ульвешпинели.

Вторичные магнитные параметры (H_{es} , H'_{cs} и S_v) исходных образцов оказываются высокими (см. табл. 1), поскольку присутствие

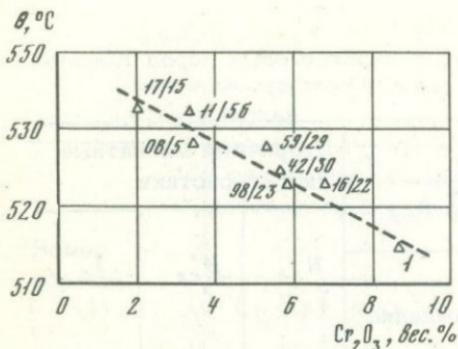


Рис. 2. Зависимость точки Кюри основной магнитной фазы от содержания Cr_2O_3 в шпинелидах из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива

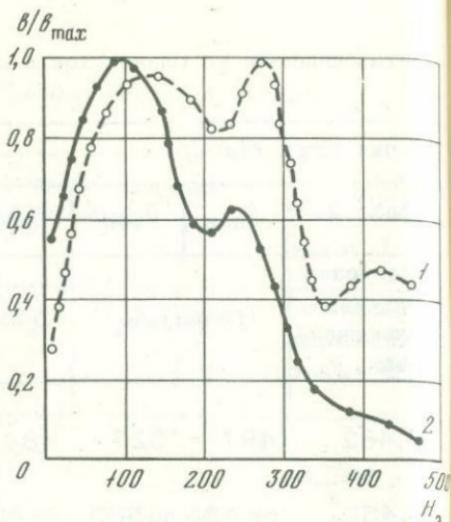


Рис. 3. Коэрцитивные спектры шпинелида со структурами распада хромшпинели - титаношпинели (обр. 1) из оливин-пироксеновой породы Ковдорского массива

1 - кривая исходного образца; 2 - кривая термообработанного образца ($T = 650^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин)

тонких телец распада твердого раствора является препятствием на пути передвижения доменных границ в процессе намагничивания образцов. Повышенные значения коэффициента магнитной вязкости S_v и разрушающего поля насыщения H'_{cs} в ферримагнетиках, содержащих немагнитные, пробущие зерно тельца распада твердых растворов, обуславливаются уменьшением объема доменов [15] и возникновением упругих напряжений ввиду несоответствия (разницы) величины a_0 хромсодержащего магнетита и магнезиальной ульвешпинели [24, 20].

При нагреве образцов серии хромшпинели - титаношпинели происходит резорбция телец магнезиальной ульвешпинели. Точка Кюри хромсодержащего магнетита заметно уменьшается (см. табл. 1) вследствие преимущественной диффузии ионов железа из магнетита в ульвешпинель [16]; кривые $J = f(T^\circ\text{C})$ при этом фиксируют значительный "температурный гистерезис". Наблюданная ориентировка микровключений магнезиальной ульвешпинели в хромсодержащем магнетите параллельно плоскости (100) приводит к возможности быстрого диффузионного обмена в едином кислородном каркасе при нагреве образца до точки Кюри - температуры, при которой происходят процессы разупорядочения спинов и перераспределения изоморфных примесей [54].

При термообработке образцов ($T = 650^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин) интенсивности рефлексов на дифрактограммах, соответствующих магнезиальной ульвешпинели, резко падают. Отражения, относящиеся к фазе хромсодержащего магнетита, становятся более размытыми; его параметр a_0 несколько возрастает по сравнению с исходным образцом (см. табл. 1). Разброс параметра a_0 от 8,409 до 8,439 Å и наличие непрерывной серии точек Кюри от 400 до 500°C свидетельствуют о регомогенизации твердого раствора хромсодержащий магнетит – магнезиальная ульвешпинель и об образовании неравномерного твердого раствора [16, 17]. При диффузии ионов железа во включения магнезиальной ульвешпинели их железистость возрастает; тканевидная структура ферримагнетика трансформируется (Табл. II, 3). Вследствие исчезновения решетчатой структуры параметры S_v и H'_{CS} уменьшаются (табл. 1). Такое поведение вторичных магнитных характеристик при нагреве образцов находится в соответствии с литературными данными [15, 16, 17, 30] и является достаточно надежным признаком реакций регомогенизации твердых растворов.

Присутствие спорадически развитых телец распада твердого раствора хромсодержащий магнетит–магнезиальная ульвешпинель находит отражение и на коэрцитивных спектрах образцов. На рис. 3 приведен коэрцитивный спектр исходного образца (обр. 1, кривая 1). На нем обнаруживается два максимума. Вероятно, неравномерное распределение структур распада, наблюдаемое по электронным микрофотографиям, приводит к тому, что относительно гомогенным участкам соответствует максимум в области магнитных полей $H = 130-140\text{ э}$, а максимум при $H \approx 260\text{ э}$ обусловлен наличием в образце участков с хорошо развитыми структурами распада твердого раствора хромсодержащий магнетит–магнезиальная ульвешпинель. При нагреве образца (рис. 3, кривая 2) его коэрцитивный спектр изменяется: амплитуда максимума в области $H \approx 260\text{ э}$ уменьшается, а амплитуда низкокоэрцитивного максимума практически не изменяется. Таким образом, коэрцитивные спектры позволяют изучать кинетику процесса резорбции магнезиальной ульвешпинели.

Следует отметить, что в процессе частичной регомогенизации твердого раствора в некоторых из изученных образцов серии хромшинели–титаношинели (обр. 1, 17/15, 11б) возникает явление частичного самообращения термоостаточной намагниченности J_H [18, 24] – возникновение намагниченности обратного знака в магнитном поле определенного направления при охлаждении вещества от температур выше точки Кюри ферримагнетиков. Это явление связывается с компенсацией магнитных моментов тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) подрешеток структуры шпинели [60] в неравновесном твердом растворе, возникающем при частичной его регомогенизации и включающем составы с соотношением магнитных моментов A - и B -подрешеток: $M_{SA} > M_{SB}$; $M_{SA} = M_{SB}$; $M_{SA} < M_{SB}$.

Таким образом, изложенные данные достаточно убедительно свидетельствуют о наличии несмесимости в хромсодержащих ферритах-

Таблица 2

Химический анализ ишкулита

Оксиды	Содержание, вес. %		
	По данным Г.П. Барсанова [24]	По данным электронно-зондово- го микроанализа	
		точка 1	точка 2
TiO ₂	1,24	1,28	1,26
Fe ₂ O ₃	61,04	84,49*	85,20 *
Al ₂ O ₃	0,03	0,21	0,24
Cr ₂ O ₃	11,19	11,51	11,50
MnO	0,54	0,60	0,58
MgO	1,31	2,72	2,86
NiO	0,18	0,13	0,15
V ₂ O ₅	0,32	Не опр.	Не опр.
H ₂ O	0,02	"	"
FeO	24,05	-	-
Сумма	99,92	100,94	101,79

Примечание. Формула ишкулита в минах, рассчитанная по результатам анализа из работы Г.П. Барсанова [24]: 58,3 FeFe₂O₄ · 16,5 FeCr₂O₄ · 6,5 MgFe₂O₄ · 2,2 FeTiO₃ · 16,5 Fe₂O₃.

* Все содержание железа в ишкулите дано в виде Fe₂O₃.

окислах, относящихся к серии твердых растворов хромшпинели-титанспинели. Возможно, что хромшпинелиды экзотического состава из кимберлитовых пород Восточного Приазовья [12] также характеризуются микронеоднородностями строения. Однако размеры неоднородностей лежат за пределами разрешения микроанализатора MS-46 ("Самеса") и могут быть вскрыты детальными исследованиями электронно-микроскопическими и магнитными методами.

Другим хромсодержащим шпинелидом, подвергнутым изучению, явился ишкулит. Состав образца по данным химического [1] и электронно-зондового анализа приведен в табл. 2. При изучении образца под оптическим микроскопом не обнаруживается фазовой неоднородности, за исключением редких, тяготеющих к трещинам,

включений ильменита и гематита. На изображениях поверхности аншлифа в обратно-рассеянных электронах в нем отмечаются микровключения фазы с квадратными сечениями размером 5–30 мкм, имеющей большой атомный номер Z и обогащенной, следовательно, тяжелыми элементами. Качественным рентгеноспектральным анализом в ней устанавливаются высокие содержания ниobia, титана, железа и кислорода.

Однако завышенные вторичные магнитные параметры, сложный характер коэрцитивных спектров образца (табл. 3) и обнаруженное явление частичного самообращения G_{rt} в ишкулите [5] свидетельствуют о его фазовой неоднородности.

На термомагнитных кривых ишкулита отмечается две фазы с точками Кюри $\theta_1 = -140^\circ\text{C}$ и $\theta_2 = 524^\circ\text{C}$. В области $T = -155^\circ\text{C}$ фиксируется точка электронного упорядочения [22]. На рентгеновских дифрактограммах исходного образца, снятых в Cr -излучении по методике дифрактометрии в широком диапазоне длин волн на рентгеновском макроанализаторе GPX-3 [3], выявляются две фазы со структурой типа шпинели: $a_0 = 8,331 \text{ \AA}$ и $a_0 = 8,388 \text{ \AA}$. Следует заметить, что съемка дифрактограмм на приборе УРС-50ИМ в Fe -излучении не позволила различить их. На микрофотографиях, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, видна тончайшая структура ишкулита (табл. III).

Приведенные данные позволяют предполагать наличие хромсодержащего магнетита с высокими содержаниями Cr_2O_3 (табл. 2) с точкой Кюри $\theta_1 = -140^\circ\text{C}$ и магнетита, обогащенного титаном и магнием, с $\theta_2 = 524^\circ\text{C}$. При нагреве исходного образца до $T = -650^\circ\text{C}$ и выдержке при этой температуре в течение 30 мин. в нем происходят фазовые превращения, приводящие к "температурному гистерезису" ($\Delta\theta = 40^\circ\text{C}$). Вторичные магнитные параметры при таких условиях термообработки уменьшаются, что свидетельствует о регомогенизации твердого раствора хромсодержащий магнетит – $\text{Mg}-\text{Ti}$ – содержащий магнетит (см. табл. 3).

При нагревах образца до $T=800^\circ\text{C}$ рефлексы шпинельной фазы становятся размытыми; параметр a_0 испытывает разброс значений от 8,360 до 8,379 \AA . Кроме того, на рентгенограммах появляются отражения фазы со структурой типа гематита, однако значения межплоскостных расстояний изучаемой фазы являются заниженными [27]. Характер изменения вторичных магнитных характеристик и наблюдаемая трансформация коэрцитивных спектров (см. табл. 3) указывают, что при термообработке в образце идут по крайней мере два процесса: гомогенизация структур распада твердого раствора, приводящая к уменьшению S_v , и процесс окисления, приводящий к увеличению H_{cs}^* – параметра, весьма чувствительного к процессу мартитизации.

Сопоставление коэрцитивных спектров образца до и после нагрева показало, что после нагрева при $T = 800^\circ\text{C}$ ($t = 30$ мин) спектр смешается в область больших магнитных полей; амплитуда максимумов, приходящихся на большие поля, возрастает, и появля-

Таблица 3

Некоторые вторичные магнитные характеристики и параметр

Режим термообработки (T_{\max} — максимальная температура нагрева; t — время выдержки образца при T_{\max})	Вторичные магнит		
	H_{es} , кЭ	H'_{cs} , э	S_v , э
Исходный образец	2,0	153	13,0
$T_{\max} = 650^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин	1,5	115	9,5
$T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин	1,5	206	6,5
$T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ ч	3,0	222	2,0

* Кроме размытых рефлексов фазы со структурой шпинели, отмечаются отражения, характерные для гематита, но с несколько занизженными межплоскостными расстояниями.

Таблица 4

Некоторые характеристики хромсодержащих "ильменитов" из

Номер образца	Вторичные магнитные характеристики				
	H_{es} , кЭ	H'_{cs} , э	S_v , э	Максимумы коэрцитивных спектров, э	
				основной	дополнительный
Дальняя (желвак хромсодержащего ильменита из кимберлитовой трубки (Дальняя у = 2104 (ильменит из ксенолита ильменитового гипербазита трубы Удачной)	2,0	230	3,0	230	Не обн.
	1,5	175	6,5	175	Не обн.

ры элементарной ячейки ишкулита

Максимумы коэрцитивного спектра (э)	Параметры ячейки ишкулита		a_0 (Å)	
	основной	дополнительные		
		1	2	
70	310	-	8,331	8,388
Не изучены			Не опр.	
250	100	390	8,360	8,379*
Не изучены			Не опр.	

кимберлитовых трубок Якутии

Размер микронасплошностей R , Å	Параметры фаз, Å					
	1		2		3	
	a_0	c_0	a_0	c_0	a_0	c_0
69	5,078	13,962	5,024	13,728	-	-
53	5,064	13,935	5,037	13,746	5,077	13,958

ется новый максимум при $H \approx 400$ э (см. табл. 3), который свидетельствует о появлении мартитовой сетки, как показано в специальной работе [20].

После термообработки ишкулита в нем наблюдается аномальное поведение термоостаточной намагниченности (при охлаждении образца от T_{\max} в магнитном поле), которое проявляется в уменьшении I_{rt} при температуре $T < 415^{\circ}\text{C}$ [5].

Таким образом, фазовая неоднородность хромсодержащего "минерала" – ишкулита, несмотря на невысокие содержания MgO и TiO_2 в нем, по сравнению с описанными хромсодержащими ферритами-окислами из оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива, также указывает на весьма ограниченную смесимость в природных хром- и титаношпинелях.

Ферриты-окислы со структурой типа корунда-ильмента. Как было показано в работе Г.П. Барсанова и др. [6], построение коэрцитивных спектров и измерение вторичных магнитных характеристик S_v и H'_{CS} может быть использовано в качестве экспресс-метода для обнаружения ильменитов с продуктами распада твердого раствора. Проведенные исследования пикроильменитов из кимберлитовых трубок Дальняя и Удачная позволили выделить образцы пикроильменитов со структурами распада твердых растворов, среди которых были обнаружены и хромсодержащие образцы с единственным максимумом на коэрцитивных спектрах в области магнитных полей, совпадающих со значением H'_{CS} , и резко завышенными значениями S_v и H'_{CS} (табл. 4). Кроме того, для этих пикроильменитов значения R (размер микронесплошностей), определенные по методике изучения малоуглового рассеяния на JPX-3 [25], оказались также высокими по сравнению с R однофазных образцов.

По этим причинам более трудоемкие методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового и рентгенофазового анализа были применены для изучения микроструктурных особенностей образцов и состава продуктов распада твердых растворов.

Одним из хромсодержащих ильменитов, в котором ожидалось присутствие продуктов распада твердого раствора, явился желвак пикроильменита из кимберлитовой трубы Дальняя размером до 2 см в поперечнике. На его сколах отмечалась характерная отдельность. При увеличении 1000 под оптическим микроскопом в образце обнаруживаются единичные анизотропные включения с более высокой отражательной способностью, чем матрица.

На сколах желвака пикроильменита при просмотре его в сканирующем электронном микроскопе (получение изображений во вторичных электронах на приборе JXA-50A) повсеместно наблюдаются тонкие прерывистые микровключения фазы, ориентированные по (0001) минерала-хозяина и обладающие нередко отчетливой оканкой (см. табл. III, 2). Наличие микровключений приводит к проявлению псевдоспайности в минерале.

Таблица 5

Результаты электронно-зондового микронализа хромсодержащего пикроильменита из кимберлитовой трубы Дальняя

Окислы	Содержание*, вес. %		Окислы	Содержание*, вес. %	
	Матрица	Микро-включения		Матрица	Микро-включения
MgO	12,64	6,36	MnO	0,25	0,50
Al ₂ O ₃	0,37	3,82	Fe ₂ O ₃ **	31,30	81,45
TiO ₂	54,93	4,48	Сумма	99,97	93,30
Cr ₂ O ₃	0,48	2,69			

* Среднее из 2 определений.

** Все железо в образце дано в виде Fe₂O₃.

Наблюдение полированной поверхности образца в обратно-рассеянных электронах и характеристических рентгеновских лучах позволило получить данные о его фазовом составе. Включения, равномерно развитые в образце, характеризуются большим средним атомным номером \bar{z} относительно матрицы вследствие существенного обогащения их железом и пониженного содержания титана в них. Качественный анализ указывает на присутствие также алюминия и хрома в составе микровключений. Состав матрицы по данным микрорентгеноспектрального анализа соответствует пикроильмениту с формулой: 45 MgTiO₃ × 54 FeTiO₃ × 1 Fe₂O₃; содержания Al₂O₃, Cr₂O₃ и MnO равны 0,37; 0,48 и 0,25 вес. % соответственно. Из-за малых размеров микровключений, сопоставимых с диаметром зонда, не удалось точно определить их состав. По-видимому, содержания MgO и TiO₂ в микровключениях завышены вследствие влияния матрицы (табл. 5).

На рентгенограммах образца, помимо рефлексов основной фазы — пикроильменита (фаза 1, табл. 4), отмечаются рефлексы, соответствующие гематиту, но с несколько заниженными значениями межплоскостных расстояний (фаза 2). Рассчитанные параметры a_0 и c_0 для матрицы и микровключений приведены в табл. 4.

Отчетливая кристаллографическая ориентировка микровключений в матрице; равномерность их распределения по объему зерна; отсутствие каемок и прожилков фазы, по составу идентичной микровключениям, по-видимому, свидетельствуют о распаде твердого раствора системы FeTiO₃ — MgTiO₃ — Fe₂O₃ — Al₂O₃ — Cr₂O₃. Матрица представляет собой пикроильменит ряда FeTiO₃ — MgTiO₃ при несущественном содержании гематитовой компоненты; включения — обогащенный хромом и алюминием гематит.

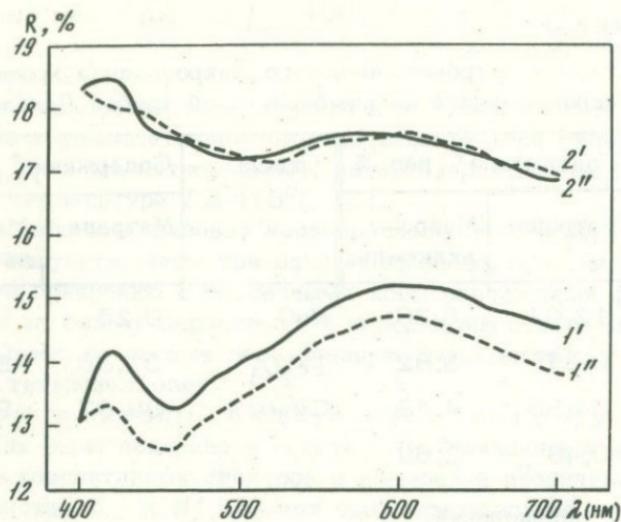


Рис. 4. Кривые дисперсии отражения микровключений (1) и матрицы (2) для хромсодержащего "пикроильменита" из ксенолита ильменитовых гипербазитов трубы Удачная

В ильмените из ксенолита ильменитового гипербазита из кимберлитовой трубы Удачная (обр. У-2104) под оптическим микроскопом в скрещенных николях обнаружены ориентированные анизотропные микровключения, одновременно погасающие при повороте столика микроскопа. Завышенные величины вторичных магнитных параметров и значений размеров микронесплошностей R (см. табл. 4) являются дополнительным признаком распада твердого раствора в образце.

Микровключения имеют более низкую отражательную способность по сравнению с матрицей – пикроильменитом. Кривые отражательной способности, измеренные на микроскопе-фотометре О1 фирмы "Opton" [32] в лаборатории ЦНИГРИ Л.И. Бочек в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм с использованием в качестве эталона карбида кремния, приведены на рис. 4 (кривые $1'$ и $1''$ соответствуют двум различным микровключениям; $2'$ и $2''$ – двум измеренным позициям в матрице).

Фазовая неоднородность образца отчетливо выявляется на изображениях полированной поверхности в обратно-рассеянных электронах. Видно, что включения, имеющие больший средний атомный номер \bar{z} по сравнению с матрицей, окружены каймой минерала с невысокой величиной \bar{z} (см. табл. III, 3, 4). Обогащенность микровключений хромом и алюминием обнаруживается на изображениях в характеристических рентгеновских лучах $\text{CrK}_\alpha(1)$ и $\text{AlK}_\alpha(1)$. Однако проведение площадного сканирования в рентгеновских лучах не дает до-

Таблица 6

Результаты электронно-зондового микроанализа минеральных фаз системы $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$

Окислы	Содержание окислов в вес. %		
	Фаза 1-матрица (среднее из 4 определений)	Фаза 2-микро- включения (среднее из 6 определений)	Фаза 3-каймы около микровклю- чений (среднее из 3 определений)
MgO	10,38	5,06	11,73
Al ₂ O ₃	0,58	3,64	0,02
TiO ₂	47,74	8,61	54,13
Cr ₂ O ₃	1,47	8,60	0,53
MnO	0,19	0,19	0,19
Fe ₂ O ₃	40,52	73,62	35,89
Сумма	100,83	99,72	102,42

Примечание. Формулы минеральных фаз:

- 1) $39,9MgTiO_3 \times 52,3FeTiO_3 \times 6,6Fe_2O_3 \times 0,8Cr_2O_3 \times 0,4Al_2O_3$;
- 2) $29,4MgTiO_3 \times 58,8Fe_2O_3 \times 7,2Cr_2O_3 \times 4,6Al_2O_3$;
- 3) $42,1MgTiO_3 \times 55,7FeTiO_3 \times 2,2Fe_2O_3$.

статочной информации для суждения о распределении основных элементов по фазам. С этой целью для установления зон равной концентрации Mg, Ti, Fe, Al и Cr в образце была применена методика построения рентгеновских контурных карт. Для микроучастка полированной поверхности образца, отмеченного рамкой на изображении в обратно-рассеянных электронах (см. табл. III, 3, 4), были выполнены рентгеновские контурные карты. Для каждой зоны с равной концентрацией элементов выполнен количественный рентгеноспектральный анализ. В табл. 5, 6 содержатся результаты электронно-зондового анализа трех установленных в образце фаз с соответствующими формулами. Матрица (фаза 1) соответствует пикроильмениту системы $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3$ с небольшими примесями окиси хрома и окиси алюминия. Микровключения (табл. 6, фаза 2) представляют "гематит", существенно обогащенный гейкилитовой компонентой (29,4 мол.%), с повышенными содержаниями Cr_2O_3 (8,60 вес. %) и Al_2O_3 (3,64 вес. %). Каймы около микровключений (фаза 3) сложены пикроильменитом с высокими содержаниями минералов $MgTiO_3$ и $FeTiO_3$.

Таким образом, в продуктах распада твердого раствора $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$ установлена фаза специфического состава (фаза 2). В связи с этим хромсодержащий "ильменит" был подвергнут рентгенофазовому анализу на дифрактометре УРС-50ИМ. На рентгенограммах обнаружены рефлексы, индицируемые на основе эталонных рентгенограмм ильменита и гематита [27]. Рассчитанные параметры для каждой из фаз образца даны в табл. 4. Как видно из таблицы, параметры a_0 и c_0 фаз 1 и 3 соответствуют пикроильмениту, а параметры фазы 2 близки к a_0 и c_0 гематита.

Точки Кюри матрицы и включений, определенные по зависимостям $\frac{J}{J_{\max}} = f(T^\circ C)$, составляют -143 и $80^\circ C$ соответственно.

Корректное измерение микротвердости матрицы и включений провести не удалось из-за тонкой структуры образца. Однако полученные Т.Н. Ивановой числа микротвердости указывают на большие значения микротвердости фазы (900 кгс/мм 2), образующей микровключения в образце, по сравнению с микротвердостью пикроильменита. Микротвердость фазы во включениях близка по величине к микротвердости гематита [26].

Полученные данные о составе, структуре и свойствах фазы системы $Fe_2O_3 - MgTiO_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$, образующей микровключения в пикроильмените из ксенолита ильменитового гипербазита, позволяют рассматривать ее как новый минеральный вид в группе сложных окислов со структурой типа корунда-ильменита. Отметим, что хромсодержащие фазы со структурой типа корунда-ильменита в пикроильменитах из кимберлитов описаны впервые. Обычно повышенные содержания хрома в ильменитах из кимберлитов связывались с присутствием хромсодержащих шпинелидов [43, 56].

Одной из наиболее вероятных причин, приведших к распаду твердого раствора $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3$, являются высокие ударные воздействия ($P > 35$ кбар). Возникновение ориентированных микровключений при ударах подтверждается экспериментами по ударному воздействию на природный ильменит, при которых в последнем образовывались ориентированные включения гематита по (0001) или по $\{10\bar{1}\}$ в зависимости от характера и величины приложенного удара [63].

ВЫВОДЫ

Применение комплекса классических и новейших физических методов исследований позволило получить новые данные о структурах распада твердых растворов в хромсодержащих минералах группы сложных окислов со структурами типа шпинели и корунда-ильменита.

1. Установлена ограниченная смесимость хром- и титаношпинелей в природных шпинелидах из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива. Проведено изучение состава и микроморфологии продуктов распада твердых растворов и показано, что хром-

содержащие шпинелиды Ковдорского массива представляют агрегаты, состоящие из хромсодержащего магнетита и магнезиальной ульвек шпинели.

2. Обнаружены структуры распада твердого раствора в "минерале" ишкулите из контактово-метасоматических пород Ильменского заповедника. Установлено наличие двух фаз, образующих тканевидную структуру: хромсодержащий магнетит и магнетит, обогащенный магнием и титаном.

3. Структуры распада твердых растворов в Cr-Ti-Mg-содержащих шпинелидах имеют довольно широкое распространение в природе. Однако малые размеры тела распада ($0,01$ - $0,1$ мкм) препятствуют их диагностике традиционными минералогическими методами.

4. Проведенные исследования ильменитов из кимберлитовых трубок Удачная и Дальняя позволили впервые обнаружить структуры распада твердых растворов в системе FeTiO_3 - MgTiO_3 - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 . Это свидетельствует о более широком распространении структур распада твердых растворов в ильменитах из кимберлитов, чем до сих пор предполагалось [21, 39].

5. Впервые в хромсодержащих ильменитах описаны микровключения хромсодержащих фаз со структурой типа корунда-ильменита. Изучение состава, структуры и свойств позволяет рассматривать эти хромсодержащие фазы как новые минеральные разновидности в группе сложных окислов.

Необходимо применение комплекса тонких методов изучения фазового состава Cr-Ti-содержащих ферритов-окислов с целью уточнения систематики хромсодержащих минералов в группе сложных окислов со структурами типа шпинели и корунда-ильменита. Методы термомагнитного анализа (измерение зависимости намагниченности от температуры в слабых магнитных полях) и измерение вторичных магнитных характеристик (поле насыщения, разрушающее поле насыщения, коэффициент магнитной вязкости, коэрцитивные спектры) можно рекомендовать как экспресс-методы для предварительной диагностики структур распада твердых растворов, поскольку они не требуют сложного дорогостоящего оборудования и не столь трудоемки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П. Новый минерал группы шпинели – ишкулит. – Докл. АН СССР, 1941, т. 31, № 5.
2. Барсанов Г.П., Колесников Л.В., Сергеева Н.Е. Зависимость точки Кюри природных ферритов-шпинелей от их химического состава. – В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
3. Барсанов Г.П., Колесников Л.В., Кудрявцева Г.П. О применении первичного рентгеновского анализатора JPX-3 для рентгенографии кристаллов в широком диапазоне длин волн мягкого излучения. – Вестн. МГУ. Сер. геол., 1972, № 3.
4. Барсанов Г.П., Гаранин В.К., Колесников Л.В., Кудрявцева Г.П. О некоторых свойствах природных ферритов-окислов изоморфного ряда магнетит-магнезиоферрит. – В кн.: Минерогенезис, София, 1974.

5. Барсанов Г.П., Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П. Аномальное поведение термоостаточной намагниченности в ишкулите. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 11.
6. Барсанов Г.П., Гаранин В.К., Жиляева В.А. и др. Коэрцитивные спектры как метод изучения внутренней структуры ильменитов из кимберлитов. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 12.
7. Бляссе Ж. Кристаллохимия ферришинелей. М., 1968.
8. Богатиков О.А., Боярская Р.В., Карпова О.В. и др. Перестройка структуры титаномагнетитов в процессе термообработки. – В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976.
9. Винчелл А.Н. Оптическая минералогия. М.: ИЛ, 1949.
10. Владимиров Б.М., Волянюк Н.Я., Пономаренко А.И. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. М.: Наука, 1976.
11. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Округин В.М. Хромсодержащие шинелиды в продуктах извержения Южного прорыва вулкана Толбачик. – Докл. АН СССР, 1977, т. 264, № 3.
12. Гоньшакова В.И., Тронева Н.В., Дмитриева М.Т. О редком хромшинелиде в кимберлитовых породах Восточного Приазовья. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 12.
13. Гортер Е.В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов. – Тр. ГИН УФАН, 1955, т. 57, вып. 2-3.
14. Грицаенко Г.А., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.
15. Жиляева В.А., Колесников Л.В. Зависимость коэффициента магнитной вязкости S_u от особенностей ферромагнитного зерна. – Изв. АН СССР. Физика Земли, 1966, № 11.
16. Жиляева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н. О частичном самообращении термоостаточной намагниченности природных ферромагнетиков ряда $\text{FeFe}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{TiO}_4$. – Изв. АН СССР. Физика Земли, 1970, № 10.
17. Жиляева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н., Тихонов Л.В. Полное самообращение I_{rt} в магнезиальных титаномагнетитах из Лесной Сопки и его физическая природа. – Изв. АН СССР. Физика Земли, 1971, № 6.
18. Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П. Минералогические факторы, влияющие на самообращение термоостаточной намагниченности в природных титаномагнетитах. – Вестн. МГУ, Сер. геол., 1973, № 1.
19. Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П., Сергеева Н.Е., Барсанов Г.П. Влияние микроструктурных особенностей и состава ферришинелидов Ковдорского массива на их магнитные свойства. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 10.
20. Жиляева В.А., Кудрявцева Г.П., Сергеева Н.Е. Зависимость коэрцитивных спектров от особенностей состава и структуры ферромагнетиков. – Геомагнетизм и аэрономия, 1974, № 5.
21. Илупин И.П., Милашев В.А., Томановская Ю.И., Евдокимов А.Н. Ильменит из кимберлитов Якутии – В кн.: Минералогия, геохимия и прогнозирование алмазоносных месторождений. Л., 1974, вып. 10.
22. Колесников Л.В. Ферромагнитные свойства окислов и их минералогическое значение. – Вестн. МГУ. Сер. геол., 1970, № 6.
23. Кудрявцева Г.П., Колесников Л.В. Химический и фазовый состав ферришинелидов Ковдорского массива. – Вестн. МГУ. Сер. геол., 1973, № 5.

24. Кудрявцева Г.П. Фазовый состав и магнитные свойства ферришпинелидов Ковдорского массива (Кольский п-ов): Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. М., 1973.
25. Кудрявцева Г.П., Миркин Л.И., Смылова Е.П. Исследование малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в LiF с применением длинноволнового рентгеновского излучения. – В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. М., 1978.
26. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977.
27. Минералы. М.: Наука, 1967. Т.2, вып. 3.
28. Мясников В.М., Боярская Р.В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронно-микроскопическое их исследование. – Геол. рудн. месторожд., 1965, т. 7, № 5.
29. Нагата Т. Магнетизм горных пород. М.: Мир, 1965.
30. Печерский Д.М., Шаронова Д.В. Попытка восстановления состава первичного титаномагнетита изверженных горных пород. – В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по постоянному магнитному полю и палеомагнетизму, 1970, ч. 2.
31. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М.: ИЛ, 1962.
32. Римская-Корсакова О.М. К вопросу о закономерных срастаниях шпинели с магнетитом. – Зап. Всесоюз. минерал. с-ва, 1950, ч. 79, № 3.
33. Розенталь И.В. Коэрцитивные спектры горных пород и их практическое использование. Автореф. дис... канд. геол. – мин. наук. М., 1970.
34. Сергеева Н.Е. Ишкулит под электронным микроскопом. – Вестн. МГУ. Сер. геол., 1968, № 5.
35. Сергеева Н.Е. Введение в электронную микроскопию минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977.
36. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. М.: Недра, 1974.
37. Современные методы минералогического исследования / Под ред. Е.В. Рожковой. М.: Недра, 1969.
38. Фоминых В.Г., Еремина М.В., Юников Б.В. Ульвошпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала. – Тр. ГИН УФАН, 1965, вып. 70, № 6.
39. Францессон Е.В. Петрология кимберлитов. М.: Недра, 1968.
40. Хауффс К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, 1962.
41. Хэггерти С.Е. Изучение рудных минералов и систематическое исследование изменения состава шпинелей из моря Изобилия. – В кн.: Лунный грунт из моря Изобилия. М.: Наука, 1974.
42. Цветков А.И., Мясников В.С., Щепочкина Н.И., Матвеева Н.А. О природе пластинчатых образований в титаномагнетите. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 2.
43. Цепин А.И. Распределение хрома в ильмените из кимберлитов Якутии. – В кн.: Минералогия, геохимия и прогнозирование алмазных месторождений. Л., 1974.
44. Чернышева Л.В. Типоморфные особенности магнетитов магматических, карбонатитовых и скарновых месторождений. – В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976.
45. Bocharova G.I., Garanin V.K., Jiljaeva V.A. et al. New data on a evolution lamellae in picroilmenites from Jakutia kimberlite pipes. – JEOL News, 1978, v. 15, N 2.
46. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. – J. Petrol., 1964, v. 5.

47. Dunlop D.I. Magnetic mineralogy of unheated and heated red sediments by coercivity spectrum analyses. — *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.*, 1972, v. 27.
48. Electron-probe Microanalysis/Ed. A.J. Tousimis, L. Marton. New York; London: Acad. Press, 1969.
49. Frondel J.W. *Lunar Mineralogy*. New York: A Wiley-Intersci. Publ., 1975.
50. Kimoto S. Scanning electron microscope as system. — *JEOL News*, 1972, v. 10, N 2.
51. Krutov G.A., Garanin V.K., Kudrjavtseva G.P., Soshkina L.T. The feasibility of studying ore minerals under microanalyzer JXA-50A with computer. — *JEOL News*, 1976, v. 13, N 2.
52. Kwestroo W. Spinel phase in the system MgO-Fe₂O₃-Al₂O₃. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1954, v. 9.
53. Lally J.S., Heuer A.H., Nord, Jr. Precipitation in the ilmenite-gematite system. — In: *Electron Microscopy in Mineralogy*/Ed. K. Wenk, 1976.
54. Lovering F.K. Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystall structure. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1959, v. 9, N 2.
55. Martin P.M., Poole D.M. Electron-probe microanalysis: the relation between intensity ratio and concentration. — *Metals and Mater.*, 1973, N 3.
56. Mitchell R.H. Magnesian ilmenite and its role in kimberlite petrogenesis. — *J. Geol.*, 1973, v. 81, N 3.
57. Neel L. Propriétés magnétiques des ferrites: Ferromagnétisme et antiferromagnétisme. — *Amer. Phys.*, 1948, v. 3.
58. Ocudera S., Ohyi H., Harada Y. Computer Controlled Electron Probe Microanalyzer System. Tokyo: JEOL Ltd., 1974.
59. Ocudera S., Ono Y., Suzumi J. et al. X-ray contour map as a new analyzing technique. — *JEOL News*, 1976, v. 13, N 2.
60. O'Reilly, Banerjee S.K. Oxidation of titanomagnetites and selfreversal. — *Nature*, 1966, v. 26.
61. Piller H. Modern techniques in reflectance measurements. — *J. Microsc.*, 1974, v. 100, pt 1.
62. Reed S.J.B. *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge Univ., Press, 1975.
63. Sclar C.B., Bauer F., Picjart S.J., Alperin H.A. Shock effects in experimentally shocked terrestrial ilmenite, lunar ilmenite of rock fragments in 1-10 mm fines (10085, 19) and lunar rock 600015, 127. — *Proc. Fourth Lunar Conf.* (Suppl. 4, *Geochimica et Cosmochimica Acta*), 1973, v. 1.
64. Smith D.G.W., Rucklidge J.C. Electron microprobe analysis in the Earth Sciences. — *Adv. Geophys.*, 1973, v. 16.

Л. В. ЧЕРНЫШЕВА, В. С. ГАЙДУКОВА

СТРУКТУРЫ РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В МАГНЕТИТАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

За последние годы, благодаря внедрению новейших методов исследования и, в первую очередь, электронной микроскопии, а также электронно-зондового микрорентгеноспектрального анализа с использованием сканирующих устройств, было установлено, что большинство минералов характеризуется микронеоднородным строением, в значительной степени связанным с явлениями распада твердого раствора.

Изучение продуктов распада твердого раствора позволяет решать целый ряд задач в области генетической минералогии и рудогенеза. Так, по составу микровключений можно судить о нижнем пределе температур формирования оруденения, а в некоторых случаях — о парциальном давлении кислорода в момент рудоотложения. Все последующие преобразования, связанные с процессами окисления, метасоматоза, регионального метаморфизма и т.д., приводят к изменению первичных особенностей внутреннего строения зерен минерала-хозяина, что дает возможность расшифровывать историю дальнейшего формирования месторождения.

Изучение явлений распада твердого раствора в широко распространенных "сквозных" минералах, встречающихся в месторождениях различного генезиса (формационной принадлежности) представляет особый интерес. К числу таких минералов относится магнетит. Изоморфная емкость магнетитов в значительной мере является функцией температуры: высокотемпературные магнетиты способны захватывать в свою решетку ряд элементов-примесей (Ti, Mg, Al, Mn, V, Cr, Ni, Co, Ta, Nb и др.) с образованием твердого раствора, а при медленном понижении температуры происходит его распад, что в значительной степени сказывается на свойствах магнетита.

Детальное изучение микронеоднородности магнетитов различного генезиса [1, 2, 6, 10, 12, 15] показало, что состав и содержание продуктов распада в них обнаруживают ясно выраженную зависимость от условий образования и могут быть, наряду с особенностями химического состава и физическими свойствами, использованы в качестве типоморфных признаков для решения ряда вопросов происхождения рудных месторождений [3, 11].

Ниже рассмотрены особенности фазового состава и морфологические типы структур распада твердого раствора на примере магнетитов магматических и высокотемпературных постмагматических мес-

торождений различных типов: титаномагнетитовые месторождения Урала, Ковдорское карбонатитовое месторождение и ряд месторождений скарновой формации, включая магнезиальные и известковые скарны.

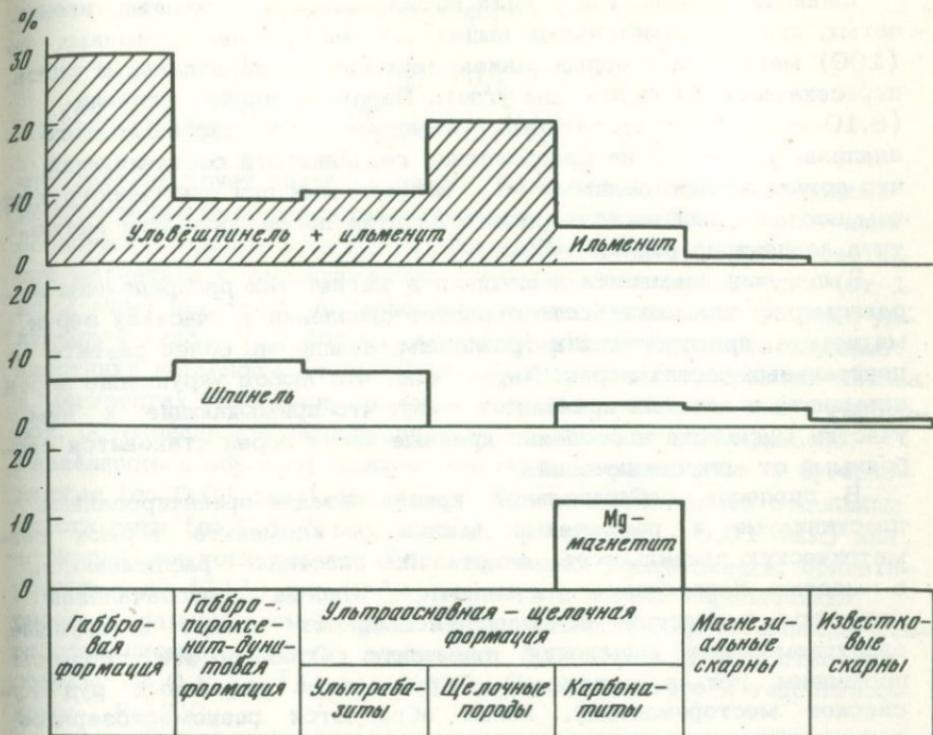
МАГНЕТИТЫ МАГМАТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В магматических месторождениях Урала, магнетиты генетически связанные с породами разных петрографических формаций, обнаруживают четкие различия в отношении фазового и химического состава и физических свойств.

1. Магнетиты месторождений, генетически и пространственно связанных с породами габбровой формации (Копанское, Медведевское, Малый Куйбас, Волковское), характеризующиеся повышенными содержаниями титана, магния, алюминия, ванадия, хрома и никеля, имеют микронеоднородное строение, обусловленное широким развитием в них титансодержащих продуктов распада твердого раствора — ульвёшпинели и ильменита (25–30%), в меньшей степени шпинели (~7%). Под микроскопом видно, что ильменит образует в магнетите удлиненные, иногда быстро выклинивающиеся тонкопластинчатые выделения (в редких случаях довольно крупные пластинки), часто ориентированные по (111) магнетита. Характерны также тонкорешетчатые срастания ильменита с магнетитом, образованные двумя или тремя параллельными системами пластинок, пересекающимися под углом 60° друг с другом.

Ульвёшпинель в магнетитах, как правило, обнаруживается при электронномикроскопическом исследовании. В обычной световой оптике при больших увеличениях ($\times 1000$) ульвёшпинель наблюдается лишь в магнетитах месторождения Малый Куйбас, где она образует тонкопластинчатые и веретенообразные выделения [8] длиной до 10–20 мкм и шириной до 1–2 мкм. Весьма характерны тонкорешетчатые и тонкосетчатые (типа структуры "волокна ткани") срастания с магнетитом; обычно пластиночки ульвёшпинели располагаются параллельно пластинчатым выделениям шпинели по (100) (см. рисунок). Во многих случаях в результате окисления по ульвёшпинели развивается ильменит, что приводит к нарушению геометрически правильной прямоугольной сетки ульвёшпинели и образованию веретенообразных выделений ильменита, ориентированных как по преобладающим направлениям развития ульвёшпинели (100), так и по направлениям (111) магнетита, характерным для ильменита.

В магнетитах всех других месторождений габбровой формации, где ранее возможность присутствия ульвёшпинели предполагалась многими исследователями на основании косвенных данных (избыток FeO над Fe_2O_3 в магнетитах), она однозначно установлена с помощью электронномикроскопических исследований. Состав ульвёшпинели почти точно отвечает теоретической формуле Fe_2TiO_4 (не содержит Fe_3O_4 в твердом растворе), о чем свидетельствуют раз-



Состав и содержание продуктов распада твердого раствора в магнетитах различного генезиса

меры ее элементарной ячейки: $a_0 \approx 8,54 - 8,55 \text{ \AA}$ (данные микродифракционного анализа).

Магнетиты массивных руд, отличающиеся высокими содержаниями титана, характеризуются присутствием ульвёшпинели в виде полос, закономерно ориентированных по (100) магнетиту, между "блоками" магнетита с прямоугольными и квадратными формами сечений (табл. I, 1, 2); в виде решетчатых срастаний, образованных пластинчатыми выделениями, ориентированными по двум направлениям, пересекающимся под прямым углом (см. табл. I, 3); в виде изометричных и удлиненных, а также неправильной формы выделений, размером от 0,3 до 1-2 мкм, образующих своеобразные закономерные срастания с магнетитом, типа "субграфических" (см. табл. I, 4).

По данным микродифракционного анализа, в сетчатых и решетчатых выделениях, развивающихся между "блоками" магнетита, наряду с ульвёшпинелью ($a_0 \approx 8,50 - 8,54 \text{ \AA}$) постоянно обнаруживается ильменит.

Магнетиты вкрапленных руд характеризуются пониженными содержаниями титана; в них ульвёшпинель встречается спорадически, как правило образуя тонкорешетчатые срастания с магнетитом.

Шпинель наблюдается в виде штриховидно-пластинчатых, игольчатых, иногда изометрических выделений, часто ориентированных по (100) магнетита с образованием двух систем параллельных рядов, пересекающихся под прямым углом. Параметр ячейки шпинели (8,10–8,11 Å), определенный с помощью микродифракционного анализа, указывает на преобладание герцинитовой составляющей, что согласуется с данными [8], полученными при рентгеноструктурном исследовании нерастворимого остатка после обработки магнетита концентрированной HCl.

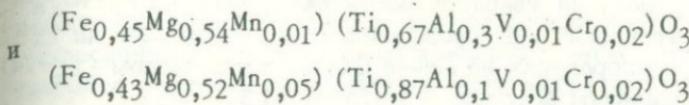
Выделения ильменита и шпинели в магнетитах распределенынеравномерно: ильменит часто образует скопления в участках зерен магнетита, примыкающих к трещинкам, а шпинель более развита в центральных частях зерен. Характерно, что любое укрупнение зерен ильменита и шпинели приводит к тому, что примыкающие к ним участки магнетита и особенно краевые части зерен становятся свободными от микроявлений.

В процессе собирательной кристаллизации ориентированные пластинчатые и решетчатые выделения ильменита теряют геометрическую правильность очертаний, пластинки расплываются, в местах пересечения расширяются. Иногда первоначальная структура полностью исчезает, появляются мелкие и крупные аллотриоморфные выделения ильменита. Особенно эти процессы проявлены при региональном метаморфизме первичных руд (Кусинское месторождение), когда образуются равномернозернистые агрегаты магнетита и "вторичного" ильменита [5]. Эти особенности эволюции продуктов распада твердого раствора могут быть использованы для отличия неметаморфизованных и регионально метаморфизованных месторождений габбровой формации с выделением последовательных этапов процесса метаморфизма.

2. Магнетиты из месторождений габбро-пироксенит-дуниевой формации (Качканарское, Гусевогорское, Висимское, Первоуральское) отличающиеся, по сравнению с магнетитами габбровой формации, более низкими концентрациями титана, при повышенных содержаниях магния и алюминия и близких содержаниях остальных элементов-примесей, характеризуются меньшим количеством (до 10%) титансодержащих продуктов распада твердого раствора и несколько повышенным (~10%) шпинели.

Включения ильменита присутствуют в магнетите в переменных количествах; чаще всего он образует тонкопластинчатые, иногда решетчатые выделения, а также более крупные редкие пластинки, обычно вытянутые по всей длине зерна магнетита и ориентированные по направлениям (111), реже (100) магнетита. Размеры пластинок колеблются от десятых долей миллиметра до 1,5–2 мм в длину (в зависимости от величины зерен магнетита) при ширине от тысячных долей миллиметра до 0,2 мм. Присутствуют также аллотриоморфные выделения ильменита в магнетите. Состав пластинчатых выделений ильменита, по данным микрорентгоспектраль-

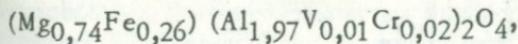
ногого анализа на зонде, отвечает формулам:



что соответствует пикроильмениту. Электронно-микроскопическими исследованиями среди титансодержащих микровключений постоянно обнаруживается присутствие ульвёшпинели. На фоне тонких срастаний магнетита с ульвёшпинелью наблюдаются более крупные (от 1 до 2 мкм) идиоморфные, аллотриоморфные (табл. II, 1), реже удлиненной (табл. II, 2) формы выделения шпинели, а также крупные пластинки ильменита (табл. II, 3). Более низкие содержания титана в магнетитах габбро-пироксенит-дунитовой формации, чем в габбровой, обусловливают своеобразие форм выделения ульвёшпинели.

Ульвёшпинель образует мелкие точечные, эмульсионные и бугорковидные (до 0,01 мкм) выделения. Иногда наблюдаются отдельные пластиночки (до 0,5–1 мкм длиной, при ширине – 0,01 мкм) или штриховидные тонкопластинчатые выделения ульвёшпинели, ориентированные по (111) или (100) магнетита в виде параллельных рядов. Параметр элементарной ячейки ульвёшпинели по данным микродифракционного анализа составляет 8,50–8,53 Å, что отвечает составу от $0,8 Fe_2TiO_4 - 0,2 Fe_3O_4$ до близкого к теоретическому – Fe_2TiO_4 .

Включения шпинели под микроскопом наблюдаются в виде мелких и крупных изометрических (с квадратными и прямоугольными формами сечений) до эмульсионных и штриховидно-игольчатых выделений, закономерно ориентированных по (100), реже (111) магнетита. Особенно разнообразны формы выделения субмикроскопической шпинели, наблюдаемые при электронно-микроскопических исследованиях (табл. II, 4). Состав микровключений шпинели по данным микрорентгеноспектрального анализа на зонде отвечает формуле:



а параметр элементарной ячейки (по данным микродифракции) равен 8,06–8,07 Å, что соответствует пленоасту.

Широкое развитие в магнетитах магматических месторождений Урала (особенно габбровой формации) микросрастаний магнетита с ульвёшпинелью, имеющие характер тонкосетчатых структур по направлениям (100) магнетита, и приуроченность ильменита к тем же направлениям или к (111), но в виде веретенообразных, а не хорошо оформленных пластинчатых выделений, свидетельствует о том, что образование ильменита по ульвёшпинели происходило после распада твердого раствора $Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$ при температурах, более низких, чем температура магнетит-ульвёшпинелевого сольвуса ($600^{\circ}C$), т.е. в условиях затрудненной диффузии вещества. Пластинчатые выделения ильменита выпадали непосредственно из твердого раствора, подвергшегося окислению при температурах выше тем-

пературы магнетит–ульвёшпатового сольвуса [14]. Сам факт присутствия структур распада твердого раствора $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ в магнетитах магматических месторождений Урала указывает на их образование при температурах не менее 600°C и при низком ($10^{-10} - 10^{-12}$ атм) парциальном давлении кислорода [13].

МАГНЕТИТЫ УЛЬТРАОСНОВНОЙ-ЩЕЛОЧНОЙ ФОРМАЦИИ

При всем разнообразии магнетитов этой формации они представлены тремя основными типами, соответствующими трем главным группам пород – ультрабазитам, щелочным породам и карбонатитам.

1. Магнетиты ультрабазитов, характеризующиеся повышенными содержаниями титана, магния и алюминия, а также никеля и хрома, имеют неоднородное строение, обусловленное присутствием пластинчатых выделений ильменита (до 15%) и шпинели (5–10%) в виде изометрических и штриховидно-пластинчатых выделений по (100) магнетита.

Под электронным микроскопом постоянно обнаруживается присутствие ульвёшпинели ($a_0 \approx 8,53 \text{ \AA}$, по данным микродифракционного анализа), замещенной ильменитом, в виде эмульсионных, тонкосетчатых, решетчатых структур и структур типа "лабиринта".

2. Магнетиты щелочных пород, отличающиеся повышенными содержаниями титана, марганца и ванадия, при низких содержаниях магния и алюминия, обладают микроскопически однородным строением. Лишь под электронным микроскопом выявляются тонкопластинчатые, решетчатые и "субграфические" срастания ульвёшпинели с магнетитом. Включения шпинели в магнетитах щелочных пород отсутствуют.

3. Магнетиты карбонатитового комплекса, содержащие переменные количества титана, магния и алюминия, но обедненные хромом, никелем и кобальтом, характеризуются появлением и широким (10–35%) развитием микровключений магногианит–магнезиоферритового состава. В процессе формирования пород различных стадий карбонатитового процесса, протекающего при последовательном снижении температуры, происходит эволюция фазового состава магнетитов (табл. III): а) в магнетитах I стадии в качестве продуктов распада присутствуют ильменит и шпинель (табл. III, 1); б) в магнетитах II стадии появляется магногианит–магнезиоферрит; г) магнетитам III стадии присущее гомогенное строение.

Фазовый состав магнетитов II стадии очень разнообразен, в зависимости от того, относятся они к ранней или поздней подстадиям, а в пределах первой – от их приуроченности к разным фациям давления (кальцитовой или апатит–магнетитовой).

Магнетиты ранней подстадии. В магнетитах кальцитовой фации наблюдаются тонкопластинчатые, часто ориентированные по (111), а иногда и решетчатые выделения ильменита (табл. III, 2, 3).

В магнетитах апатит–магнетитовой фации, более богатых магнием и алюминием, присутствуют изометричные и игольчатые выделения шпинели [7], часто чередующиеся друг с другом, а также эмульсионные, игольчатые до тонкорешетчатых структур распада твердого раствора магнийсодержащих магнетитов (магногиросит–магнезиоферритового состава) с магнетитом, наблюдаемые только под электронным микроскопом.

Магнетиты поздней подстадии II стадии, с несколько повышенными содержаниями титана и магния, но пониженными – алюминия, имеют микроскопически неоднородное строение, обусловленное широким развитием тонко- и крупнопластинчатых, тонкорешетчатых (табл. IV, 1), а также аллотриоморфных выделений ильменита. Электронномикроскопическими исследованиями установлено присутствие магногиросита–магнезиоферрита [2] в виде эмульсионных, бугорковидных (табл. IV, 2), штриховидно–пластинчатых и сетчатых выделений.

В процессе метасоматоза и собирательной кристаллизации породообразующих минералов параллельно происходит также укрупнение микровключений шпинели и ильменита, вплоть до обособления их за пределами зерен магнетита, причем примыкающие к включениям участки и краевые зоны магнетита становятся свободными от включений.

МАГНЕТИТЫ СКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

1. Магнетиты магнезиальных скарнов (Алданской флогопитоносной провинции – Федоровское, Эльконское, Эмельджакское), с невысокими содержаниями магния, алюминия и титана, характеризуются неоднородным строением, обусловленным присутствием в небольших количествах микро- и субмикроскопических включений шпинели (1,5–2,5%) и ильменита (до 1,5%). Шпинель образует эмульсионные, ициоморфные, бугорковидные, а также пластинчатые выделения, ориентированные по (100) магнетита (табл. IV, 3). Ильменит встречается в виде отдельных редких пластинчатых выделений (табл. IV, 4).

2. Магнетиты известковых скарнов (Уральская группа месторождений; Солонго, Бурятия; Дацкесанское и др.), за исключением некоторых высокотемпературных скарновых месторождений (Гороблагодатское, Осокино–Александровское и др.), характеризуются пониженными содержаниями большинства элементов–примесей и, соответственно, имеют гомогенное строение с переходами к гетерогенным участкам, в которых присутствуют включения шпинели (меньше 1%). Шпинель образует эмульсионные, бугорковидные и штриховидно–пластинчатые выделения, ориентированные по (100) магнетита.

ВЫВОДЫ

1. Магнетиты высокотемпературных (магматических, карбонатитовых и скарновых) месторождений характеризуются микронеоднородным строением и представляют собой гетерогенные многофазные образования, в которых наряду с собственно магнетитом присутствуют различные минералы – продукты распада твердого раствора (ульвёшпинель, ильменит, шпинель, магномагнетит–магнезиоферрит). Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что даже те магнетиты, которые ранее считались гомогенными, характеризуются неоднородным строением и содержат субмикроскопические включения ульвёшпинели (магнетиты щелочных пород) или шпинели (магнетиты известковых скарнов Солонго и Дашкесана).

2. Фазовый состав и содержание в магнетитах продуктов распада твердого раствора зависят от условий образования и относятся к числу наиболее важных, типоморфных особенностей магнетита. Так, в магматических месторождениях и горных породах магнетиты обычно содержат микровключения ульвёшпинели, ильменита и шпинели, причем титансодержащие микровключения, как правило, преобладают над шпинелевыми, а в магнетитах щелочных пород, вследствие высокой подвижности магния и алюминия, шпинель вообще отсутствует. Максимальные содержания ульвёшпинели и ильменита характерны для магнетитов месторождений габбровой формации. В магнетитах карбонатитов содержание микровключений ильменита и шпинели снижается, но резко возрастает роль магномагнетитовых и магнезиоферритовых фаз. В магнетитах магнезиальных скарнов в небольших количествах присутствуют шпинель и ильменит, а магнетиты известковых скарнов характеризуются в основном гомогенным строением (лишь иногда появляется шпинель).

Ульвёшпинель наиболее характерна для магнетитов магматического генезиса, а в магнетитах постмагматических месторождений она, как правило, полностью окислена с образованием ильменита. В магнетитах габбро–пироксенит–дунитовой формации, а также ультрабазитах и карбонатитах ультраосновной–щелочной формации ильменит представлен магнезиальной разновидностью – пикроильменитом. Шпинель в магнетитах месторождений габбровой формации представлена герцинитом, во всех остальных типах месторождений – плеонастом.

В ходе развития процесса минералообразования на многостадийных месторождениях, как это было показано на примере Ковдорского месторождения, закономерно меняются состав и содержание продуктов распада твердого раствора.

3. Состав и содержание продуктов распада твердого раствора в магнетитах наряду с другими свойствами (химическими, физическими) могут служить основой для определения формационной принадлежности магнетита, выявления его генераций и разновидностей и расшифровки последовательности развития процессов минералообра-

зования. Все это дает возможность использовать магнетит в качестве минерала-индикатора и способствует разработке минералогических критериев при поисках и прогнозной оценке магнетитсодержащих месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатиков О.А., Боярская Р.В., Карпова О.В. Неоднородность титаномагнетита (магнетит-ульвёшпинелевый распад). - В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1971.
2. Гайдукова В.С., Чернышева Л.В. Новые данные о структурах распада в магнетитах Ковдорского месторождения. - Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3.
3. Карпова О.В. Типоморфизм титаномагнетита. - В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
4. Кудрявцева Г.П., Колесников Л.В. Химический и фазовый состав ферришпинелидов Ковдорского массива. - Вестн. МГУ. Сер. геол., 1973, № 5.
5. Мясников В.С. Некоторые особенности месторождений титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма. - Геол. рудн. месторожд., 1959, № 2.
6. Мясников В.С., Боярская Р.В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование. - Геол. рудн. месторожд., 1965, т. 7, № 5.
7. Римская-Корсакова О.М. К вопросу о закономерных срастаниях шпинели с магнетитом. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1950, ч. 79, № 3.
8. Фоминых В.Г., Еремина М.В., Юников Б.В. Ульвешпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала. - Тр. ГИН УФАН СССР, 1965, вып. 70, № 6.
9. Фоминых В.Г., Юников Б.В. Шпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала. - Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, ч. 90, вып. 6.
10. Чернышева Е.А., Гормашева Г.С. О титаномагнетитах из карбонатитов. - Геол. рудн. месторожд., 1969, т. 11, № 3.
11. Чернышева Л.В. Типоморфные особенности магнетитов магматических, карбонатитовых и скарновых месторождений. - В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976.
12. Чернышева Л.В., Фоминых В.Г., Шевченко В.Н., Дубакина Л.С. О фазовом составе, структурах и свойствах магнетитов месторождения Малый Куйбал. - В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. М.: Наука, 1975.
13. Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. - J. Petrol., 1964, v. 5.
14. Duchesne J.C. Microtextures of Fe-Ti-oxide minerals in the South Rogaland anorthositic complex (Norway). - Ann. Soc. geol. Belg., 1970, v. 93, N 3.
15. Nickel E.H. The composition and microtexture of an ulvöspinel-magnetite intergrowth. - Canad. Miner., 1958, v. 6, pt 2.

O. V. КАРПОВА, P. V. БОЯРСКАЯ, T. A. ХОМЯКОВА
СТРУКТУРЫ РАСПАДА ТИТАНОМАГНЕТИТА

При формировании рудоносных пород различного состава, с которыми генетически связаныrudопроявления окислов железа и титана, образуется вначале гомогенный титаномагнетит в виде твердого раствора. В процессе медленного охлаждения при понижении температуры и других факторах происходит распад титаномагнетита на отдельные минеральные фазы: магнетит, ульвёшпинель и нередко шпинель, образующие закономерные микросрастания — структуры распада твердого раствора. При нагревании, без доступа кислорода, такие срастания нескольких минеральных фаз гомогенизируются с образованием титаномагнетита с характерными для него химическими и физическими свойствами (содержание двуокиси титана, параметр элементарной ячейки, точка Кюри, микротвердость, отражение и др.).

Структура распада титаномагнетита из руд и рудоносных пород различных месторождений детально изучена целым рядом исследователей [1, 3, 5, 7, 8, 9, 10].

Фазовый состав и микроструктура титаномагнетита чутко реагирует на изменение физико-химических условий формирования, в связи с чем они являются крайне не постоянными не только в породах и рудах различных формаций, но и в отдельных типах пород и руд в пределах одного месторождения.

В настоящей работе приводятся данные по микроструктуре титаномагнетита из массива Гремяха-Вырмес и одноименного месторождения, приуроченного к габбро-щелочной формации на Кольском полуострове. Массив является сложным многофазным plutоном, сформировавшимся в течение нескольких этапов интрузивной деятельности с возникновением различных разновидностей слагающих его пород [4]. В результате проявления древней интрузивной фазы образовались ультраосновные и основные породы, несколько позже по времени формирования, но в ту же интрузивную фазу возникли щелочные габбро.

Оруденение в массиве Гремяха-Вырмес представлено сплошными и вкрапленными титаномагнетитовыми рудами с повышенными концентрациями ильменита и апатита, приуроченными главным образом к ультраосновным и реже к породам габбрового комплекса.

Для исследования микроструктуры зерен титаномагнетита нами были выбраны следующие образцы: 1) массивная титаномагнетитовая руда, пространственно и генетически связанная с породами ультраосновного комплекса; 2) рудоносный перидотит, концентрирующий

главную массу титаномагнетита, ильменита и апатита (по данным количественного минералогического подсчета содержание титаномагнетита составляет 15%, ильменита - 9 об.%; 3) рудоносное габбро, приуроченное к рудной зоне, заключающей грубополосчатые руды, состоящие из чередующихся полос сплошных и густовкрапленных руд с прослойями габброидов и аортозитов. Содержание титаномагнетита в габбро составляет 13%, а ильменита - 4 об.%; 4) щелочное габбро с неравномерной концентрацией рудных минералов, имеющее признаки частичной перекристаллизации.

ОПТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТА

В образце из массивной руды титаномагнетит характеризуется в основном очень тонкой микроструктурой, образующейся в результате распада твердого раствора и состоящей из пластинок ульвёспинели (возможно замещенной в какой-то степени ильменитом), ориентированных по плоскости (100) магнетита и заметных лишь при больших увеличениях ($950\times$ с иммерсией). Типоморфным признаком является обилие очень мелких пластинок и зернышек шпинели, густо рассеянных в зернах титаномагнетита. Наряду с тонкой микроструктурой наблюдаются неравномерно расположенные, мелкие пластинки ильменита размером 0,02–0,1 мм по удлинению и 0,004–0,08 мм в поперечнике. Концевые части отмеченных пластинок часто заключают шпинель. Кроме того, отмечаются единичные более крупные (0,2 мм) и широкие пластинки ильменита, приуроченные к краям зерен титаномагнетита и трещинкам в нем.

В образце из рудного перидотита титаномагнетит имеет отчетливый коричневатый оттенок и очень однотипную микроструктуру без видимых пластинок шпинели и ильменита. Неоднородное его строение заметно при сравнительно небольшом увеличении. С иммерсией отчетливо выявляется паркетообразная структура зерен, представленная отдельными блоками, состоящими из срастаний по (100) ульвёспинели и магнетита с преобладанием магнетитовой фазы. Отдельные части этой структуры (блоки) имеют форму вытянутых прямоугольников, квадратов, треугольников, трапеций и др. Рисунок внутренней структуры различен даже в пределах одного зерна. Ульвёспинель в значительной степени замещена ильменитом. По данным химического анализа количество ульвёспинелевой фазы составляет 35 мол.%, ильменитовой – 17, а магнетитовой – 43.

В образце из рудоносного габбро неоднородное строение титаномагнетита обусловлено наличием крупных пластинок шпинели (0,1–0,5 мм и 0,004–0,01 мм в поперечнике), ориентированных по плоскости (100) магнетита, образующих структуры распада твердого раствора. Пластинки шпинели часто не представляют единого целого и состоят из отдельных частей, со следами деформации, вытянутых в виде цепочки, что связано с явлениями более позднего изменения породы. Наряду с крупными наблюдаются мелкие пластин-

ки шпинели, имеющие размер 0,02–0,04 мм. При большем увеличении (с иммерсией) проступает очень тонкая структура типа "волокон ткани" (полированный шлиф, протравленный HCl), представленная закономерными срастаниями ульвёшпинели и магнетита. Наличие ульвёшпинели подтверждается определением параметра ее элементарной ячейки – 8,51 Å, при этом не исключено, что часть ульвёшпинели замещена ильменитом.

Микроструктура титаномагнетита осложнена наличием нескольких систем пластинчатых выделений ильменита. Наиболее крупные из них 0,8–1,3 мм и до 0,04 мм в поперечнике большей частью ориентированы в одном направлении и распределены крайне неравномерно; нередко эти пластинки утолщены в концевой их части, соприкасающейся с границей зерна титаномагнетита. Типичны пластинки размером 0,1–0,5 мм (0,004–0,01 мм в поперечнике), ориентированные по (111) и очень мелкие пластинки 0,02–0,04 мм. Характерны удлиненные включения шпинели в пластинках ильменита. Образование пластинок ильменита различного размера является следствием процесса окисления; а не результатом распада твердого раствора [6].

В образце из щелочного габбро микроструктура титаномагнетита в значительной степени видоизменена в связи с частичной перекристаллизацией вмещающей породы и влиянием последующего процесса метаморфизма. Неоднородное строение титаномагнетита обусловлено наличием пластинчатых выделений ильменита 0,5–0,9 мм, которые не обнаруживают строгих геометрических очертаний и часто имеют непостоянную ширину (0,03–0,08 мм) вдоль их удлинения; нередко они образуют пальцеобразные окончания. Иногда участки титаномагнетита оказываются зажатыми внутри пластинчатых выделений ильменита, что свидетельствует о более позднем возникновении пластинок ильменита. Наряду с отмеченными пластинками ильменит наблюдается в виде зерен, имеющих крайне неправильные очертания с глубокими заливами. Часто пластинки ильменита заканчиваются этими зернистыми новообразованиями, причем пластинки и зерна имеют одинаковую оптическую ориентировку. Образование зерен ильменита является следствием процесса метаморфизма, в результате которого произошла собирательная перекристаллизация пластинчатых выделений ильменита.

Ильменит образует также серию параллельных пластинок, ориентированных в одном направлении, и две системы пластинок (размером 0,4–0,5 мм × 0,02 мм), расположенных под углом 60° друг к другу, между которыми находятся еще более мелкие пластинки ильменита (0,04–0,008 мм), в совокупности составляющие решетчатую структуру.

Шпинель встречается исключительно в виде зерен различного размера (0,004–0,01 мм) и формы; мелкие ее выделения неравномерно рассеяны в титаномагнетите, а крупные обычно приурочены к пластинкам ильменита и к границам зерен титаномагнетита и ильменита.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТА

Изучение особенностей ультратонкого микростроения титаномагнетита осуществлялось в электронном микроскопе типа БС-500 фирмы "Тесла" (Чехословакия) с использованием стандартной методики целлюлозо-угольных двухступенчатых реплик с поверхности протравленных HCl шлифов [2].

В титаномагнетите из массивной руды обнаруживается несколько измененная сетчатая структура, образованная пластинками ульвёшпинели или ильменита, ориентированными по плоскости (100) магнетита; при этом размер ячеек не постоянный и неодинакова ширина ограничивающих их пластинок. На фоне сетчатой структуры видны многочисленные сравнительно крупные 0,7–1,5 мкм зерна шпинели (в соответствии с данными световой оптики), имеющие большей частью неправильные очертания и расположенные в участках пересечения пластинок, а также внутри ячеек (табл. I, 1).

В титаномагнетите из образца рудного перидотита выявлено более сложное и разнообразное микростроение. В нем установлены различные морфологические типы структур распада. Среди них наблюдается сетчатая микроструктура, характерная для ульвёшпинель-магнетитовых срастаний. При этом размер ($2,0 \times 1,4$, $2,0 \times 0,4$, $0,5 \times 0,5$ мкм) и форма ячеек неодинаковы. Внутри ячеек заметно глобулярное строение магнетита (табл. I, 2). Типична паркетовидная структура, состоящая из отдельных фрагментов различного размера, имеющих треугольную, ромбовидную, прямоугольную и трапециевидную форму, в свою очередь состоящих из ряда сближенных ячеек со следами деформации (табл. I, 3). Ячейки образованы структурами распада ульвёшпинель-магнетит. Встречаются участки титаномагнетита, представленные сочетанием сетчатой и паркетовидной структуры.

В титаномагнетите из образца рудного габбро установлена сетчатая (размер ячеек сетки $3,5 \times 2,1$, $1,7 \times 1,7$ мкм и др.) структура распада ульвёшпинель-магнетит (табл. I, 4), несколько видоизмененная в связи с нарушением в некоторой степени правильных геометрических очертаний пластинок, составляющих отмеченную структуру. В отдельных участках титаномагнетита видны новообразования зерен ильменита за счет его сетчатой структуры. Часто наблюдается сочетание сетчатой структуры по (100) и грубых пластинок ильменита по (111) (табл. II, 1). Около пластинок и между ними сетчатая структура несколько деформирована; внутри пластинок ильменита имеются реликтовые включения измененной тонкой структуры, что свидетельствует о возникновении грубых пластинок ильменита позднее образования сетчатой структуры.

В титаномагнетите из образца щелочного габбро обнаружено большое разнообразие морфологических типов структур распада и последующего их изменения в процессе окисления и метаморфизма. Прежде всего следует отметить наличие в некоторых участках зерен сетчатых структур по (100), образованных срастаниями ульвёшпинели или ильменита с магнетитом. В большинстве случаев эта

структуре усложняется в результате возникновения пластинок ильменита, часто имеющих неровные зубчатые очертания (табл. II, 2). С увеличением их количества тонкая сетчатая структура сохраняет ся лишь в отдельных участках и около пластинок видоизменяется с образованием зерен ильменита различной формы ($0,2$ – $1,4$ мкм).

Часто наблюдается перитовидная микроструктура, на фоне которой заметны единичные более крупные прямоугольные и ромбовидные ячейки (табл. II, 3). В целом ряде участков зерен титаномагнетита отмечаются постепенные переходы от сетчатой структуры к перитовидной. В некоторых местах заметно образование среди сетчатой структуры лишь отдельных фрагментов перитовидной структуры; в других же участках – почти сплошных перитовидных структур с единичными реликтами сетчатой структуры, что свидетельствует о более позднем возникновении перитовидной микроструктуры за счет изменения сетчатой структуры.

В результате метаморфического преобразования возникают различные по форме и размеру зерна, удлиненные шнуровидные выделения (табл. II, 4), цепочки неправильных зерен и более крупные обособления ильменита, образующиеся за счет более тонких структур, реликты которых наблюдаются среди новообразований.

Помимо наблюдения различных типов структур распада, выявленных в титаномагнетите из образцов пород и руд массива Гремяха-Вырмес, нами был изучен состав отдельных пластинчатых фаз в этих структурах (титаномагнетит из образца рудоносного габбро и массивной руды). Исследования проводились в электронном микроскопе IEM-100С (Япония), снабженном микроанализационной приставкой типа "Кевех гау". Для проведения анализа пластинчатые фазы извлекали из образцов на реплику в результате травления поверхности зерен титаномагнетита концентрированной соляной кислотой при более жестких режимах, чем для выявления их морфологических особенностей.

Анализ пластинчатых фаз, ориентированных по (100) в титаномагнетите из массивной руды, показал, что главными элементами в них являются Fe и Ti. Отношение интегральных интенсивностей этих элементов, пропорциональное отношение их содержаний (Fe/Ti) для большинства пластинок близко или равно 2, что характерно для ульвёшпинели. Помимо железа и титана в состав пластинчатой фазы входит Al (примесь Al отмечается во всех пластинках) и в некоторых случаях Mg и Mn, причем последние элементы присутствуют вместе.

Для пластинчатых фаз в титаномагнетите из образца рудоносного габбро характерен более разнообразный элементарный состав. Главными элементами в них так же, как и в предыдущем: случае, являются Fe и Ti, причем отношение интегральных интенсивностей этих элементов меняется от 2 до 1. Следовательно, среди пластинок, выявленных в титаномагнетите, встречается как ульвёшпинель так и ильменит. Наряду с Fe и Ti, в пластинках отмечается Al (во всех проанализированных пластинках), иногда Si, Mn, Mg и V. В отличие от пластинок предыдущего образца, Mn и Mg не всегда

присутствуют вместе и наблюдаются они как в пластинках ильменитового, так и ульвёшпинелевого состава. Ванадий также отмечается в пластинках обоих типов.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено разнообразие морфологических типов структур распада твердого раствора и структур, возникших в результате последующего их изменения в титаномагнетите из различных дифференциатов габбро-щелочного массива Гремяха-Вырмес.

2. Наличие ульвёшпинели в титаномагнетите свидетельствует о значительной роли восстановительной среды в процессе его образования. Появление различных пластинчатых выделений ильменита обусловлено повышением парциального давления кислорода. С более поздним процессом метаморфизма связано образование крупных выделений ильменита за счет собирательной перекристаллизации более ранних структур.

3. Структура распада ульвёшпинель-магнетит типична для титаномагнетита, характеризующегося наиболее высоким содержанием двуокиси титана (из рудного перидотита) по сравнению с титаномагнетитом из других разновидностей пород и руд.

4. Применение электронного микроскопа, снабженного микроанализационной приставкой, позволяет осуществлять быструю диагностику ультратонких пластинок (ильменита и ульвёшпинели) по отношению интегральных интенсивностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатиков О.А., Боярская Р.В., Карпова О.В. Неоднородность титаномагнетита (ульвёшпинель-магнетитовый распад). – В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1972.
2. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. – В кн.: Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.
3. Мясников В.С., Боярская Р.В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронно-микроскопическое их исследование. – Геол. рудн. месторожд., 1965, т. 7, № 5.
4. Полканов А.А., Елисеев Н.А., Елисеев Э.Н., Кавардин Г.И. – В кн.: Массив Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове. М.; Л.: Наука, 1967.
5. Рамдор П. – В кн.: Рудные минералы и их срастания. М.: ИЛ, 1962.
6. Цветков А.И., Мясников В.С., Шепочкина Н.И., Матвеева Н.А. О природе пластинчатых образований в титаномагнетитах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 2.
7. Duchesne I.C. Microtextures of Fe-Ti oxide minerals in the South-Rogaland anorthositic complex (Norway). – Ann. Soc. géol. Belg., 1970, v. 93, N 3.
8. Nickel E.H. The composition and microtexture of an ulvöspinel-magnetite intergrowth. – Canad. Miner., 1958, v. 6, pt 2.
9. Ramdohr P. Ulvöspinel and its significance in titaniferous iron ores. – Econ. Geol., 1953, v. 48, N 8.
10. Ramdohr P. Die Beziehungen von Fe-Ti-Erzen aus magmatischen Gesteinen. Helsinki, 1956.

М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, З. В. ШЛЮКОВА, А. И. ЦЕПИН

СТРУКТУРЫ И ПРОДУКТЫ РАСПАДА В ЖЕЛЕЗИСТОЙ ШПИНЕЛИ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА

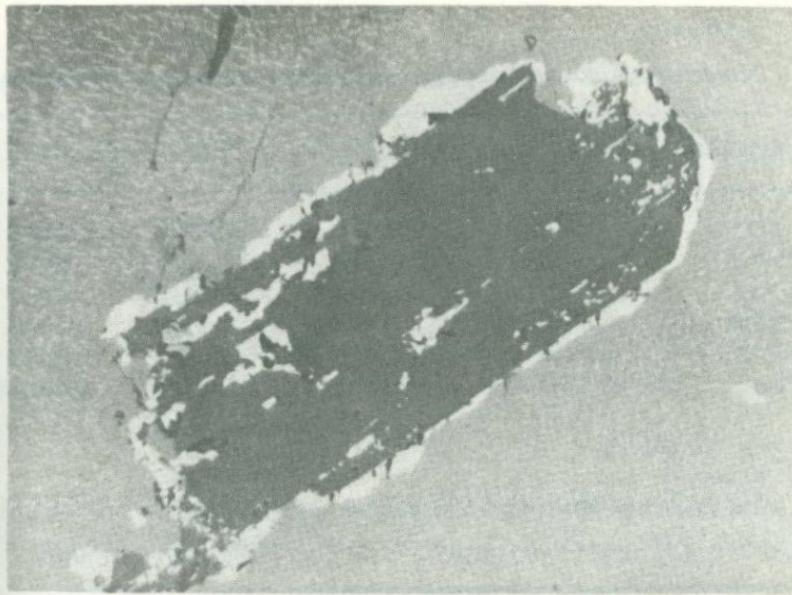
Железистая шпинель является типоморфным минералом метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород, сохранившихся внутри Хибинского массива и приуроченных к kontaktам между трахитоидными хибинитами и рисчорритами в районе озера Малого Будъявра (скв. 557, 558, 545, 554) и рисчорритами и фойяитами в пределах гор Рисчорр, Кукисвумчорр, Юкспор, Эвеслогчорр. Особенно часто описываемая шпинель встречается в роговиках, пройденных скважинами 558 и 545. Вскрытая скважинами толща древних пород сложена преимущественно биотит-полевошпатовыми роговиками с прослойями кордиерит-андалузитовых, силлиманит-плагиоклазовых и амфибол-плагиоклазовых разностей [1, 5].

Ранее было установлено [4], что железистая шпинель из Хибинского массива неоднородна и состоит из нескольких фаз: герцинита (преобладает), магнетита, ульвёшпинели, ганита, корунда.

В настоящей работе рассматривается химический состав, а также особенности состава и структур основных ее составляющих: герцинита и магнетита, их соотношения, указывающие на существование структур распада твердого раствора.

С помощью микроскопического и рентгеноспектрального анализов исследована железистая шпинель, найденная на глубине 698–800 м в скв. 558. В интервале 698 м она обнаружена среди обособлений ильменита в роговиках нефелин–сиенитового состава вблизи их контакта с рисчорритами. Ниже (713–800 м) железистая шпинель наблюдается в виде вкрапленности в биотит–полевошпатовых роговиках, иногда в интервале 748–750 м вместе с полевым шпатом слагает прожилки, секущие эти породы.

Зерна описываемой шпинели при небольших увеличениях кажутся однородными. В этом случае она представлена герцинитом, содержащим единичные относительно крупные включения магнетита и подообразующих минералов (см. рисунок). При больших увеличениях видно, что она состоит из двух фаз, из которых основной является герцинит и подчиненной – магнетит, образующий включения размером от 0,5 мм и более до долей микрометра. Распределение включений обычно закономерное. Более крупные включения магнетита прожилковидной и вытянутой формы часто ориентированы в определенных направлениях, мельчайшие – иногда также ориентированы (табл. I).



Герцинит (серое) с мельчайшими включениями магнетита в виде продуктов распада окружает крупное включение Fe-Ti содержащего силиката (черное) с каемкой магнетита (белое). Обр. 250. Полированный шлиф. Увел. 165

Выделяются несколько типов структур распада твердого раствора: в виде прерывистых цепочек, кольцевой, линейный, решетчатый и смешанный. При наличии крупных и мелких включений магнетита в герцините выявляются определенные закономерности в их соотношениях. Распределение мельчайших включений подчинено формам выделения относительно крупных зерен магнетита. Кольцеобразное расположение мелких включений наблюдается вокруг более крупных, обычно скелетной формы. Линейноориентированное размещение мелких включений магнетита подчинено выделениям прожилковидных обособлений того же состава (табл. I, 3).

Главная особенность соотношений этих включений заключается в том, что в большинстве случаев крупные включения отделены от участков, насыщенных мельчайшими включениями, зоной чистого герцинита, не содержащего каких-либо видимых под микроскопом включений. Величина зоны очищенного герцинита измеряется сотнями долями миллиметра, иногда до 0,2 мм. В ряде случаев относительно крупные включения в герцините представлены силикатными минералами, вокруг которых наблюдаются каймы магнетита. По границе магнетитовых кайм с участками, насыщенными продуктами распада, также наблюдаются зоны чистого герцинита.

Выявленная неоднородность описываемого минерала не могла не сказатьсь на его составе. Расчет химических анализов железистой шпинели на миналы [4] показал, что она состоит из 39-48% гер-

Таблица 1

Химический состав герцинита и сопутствующих минералов по

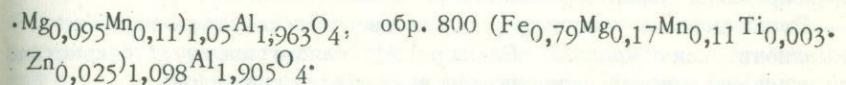
Минерал	Номер образца	Al_2O_3	FeO	MgO
Герцинит	698/2	56,47	37,60	5,35
	750	56,84	34,13	2,18
	800	56,81	33,48	4,05
Ильменит	698/1	0,18	48,19	0,28
Магнетит	800	1,13	98,99*	0,06
Пирротин	800	Не обн.	61,27 ^{2*}	Не обн.

^{*} Fe_3O_4 в вес. %.^{2*} Fe в вес. %.

Примечание. Формулы герцинита: обр. 698/2
 $(\text{Fe}_{0,88}\text{Mg}_{0,22}\text{Mn}_{0,05}\text{Ti}_{0,081})_{1,051}\text{Al}_{1,89}\text{O}_4$, обр. 750 ($\text{Fe}_{0,83}$ ·

данным микрозонда (в пересчете на окислы, вес. %)

	MnO	ZnO	Cr_2O_3	TiO_2	S	Сумма
	2,29	Не обн.	0,01	0,03	-	101,75
	4,58	"	"	Не обн.	-	97,73
	4,94	1,20	Не обн.	0,12	-	100,00
	5,62	Не обн.	-	46,04	-	100,29
	0,58	0,04	0,01	0,36	-	101,18
	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	39,20	100,47



Убедительные данные по составу минералов-включений и продуктов распада твердого раствора были получены в результате изучения описываемого минерала в характеристических рентгеновских лучах. В обр. 750 (табл. II, I) матрица представлена герцинитом, а мелкие червеобразные включения, иногда ориентированные, относятся к магнетиту (табл. II, 2-6). При этом относительные концентрации железа во включениях заметно выше, чем в герцините. В герцините присутствуют также марганец, магний и цинк, которые распределены равномерно по площади изученного участка. Заметно отсутствие алюминия и марганца в продуктах распада. Титан фиксируется только в отдельных точках и обусловлен включениями титансодержащего минерала. На другом участке видно, что в матрице герцинита содержатся наряду с мелкими более крупные включения (табл. III) сложного состава. Железо фиксируется как в минерале-хозяине, так и в червеобразных и цепочковидных включениях, а также в каймах вокруг силикатов. Последние содержат в значительном количестве кремний, алюминий, магний и титан, в меньшем — железо и марганец. При этом в каймах концентрация железа выше, чем в основной массе, в которой распределение железа равномерно по всей площади участка. Аналогичная картина и в распределении магния, алюминия и марганца. Титан отмечается только в отдельных точках в массе герцинита, а также в силикатном минерале. Цинк присутствует только в герцините. Содержание хрома обычно фоновое, редко наблюдается едва заметное увеличение его в пределах крупных включений силикатов.

Проведенные исследования показали, что состав герцинита меняется; обнаружено непостоянное содержание в нем главных компо-

иентов FeO , MgO , MnO , ZnO . Следует заметить, что колебания в со-
держании FeO зависят от глубины взятия образцов. Выше по разре-
зу отмечаются разности герцинита с наибольшим содержанием FeO
37,60 вес. %, ниже до 33,5 вес. %. Существенная примесь MgO
(до 4–5 вес. %) присуща герциниту как высоких, так и глубоких
горизонтов. С глубиной увеличивается содержание марганца в гер-
цините. Цинк обнаружен только в одном образце низкого горизон-
та. Наличие в герцините Mn , Mg , Zn реже Cr обусловлено изоморф-
ным вхождением этих элементов. Титан, циркон, кремний связаны
с минералами–включениями.

Анализ геологического положения исследованных образцов и их
минеральных ассоциаций позволяет предположить, что образование
шпинели определялось многими факторами, главными из которых
являются состав исходных пород и степень их метаморфизма в ходе
формирования пород Хибинского массива.

Возникновение структур распада твердого раствора герцинит +
+ магнетит, как показал П. Рамдор [2], свидетельствует о кристал-
лизации железистой шпинели при высоких температурах.

Наличие в герцините двух типов включений магнетита, очень
мелких и относительно крупных, указывает на то, что после распа-
да твердого раствора – герцинит + магнетит произошло перераспре-
деление вещества, обособление магнетита по трещинам и другим
деформациям и укрупнение его зерен вследствие процессов сегре-
гации. Об этом свидетельствует возникновение чистых зон герцини-
та вблизи относительно крупных включений, образование кайм магне-
тита вокруг $\text{Ti}-\text{Mg}-\text{Fe}$ содержащего силиката.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костылева – Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н. и
др. Минералогия Хибинского массива. (Постмагматические преобразова-
ния в породах Хибинского массива). М.: Наука, 1978, т. I.
2. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М.: ИЛ, 1962.
3. Цепин А.И., Боронихин В.А. "Программа HP-1" статистической об-
работки результатов измерений и расчета поправок при количественном
рентгеноспектральном микроанализе (для ЭВМ "Hewlett-Packard 9830"
с ограниченной памятью). – Тр. ЦНИГРИ, 1978, вып. 135.
4. Шлюкова З.В., Добровольская М.Г., Кузьмина О.В., Молевава
Находки герцинита в Хибинском массиве. – Зап. Всесоюз. минерал.-о-ва,
1973, ч. 102, вып. 3.
5. Шлюкова З.В., Боруцкий Б.Е. О роли процессов взаимодействия ще-
лочной магмы с вмещающими породами при формировании Хибинского
массива. – В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976.

З. В. ЕРЕМЕНКО, Л. Б. ЧИСТОВ, В. С. КУЦЕВ

О ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА И СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ИЛЬМЕНИТА ОТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Ильменит является главным промышленным минералом, используемым для производства пигментной двуокиси и металлического титана. Поэтому детальное изучение его структурных особенностей имеет не только научную, но и большую практическую значимость.

Такие свойства ильменита как термодинамическая устойчивость к окислительно-восстановительной атмосфере при различной температуре, растворимость в кислотах, магнитные свойства в значительной мере зависят от структуры и химического состава минерала.

В литературе имеется большое количество работ по физическим свойствам ильменитов, а также по технологии переработки ильменитовых концентратов [3, 6]. Однако сведения о влиянии состава и степени измененности на область гомогенности этого минерала [2], отклонении от стехиометрии и распределении атомов в кристаллической решетке в различных средах [4], особенно при высоких температурах, представлены весьма ограниченно. Известно [7], что ильменит имеет кристаллическую решетку типа корунда с последовательным чередованием слоев атомов кислорода, титана и железа в направлении [111]. Параметры ромбоздрической ячейки $a_R = 5,520 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 54^\circ 50'$. Такой же структурой обладают и искусственные титанаты: NiTiO_3 , CoTiO_3 , MnTiO_3 и др. Установлено [2, 5], что FeTiO_3 и NiTiO_3 образуют с гематитом ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) непрерывный ряд твердых растворов.

В задачу исследования, проведенного авторами, входили синтез эталонных образцов ильменита в лабораторных условиях и сравнение его структурных свойств с природными ильменитами различных месторождений.

Для исследований структуры были использованы рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с высокотемпературной приставкой и венгерский дереватограф ОД-103.

Экспериментально были изучены условия образования ильменита при взаимодействии следующих компонентов: 1) оксалата железа ($(\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) и TiO_2 в вакууме при нагревании до 1100°C и 2) окси железа и двуокиси титана в атмосфере восстановительной газовой смеси ($\text{CO} + \text{CO}_2$) при 1200°C .

В первом случае продуктом реакции является смесь рутила (TiO_2), псевдобрукита (Fe_2TiO_5) и ильменита (FeTiO_3). Это, по-видимому, обусловлено недостатком восстановителя, что приводит к частичному окислению FeO до Fe_2O_3 и образованию псевдобрукита.

$J(211)/J(1\bar{1}0)$

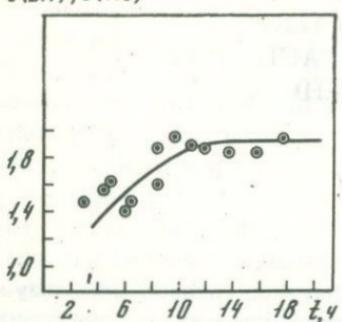
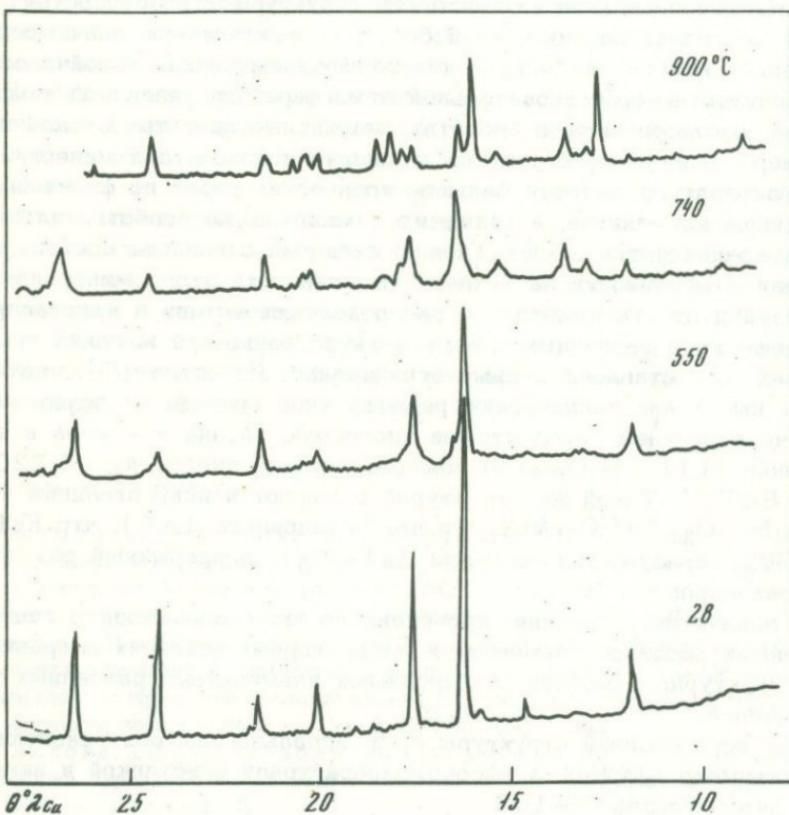


Рис. 1. Зависимость отношения интенсивностей $\frac{I(211)}{I(1\bar{1}0)}$ искусственного ильменита от времени нагревания в атмосфере ($\text{CO} + \text{CO}_2$)

Рис. 2. Дифрактограммы искусственного ильменита при нагревании на воздухе при различных температурах



При спекании тщательно перетертоей смеси $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2)$ происходит синтез только ильменита, когда концентрация CO в газовой смеси составляет 60–70% в соответствии с данными, приведенными в работе Л.М. Ленева, И.А. Новохатского [1]. Однако в этой работе не был рассмотрен вопрос о влиянии термодинамических условий на структурные особенности и содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в твердом растворе синтезированного ильменита. Эта величина регулировалась нами временем протекания процесса спекания смеси

Таблица 1

Отношение интенсивностей $\gamma = \frac{I(211)}{I(1\bar{1}0)}$ при нагревании
(в $^{\circ}\text{C}$) искусственного ильменита в вакууме

Номер образца	25	220	400	550	740	900
1	1,88	1,84	1,18	1,10	1,63	1,70
2	1,45	1,52	1,47	1,49	1,71	1,67

$(\text{Fe}_2\text{O} + 2\text{TiO}_2)$ при температуре 1200°C и контролировалась по значению отношения интенсивностей (в данном случае максимумов на дифрактограммах) $\gamma = \frac{I(211)}{I(1\bar{1}0)}$, связанных со структурным фактором и содержанием Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 1).

Для исследования были выбраны образцы со значениями отношения интенсивностей указанных рефлексов 1,88 и 1,45.

По данным химического анализа эти образцы содержат (в вес. %): 1 - TiO_2 51,8, FeO 41,0, Fe_2O_3 2,6; 2 - TiO_2 51,7, FeO 38,6, Fe_2O_3 5,2.

Данные о влиянии температуры и среды обработки на изменение структуры искусственных ильменитов, изученные в интервале температур (25 - 1100°C) в атмосфере воздуха, в вакууме и восстановительной среде, и результаты исследования нагревания природных ильменитов в окислительной атмосфере представлены на рис. 2-4.

В условиях вакуума при нагревании образцов синтезированного ильменита от 25 до 900°C происходит изменение интенсивности рефлексов и отношения γ , в соответствии с данными табл. 1. Для обр. 1 и 2 наблюдается изменение γ с минимумом в области температур 400 - 600°C . Минимальное значение соответствует, возможно, равновесному распределению атомов в решетках и процессу $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, связанному с переходом электронов от иона кислорода в одном случае, переходом электрона от Fe^{2+} в межузелье, либо образованием Ti^{3+} .

При окислении искусственного ильменита кислородом воздуха (рис. 3, *a, b*) образуются фазы гематита (Fe_2O_3) в области температур 450 - 750°C с разрушением кристаллической решетки ильменита и образованием рутила (TiO_2); при температуре 750 - 850°C из Fe_2O_3 и TiO_2 образуется псевдобрукит (Fe_2TiO_5). Значение γ в процессе окисления двух образцов меняется в интервале 1,88-2,24 и 1,45-1,69. Для изученных образцов искусственного и природного ильменита на дифрактограммах наблюдается различный ход кривых окисления. В случае большего содержания Fe^{3+} (см. рис. 3, *a*) отмечаются более интенсивные экзотермические эффекты и

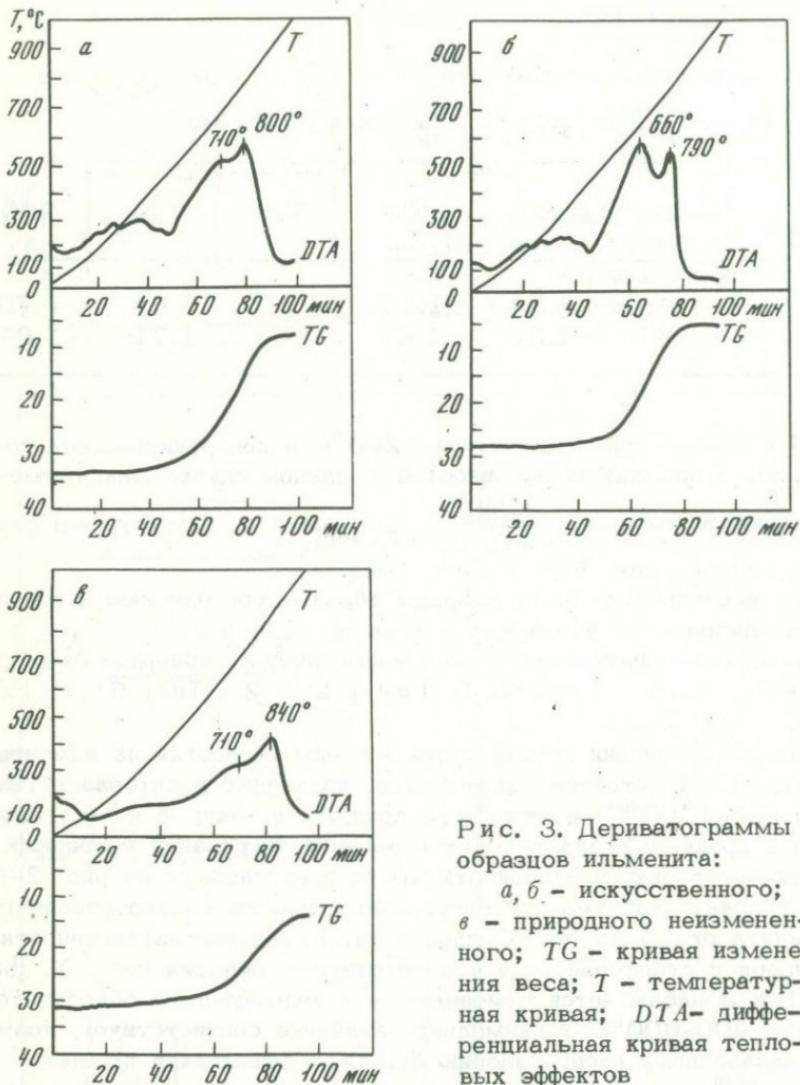


Рис. 3. Дериватограммы образцов ильменита:

a, б – искусственного;
в – природного неизмененного; *TG* – кривая изменения веса; *T* – температурная кривая; *DTA* – дифференциальная кривая тепловых эффектов

острые максимумы, связанные с более легким окислением FeO , что объясняется различием ионных радиусов Fe^{2+} и Fe^{3+} . При наличии Fe^{3+} возникают большие механические напряжения и микротрещины, что облегчает диффузию кислорода в процессе окисления.

В природных ильменитах при окислении на воздухе экзотермические эффекты образования Fe_2O_3 и Fe_2TiO_5 не ярко выражены и более растянуты (см. рис. 3,*в*) в связи с менее развитой поверхностью зерен природного ильменита, что замедляет процессы диффузии кислорода и окисления.

При контакте зерен синтезированного ильменита с графитом в процессе нагревания до 1150°C в вакууме (рис. 4) кристалличес-

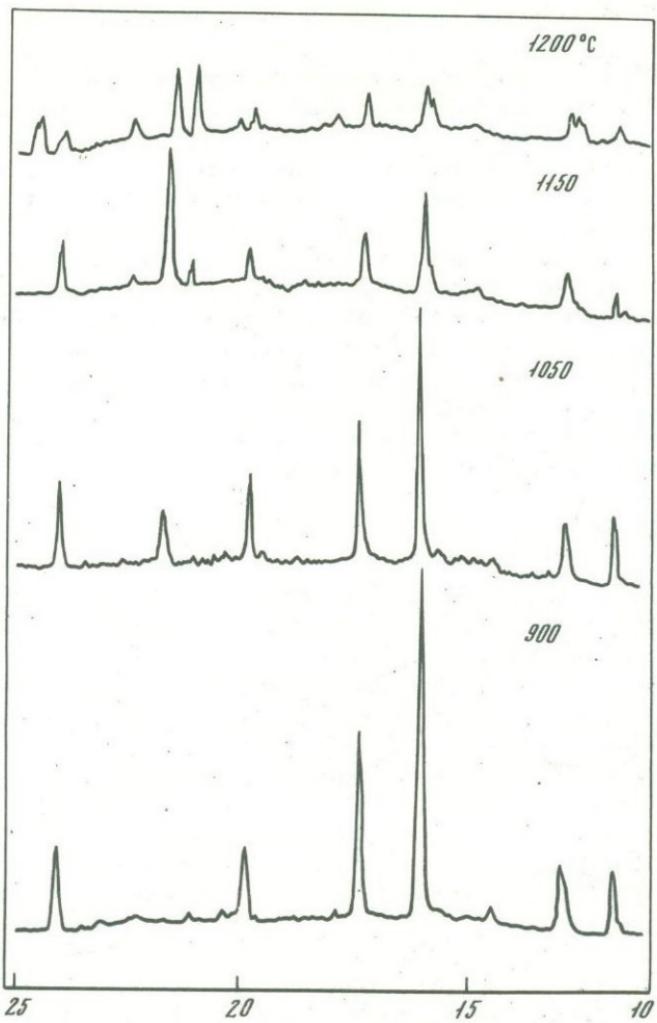


Рис. 4. Дифрактограммы смеси искусственного ильменита с графитом при нагревании в вакууме

кая решетка ильменита не разрушается, снижается лишь интенсивность рефлексов. Образование новых фаз наблюдается при температуре 1150°C . При этом происходит нарушение кристаллической структуры и значение γ снижается до 1,2, что объясняется, по-видимому, образованием вакансий в кислородных слоях кристаллической решетки за счет восстановительного процесса: $[\text{O}] + \text{C} \rightarrow \text{CO}_{\text{газ}} + \square$.

В цитированных работах не рассмотрена возможность образования вакансий в подрешетке кислорода. Однако при сравнении интенсивностей рефлексов ильменита (рис. 4) при $T = 1050$ и 1150°C видно значительное изменение их величины и соотношения, вероят-

но за счет образования кислородных вакансий при восстановлении ильменита графитом.

Полученные результаты по искусственным ильменитам позволяют более четко интерпретировать данные по рентгеноструктурному исследованию собственно ильменитовой фазы природных ильменитов различной степени гипергенной измененности.

Для природных ильменитов, содержащих FeO 3–37% и Fe_2O_3 9–33%, значение u колеблется в пределах 1,5–5,6. В основном соблюдается прямая зависимость величины u от измененности ильменита. Однако по абсолютной величине наблюдаются большие значения, чем для искусственных образцов. Для некоторых образцов с одинаковым химическим составом значение $u = 2,6$ и 5,6. Эти отклонения можно объяснить формированием вакансий в подрешетках, включением атомов примесей и неравновесным перераспределением атомов кислорода, титана и железа по слоям кристаллической решетки, что приводит к неупорядоченности.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированные и природные ильмениты имеют различную величину отношения интенсивностей рефлексов на дифрактограммах, зависящую от упорядочения структуры.
2. Рентгеновское исследование выявило в природных ильменитах корреляцию между структурой и степенью гипергенного изменения.
3. Образование кислородных вакансий в соединениях со структурой ильменита возможно происходит в восстановительной среде углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ленев Л.М., Новохатский И.А. Термодинамические характеристики метатитаната железа. – Изв. АН СССР. Металлургия и горн. дело, 1964, № 4.
2. Нагата Г. Магнетизм горных пород. М.: Мир, 1965.
3. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. М.: Наука, 1969.
4. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов /Под ред. Чуфарова Г.И. и Меня А.Н. М.: Металлургия, 1970.
5. Ishikawa Y., Akimoto S. Magnetic property and crystal chemistry of ilmenite (MeTiO_3) and hematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) Sistem. – J. Phys. Soc. Jap., 1958, v. 13, N 10.
6. Jones D.G. Reaction sequences in the reduction of ilmenite. – Trans. Inst. Mining and Met., 1973, p. 82.
7. Posnjak E., Barth T.F.W. The crystal structure of ilmenite. – Z. Kristallogr., 1934, Bd. 88.

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ ТАНТАЛА, НИОБИЯ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В КАССИТЕРИТЕ

Впервые о продуктах распада твердых растворов в касситерите упоминает П. Рамдор [22], который наблюдал в этом минерале чрезвычайно тонкие, просвечивающие темно-коричневые иголочки. В. Ноллу удалось определить эти тельца как тапиолит: они значительно мягче касситерита и обладают более высоким отражением. Совместно с А. Ньюхаузом [21] ему удалось выделить из касситерита осадок, который по данным спектрального и рентгеноструктурного анализов был определен как минерал изоморфного ряда моссит-тапиолит.

В кристаллах касситерита встречались также ориентированные более крупные включения тапиолита, однако П. Рамдор их считает первичными срастаниями [19]. Им же указывается, что в касситерите из гранитов при распаде твердого раствора выделяется $(\text{Fe}, \text{Mn}) \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, а также колумбит в виде неправильных, но округлых зерен.

Таким образом, наличие в касситеритах tantalа и ниобия, отмечаемое почти всеми исследователями, связывается с присутствием микровключений тапиолита и колумбита, образовавшихся как за счет распада твердого раствора, так и за счет срастаний с касситеритом.

Вопрос о формах нахождения tantalа и ниобия, а также и других элементов-примесей, в касситеритах до сих пор остаётся дискуссионным. Одни исследователи [1, 3, 6, 13, 20] считают, что эти элементы присутствуют в касситеритах только в виде изоморфной примеси, другие [9, 10, 16] утверждают, что все они связаны с микровключениями собственных минералов, третья [5, 11, 12] отстаивает точку зрения о многообразии форм вхождения элементов-примесей в касситерит.

Нами изучались высокотанталоносные касситериты из метасоматически-измененных гранитов одного из кристаллических выступов Русской платформы [12, 18] и на их примере методом количественного фазово-химического анализа с применением других методов (кристаллооптического, рентгеноструктурного, электронного зонда и т. д.) была сделана попытка точного установления всех форм нахождения tantalа и ниобия и определения количественных соотношений этих форм.

Изучавшийся касситерит был выделен из метасоматитов кварц-альбит-полевошпатового состава, в которых он образует отдельные гнезда, участки и прожилки, выполненные ксеноморфными агрегатами зерен и реже встречается в виде кристаллов дипирамидального или короткопризматического габитусов.

Таблица 1

Состав кассiterита из метасоматически-измененных гранитов

Номер образца	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	WO ₃	TiO ₃
1	93,60	0,265	3,90	0,25	0,36
2	81,40	4,54	8,20	0,25	0,82

Примечание. Спектральным анализом в тысячных и сотых долях процента обнаружены Ca, Be, Sc, Ge, Zr, Al, Pb, Zn.

Исследовались средние пробы монофракций кассiterита, отобранные из метасоматитов, выходящих на поверхность (обр. 1) и с глубины 127 м (обр. 2).

Минерал обладает пониженной массой порядка 6,73–6,75 г/см³ и повышенной магнитной восприимчивостью ($I = 150 \cdot 10^{-6}$ см³/г).

Химический анализ обоих образцов кассiterита (табл. 1) показал, что они содержат в повышенных количествах тантал и ниобий, отношение которых колеблется от 1:4 (обр. 1) до 1:1,8 (обр. 2).

Рентгеноструктурным анализом кассiterитов на их дебаеграммах были обнаружены линии колумбита; а во втором образце наряду с ними и линии тапиолита.

При изучении аншлифов описываемого кассiterита в нем было установлено большое количество рудных минералов–микровключенияй. Все они располагаются в кассiterитах спорадически, густо насыщая одни участки и отсутствуя в других. Эти микровключения обладают гораздо большей, чем у кассiterита, отражательной способностью и лучшей полируемостью. Размеры рудных микровключений колеблются от 0,01 мм и менее до сотых долей миллиметра.

По формам выделения и кристаллооптическим особенностям среди рудных микровключений в кассiterите диагностированы магнетит, мартит, тапиолит, колумбит и вольфрамит.

Магнетит образует наиболее крупные включения изометричных зерен размером до 0,1 мм. Часть зерен магнетита замещена гематитом и превращена полностью в мартит – с более высоким отражением.

И в магнетите и соответственно в мартите наблюдаются игольчатые выделения ильменита, представляющие структуру распада твердого раствора магнетит–ильменит. Присутствие этих минералов и обуславливает повышенную магнитную восприимчивость кассiterита и содержания в нем железа (до 3%) и титана (до 0,8%).

В значительно больших количествах в изученных кассiterитах распространены мелкие включения тапиолита, отражение которого выше, чем у кассiterита, но ниже магнетита. Благодаря низкому рельефу и повышенному отражению даже очень мелкие зерна этого

по данным химического анализа

FeO	MgO	MnO	SiO ₂	Сумма
1,40	0,03	0,23	0,70	100,73
2,95	0,03	1,87	0,50	100,56

минерала (сотые доли миллиметра), представляющие собой эмульсионную вкрапленность продуктов распада в кассiterите, хорошо фиксируются и диагностируются. Форма зерен слегка удлиненная, иногда игольчатая, часто почти изометрическая (в зависимости от сечения). В отраженном свете минерал светло–серый, анизотропия довольно четкая, но наблюдается только в иммерсии. В иммерсии же иногда видны и внутренние рефлексы красного цвета.

Колумбит представлен более крупными включениями зерен удлиненной формы до 0,05–0,10 мм.

Анализ колумбита микрорентгеноспектральным методом на приборе МАР-1 показал содержание в нем ниobia около 70% и тантала 4%, отношение Ta:Nb = 1:18, в то время как микрорентгеноспектральный анализ включающего его кассiterита (по нескольким точкам) показал содержание в нем ниobia 0,4–0,5%, а тантала – менее 0,1%.

В кассiterитах были обнаружены и диагностированы также включения вольфрамита в виде удлиненно–призматических довольно крупных (до 0,1–0,15 мм) зерен и их сростков, а также отдельные зерна малакона, кварца, альбита.

Таким образом, оптические исследования описываемых кассiterитов позволили установить в них присутствие разнообразных рудных включений. Однако сделать их количественный подсчет и рассчитать количества тантала, ниobia и других элементов примесей, приходящихся на долю тапиолита, колумбита, изоморфно входящие в сам кассiterит, обычными оптико–минералогическими методами анализа не представляется возможным из–за их неравномерного распределения: они густо насыщают одни участки и отсутствуют в других. Поэтому подсчеты расположенных спорадически микровключений даже в плоскости одного среза не могут представительно характеризовать все зерно кассiterита и тем более какую–либо среднюю пробу кассiterита в целом.

Для более детальных исследований форм нахождения тантала, ниobia и других элементов–примесей в кассiterите и учета точного количественного соотношения этих форм была разработана специаль-

ная методика и выполнены фазово-химические исследования касситеита (аналитик К.Б.Зубынина). Эти исследования проводились на навесках двух охарактеризованных образцов тонкоистертого (до 1–10 мкм) касситеита, выделенного из метасоматически измененных гранитов.

Суть примененной методики фазово-химического анализа касситеита заключалась в стадиальном растворении в различных кислотах тонкоистертой навески минерала для последовательного перевода в раствор сначала относительно легко растворимых минералов—микровключений в касситеите (магнетита, мартита, вольфрамита), затем более трудно растворимых минералов и получения нерастворимого остатка, состоящего из чистого касситеита, свободного от посторонних примесей. Точный количественный учет растворимой и нерастворимой фаз на каждой стадии растворения, полный химический анализ фильтрата и соответствующие пересчеты позволили определить количественные содержания всех минералов микровключений в касситеите, определить содержания тантала, ниобия и других элементов—примесей, находящихся в чистом касситеите в виде изоморфной примеси и рассчитать баланс распределения каждого из этих элементов по их минералам—носителям.

Методика проведения фазового химического анализа показана на схеме (табл. 2), а основные результаты – в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, изученные образцы касситеитов содержат 1,15–1,5% минералов, растворимых в соляной кислоте (титаномагнетит, мартит, вольфрамит) и 4,7–16,9% – тантало–ниобатов, растворившихся в результате второй стадии выщелачивания (см. табл. 2).

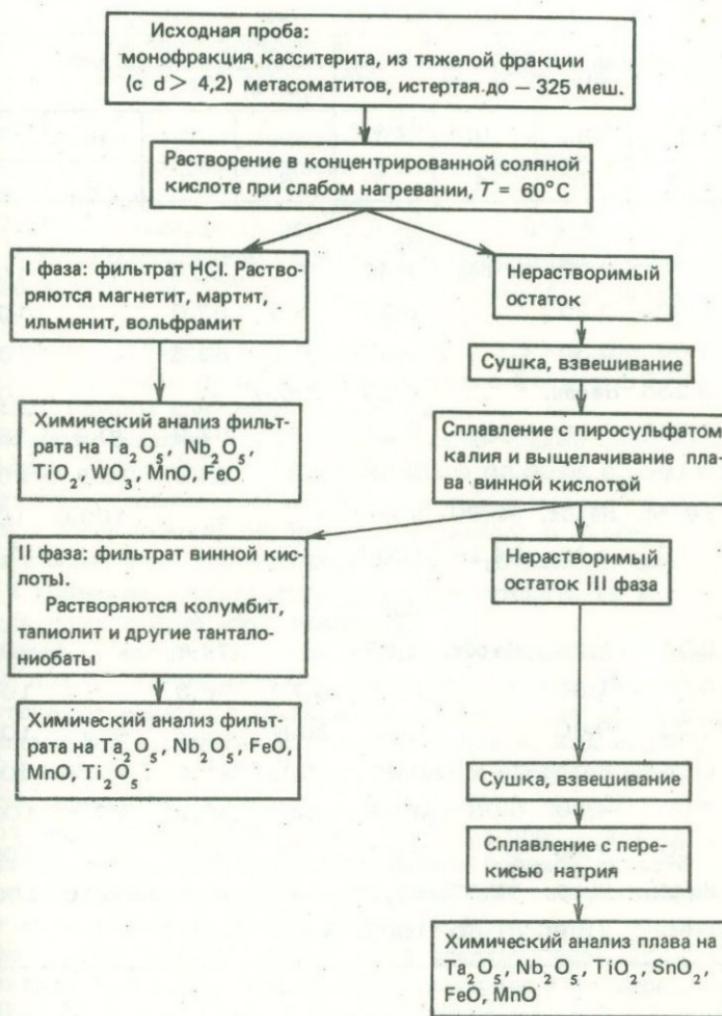
Пересчеты анализов фильтратов второй стадии выщелачивания в совокупности с данными рентгеноструктурного анализа позволили установить, что в касситеите обр. 1 присутствует колумбит состава (в %): Ta_2O_5 3,8; Nb_2O_5 70,5; FeO 15; MnO 4,2, TiO_2 6,4 ($Ta : Nb = 1:8$), а в касситеите обр. 2 присутствует тапиолит состава (в %): Ta_2O_5 26,6, Nb_2O_5 46,2, FeO 13, MnO 10,76, TiO_2 3,5.

Для непосредственного определения содержаний тантала и ниобия входящих изоморфно в решетку касситеита, фазово-химическое исследование последнего было завершено химическим анализом нерастворимого остатка во II фазе, т.е. остатка от винно-кислого выщелачивания плава касситеита с пиросульфатом калия. Этот остаток (III фаза) представляет собою чистый касситеит, из которого в результате предварительного двухстадиального выщелачивания удалены полностью микровключения рудных минералов. Выход его 94,18% для касситеита обр. 1 и 81,60% для касситеита обр. 2. Для вскрытия он был сплавлен с перекисью натрия, сплав растворен и проанализирован колориметрическим методом с родамином БЖ на пятиокись тантала, с родамином в эфирном слое на пятиокись ниобия.

Химические анализы показали следующий состав (в %) чистого касситеита (III фаза, соответственно для обр. 1 и 2): Ta_2O_5 0,09 и 0,05; Nb_2O_5 0,53 и 0,25; SnO_2 99,38 и 99,70.

Таблица 2

Схема фазового химического анализа кассiterита



Спектральные полуколичественные анализы нерастворимого остатка III фазы показали, что содержания в нем железа, марганца, титана, вольфрама находятся на уровне десятитысячных–тысячных долей процента, т.е. практически отсутствуют.

Как видно из вышеприведенных данных, в чистых кассiterитах после удаления из них всех рудных микроявключений содержится (в %): в обр. 1 – 0,09, Ta_2O_5 и 0,53 Nb_2O_5 ($\text{Ta} : \text{Nb} = 1 : 8$), в обр. 2 – 0,05 Ta_2O_5 и 0,25 Nb_2O_5 ($\text{Ta} : \text{Nb} = 1 : 5$). Эти содержания тантала и ниobia близки между собой и содержаниями, определен-

Таблица 3

Распределение элементов-примесей по фазам выщелачивания касситерита

Компонент	Содержание (в %) на касситерит					Распределение по фазам (в отн. %)			
	I	II	III	Сумма		I	II	III	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Обр. 1									
FeO	0,70	0,70	Не обн.	1,40	50,0	50,0	-	-	100,0
MnO	0,03	0,20	"	0,23	13,0	87,0	-	-	100,0
TiO ₂	0,06	0,30	"	0,36	16,7	83,3	-	-	100,0
WO ₃	0,255	Не обн.	"	0,25	100,0	-	-	-	100,0
Ta ₂ O ₅	0,005	0,18	0,08	0,26	1,9	67,9	30,2	-	100,0
Nb ₂ O ₅	0,10	3,30	0,50	3,90	2,6	84,6	12,8	-	100,0
SnO ₂	Не обн.	Не обн.	93,60	93,60	-	-	-	100,0	100,0
Сумма	1,15	4,68	94,18	100,0	-	-	-	-	-
Обр. 2									
FeO	0,75	2,20	Не обн.	2,95	25,4	74,6	-	-	100,0
MnO	0,07	1,80	"	1,87	3,7	96,3	-	-	100,0
TiO ₂	0,22	0,60	"	0,82	26,8	73,2	-	-	100,0
WO ₃	0,25	Не обн.	"	0,25	100,0	-	-	-	100,0
Ta ₂ O ₃	0,01	4,50	0,03	4,54	0,2	99,1	0,7	-	100,0
Nb ₂ O ₅	0,20	7,80	0,20	8,20	2,4	95,2	2,4	-	100,0
SnO ₂	Не обн.	Не обн.	81,37	81,37	-	-	-	100,0	100,0
Сумма	1,50	16,90	81,60	100,0	-	-	-	-	-

ными в касситере микрорентгеноспектральным анализом с помощью электронного микрозонда МАР-1.

Таким образом, можно считать, что 0,10–0,12% Ta₂O₅ и 0,5–0,6% Nb₂O₅ являются пределом изоморфного вхождения этих элементов в изучавшийся касситерит. Все содержания сверх этих значений следует связывать с наличием в минерале микровключений собственно тантало-ниобатов, главным образом колумбита и тапиолита.

Результаты фазово-химических исследований касситерита и расчеты распределения основных элементов-примесей по выделенным и проанализированным фазам этого минерала позволяют сделать ряд важных выводов и заключений. В совокупности с оптико-микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями эти результаты

позволяют рассчитать количественные соотношения минералов — включений изученных образцов кассiterита (см. табл. 3).

Как видно из данных табл. 4, в кассiterите в виде микровключений, обнаруживаемых только специальными методами анализов, содержится довольно большое количество минералов: в обр. 1 — 6,4%, в обр. 2 — 19,6% различных tantalо-ниобатов, титано-магнетита, вольфрамита и др.

Полученные данные анализов позволяют также установить формы нахождения элементов-примесей в кассiterите и их количественные соотношения (см. табл. 3, графы 6, 7, 8).

Железо в кассiterите обр. 1 на 50%, а в обр. 2 — на 25% связано с титаномагнетитом, отчасти с вольфрамитом. Остальные 50% железа в обр. 1 и 75% в обр. 2 связаны с колумбитом и тапиолитом.

Марганец связан в небольшой части — 3,7% в обр. 2 и 13,0% в обр. 1 — с вольфрамитом и соответственно 96,3 и 87,0% — с минералами группы колумбита и тапиолита.

Вольфрам целиком связан с микровключениями одного только вольфрамита. Судя по анализам фильтратов I фазы, вольфрамит содержит значительные количества марганца и железа, а также возможно в виде изоморфной примеси, — tantalа и ниobia.

Из данных этих исследований видно, что железо, марганец, титан и вольфрам в структуру самого кассiterита не входят, а находятся лишь в виде микровключений.

Тантал и ниобий в отличие от перечисленных выше элементов имеют более многообразные формы нахождения в кассiterите. Они присутствуют в нем по крайней мере в виде трех минералов и входят изоморфно в решетку самого кассiterита. Как видно из результатов анализов I фазы, в обоих образцах часть от общего количества этих элементов, а именно: 1,9 и 0,2% пятиокиси tantalа, 2,4 и 2,6% пятиокиси ниobia соответственно в обр. 1 и 2, присутствует в виде растворимых в концентрированной соляной кислоте минералов. В незначительном количестве эти элементы, как указывалось выше, могут присутствовать в виде изоморфной примеси в вольфрамите, но основное их количество в I фазе следует связывать с собственно tantalо-ниобатами, частично перешедшими в фильтрат. Отношение $Ta:Nb$, равные в среднем 1:19, т.е. такие же, как и в самом колумбите, подтверждают эти предположения.

Основное количество tantalа и ниobia присутствует в касситерите обр. 1 в виде колумбита, а в касситерите обр. 2 — в виде тапиолита. С этими минералами связано, как это видно из результатов пересчета химических составов двух фаз (см. табл. 3, графа 7), 67,9% пятиокиси tantalа и 84,5% пятиокиси ниobia в обр. 1 и соответственно 99,1 и 95,2% от общего количества этих элементов в обр. 2.

Абсолютные значения содержаний tantalа и ниobia, входящих изоморфно в касситерит, сравнительно невелики и составляют (см. табл. 3, 4): 0,08% Ta_2O_5 и 0,50% Nb_2O_5 в обр. 1 и 0,03%

Таблица 4

Минеральный состав изученных образцов кассiterита по данным фазового химического анализа (в вес. %)

Минералы	Обр. 1	Обр. 2	Минералы	Обр. 1	Обр. 2
Касситерит	93,6	81,4	Тапиолит	0,1	16,9
Титано-магнетит	0,8	1,0	Прочие: мала-	0,5	0,2
Вольфрамит	0,4	0,4	кон, монацит,		
Колумбит	4,6	0,1	рутил, кварц,		
			альбит		
			Сумма	100,0	100,0

Ta_2O_5 и 0,20% Nb_2O_5 в обр. 2. Однако в зависимости от общего содержания этих элементов в касситеrite их относительные количества различны. Так, в касситеrite обр. 1, содержащем 0,265% Ta_2O_5 и 3,90% Nb_2O_5 , относительные количества тантала и ниобия, входящего в касситерит изоморфно, составляют соответственно 30,2 и 12,8% от общего количества содержаний Ta_2O_5 4,54% и Nb_2O_5 8,20% относительное количество элементов, входящих в минерал изоморфно, составляет всего 0,7 и 2,4% (см. табл. 3, ан. 8).

Наличие микровключений различных тантало-ниобатов в касситеитах из разных глубин или участков месторождения может служить своеобразным геохимическим индикатором состава минералообразующих растворов. Если они были обогащены танталом по сравнению с ниобием, то в касситеите образуются микровключения тапиолита как минерала, изоструктурно близкого к касситеиту; ниобий входит в небольшом количестве в решетку минерала или фиксируется в форме немногих микровключений колумбита. Если тантал не хватает и ниобий резко преобладает над ним, то они в большем количестве входят изоморфно в структуру касситеита и кристаллизуются в микровключениях колумбита, а не в форме ниобийсодержащего тапиолита.

ВЫВОДЫ

1. В изученных образцах касситеита из метасоматически измененных гранитов кристаллического щита такие элементы-примеси, как железо, марганец, ванадий и титан, целиком входят в состав включений титаномагнетита, вольфрамита, рутила, колумбита и тапиолита. Тантал и ниобий наряду с присутствием в виде включений колумбита и тапиолита находятся частично и в виде изоморфной примеси в самом касситеите.

2. Есть основание предполагать, что для исследованных образцов существует предел изоморфизма тантала и ниobia с оловом, равный

0,1% Ta₂O₅ и 0,80% Nb₂O₅. Сверх этих количеств тантал и ниобий не "насышают" решетку кассiterита, а образуют собственные минеральные формы в нем. В изучавшихся касситеритах таковыми оказались колумбиты и тапиолит. Возможно нахождение и других тантало-ниобатов.

3. Для исследований и характеристики элементов-примесей в касситерите одни только определения валовых содержаний их, физико-оптическое и даже локальное микрорентгеноспектральное изучение касситеритов недостаточно. Наряду с ними необходимы и фазовые химические исследования для определения и количественного подсчета всех форм нахождения элементов-примесей в минерале.

4. Количество минеральных включений в касситеритах непостоянно и колеблется в очень широких пределах не только для разных глубин и участков месторождения, но даже и в пределах одного об разца. Поэтому для решения различного рода геохимических, генетических и технологических проблем, необходимо опираться на анализы только чистых образцов касситерита после удаления из них включений физическими и химическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырева А.М. К вопросу о зависимости морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1939, ч. 68, вып. 3.
2. Болдырева А.М. Зависимость морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса. – Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. мин. геохим., 1941, вып. 54.
3. Боровик С.А., Готман Я.Д. О содержании редких и других элементов в касситеритах различного генезиса из месторождений СССР по данным спектральных анализов. – Докл. АН СССР. Нов. сер., 1939, т. 23, № 4.
4. Борисенко Л.Ф., Лизунов Н.В. К вопросу о нахождении скандия и некоторых других редких элементов в касситерите. – Геохимия, 1959, № 1.
5. Вазбукский Г.Л. Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1941, ч. 70, вып. 2.
6. Готман Я.Д. К вопросу о свойствах касситерита в связи с условиями его образования и литература, приведенная в этой работе. – Бюл. МОИП. Отд-ние геол., 1938, т. 16, № 2.
7. Готман Я.Д. Некоторые аномалии свойств касситерита. – Докл. АН СССР. Нов. сер., 1939, т. 23, № 5.
8. Готман Я.Д. Типоморфные особенности касситерита оловорудных месторождений СССР. – Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. Сер. мин. геохим., 1941, № 9, вып. 46.
9. Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситеритов разного генезиса. – Тр. Минерал. музея АН СССР, 1951, вып. 3.
10. Доломанова Е.И., Лидер В.В., Рожанский В.Н. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгеноспектрального анализа. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.

11. Доломанова Е.И., Подольский А.М., Добровольская Н.В. и др. К вопросу об изоморфизме в касситерите. - В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
12. Зубков Л.Б., Галецкий Л.С. О ниобо-танталоносном касситерите из коренных пород северо-западной части Украинского кристаллического щита. - Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 3.
13. Зуев В.Н., Зубков Л.Б., Зубынина К.Б. и др. Новые данные о формах нахождения tantalа и ниobia в вольфрамите. - Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 1.
14. Зуев В.Н., Зубков Л.Б., Чистов Л.Б. О формах нахождения tantalа и ниobia в грейзенизованных вольфрамитоносных гранитах и вольфрамитах одного из месторождений Восточного Забайкалья. - В кн.: Труды I Всесоюзного совещания по минералогии, геохимии, генезису и возможностям комплексного использования вольфрамитовых месторождений СССР. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966.
15. Ициксон М.И., Русанов А.К. Элементы-примеси в касситеритах месторождений Дальнего Востока. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1946, № 5.
16. Корнетова В.А. Об особенностях касситерита из пегматитовой жилы Восточного Забайкалья. - Труды Минерал. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
17. Ларинов Я.И., Толмачев Ю.М. О химическом составе касситеритов. - Докл. АН СССР. Нов. сер. 1937, т. 14, № 5.
18. Лучицкий В.И., Минаков М.А. Оловоносность северо-западной части Украинского кристаллического щита. - Сов. геол., 1939, т. 9, № 4-5.
19. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. М.: ИЛ, 1962.
20. Goldsmith. Geochemistry. Oxford, 1954.
21. Newhaus A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins. - Naturwissenschaften, 1949.
22. Ramdor P. Die Zinnerzschlüche in Marmor der Stilpelmanngrube bei Arandis, Südwestafrika. - Neues Jahrb. Miner., 1935, Beil.-Bd. 70A (1-45).

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ШЕЕЛИТА (ПО ДАННЫМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ)

Как известно, анализ физико-химических условий минералообразования, особенно в его развитии, немыслим без детального изучения состава и структурных особенностей минералов, без наблюдения и изучения разнообразных неоднородностей минералов, возникающих в процессе их роста и изменения.

Изучение структурной и химической неоднородности шеелита проводилось в основном методами люминесцентной спектрофотометрии и микроскопии на образцах из Тырныаузского месторождения в связи с решением ряда генетических и технологических задач.

Шеелит является благоприятным минералом для изучения люминесцентными методами. Обычно он обладает яркой фотолюминесценцией (ФЛ) и катодолюминесценцией (КЛ), хорошо светится при нагревании и возбуждении жестким излучением. Люминесцентное свечение используется для диагностики и определения состава шеелита в поисково-разведочной практике, при рудоразборке, в минералогическом анализе шлихов, руд и концентратов, а также в качестве типоморфного признака. В настоящее время люминесценция шеелита связывается не только с примесью ионов-активаторов, но также с точечными дефектами, обусловленными нестехиометричностью состава, термическими, химическими, кинетическими и радиационными условиями кристаллизации и последующего охлаждения [3, 4]. Люминесцентное собственное, т.е. беспримесное, свечение шеелита происходит при возбуждении ультрафиолетовым светом (УФ) в результате электронных переходов в пределах анионных комплексов, характеризующихся избыточным отрицательным зарядом, т.е. с восстановленным центральным ионом. Спектроскопические и кинетические параметры излучения и особенно возбуждения зависят от типа и степени ассоциации таких комплексов с анионными вакансиями (V_A) или примесями в обеих подрешетках, несущих избыточные положительные заряды [11].

КЛ-люминесценция шеелита и его аналогов отличается [4, 5, 14] механизмом возбуждения, осуществляющимся в тонком приповерхностном слое образца в результате межзонных переходов и последующей рекомбинации возбужденных носителей зарядов на дефектных центрах с избыточными зарядами противоположного знака. Роль примесей в шеелите таких ионов как TR и Mn сводится, в основном, к усложнению спектров собственной люминесценции дополнительными полосами. Наиболее существенно влияние примеси молиб-

дена, которое выражается в резком изменении цвета люминесценции от голубого до желтого и смещении положения полос в спектре возбуждения и излучения [8-10 и др.]. Это явление связывается с электронно-обменным взаимодействием между W- и Mo-анионными комплексами, имеющими разную величину отрицательного заряда по реакции: $[W^{5+}O_4]^{3-} + [Mo^{6+}O_4]^{2-} \rightleftharpoons [W^{6+}O_4]^{2-} + [Mo^{5+}O_4]^{3-}$, смещенной вправо при содержании Mo выше 1. В этом случае желтое свечение, связанное с переходами в центрах с Mo^{5+} , полностью подавляет голубое свечение в результате исчезновения центров с W^{5+} .

Уже первые исследования, связанные с разработкой технологической схемы обогащения, показали, что в рудах Тырныаузского месторождения наряду с чистым шеелитом, имеющим голубое свечение, широко распространен молибдошееелит, характеризующийся белым, кремовым или желтым цветом люминесценции, а также гипергенный повеллит с таким же желтым свечением как и молибдошееелит [16]. Последующие систематические исследования показали, что в составе молибдошееелита содержание молибдена колеблется в широких пределах, достигая в пересчете на $CaMoO_4$ 25% [10]. Было установлено, что преобладающая часть молибдена в молибдошееелите связана с изоморфной формой вхождения в кристаллическую структуру и только незначительная часть представлена мельчайшей вкрапленностью молибденита.

На основании спектрофотометрического изучения люминесценции молибденодержащего шеелита и некоторых других данных было предположено [8], что молибден в структуре шеелита склонен к упорядочению и даже к выделению в виде фазы повеллита в результате распада твердого раствора молибдошееелита. Позднее это предположение подтвердилось результатами исследования спектров возбуждения и излучения, кинетики выщелачивания Mo и W растворами $NaOH$ и Na_2CO_3 при нагревании и, наконец, прямыми наблюдениями в растровом электронном микроскопе (РЭМ) структур распада на образцах после травления щелочью [9]. На приведенных фотографиях (табл. I) отчетливо видна одинаковая ориентировка уплощенных желобков выщелачивания более растворимого повеллита параллельно пинакоиду. Явление упорядочения и распада отчетливо коррелируется с содержанием молибдена в молибдошееелите и может рассматриваться как своеобразное проявление концентрационных фазовых превращений второго рода. Вместе с тем при постоянном составе явления структурного упорядочения и распада находятся в зависимости от температуры. Термоинамика твердого раствора молибдошееелита рассмотрена в специальной работе [1].

С явлением упорядочения и распада прямо или косвенно связано необычное проявление некоторых физических свойств, в том числе неаддитивный характер связи твердости и люминесценции с содержанием молибдена, появление дополнительно совершенной спайности (отдельности) по пинакоиду (001).

В результате спектрофотометрического изучения люминесценции в рудах Тырныауза установлено четыре структурно-химических типа шеелита. Каждый тип отличается содержанием молибдена и формой его вхождения по характерным спектрофотометрическим параметрам люминесценции. К I типу относится шеелит с незначительным содержанием молибдена, характеризующийся голубой люминесценцией с избирательным возбуждением УФ в полосе 250–270 нм. Шеелит II типа характеризуется небольшим и умеренным содержанием молибдена со статистически-изоморфным распределением; он отличается белым, кремовым и светло-желтым свечением и возбуждением 270–280 нм, зависящими от содержания молибдена. Шеелит III типа с упорядоченным распределением молибдена обладает желтым свечением при возбуждении в интервале 280–290 нм в зависимости от содержания молибдена. К IV типу относится шеелит с относительно высоким содержанием молибдена и со структурами распада; для него характерно желтое свечение с возбуждением в полосе с максимумом выше 290 нм, положение которой в спектре обычно колеблется для образцов близкого состава, что связывается с непостоянством содержания молибдена в матрице и присутствием продуктов распада.

Как показали исследования, нередко все четыре типа обнаруживаются вместе, в тесных срастаниях. Характер этих срастаний без визуального наблюдения по цвету люминесценции практически неосуществим. В крупных выделениях при наблюдении в УФ штуфов наблюдались самые разнообразные взаимоотношения типов шеелита с голубым, белым и желтым цветом люминесценции. Точно также оказывались неразличимыми III и IV типы шеелита при изучении шлифов с помощью УФ и люминесцентного микроскопов. Наблюдение зерен и кристаллов шеелита, имеющих неоднородное строение, с помощью обычного микроскопа по существу ничего не дает, вследствие близости оптических свойств шеелита разных типов и высокого оптического рельефа этого минерала в прозрачных шлифах. Применение УФ источника света с фильтрами типа УФС-1 позволяет исследовать взаимоотношения разных типов шеелита, отличающихся по цвету, более уверенно, чем в штуфах. Необходимо отметить, что наблюдение люминесценции при умеренных увеличениях чрезвычайно затруднены вследствие слабой и неравномерной яркости свечения, размытости границ между зернами или их частями, отличающимися цветом свечения, и плохого цветового разрешения. Указанными методами были обнаружены кристаллические зерна шеелита с грубой зональностью роста и замещения. В том и другом случае центральная часть сложена молибдошеелитом с желтым свечением, а внешняя – шеелитом I типа с голубой или белой люминесценцией. Для первых характерны ровные четкие границы между зонами, параллельные внешней огранке; у вторых – границы неровные и расплывчатые. Наряду с этим обнаружены кристаллические зерна с невыдержанными каемками замещения и со структурами замещения по густой ветвящейся сети прожилков. Нередко новообразованные час-

ти шеелита I типа содержат вкрапленность чешуек молибденита. Все эти случаи были уже описаны и получили первое объяснение закономерным изменением температуры, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала среды в процессе минералообразования [7]. Позднее роль изменения температуры и фугитивности серы во времени и пространстве была обоснована термодинамическими расчетами [10] и подтверждена экспериментально [17].

Совершенно новые данные о внутреннем строении шеелита были получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), в котором наблюдение цветной катодной люминесценции (КЛ), возбужденной электронным лучом, осуществлялось с выводом черно-белого и цветного изображения на экран. В последние годы разработаны новые методы наблюдения цветной катодолюминесценции (ЦКЛ) с помощью РЭМ и появился первый опыт использования их в изучении внутреннего строения минералов [12, 13, 15].

Замечательной особенностью ЦКЛ в РЭМ является возможность наблюдения цветных изображений объектов, имеющих размер меньший, чем длина волн. Целый ряд разработанных приемов и приспособлений позволяет снимать заряд с диэлектрических образцов, т.е. работать без специальных покрытий, а также работать в стробоскопическом режиме.

Изучение внутреннего строения кристаллов шеелита, с помощью метода ЦКЛ в РЭМ проводилось на образцах, в которых неоднородное строение обнаруживалось по различию в цвете свечения при возбуждении УФ светом.

Зональное строение шеелита, такое же грубое как и при фото-возбуждении, особенно отчетливо наблюдалось в РЭМ в синем и красном цветоделенном изображении. Центральная часть кристаллов с желтой люминесценцией в синем фильтре кажется темной, а периферическая, с голубой люминесценцией наоборот очень яркой (табл. II, 1). Смена фильтра на красный дает обратную картину (табл. II, 2-4).

Отмеченная выше связь цвета люминесценции с содержанием молибдена подтверждается соответствующим зональным распределением молибдена в тех же кристаллах, выявленным с помощью рентгеновского микроанализатора (табл. III) [12]. Поэтому можно считать, что выявленные по цвету КЛ детали внутреннего строения шеелита, о которых идет речь, определяются в первую очередь неравномерным распределением молибдена.

Для всех полученных изображений характерна четкость границ между частями кристаллов с разным цветом свечения. Благодаря этому обстоятельству для многих кристаллов установлена последовательная смена одних зон роста другими, отличающимися содержанием молибдена, нарастание на молибдошеелит зон шеелита, обрастания деформированных кристаллов молибдошеелита шеелитом (рис. 5), отчетливые структуры замещения и другие детали.

Особенно хорошо видна тонкая ритмичная зональность во всех изученных кристаллах с голубой КЛ. Эта зональность не обнаружена

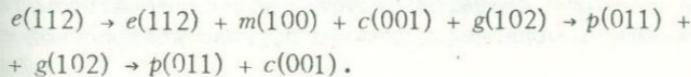
вается ни в люминесцентном микроскопе, ни с помощью рентгеновского микроанализатора, обусловлена чрезвычайно небольшими колебаниями в содержании молибдена. Сравнение изображений, полученных в синем и красном фильтре, свидетельствует об инверсии свечения соседних зон, что соответствует ритмичной смене состава.

Кроме тонкой ритмичной зональности на цветоделенных изображениях отчетливо наблюдаются "паразитные" пирамиды нарастания вицинальных граней, отличающихся аномально высоким содержанием молибдена (см. табл. II, III). Можно видеть, что они приурочены к границам мозаичных блоков.

Следует отметить, что ЦКЛ-изображения не выявляют тонкие детали зональности в центральных частях кристаллов, сложенных молибдошеллитом. Для них более эффективно использование рентгеновского микроанализатора. Характер зональности молибдошеллита обнаруживается на изображениях сформированных в обратно-рассеянных электронах и по прямому определению содержания молибдена на профиле через кристалл (см. табл. III). Можно видеть, что внешняя маломолибденистая часть в поглощенных электронах и в Mo-пучках выглядит весьма однородной.

Заслуживает внимания выявленное с помощью ЦКЛ в РЭМ секториальное строение кристаллов шеелита, особенно отчетливое для молибдошеллита. На синтезированных цветных снимках [12] и на цветоделенных черно-белых изображениях секториальность выявляется по различной интенсивности свечения сопряженных пирамид роста. О природе секториальности в шеелите пока можно делать только предположения. Поскольку в микроанализаторе она не обнаруживается, связывать ее с различным содержанием молибдена нет оснований. Поэтому можно допустить, что пирамиды с более ярким желтым свечением характеризуются повышенной концентрацией центров люминесценции, т.е. комплексов, содержащих пятивалентный молибден. В этом случае по правилам компенсации зарядов соответствующие пирамиды роста должны отличаться большей нестехиометричностью с дефицитом анионов.

Анализ зонально-секториального строения кристаллов шеелита позволяет реконструировать кристалломорфологическую эволюцию в процессе их роста в следующей последовательной смене граничных форм:



Возможность использования морфологических рядов минералов в поисково-оценочной практике, показанная на примере кассiterита [6], по-видимому, может быть применима и к шеелиту, поскольку в наиболее мощных частях рудных тел встречаются исключительно кристаллы, оформленные самыми плотными гранями $e(112)$. Они же приурочены к ассоциациям продуктивной формации послескарновых метасоматитов. Все другие формы характерны для периферических частей рудного поля или принадлежат более поздним формациям.

Особого рассмотрения заслуживают выявленные методом люминесцентной оптической микроскопии структуры замещения молибдошебелита с периферии или по сети трещин чистым шебелитом или вместе с молибденитом. Применение ЦКЛ в РЭМ позволило существенно расширить представление о масштабах развития, типах и механизмах реакционного взаимодействия между минералами молибдена и вольфрама.

Самый распространенный случай замещения, выявляемый при изучении одноцветных катодолюминесцентных изображений с различными фильтрами, — это развитие прожилков мощностью от 4–5 мкм и выше, образующих нередко густую ветвящуюся сеть. В зональных кристаллах прожилки пород пересекают все зоны независимо от их состава при сохранении своей мощности. Иногда они располагаются на продолжении трещин во вмещающей породе, выполненных нелюминесцирующими минералами (темный цвет на любом цветоделенном изображении). При этом основная масса светящихся прожилков не выходит за пределы кристаллов шебелита и лишь в редких случаях заканчивается во вмещающих минералах. По простирианию прожилки иногда выклиниваются. Нередко они приурочены к участкам кристаллов с обилием вициналей, паразитных пирамид нарастания, а также к границам срастания индивидов. Прожилки характеризуются ярким свечением на изображениях через синий фильтр и полностью гаснут с красным фильтром, что однозначно доказывает их синее КЛ свечение, которое соответствует составу чистого шебелита, без существенной примеси изоморфного молибдена.

Свообразные реакционные взаимоотношения наблюдаются на кристаллах, центральная часть которых характеризуется отчетливо выраженным ритмично зональным строением и относительно слабым свечением. Тонкая ритмичная зональность ядра образована чередованием слабосветящихся и совершенно несветящихся через синий фильтр полос. Внешняя ярко люминесцирующая голубым (синим) светом часть кристалла охватывает ядро со всех сторон, образуя кайму переменной мощности. Граница между ними неровная, ломаная проходит как поперек зональности ядра, так и вдоль нее, причем ни в одном из этих направлений не намечается преимущественного замещения. Сравнение изображения фрагмента кристалла с синим и красным фильтром свидетельствует о чисто шебелитовом составе внешней каймы и молибдошебелитовой природе центральной части.

Неровный "изъеденный" характер имеет и внешняя граница кристалла с основной массой, сложенной агрегатом тонкочешуйчатого флогопита с обильной вкрапленностью молибденита, которая хорошо видна на изображении образца во вторичной электронной эмиссии. В КЛ изображении отчетливо видно, что молибденит с флогопитом развиваются, замещая кристаллы с периферии или по трещинам с пересечением зон роста.

На цветоделенных изображениях катодолюминесценции зональных кристаллов нередко выявляются интересные детали структур замеще-

ния, позволяющие делать выводы о механизме соответствующих процессов. Граница замещения шеелитом ритмично-зонального ядра кристалла очень четкая. Внешняя замещающая зона хотя и отличается значительно более однородным строением и, соответственно, составом, тем не менее в ней прослеживаются отдельные тонкие полосы с более ярким свечением, расположенные на продолжении ритмов тонко полосчатого ядра, что связано с унаследованием внутреннего строения замещенной части кристалла. Из этого со всей очевидностью следует, что замещение ритмично-зонального молибдошеелита шеелитом происходит не путем растворения с последующим отложением вещества, а в результате избирательного диффузионного твердофазного обмена с пропорциональным выносом из кристалла молибдена, зависящем от его содержания в разных зонах.

В связи с этим возникает вопрос о возможности использования коэффициентов распределения молибдена между "существующими" зонами роста разного состава в молибдошеелите и реликтовыми зонами замещающего его шеелита с целью оценки изменчивости внешних параметров минералообразования. Образование реакционных кайм шеелита первого типа вокруг зерен молибдошеелита второго, третьего и четвертого типов широко распространено и обнаруживается в большинстве исследованных кристаллов, хотя оно проявлено в разной степени.

В высокомолибденистом шеелите третьего и четвертого структурнохимических типов вдоль прожилков шеелита первого типа отчетливо выделяются участки молибдошеелита с разной интенсивностью желтого свечения. Изменчивость интенсивности свечения, очевидно, следует связывать с развитием процессов избирательного восстановления молибдена в результате разрушения центров свечения и образования окраски под влиянием мощного электронного возбуждения [5]. В связи с этим можно сделать вывод о том, что маломолибденистые участки обеспечивают яркое свечение, а высокомолибденистые – более тусклое.

Следует считать, что вдоль прожилков шеелита содержание молибдена в молибдошеелите уменьшается не постоянно, а скачкообразно. По-видимому, часть шеелита образуется путем выполнения тонких трещин в молибдошеелите, а другая – метасоматическим путем с образованием реакционных каемок, содержащих чешуйки молибденита.

Применение методики наблюдения катодолюминесценции в стробоскопическом режиме позволяет подметить такие детали реакционных взаимоотношений, возможность наблюдения которых в методе ЦКЛ в обычном режиме затруднена из-за близкого спектрального состава изучаемых фаз либо из-за существенно худшего пространственного разрешения. На таких изображениях вдоль границы замещения ритмично зонального молибдошеелита шеелитом в стробоскопическом режиме прослеживаются тонкая, около 1 мкм, каемка, отличающаяся от окружающего фона большей яркостью и меньшим време-

менем разгорания свечения по экспоненте. Поэтому сравнение с кинетическими характеристиками затухания люминесценции вольфрамов и молибдатов кальция [2] позволяет идентифицировать эту каёмку с чистым шеелитом.

Вместе с тем большая интенсивность свечения пограничной каёмы свидетельствует о высокой концентрации центров люминесценции. Если замещение молибдошееелита шеелитом сопровождается, как было показано, выше выносом молибдена, то на фронте замещения, по-видимому, должно возрастать количество анионных вакансий, стабилизирующих восстановленные формы, вместе с которыми они образуют центры свечения. Вероятно, восстановительная обстановка, возникающая в трещинах кристаллов молибдошееелита благодаря высокой активности сульфидной серы в минералообразующих растворах, также способствует избирательному восстановлению молибдена с образованием центров свечения. Снижение его заряда стимулирует предпочтительную диффузию молибдена в направлении трещин, где он либо связывается в виде молибденита, либо полностью выносится за пределы кристалла.

Возможность прямого наблюдения включений повеллита в молибдошееелите методом обычной и поляризованной оптических микроскопии неосуществима из-за близости отпических констант и небольшого размера включений (толщина углублений травления менее 1,5 мкм). Попытки изучения в УФ микроскопе также не увенчались успехом вследствие полного совпадения цвета люминесценции молибдошееелита и повеллита. По этой же причине не выявляются включения фазы повеллита и при изучении КЛ в черно-белом варианте в обычном режиме РЭМ. Однако уже вариант цветного контраста позволяет видеть даже при умеренных увеличениях в красном фильтре систему ориентированных параллельно пинакоиду полосок, отличающихся относительной интенсивностью свечения, в синем фильтре эти полосы не выявляются. Расшифровка природы этого явления без привлечения дополнительных данных затруднительна, а идентификация наблюдаемых полос с включениями повеллита невозможна. Учитывая связь интенсивности цвета фотoluminesценции с содержанием молибдена в молибдошееелите, можно допустить, что в данном случае имеет место чередование участков, отличающихся составом. Но остается открытый вопрос, обусловлена ли наблюдаемая ритмичность состава обычной тонкой зональностью или вторичными процессами, связанными с выделением фазы повеллита при распаде твердого раствора.

Наблюдения КЛ молибдошееелитов в РЭМ без фильтров в стробоскопическом режиме начальной стадии разгорания свечения позволяют более точно идентифицировать наблюдаемые фазы по известным различным кинетическим характеристикам шеелита и повеллита [2]. На изображениях в стробоскопическом режиме отчетливо выявляются группы тонких полос, параллельных пинакоиду (001), отличающиеся интенсивностью свечения. Темные полосы по своей толщине вполне соответствуют упоминавшимся ранее углублениям выщелачивания и

характеризуют фазу с большим временем разгорания, чем светлые полосы. На этом основании они однозначно идентифицируются с включениями повелита. Светлые полосы, следовательно, отвечают молибдошебелиту.

Наблюдения в стробоскопическом режиме показывают, что на участках пересечения молибдошебелита с параллельными включениями повелита границы прожилков шебелита и молибденита имеют зубчатый характер, что свидетельствует об избирательном характере замещений! Отсюда следует важный для понимания физико-химических условий минералообразования вывод о том, что процесс распада молибдошебелита на фазы предшествовал замещению его шебелитом и молибденитом.

Выявленные реакционные соотношения между молибдошебелитом и шебелитом (с молибденитом) служат важным свидетельством изменения внешних факторов в процессе минералообразования. Это изменение безусловно происходит во времени. Возможно, оно отражает также существование соответствующих градиентов в пространстве – в последовательной смене одной минеральной ассоциации другой. Среди этих факторов снижение температуры во времени служит простейшим объяснением рассматриваемых реакций. Действительно, меньшим температурам отвечает равновесный состав молибдошебелита с меньшим содержанием молибдена. Однако следует обратить внимание на то, что границы замещения имеют очень резкий характер и разделяют фазы существенно разного состава. Более того, реакционные соотношения несут признаки зональности со ступенчатым изменением состава между исходной фазой молибдошебелита и конечным продуктом – чистым шебелитом, которые прослеживаются на микроскопическом уровне. Ясно, что такой характер изменения состава не может быть связан с температурой, для которой столь резкие и нелинейные градиенты невозможно представить. Поэтому следует рассмотреть влияние других факторов, среди которых ведущая роль принадлежит изменению кислотности растворов. Очевидно, каждому интервалу значений pH растворов отвечает определенное равновесие между соотношением активностей Mo и W в растворах и составом молибдошебелита. Как известно, с кислотностью функционально связан окислительно-восстановительный потенциал, регулирующий валентные формы ионов в том числе вольфрама, молибдена, а также серы. С этих позиций можно найти удовлетворительное объяснение того, что за счет молибдошебелита вместе с шебелитом развивается молибденит с более восстановленными формами молибдена. Причины и условия изменения кислотности растворов и их окислительных потенциалов следует рассматривать в связи с метасоматической зональностью. Здесь следует только отметить, что выявленные факты замещения молибдошебелита шебелитом и молибденитом позволяют поставить вопрос о роли процессов регенерации и перераспределении молибдена и вольфрама по минеральным фазам в пространстве и переотложении их в поздний стадии.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показывают, что применение структурночувствительных методов, к которым относится люминесценция, позволяет не только выявлять фазовую неоднородность минералов и непосредственно наблюдать обусловленные ею детали внутреннего строения, но также определять их природу с рассмотрением механизма и условий образования.

2. Установлено, что грубая и тонкая ритмичная зональность связана с изменением содержания молибдена в процессе кристаллизации.

3. Показано, что зарождение "паразитных" пирамид роста и смена одних простых форм другими также сопровождается изменением состава шеелита.

4. Намечена связь секториального строения молибдошееелита с разной концентрацией восстановительных форм молибдена и анионных вакансий в разных пирамидах роста.

5. На основе анализа последовательной смены простых форм в зональных кристаллах реконструирована кристалломорфологическая и химическая эволюция шеелита во времени и пространстве.

6. Обнаруженные структуры распада твердого раствора, обрастание деформированных кристаллов молибдошееелита и замещение их с периферии и по сети тонких трещин шеелитом или шеелитом вместе с молибденитом так же, как и зональность, обусловлены ограничениями изоморфного вхождения молибдена в структуру шеелита, связанными со снижением температуры и с изменением кислотности и окислительно-восстановительного потенциала минералообразующих растворов.

7. Показано, что замещение молибдошееелита шеелитом осуществляется после распада твердого раствора на фазы путем твердофазной диффузии, на скорость которой влияет наряду с температурой концентрация анионных вакансий и радикалов с восстановленным молибденом, зависящая от окислительного потенциала и активности серы на фронте замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Граменицкий Е.Н. Термодинамика твердого раствора молибдошееелита. — В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976.
2. Архангельская В.А., Толстой Н.А. Кинетика свечения вольфрамитов и оксида цинка. — Оптика и спектроскопия, 1958, т. 5, вып. 4.
3. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971.
4. Гурвич А.М., Ильмас Э.Р., Савишина Т.И., Томбак М.И. Исследование электронных процессов, происходящих при возбуждении стационарной люминесценции и фосфоресценции вольфрамата кальция. — Журн. прикл. спектроскопии, 1971, т. 14, № 6.

5. Гутман В.Б. Влияние электронного облучения на люминесцентные свойства вольфрамата кальция. – Журн. прикл. спектроскопии, 1967, т. 7, № 1.
6. Евзикова Н.З. Практический аспект кристалломорфологии касситерита. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, т. 101, вып. 2.
7. Кононов О.В. О поведении вольфрама и молибдена в процессе формирования Тырныаузского скарнового месторождения. – Вестн. МГУ. Сер. биол., почв., геол. и географ., 1958, вып. 3.
8. Кононов О.В. Особенности фотолюминесценции молибденодержащих шеелитов. – Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 1.
9. Кононов О.В. Структуры распада твердых растворов в молибдошееelite. – Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 5.
10. Кононов О.В., Граменицкий Е.Н. Зональность молибден–вольфрамового оруденения Тырныауза. – Геол. рудн. месторожд., 1972, № 1.
11. Кононов О.В. Природа и структурные типы центров стационарной люминесценции шеелита. – Журн. прикл. спектроскопии, 1974, т. 21, вып. 4.
12. Кононов О.В., Спивак Г.В., Сапарин Г.В. и др. Цветной контраст в растровой электронной микроскопии. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 11.
13. Кононов О.В., Спивак Г.В., Слуев В.И., Сапарин Г.В. Люминесцентное изучение молибдошееелита с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа. – Геол. рудн. месторожд. 1976, вып. 1.
14. Москвин А.В. Катодолюминесценция. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1945, т. 9, № 4–5.
15. Спивак Г.В., Сапарин Г.В., Антошин М.К. и др. Наблюдение молибдошееелита в катодолюминесценции с помощью растрового электронного микроскопа. – Вестн. МГУ, Сер. геол., 1973, вып. 6.
16. Хрушов Н.А. Молибден в рудах Тырныауза. – Цветные металлы, 1948, № 2.
17. Effects of oxygen and sulfur fugacities on the scheelite-tungstenite and pollawite-molybdenite stability relations. – Econ. Geol., 1977, v. 72.

МОНОКЛИННЫЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫЕ БОРАТЫ СЕРИИ ГУЛСИТА-ПАЙГЕИТА И ПРОДУКТЫ ИХ ГИСТЕРОГЕННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

Моноклинные бораты серии гулсита – пайгейта являются оловосодержащими твердыми растворами сложного состава, в которых количества магния, двух- и трехвалентного железа и четырехвалентного олова изменяются в широких пределах при сохранении их гомогенности и принадлежности к единой изоморфной серии с общей химической формулой: $(\text{MgFe}^{2+})_2(\text{Mg}_x\text{Sn}_x^{4+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+})\text{BO}_3\text{O}_2$.

В природе известен их структурный аналог – пинакиолит, магнезиально-марганцевый борат [13], содержащий не только двух- и трех-, но и четырехвалентный марганец [20] и 0,06% олова, что установлено при изучении образца пинакиолита № 75558 из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана на микрозонде ГЕОХИ АН СССР.

Ромбическими аналогами боратов серии гулсита – пайгейта являются бораты серии людвигита – вонсенита, свойства, минеральные ассоциации, закономерности изменения химического состава и продукты эндогенного и гипергенного преобразования которых хорошо изучены [1, 2, 7, 8].

Рассматриваемые моноклинные бораты – гулсит и пайгейт были обнаружены и изучены А. Кнопфом и В.Т. Шаллером [19, 21] в контактовых ореолах гор Брукс и Ир полуострова Сьюард на Аляске в США. Химическими анализами устанавливалась принадлежность новых минералов к магнезиально-железистым боратам, содержащим двуокись олова в количествах 7,7 и 3%, соответственно в гулсите и пайгейте. Одновременное присутствие в изученных образцах и моноклинного пайгейта, и ромбического вонсенита обусловило различное классификационное отнесение пайгейта то к ромбическим [13], то к моноклинным боратам (В.Т. Шаллер, личное сообщение, 1962). Рентгенографическое изучение гулсита [18] установило его принадлежность к минералам моноклинной сингонии, позднее подтвержденную при изучении монокристаллов гулсита из нашей коллекции В.И. Мокеевой в ГЕОХИ АН СССР и коллективом исследователей в МГУ [17] на образце из коллекции Лабста. Моноклинность природного и искусственного гулситов и наличие моноклинных разностей синтезированного $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ подтверждается

Е.Н. Диманом, И.Я. Некрасовым и их коллегами [12, 16]. При этом ими предполагалась возможность вхождения в состав и мон-

клинико- и ромбических магнезиально-железистых боратов одновременно как двух-, так и четырехвалентного олова [15, 16]. Применение метода ГР-спектроскопии показало присутствие в оловосодержащих боратах серии людвигита — вонсенита и в гулсите только четырехвалентного олова [9]. Независимо факт присутствия только четырехвалентного олова в гулсите подтвержден американскими учеными [22]. Отсутствие данных изучения диагностических особенностей пайгейта и особенно данных его кристаллохимии обусловило попытку дискредитации пайгейта как минерального вида. Несмотря на то, что В.Т. Шаллер был убежден в структурном отличии пайгейта от вонсенита, было высказано мнение [24] об идентичности пайгейта и вонсенита, на подкрепленное кристаллохимическими данными. С этим нельзя согласиться в свете новых данных изучения боратов как из указанных ранее месторождений Аляски, так и из новых месторождений на территории СССР [5, 6, 7]. Новые факты не только устанавливают принадлежность пайгейта к моноклинным минералам, но и четко определяют его положение в изоморфной серии гулсита — пайгейта. Обнаружение высокомагнезиальных разностей гулсита в Якутии, на Чукотке и на Аляске позволяют рассматривать с единых позиций особенности изменения состава оловосодержащих моноклинных боратов серии гулсита — пайгейта в целом и провести их сравнение с ромбическими боратами серии людвигита — вонсенита.

Прикладное значение детального изучения магнезиально-железистых боратов в целом определяется их повсеместной оловоносностью. Содержания олова в них либо сопоставимо с содержаниями в рудах промышленных месторождений кассiterита, либо значительно превышает таковые (рис. 1, 2, таблица). Независимые исследования оловоносности ромбических боратов, проведенные нами [7, 8, 9] и И.Я. Некрасовым [16], оказались взаимодополняющими. Данные И.Я. Некрасова, характеризующие оловоносность боратов серии людвигита — вонсенита хр. Тас-Хаяхтах и Селенняхского кряжа в Якутии, показали, что содержания олова максимальны в людвигитах с железистостью 50% и составляют около 2%; при этом наблюдается падение содержаний олова по мере уменьшения или увеличения железистости людвигита (в пределах железистости 25–75% для минералов этой подгруппы). В разностях магнезиолюдвигитового (с железистостью 0–25%) и вонсенитового состава (с железистостью 75–100%) продолжается уменьшение содержаний олова до весьма низких по мере уменьшения или увеличения железистости магнезиолюдвигита или вонсенита, соответственно.

Для обсуждаемых данных отчетливо проявлена тенденция совпадения полученных результатов с формой кривой, ограничивающей максимальные значения оловоносности для ромбических боратов данной железистости. Данные, приводимые для месторождений других регионов, получены И.Я. Некрасовым на образцах из нашей коллекции, ранее совместно изученных рентгенометрически [11]. Использование методов спектрального анализа для определения со-

Таблица

Содержание олова в различных по железистости моноклинных боратах серии гулсита — пайгейта и существующих с ними магнезиолюдвигита и вонсенита

Регион	Содержание		Номер образца ^{2*} или источник
	f, %	SnO ₂ , %	
1	2	3	4
Магнезиолюдвигит, f = 0-25			
Уч. Снежный, Якутия	15	0,18	B-0672*
Магнезиогулсит, f = 0-25			
Тот же	14	0,91	B-0674*
Уч. Моральныи,	17	1,23	B-0236
Якутия			
Тот же	16	1,37	B-0325
Гора Брукс, Аляска	20	2,28	AC-0503
Уч. Итеньюргинский,	23	5,05	ЧД-08
Чукотка			
Гулсит, f = 25-75			
Синтезированный минерал	48	14,86	Некрасов и др., 1970
Гора Брукс, Аляска	71	12,03	Vlisidis, Schaller, 1974
Тот же	72	11,85	AC-0521
Пайгейт, f = 75-100			
Гора Брукс, Аляска	80	9,50	Vlisidis, Schaller, 1974
Тот же	79	7,70	Schaller, 1911
"	85	7,32	Vlisidis, Schaller, 1974
"	83	4,70	Тот же
"	90	4,69	"
"	90	4,15	"
Гора Ир, Аляска	85	4,03	AC-0215
Гора Брукс, Аляска	87	3,91	AC-0468
Тот же	88	3,89	AC-0489
"	91	3,18	Schaller, 1911
Гора Брукс, Аляска	89	2,97	Schaller, 1911
Уч. Моральныи,	90	2,27	B-01484-М
Якутия			
Гора Брукс, Аляска	91	2,27	AC-0466
Тот же	91	2,27	AC-0471
Уч. Моральныи,	92	2,01	B-01497
Якутия			

Таблица (окончание)

1	2	3	4
Тот же	92	1,89	B-01491
Гора Брукс, Аляска	92	1,82	AC-0467
Тот же	92	1,76	AC-0487
уч. Моральныи,	93	1,64	B-01486
Якутия			
Тот же	95	1,56	B-0262 *
"	95	1,51	B-01451
"	96	1,39	B-01452
"	97	0,84	1-01440
Синтезированный минерал	100	Нет	Некрасов и др., 1970
		Вонсенит, $f = 75-100$	
Уч. Моральныи, Якутия	86	0,30	B-0259 *

* Магнезиолюдвигит и магнезиогуллит или пайгейт и вонсенит.

2* Образцы из коллекции автора работы.

Примечание. Железистость боратов (f , %) определена по
удельному весу с точностью $\pm 5\%$. Содержания олова измерялись
на приборе "Минерал-2".

дражаний олова в боратах с высоким суммарным количеством железа не обеспечивало необходимую нам точность и воспроизведение данных, а также проведение массовых анализов. Это послужило причиной использования для определения олова в ромбических и моноклинных боратах на рентгеновском анализаторе "Минерал-3" с порогом чувствительности 0,02% олова.

В качестве объектов исследования оловоносности ромбических боратов были избранны опорные разрезы из рудных залежей хр. Тас-Хаяхтах и Селенняхского кряжа в Якутии, как наиболее представительные, а также образцы из многих советских и зарубежных месторождений, т.е. весь материал изучения скарновых месторождений бора и олова. Полученные данные не опровергают вывод И.Я. Некрасова о максимальной оловоносности среднежелезистых разностей людвигита. В то же время оказалось возможным установить, что изоморфная емкость боратов для олова одинаковой железистости варьирует в широких пределах для разных рудных тел и месторождений, что видно на рис. 1. Совершенно отчетливо проявлено уменьшение содержания олова в ромбических боратах по мере удаления скарновых зон от непосредственного контакта с гранитной интрузией: в этом же направлении происходит уменьшение

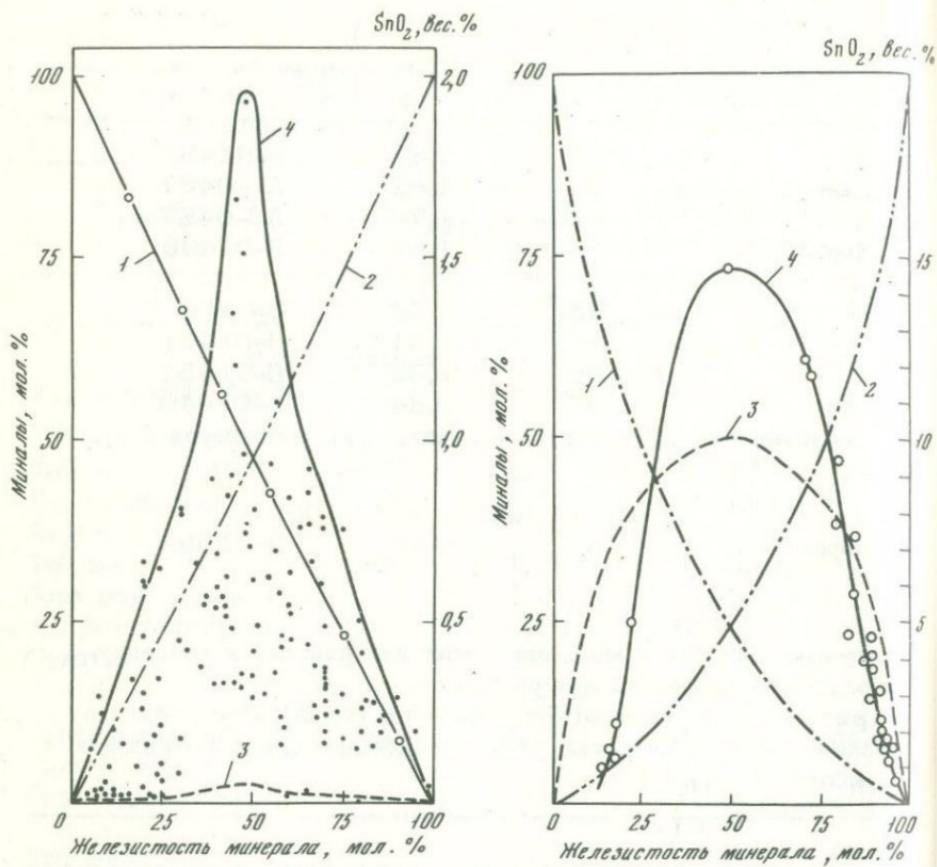


Рис. 1. Изменение содержаний SnO_2 в ромбических магнезиально-железистых боратах серии людвигита – вонсенита и их корреляция с изменением роли слагающих минералы миналов: магнезиального $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ (1), железистого $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ (2) и оловянного $(\text{MgFe}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}^{4+})\text{BO}_3\text{O}_2$ (3) по оси ординат. 4 – максимально возможное содержания SnO_2 в ромбических боратах; (точки – данные анализов боратов нашей коллекции из месторождений разных регионов)

Рис. 2. Изменение содержаний SnO_2 в моноклинных магнезиально-железистых боратах серии гулсита – пайгейта и их корреляция с изменением роли слагающих минералы миналов: магнезиального $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ (1), железистого $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ (2) и оловянного $(\text{MgFe}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}^{4+})\text{BO}_3\text{O}_2$ (3); 4 – кривая изменения содержания SnO_2 (соответствует данным, приведенным в таблице)

железистости боратов. Не исключено, что оловоносность боратов изменяется в направлении движения растворов на фоне увеличивающейся основности замещаемых скарновых пород и мраморов. Наиболее оловоносные разности боратов являются одновременно и наиболее высокотемпературными образованиями. В отличие от людигита и магнезиолюдигита, вонсенитовые по составу бораты на большинстве изученных месторождений являются поздними и замещают людигит (или пайгейт, как будет показано далее). Характеризуя процессы известково-скарнового замещения ранних магнезиальных скарнов, вонсениты являются более низкотемпературными минералами. Они образуются на фоне возрастающей кислотности гидротермальных растворов в области меньших температур, что определяет их меньшую изоморфную емкость в отношении олова. Малая изоморфная емкость ромбических боратов определяла низкие валовые содержания олова даже в людигитовых рудах, редко превышавших 0,5–1,2% в оловорудных провинциях СССР, ГДР, США и других регионов. Именно поэтому значительный интерес представляли месторождения моноклинных магнезиально-железистых боратов, содержания олова в которых на порядок превышают таковые в ромбических боратах сопоставимой железистости.

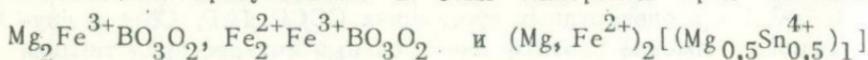
Возможность обнаружения в СССР моноклинных боратов серии гулсита–пайгейта высказывалась нами на основании аналогии минеральных ассоциаций боратовых хр. Тас–Хаяхтах с таковыми для пайгейта и вонсенита на месторождениях Аляски [8]. Проведенные на полуострове Сьюард исследования позволили не только собрать необходимый для исследований материал, но и установить наличие оловоносных моноклинных боратов на участках Моральном и Снежном в Якутии и на Итеньюргинском проявлении в Восточной Чукотке [6].

В настоящей работе рассматриваются аспекты оловоносности моноклинных боратов, особенности изоморфных замещений в пределах серии гулсита – пайгейта и явления распада этих твердых растворов. Особенности диагностики и типоморфные ассоциации минералов этой серии заслуживают описания в отдельной работе. Литературные данные о содержаниях олова в гулсите и пайгейте приведены В.И. Шаллером и А.К. Влисидис [21, 24] и характеризуют их разности с железистостью 71–90%, содержания олова в которых изменяются от 12 до 3% SnO_2 (таблица). Данные об оловоносности маложелезистых и высокожелезистых разностей, равно как и тех, что изучены американскими исследователями, но из наших коллекций, приведены впервые (см. рис. 2 и таблицу); отчетливо наблюдается согласование литературных и наших данных для боратов сопоставимой железистости.

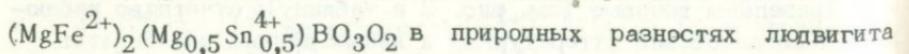
Новый фактический материал подтверждает принадлежность магнезиогулсита, гулсита и пайгейта к моноклинным минералам [7], а следовательно, и необходимость их объединения в единую изоморфную серию гулсита – пайгейта. Учитывая почти полностью взаимоисключающее изменение содержаний магния и двухвалентного же-

за в этих природных твердых растворах и эволюционное изменение их оловоносности, достигающей максимума в среднежелезистых разностях гулситового состава (см. рис. 2), предлагается выделять в этой минеральной серии три подгруппы: магнезиогулсита с железистостью (f до 25%), гулсита ($f = 25-75\%$) и пайгейта ($f = 75-100\%$). Соответствующие содержания олова в магнезиогулситах изменяются от 0,9 до 5% SnO_2 , достигают 15% в среднежелезистых гулситах и затем снижаются, а в пайгейтах уменьшаются от 10 до 0,9%. Справедливость разделения серии на три подгруппы не противоречит кристаллохимическим данным и отчетливо отражена в типоморфных минеральных ассоциациях этих боратов.

Химический состав твердых растворов боратов серии гулсита – пайгейта, включая изменение их оловоносности, определяется совместным присутствием в этих минералах трех миналов:



BO_3O_2 , что показано на рис. 2. Первые являются конечными магнезиальными или железистыми членами изоморфной серии, а присутствие последнего, не превышающего количественно 50%, предопределяет изменение содержания олова в минералах серии. Предположение о преимущественной роли магния при гетеровалентном замещении трехвалентного железа четырехвалентным оловом обусловлено фактами аномальной по сравнению с боратами серии людвигита – вонсенита прозрачностью моноклинных боратов, а также большей магнезиальностью этих боратов по сравнению с существующими ромбическими боратами: магнезиогулсит с железистостью 14% развивается с замещением магнезиолюдвигита, имеющим $f = 15\%$ и более, но по пайгейту ($f = 95\%$) образуется вонсенит ($f = 86\%$). Гетеровалентное замещение трехвалентного железа суммой двух- и четырехвалентных катионов явление не редкое в природе даже при условии преемственности структурного типа, например при сохранении структуры гематита в природе распространены его аналоги – минералы группы ильменита, в которых эквивалентные количества двухвалентных магния, марганца или железа и четырехвалентного титана выполняют роль трехвалентного железа. Вероятно, тригональная сингония более благоприятна для гетеровалентных земещений, чем ромбическая. Ранее было показано, что при сохранении структуры изоморфная емкость ромбических боратов в отношении олова невелика: предельные количества оловосодержащего минала,



не превышают 5% и весьма невелики в высокомагнезиальных и крайнежелезистых боратах этой серии (см. рис. 1 и табл.). Не исключено, что именно гетеровалентным изоморфизмом определяется изменение класса симметрии магнезиально-железистых боратов с ромбического к моноклинному. Определенное значение имеет и ацидофильность моноклинных боратов по сравнению с ромбическими с

сопоставимой железистостью. Что при этом является причиной, а что следствием, покажут последующие исследования.

Кристаллохимическая изученность моноклинных магнезиально-железистых боратов невелика; частично изучена структура только гулсита на примере разности с железистостью 70% и содержанием олова 12% SnO_2 [16, 17, 18], а также его марганцевый аналог — пинакиолит [20, 23]. В отличии от боратов серии людвигита — вонсенита, в гулсите и пинакиолите двухвалентные элементы занимают не три, а четыре позиции в элементарной ячейке. Этот факт не противоречит возможности выделения в серии моноклинных боратов трех подгрупп. Данные Дж. Р. Кларк [18] определяют принадлежность гулсита к пространственной федоровской группе $P2$ или $P2/m$ при параметрах элементарной ячейки, содержащей две формульные единицы, $a_0 = 10,684$, $b_0 = 3,099$, $c_0 = 5,438 \text{ \AA}$ и $\beta = 94,15^\circ$ при принадлежности к федоровской группе $C2h^1 = P2/m$; указано, что исследование структуры гулсита продолжается с целью выяснения распределения катионов по пяти позициям, включая позицию трехвалентного железа. Необходимость такого изучения определяется и данными П.Б. Мура и Т. Араки [20] о кристаллохимии пинакиолита и его подобии гулситу. Ими уточнены параметры пинакиолита: $a_0 = 21,791$, $b_0 = 5,977$, $c_0 = 5,341 \text{ \AA}$ и $\beta = 95,83^\circ$, ячейка которого содержит восемь формульных единиц и принадлежит к федоровской группе $C2/m$. Выявляя подобие структур пинакиолита и гулсита, американские ученые подчеркивают невозможность замещения магния четырехвалентным марганцем с образованием пустот, обеспечивающих нейтральность элементарной ячейки. Параметры искусственного $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, изоструктурного с гулситом, близки к приведенным выше: $a_0 = 10,64$, $b_0 = 3,13$, $c_0 = 5,37 \text{ \AA}$ [16], но не позволяют установить закономерности в их изменении для подгрупп или серии в целом.

Моноклинные бораты серии гулсита — пайгейта являются характерными минералами магнезиальных скарнов и скарноидов [5, 6]. Не останавливаясь подробно на характеристике их минеральных ассоциаций, отметим, что в отличии от их ромбических аналогов, для них неизвестны сосуществования с ранними магнезиальными боратами (котоитом, суанитом, малофтористым флюоритом, сахаитом и т.п.). В плане настоящей статьи представляет интерес рассмотреть особенности изменения состава пайгейта на разных стадиях его гистерогенного преобразования.

Исследование показало, что проявление интенсивного развития известково-скарнового минералообразования в диопсид-пайгейтовых рудах повсеместно способствует увеличению железистости бората. Это сопровождается различными его изменениями, которые можно подразделить на три этапа. Первый этап характеризуется слабым проявлением развития салита и железистых роговых обманок по пироксену, некоторым (до 85%) увеличением железистости пайгейта и появлением в качестве новообразования норденшильдина,

$\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$, фиксирующем перераспределение олова как следствие уменьшающейся оловоносности пайгейта в процессе самоочистки моноклинного бората от изоморфной примеси. Второй этап, совпадающий во времени с появлением турмалина в рудах и развитием везувiana и преимущественно андрадитового граната по пироксенам, сопровождается преобразованием пайгейта возрастающей железистости в вонсенит. На этом заканчивается существование моноклинных боратов; заключенное в них олово лишь незначительно фиксируется в виде примеси в составе вонсенита (см. табл.), а норденшильдин становится главным его концентратором. Норденшильдин-вонсенитовые руды слагают линзы в западной части уч. Уин-Фельд на горе Ир на Аляске, этот парагенезис отмечен в ореоле горы Брукс и локально проявлен на уч. Моральном в Якутии. Более низкотемпературным видом гистерогенного изменения пайгейта, вне поля устойчивости вонсенита, является образование по пайгейту псевдоморфоз кассiterит-магнетитового состава. Такие псевдоморфозы отмечены во всех местонахождениях пайгейта и в ссайбелиитизированном магнезиогулсите из ореола горы Брукс. Следует подчеркнуть, что если в момент возникновения оловоносных боратов геохимические судьбы бора и олова обнаруживают отчетливую общность, что позволяет полагать их миграцию в виде гидроксофтороборатов и гидроксофторостаннатов, существование которых экспериментально доказано Г.Е. Курильчиковой [14] и которые отражены в минеральных ассоциациях гулсита и пайгейта, то на заключительных фазах эндогенного минералообразования олово обнаруживает отчетливую инертность и лишь меняет минеральную форму нахождения, тогда как бор при разложении боратов практически не фиксируется в виде самостоятельных минералов.

Изложенный выше материал характеризует моноклинные бораты серии гулсита - пайгейта как новый для СССР вид оловосодержащих минералов. Широкое их распространение на ряде месторождений Северо-Востока СССР и в скарнах, и в скарноидах, где они слагают почти мономинеральные, богатые оловом руды, необходимо учитывать при проведении поисковых и разведочных работ в контактовых ореолах гранитных интрузивов.

ВЫВОДЫ

1. Эндогенные бораты, как ромбические серии людвигита-вонсенита, так и моноклинные серии гулсита-пайгейта, являются природными оловосодержащими твердыми растворами. Наблюдается сложная эволюция изменения оловоносности этих боратов, максимальные значения которых характеризуют их среднежелезистые разности. Изоморфная емкость минералов серии гулсита-пайгейта в отношении олова почти в десять раз превышает таковую в сопоставимых по железистости разностях боратов серии людвигита-вонсенита.

2. Гистерогенное изменение моноклиниых боратов сопровождается образованием норденшильдина. При этом возможно сохранение их как минерального вида (пайгейта возрастающей железистости) или преобразования пайгейта в вонсенит. Кроме того, локально проявлено возникновение псевдоморфоз касситерит-магнетитового состава по моноклиниым боратам.

3. Установление в СССР интенсивного проявления моноклиниых оловосодержащих боратов на ряде месторождений расширяет возможности обнаружения новых минеральных видов оловянного сырья в регионах оловорудных провинций, где известны эндогенные минералы бора.

4. Обнаружение норденшильдина на магнезиальноскарновых месторождениях в количествах сопоставимых и даже превышающих количества касситерита требует пристального внимания и к этому виду оловянного сырья при изучении скарновых ореолов гранитных интрузивов в доломитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Геохимические особенности вторичных изменений людвигитовых руд. - Геохимия, 1959, № 2.
2. Александров С.М. Некоторые геохимические особенности процесса ашаритизации магнезиально-железистых боратов. - Геохимия, 1961, № 6.
3. Александров С.М. Гидротермальный синтез магнезиально-железистых боратов. - В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии и технической петрографии. Львов, 1964.
4. Александров С.М. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования. - В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966.
5. Александров С.М. Геохимические особенности проявления стадии кислотного выщелачивания на месторождениях бора и олова магнезиальноскарновой формации. - Геохимия, 1975, № 3.
6. Александров С.М. Геохимические условия образования борооловянных руд на месторождениях Аляски, США. - Геохимия, 1975, № 4.
7. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. - В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
8. Александров С.М., Барсуков В.Л., Шербина В.В. Геохимия эндогенного бора. М.: Наука, 1968.
9. Александров С.М., Малышева Т.В., Родин С.С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Мессбауэра. - Геохимия, 1967, № 10.
10. Александров С.М., Переев Н.Н. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов в магнезиальных скарнах. - Геохимия, 1968, № 11.
11. Бровкин А.А., Александров С.М., Некрасов И.Я. Рентгенометрическое изучение минералов людвигит-вонсенитовой серии. - Рентгенография. мин. сырья, 1968, № 3.

12. Диман Е.Н., Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение условий образования бората олова-гунсита. – Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6.
13. Дэна Дж. Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др. Систематика минералов. М.: ИЛ, 1953, т. 2.
14. Курильчикова Г.Е. Физико-химическое исследование комплексов олова и бора в связи с изучением условий переноса этих элементов в гидротермальном процессе: Автореф. дис... канд. геол.-мин. наук. М., 1971.
15. Некрасов И.Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1966.
16. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьев Т.А. и др. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970.
17. Ямнова Н.А., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура Fe-Mg-бората халсайта, $(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Sn)_3BO_3O_2$. – Кристаллография, 1975, т. 20, № 1.
18. Clark J.R. Crystallographic data for the iron borate mineral hulsite. – Amer. Miner., 1965, v. 50, N 8.
19. Knopf A., Schaller W.T. Hulsite and paigeite – two new minerals of contact-metamorphic origin. – Amer. J. Sci. Ser. 4, 1908, v. 25.
20. Moore P.B., Araki T. Pinakiolite, $Mg_2Mn^{3+}BO_3O_2$, warwikite, $Mg_2(Mg_{0,5}Ti_{0,5})_2(BO_3)_2O_2$, wightmanite, $Mg_5O(OH)_5(BO_3)_nH_2O$: crystal chemistry of complex 3A wallpaper structures. – Amer. Miner., 1974, v. 59, N 9–10.
21. Smith D.L., Zuckerman J.J. Mössbauer spectra of tin-containing minerals. – J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, v. 29, N 5.
22. Schaller W.T. Chemical composition of hulsite and paigeite. – Bull. U.S. Geol. Surv., 1911, 490.
23. Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The crystal structure of warwikite, ludwigite and pinakiolite. – Acta crystallogr., 1950, pt 3.
24. Vlasisidis A.C., Schaller W.T. The identity of paigeite with vonsenite and chemical analyses of vonsenite, ludwigite and hulsite. – Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1974, N 3/4.

ПЛАТИНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ - ПРИРОДНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

В последние годы появилось много работ, посвященных изучению минералов платиновых металлов (МПМ) [12]. Несмотря на редкость находок и малый размер выделений, эти минералы представляют собой удивительный пример разнообразия составов (табл. 1). Именно поэтому кажется интересной попытка рассмотрения МПМ с точки зрения твердых растворов.

Среди этих минералов можно выделить три основные группы.

1. Самородные платиновые металлы и их сплавы друг с другом и другими элементами (табл. 1, № 1-14). Платиновые металлы являются основными компонентами этих минералов (>80 ат. %). Некоторое исключение представляют минералы Pt, Fe и Cu (изоферроплатина, тетраферроплатина и туламинит), включенные в эту группу ввиду их большого сходства с самородной платиной и ее разнообразностью железистой платиной.

Составы минералов этой группы очень разнообразны, поскольку содержания платиновых металлов и остальных компонентов (Fe, Ni, Cu и др.) меняются. Иногда пределы изменений очень значительны, поэтому минералы первой группы служат примером типичных твердых растворов металлов друг в друге.

2. Минералы - интерметаллиды (соединения платиновых металлов с Pb, Sn, Bi, As, Sb, Te) (табл. 1, № 15-42). Это наиболее интересная и сложная группа. Она содержит большое количество соединений, многие из которых еще мало изучены. Особенность почти всех минералов второй группы - изоморфные замещения как среди платиновых металлов, так и среди элементов - партнеров платиноидов. Наряду с широко распространенным изоморфизмом Pt-Pd, Pb-Sn [8] установлены практически полные ряды Bi-Pb (полярит) [1], Bi-Te (соболевскит - котульскит) [4]. Широко развит "частичный" изоморфизм Sn-As, Sb-Bi-Te и т.д. Интересно, что практически все Te-содержащие минералы платиновых металлов попадают во вторую группу. Теллур проявляет в этих соединениях не металлоидные, а металлические свойства, что обуславливает высокое отражение (в полированных шлифах), ковкость и другие "металлические" физические свойства, присущие МПМ.

Все минералы второй группы могут рассматриваться как твердые растворы с теми или иными пределами замещения для платиноидов и остальных металлов.

Таблица 1

Минералы платиновых металлов

Номер п/п	Название	Состав	Идеальная формула
1	Самородный иридий	Ir, Os, Ru, Pt, Pd, Rh, Fe, Ni	Ir
2	Иридосмин	Os, Ir, Ru, Pt, Pd, Rh, Fe, Cu, Ni	Os, Ir
3	Осмиридий	Ir, Os, Ru, Pt, Pd, Rh, Fe, Cu, Ni	Ir, Os
4	Самородный осмий	Os, Ir, Ru, Pt, Pd, Rh, Fe, Cu, Ni	Os
5	Самородный палладий	Pd, Pb, Rh, Pt, Os, Ir	Pd
6	Самородная платина	Pt, Pd, Ir... (Pt > 80 ат. %)	Pt
7	Платиниридий	Ir, Pt, Os, Ru, Fe, Cu, Ni (Ir = 50–80 ат. % Σ Pt + Ir)	Ir, Pt
8	Самородный родий	Rh, Pt	Rh
9	Самородный рутений	Ru, Ir, Rh, Pt, Os, Pd, Fe	Ru
10	Рутениридосмин	Ru, Os, Ir, Pt, Pd, Rh, Fe, Cu, Ni	Ru, Os, Ir
11	Рутеносмиридий	Ir, Os, Ru, Pt, Pd, Rh, Fe, Ni	Ir, Os, Ru
12	Изоферроплатина	(Pt, Ir, Os, Ru, Rh) ₃ (Fe, Ni, Cu, Sb)	Pt ₃ Fe
13	Тетраферроплатина	Pt, Fe, Ir, Cu, Ni, Sb	PtFe
14	Туламинит	(Pt, Ir) ₂ (Fe, Cu, Ni, Sb) ₂	Pt ₂ FeCu
15	Винсентит	(Pd, Pt) ₃ (As, Sb, Te)	?
16	Стиллвотерит	Pd ₈ (As, Sb, Te, Sn, Bi) ₃	Pd ₈ As ₃
17	Стибиопалладинит	(Pd, Cu) _{5+x} (Sb, As, Sn) _{2-x}	Pd _{5+x} Sb _{2-x}
18	Арсенопалладинит	Pd ₅ (As, Sb) ₂	?

Таблица 1 (продолжение)

Номер п/п	Название	Состав	Идеальная формула
19	Атенеит	(Pd, Hg, Au, Cu) ₃ (As, Sb)	(Pd, Hg) ₃ As
20	Мертиит	(Pd, Cu) ₅ (Sb, As) ₂	?
21	Изомертиит	(Pd, Cu) ₅ (Sb, As) ₂	?
22	Генкинит	(Pt, Pd, Rh, Ni) ₄ (Sb, Sn, As, Bi) ₃	(Pt, Pd) ₄ Sb ₃
23	Штумпфлит	Pt(Sb, Bi)	PtSb
24	Садберииит	(Pd, Ni)(Sb, Bi, Te, As)	PdSb
25	Геверсит	Pt(Sb, Bi, As) ₂	PtSb ₂
26	Атокит	(Pd, Pt) ₃ Sn	Pd ₃ Sn
27	Рустенбургит	(Pt, Pd) ₃ Sn	Pt ₃ Sn
28	Паоловит	(Pd, Pt) ₂ Sn	Pd ₂ Sn
29	Станнопалладинит	(Pd, Cu) ₃ Sn ₂ ?	Pd ₃ Sn ₂
30	Нигглиит	(Pt, Pd)(Sn, Bi, Te)	PtSn
31	Звягинцевит	(Pd, Pt, Au) ₃ (Pb, Sn)	Pd ₃ Pb
32	Плюмбопалладинит	(Pd, Ag) ₃ (Pb, Bi, Sn, Cu, Sb) ₂	Pd ₃ Pb ₂
33	Инсиизвайт	(Pt, Pd, Ni)(Bi, Te, Sb, Sn) ₂	PtBi ₂
34	Полярит	Pd(Bi, Pb)	PdBi
35	Фрудит	(Pd, Pt)(Bi, Te) ₂	PdBi ₂
36	Урванцевит	Pd(Bi, Pb) ₂	?
37	Соболевскит	Pd(Bi, Te)	PdBi
38	Теларгпаллит	(Pd, Ag, Pb, Bi) _{4+x} (Te, Se)	?
39	Котульскийт	Pd(Te, Bi)	PdTe
40	Меренскийт	(Pd, Pt, Ni)(Te, Bi, Sb) ₂	PdTe ₂
41	Майчнерит	(Pd, Pt, Ni)(Bi, Sb)Te	PdBiTe
42	Мончеит	(Pt, Pd, Ni)(Te, Bi, Sb) ₂	PtTe ₂
43	Потарит	PdHg	PdHg

Таблица 1 (окончание)

Номер п/п	Название	Состав	Идеальная формула
44	Йиксунит	$Pt_{1,0}In_{0,86}$	$PtIn$?
45	Брэггит	$(Pt, Pd, Ni)S$	$(Pt, Ni)_{6-x}Pd_{2+x}S_8$?
46	Высоцкий	$(Pd, Ni, Pt)S$?
47	Куперит	$(Pt, Pd, Ni)S$	PtS
48	Ксингзонгит	$(Ir, Cu, Rh, Pb, Os, Pt, Fe)S$?
49	Эрлихманит	$(Os, Ir, Rh, Ru, Pd)S_2$	OsS_2
50	Лаурит	$(Ru, Ir, Os)S_2$	RuS_2
51	Маланит	$(Cu, Pt, Ir, Pd, Fe, Ni)S_2$?
52	Палладсеит	$Pd_{17}Se_{15}$?
53	Рутенарсенит	$(Ru, Ni, Rh, Ir, Pd, Os)As$	$RuAs$
54	Хонгшиит	$PtCuAs$?
55	Маякит	$PdNiAs$	$PdNiAs$
56	Иридарсенит	$(Ir, Ru, Os, Rh, Pt, Cu)(As, S)_2$	$IrAs_2$
57	Платарсит	$(Pt, Rh, Ru, Ir, Os)(As, S)_2$	$Pt(As, S)_2$
58	Сперрилит	$(Pt, Rh, Ir)(As, Sb, S)_2$	$PtAs_2$
59	Холлингвортит	$(Rh, Ru, Pt, Pd, Co, Ni)AsS$	$RhAsS$
60	Ирасит	$(Ir, Ru, Rh, Pt, Pd, Os, Ni, Co)AsS$	$IrAsS$
61	Оасцит	$(Os, Ru, Ni, Ir, Pd, Pt, Rh)AsS$	$OsAsS$
62	Даоманит	$(Cu, Pt)_2AsS_2$?
63	Гуанглинит	Pd_3As	Pd_3As
64	Палладоарсенит	$(Pd, Pt, Au, Cu)_2(As, Sb, Te)$?
65	Палладовисмутоарсенит	$Pd_2As_{0,8}Bi_{0,2}$?

3. Сульфиды, селениды, арсениды и сульфоарсениды платиноидов (табл. 1, № 43-65). Для них характерно сохранение обычно стехиометрических соотношений Σ платиновых металлов: S(Se), As или (S + As) и вариации содержаний платиновых металлов. Таким образом, представители третьей группы также являются твердыми растворами (но только в отношении платиноидов).

Практически все МПМ отличаются непостоянством состава в той или иной степени, что очень затрудняет в ряде случаев классификацию фаз и определение реальных формул минералов. С появлением рентгеновского микронализатора оказалось возможным за очень короткий срок идентифицировать десятки новых составов природных соединений платины и ее аналогов. Это привело к тому, что в литературе появилось множество "новых" МПМ, которые при детальном рассмотрении могут быть сведены к уже известным (например: боришанскиит - $Pd_{1+x}(As, Pb)_2$ [7] - неправильно определенный полярит; ченгболит - $(Pt, Pd)Te_2$ [16] - разновидность мончента; гексастибиопалладинит - Pd_4Sb_5 [17] - садберриит и т.д.) или являются членами рядов минералов переменного состава (многочисленные минералы без названий: $Pd_{10}Sn_{3,5}Pt_{1,5}Pb_{1,0}-Pd_{11}Sn_{2,5}Pb_2$ и т.д. [6]).

Часто предлагаемые формулы очень сложны, содержат дробные коэффициенты и совершенно не отражают кристаллическую структуру минералов.

Чтобы правильно представить данные по химическому составу МПМ, увидеть и понять скрытые связи между различными соединениями и объяснить в ряде случаев разнообразие составов одного и того же минерала, нужно использовать кристаллохимический подход и попытаться применить существующие представления о структурных типах к новым минералам.

Минералы платиновых металлов (с известной структурой)¹ распределяются по структурным типам следующим образом (табл. 2). Практически все это структуры двухкомпонентных соединений (AB, AB₂, A₂B, A₂B₃...) или родственных им, но с упорядоченным размещением некоторых элементов. Характерной особенностью большей части этих структурных типов является: 1) наличие в структурах плотнейших упаковок (структурные типы A₁, A₃, L₁₀ и т.д.) и 2) возможность дополнительного взаимодействия между атомами A-элементов. Это можно наблюдать на структурах типа NiAs, где октаэдры с атомом металла A в центре соединяются друг с другом по граням, образуя в структуре "колонки", в которых действует связь A_{мет} - A_{мет}.

¹ К сожалению, для некоторых природных соединений Pt-металлов еще не получены полные структурные характеристики (или хотя бы данные о метрике элементарной ячейки), поэтому они в рассмотрении не участвуют.

Таблица 2

Структурные типы минералов платиновых металлов

Структурный тип		Минералы
A1	Cu	Самородные: иридий, платина, родий, палладий, осмиридий, платиниридий
A3	Mg	Самородные: осмий, рутений, иридосмин, рутениридосмин
L1 ₀	CuAu	Тетраферроплатина; туламинит (?); потарит
L1 ₂	Cu ₃ Au	Атокит; рустенбургит; йиксунит; эвагинцевит; изоферроплатина
C2a	FeS ₂ пирит	Эрлихманит; геверсит; инсизвант; лаурит; сперрилит; платарсит
	CoAsS	Холлингвортит; майчнерит; тестибиопалладит; ирасит
B8a	NiAs	Котульский; соболевскит; нигглиит; садберриит; штумпфилит
	Ni _{1+x} As	Плюмбопалладинит; станнопалладинит
C27	CdI ₂	Мончейт; меренскит
B31	MnP	Рутенарсенит
C53	Ni ₂ Si	Паоловит
C22	Fe ₂ P	Маякит
B34	PdS	Брэггит; высоцкит
B17	PtS	Куперит

В МПМ платиновые металлы занимают в структурах позиции *A*-элементов, а остальные компоненты — *B* и *T*. Отсюда обычная координация платиновых металлов в этих структурах:

12 ПМ (плотнейшая упаковка, структурные типы A1, A3), 8 + 4 "Pr" (сверхструктура к A3, стр. тип. L1₂); 4 + 4 ПМ (сверхструктура к A3, стр. тип L1₀); 6 + 10 ПМ (стр. тип. C53); 6 + 8 ПМ (стр. тип C27); 6 (стр. типы C2a, C22, B8a и B31); 4 (стр. типы B34 и B17). Именно для этих структур отмечается способность разных по свойствам элементов замещать друг друга в МПМ (иногда в очень широких пределах). Это относится к свинцу и висмуту (полярит), висмуту и теллуру (мончейт — меренскит, соболевскит—котульский), висмуту, олову и сурьме (арсенопалладинит, мер-

тиит, стибиопалладинит) и т.д. С точки зрения валентности это явление объяснить не удается. Но следует учесть, что рассматриваемые минералы по свойствам близки интерметаллическим соединениям и обладают структурами, допускающими существование дополнительного взаимодействия между A - элементами (платиновыми металлами), в какой-то мере компенсирующего различия замещающих друг друга B и T - компонентов.

С веществами - твердыми растворами обычно тесно связан переход "порядок - беспорядок". Можно на примере МПМ рассмотреть, как происходит упорядочение в этой группе минералов.

1. Твердые растворы Sn и Pb в Pd и Pt и минералы атокит (Pd_3Sn), рустенбургит (Pt_3Sn) и звягинцевит (Pd_3Pb). Среди МПМ много фаз, содержащих одновременно Pd, Pt, Sn и Pb (в качестве основных компонентов). Многие исследователи относили их к "природным твердым растворам олова и свинца в палладии и платине", приписывая им различные формулы в зависимости от содержания Sn и Pb: (Pd, Pt, Sn, Pb) $-Sn$ и Pb O-17 at.% (в отдельности) и Pd_3Sn , Pt_3Sn , Pd_3Pb , Pt_3Pb (Sn и Pb до 25 at.%) [8], $Pt_7Pd_{4,5}Sn_4$, $Pd_{10}Sn_{3,5}Pt_{1,5}Pb_{1,0}$ - $Pd_{11}Sn_{2,5}Pb_2$ и т.д. [6]. По мнению О.Е. Юшко-Захаровой [8], к собственно твердым растворам на основе палладия и платины можно относить минералы с отношением сумм ($Pd + Pt$) к ($Sn + Pb$) больше 5:1, т.е. практически это самородные палладий и платина, содержащие олово и свинец.

Следует обратить внимание на факт, что для большинства описанных соединений рассматриваемого типа сохраняется близость отношения ($Pt + Pd$) : ($Sn + Pb$) к 3:1. Все эти фазы обладают кубической структурой с гранецентрированной элементарной ячейкой и неупорядоченным распределением всех атомов по ячейке. По физическим свойствам (отражение, микротвердость) они практически неотличимы друг от друга, имеют одинаковый или весьма близкий набор d_a , характерный для ГЦК структуры (палладия или платины). Параметр ячейки несколько меняется, что хорошо согласуется с изменением содержания Sn (или Pb) и Pt (или Pd). В общем виде формула этих минералов может быть представлена, как $(Pd, Pt)_{3 \pm x}(Sn, Pb)$.

Очень близки им по свойствам (и структуре) минералы - платинистый атокит ($Pd, Pt)_3Sn$, палладистый рустенбургит ($Pt, Pd)_3Sn$ и звягинцевит Pd_3Pb , а также Pt-Sn - звягинцевит ($Pd, Pt)_3(Pb, Sn)$. Единственное, что отличает их, - это то, что на рентгенограммах всегда присутствуют линии, характеризующие пр. гр. $Pm\bar{3}m$, т.е. структуру с упорядоченным расположением атомов Pt, Pd и Sn, Pb в ячейке по типу Cu_3Au^1 .

2. Природные сплавы платины и железа. На диаграмме состояния системы Pt-Fe [9] выделены поля устойчивости упорядоченных соединений: PtFe - тетраферроплатина и Pt_3Fe - изоферропла-

¹ Некоторые исследователи [15] считают, что эти отражения - результат деформации образца при его приготовлении.

тина, образующихся из неупорядоченного твердого раствора (Pt , Fe) (очень широкого состава) в твердом состоянии. Эти соединения можно идентифицировать по рентгенограммам, отражающим упорядоченную кубическую (фаза Pt_3Fe , пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и тетрагональную (фаза $PtFe$) структуры, в отличие от неупорядоченных самородной платины (Pt , Fe , $Pt \geq 80$ ат. %) и железистой платины (Pt , Fe Fe 20–50 ат. %), обладающих ГЦК ячейкой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [9]).

3. Майнерит ($PdTeBi$) и $PtTeBi^1$. Известны как упорядоченные, так и неупорядоченные майнериты [2, 12] причем, появление отражений, характерных для пр. гр. $P2_13$, отмечается у природных фаз с отношением $Bi : Te = 1 : 1$. При нарушении стехиометрии в отношении этих элементов минерал обладает неупорядоченной структурой с пр. гр. $Ra\bar{3}$.

Для $PtTeBi$ наблюдается аналогичная картина: при отношении $Bi : Te$, близком 1:1, на рентгенограммах появляются отражения типа (hko) с нечетным h , что свидетельствует об упорядочении структуры и пр. гр. $Ra\bar{3}$.

4. Брэггит и высоцкит. Все имеющиеся в литературе анализы минералов этого ряда [5] дают основание полагать, что отношения $Pd : Ni$ в этих минералах не произвольны, а близки соответственно 2:1 (брэггит) и 3:1 (высоцкит). Для брэггита объяснение этого факта было найдено в структуре: установлено, что атомы палладия занимают одну позицию 2(d) в тетрагональной ячейке $p4_2/m$, а платаина вместе с никелем статистически распределяются по 2(e) и 4(j). Исходя из состава, можно предположить, что в высоцките также происходит упорядочение атомов (палладия и никеля), выражаяющееся в распределении их по позициям одним из двух способов: а) $Ni - 2(d)$, $Pd - 2(e) + 4(j)$; б) $Ni - 2(e)$, $Pd - 2(d) + 4(j)$.

5. Маякит. Пока известно очень мало находок этого минерала [3, 10]². Во всех находках состав минерала неизменно отвечает соотношению $Pd : Ni = 1 : 1$. Это, конечно, не исключает вероятности неупорядоченного размещения атомов палладия и никеля по гексагональной ячейке типа Fe_2P , однако предварительный расчет показал большую достоверность варианта структуры с упорядочением: $Pd-6(i)$, $Ni-3(f) + 3(g)$ по сравнению с вариантом статистического распределения Pd и Ni по этим позициям.

Все рассмотренные примеры приводят к выводу о том, что в МПМ – твердых растворах упорядочение наблюдается при стехиометрических соотношениях основных компонентов. В этом случае в структуре происходит перераспределение атомов по правильным системам точек в ячейке кратно содержаниям элементов $(A, B \rightarrow A_3B)$.

1 Минерал прошел апробацию в КНМ ВМО СССР и находится на рассмотрении в Международной Комиссии по новым минералам и названиям ММА.

2 В работе [10] приводятся результаты микрозондового анализа и оптические свойства фазы $(Pd, Ni)_2(As, Te)$, судя по которым, можно считать этот минерал маякитом.

$A(B, C) \rightarrow ABC$ и т.д.). Исходя из этого можно заранее предвидеть, каким будет вариант заполнения позиций в структуре того или иного минерала, зная его состав. Предварительно по типу рентгенограммы следует установить тип структуры (конкретный или близкий), что обычно не является неразрешимой задачей, так как уже имеется достаточно данных по минералам и искусственным соединениям.

На основании изложенного можно рассмотреть и некоторые вопросы номенклатуры и классификации минералов платиновых металлов. Существование упорядоченных и полностью неупорядоченных фаз в одном поле составов требует вывода, что один и тот же минерал (МПМ) может быть как упорядоченным, так и неупорядоченным. При этом, несомненно, должно выполняться условие сохранения (в целом) его свойств (оптика, микротвердость, характер рентгенограммы). Например, атокит (и его разновидность платинистый атокит) и твердые растворы состава, переменного в пределах формулы $(Pd, Pt)_{3-x}Sn$, — один минерал, только в двух состояниях: упорядоченный атокит и неупорядоченный атокит. То же относится к майнериту (упорядоченный и неупорядоченный), $PtTeBi$ и т.д. Подобные отношения возможны и в платарсите: $Pt(As, S)_2$ и $PtAsS$. Атомы As и S могут статистически располагаться по точкам позиции 8 (c) в структуре типа пирита. В случае упорядоченного платарсита (подобно холлингвортиту и ираситу) эта позиция "разделяется" на две 4 (a). Одна из них занята атомами серы, вторая — атомами мышьяка (структуря типа кобальтина).

Это значительно упростит классификацию, позволяя относить название минерала к полю составов, а общую формулу давать составу, наиболее соответствующему стехиометрии (т.е. упорядоченной фазе). Конечно, в каждом конкретном случае нужно убедиться, что упорядоченная и неупорядоченная фаза близкого состава отвечают одной и той же полиморфной модификации, иначе при определении минерального вида возникнет недоразумение.

ЛИТЕРАТУРА

- Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Полярит $Pd(Pb, Bi)$ — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 6.
- Генкин А.Д., Вяльсов Л.Н., Евстигнеева Т.Л., Марчукова И.Д. О мончените и майнерите из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения. Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 1.
- Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Маякит $PdNiAs$ — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 6.
- Евстигнеева Т.Л., Генкин А.Д., Коваленко В.А. Новый висмутид палладия соболевскит и номенклатура минералов системы $PdBi-PdTe-PdSb$. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 5.
- Лапутина И.П., Генкин А.Д. О минералах ряда брэггит — высокит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.

6. Разин Л.В., Бегизов В.Д., Мещанкина В.И. Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса никелевых и платиновых месторождений. М.: 1973.
7. Разин Л.В., Дубакина Л.С., Мещанкина В.И., Бегизов В.Д. Боришианкиит — новый плюбоарсенид палладия из медно-никелевых сульфидных руд Талнахского дифференцированного интрузива. Зап. Всесоюз. минерал.-ова, 1975, ч. 104, вып. 1.
8. Юшко-Захарова О.Е., Малевский А.Ю., Лебедева С.И., Дубакина Л.С. Систематика и свойства природных интерметаллических соединений палладия и платины с оловом, свинцом и медью. — В кн.: Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., 1973.
9. Cabri L.J., Feacher C.E. Platinum — iron alloys: a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. — Canad. Miner., 1975, v. 13.
10. Cabri L.J., Laflamme J.H.G., Stewart J.M. et al. New data on some palladium arsenides and antimonides. — Canad. Miner., 1975, v. 13, pt 4.
11. Cabri L.J. Glossary of platinum — group minerals. — Econ. Geol., 1976, v. 71, N 7.
12. Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The mineralogy of the platinum — group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury Area, Ontario. — Econ. Geol., 1976, v. 71, N 7.
13. Childs J.D., Hill S.R. The crystal structure of braggite (Pt, Pd, Ni)S. — Acta crystallogr., 1973, v. 29, N 7.
14. Jen Ying-Chen, Huang Wan-Kang. On some new minerals and varieties of the platinum-group elements. — Geochimica, 1973, N 1.
15. Mihalik P., Hiemstra S.A., Devilliers J.P.R. Rustenburgite and athokite, two new platinum-group minerals from the Merensky Reef, Bushveld Igneous complex. — Canad. Miner., 1975, v. 13.
16. Sun Wei-Chun, Li Chao-Lung, Jen Yao-Wu et al. Chengbolite — a platinum-group mineral in precambrian eclogite. — Acta geol. sinica, 1973, v. 1.
17. Platinum-Metal Mineral Research Group, Microprobe Analysis Laboratory, X-ray Powder Photograph Laboratory and Mineral Dressing Laboratory, Kweiyang Institute of Geochemistry, Acad. Sin. Tellurostibnide of palladium and nickel and other new minerals and varieties of platinum metals. — Geochimica, 1974, v. 3.

Н. В. ПЕТРОВСКАЯ, М. И. НОВГОРОДОВА

РАСПАД И УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Многолетние исследования самородного золота привели авторов настоящей статьи к выводу о фазовой неоднородности этого минерала, обычно относимого к типичным представителям твердых растворов Au и Ag. Возникла гипотеза, согласно которой первоначально гомогенные твердые растворы благородных металлов в течение геологического времени могли испытывать "старение", т.е. упорядочение и распад, продуктами которого являлись новообразованные фазы типа интерметаллических соединений [3]. Эта гипотеза получила впоследствии некоторые подтверждения [4], однако для ее обоснования необходимы были новые данные, доказывающие принадлежность исследуемых фаз к продуктам распада. Сохранила свое значение задача анализа противоречий между данными, полученными при изучении природных растворов Au и Ag и искусственных сплавов этих металлов.

Используя результаты наших работ, проведенных в последние годы, и некоторые литературные сведения, попытаемся осветить поставленные вопросы.

Представления о сплавах Au-Ag. Линия солидуса на диаграммах плавкости двухкомпонентной Au-Ag системы по данным многочисленных экспериментальных работ [9, 12] обычно рассматривалась как свидетельство полной смесимости Au и Ag в твердых фазах, кристаллизующихся из расплава. Некоторые исследователи обращали внимание на то, что в концентрационной области, богатой Ag, с трудом удается получить сплавы с однородным распределением примеси. Вместе с тем, как установлено [9], величины удельной теплоемкости, электросопротивления и ряд других физических констант аддитивно изменяются с изменением соотношений Au и Ag в сплавах, что не дает оснований для заключения о наличии прерывистости в этом ряду в субсолидусной области.

Экспериментальных работ, посвященных гидротермальному синтезу Au-Ag смесей, не проводилось. Лишь в последнее время были осуществлены опыты по совместному осаждению Au и Ag из растворов их различных солей при нормальных температуре и давлении. Эти опыты показали, что в низкопробной части ряда сплава Ag с 200-250% Au существует разрыв смесимости металлов [8].

До последнего времени не существовало убедительных доказательств наличия твердофазных превращений в золото-серебряных

сплавах. Признаки частичного упорядочения атомов в сплавах с 50 ат. % Au обнаружены А. Гинье [1], Дж. Фицвильямом [16], а с 50 и 75 ат. % Au — Г. Норманом и Б. Уорреном [15]. Наличие слабых отражений, запрещенных для гранецентрированного кубического мотива распределения атомов, по мнению указанных исследователей, объясняется возникновением в твердых растворах этих металлов областей лишь ближнего порядка. Теоретические расчеты свободных энэргий твердофазных переходов в Au—Ag смесях показали, что дальний порядок возможен в условиях крайне низких температур (-200°C), недостижимых в природных условиях [15].

Приведенные данные при всей их ограниченности убедительно доказывают принципиальную возможность процесса упорядочения золото—серебряных твердых растворов. Среди факторов, влияющих на этот процесс, указаны лишь температурные условия. Значение фактора времени при весьма медленно развивающихся явлениях упорядочения, естественно, не могло оцениваться на экспериментальной основе. Вместе с тем оно могло быть существенным, так как за миллионы лет могли накапливаться эффекты перегруппировки компонентов природных сплавов, вызываемые их геохимическими различиями.

Особенности поведения атомов Au и Ag в природных твердых растворах. При обосновании концепции полной смесимости Au и Ag обычно указывается близость ионных радиусов этих элементов (около 1,44 Å). Такое обоснование достаточно для объяснения гомогенности их сплавов, однако при длительном воздействии некоторых процессов на природные твердые золото—серебряные растворы могут оказаться различия других особенностей рассматриваемых атомов. Экспериментально доказано, что Ag может удаляться из кристаллической решетки самородного Au, если минерал подвергать длительному нагреву [2]; в этом сказывается разная диффузионная подвижность атомов элементов, имеющих неодинаковую удельную теплоемкость (Au — 0,031 кал $^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, Ag — 0,056 кал $^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$). Широко известно существенно разное поведение Au и Ag в окислительных процессах, различное их сродство к электрону (Au — 2,4, Ag — 1,1), неодинаковые потенциалы ионизации (Au — 9,22, Ag — 7,57).

Аномально высокий потенциал ионизации Au, обусловленный низким эффектом экранирования связи внешнего электрона с ядром, приводит к возможности селективного окисления группировок атомов Ag в твердом золото—серебряном растворе и повышенную его в связи с этим миграционную способность. Анализ причинно—следственных связей между указанными различиями атомов и тенденций к их обособлению в процессе природного старения их смесей остается задачей будущих исследований. На данном этапе можно лишь поставить эту задачу, ограничившись указанием на возможное влияние температур и изменений окислительно—восстановительного режима на явления, вызывающие нарушения стабильности гомогенных твердых растворов. Не случайно, что выявленные нами признаки

гетерогенности характеризовали самородное Au малоглубинных месторождений, формировавшихся в условиях высокой активности кислорода при резко менявшихся Eh растворов, а также в месторождениях, испытавших неоднократные термические воздействия в зонах средних и больших глубин.

Структуры распада в самородном Au. Фазовая неоднородность самородного Au выражается в наличии в его выделениях включений имеющих различные соотношения Au и Ag в составе и четкие фазовые границы. Размеры их от долей до 1–2 мкм, формы часто полигональные, в сечениях нередко квадратные, удлиненные или округлые. Расположение включений закономерное; выделяются разновидности структур эмульсиевидных, линейных и решетчатых, по общему характеру однотипных с широкоизвестными структурами распада твердых растворов. Рассматриваемые структуры выявились в результате оптического и электронномикроскопического изучения поверхности золотин на сколах и их срезов в полированных шлифах.

Фазы – продукты распада образуют включения в пределах монокристальных зерен самородного Au, что позволяет с уверенностью отличать их от более поздних образований этого минерала, кристаллизовавшихся в последующие стадии рудного процесса. Выделения Au поздних генераций, как правило, располагаются в межзерновых пространствах. Они часто обладают коррозионными соотношениями с ранее выделившимся Au, а иногда образуют отчетливые брекчиевидные структуры (рис. 1).

Продукты распада обнаруживаются в самородном Au, содержащем значительные количества примеси Ag (от 25 до 50%). Более высокопробное Au обычно не несет признаков распада, характеризуясь иными типами неоднородности [6].

Эмульсиевидные структуры распада образованы мельчайшими (1–2 мкм) включениями кубической или октаэдрической формы, располагающимися в пределах мозаично-блочных выделений самородного Au. Монокристальный характер блоков, содержащих включения, подтверждается наличием однообразно ориентированной сетки плоскостей скольжения по [111]. Отмечается тенденция к субпараллельной ориентировке одноименных кристаллографических осей кубов и октаэдров, закономерно ориентированных по отношению к плоскости [111] (рис. 2). Количество включений изменчиво, но суммарная площадь их сечений редко превышает несколько процентов от площади матрицы. Распределение их в блоках мозаичных зерен Au неодинаковое: в одних наблюдаются сравнительно равномерно распределенные одиночные или кучно сгруппированные включения, тогда как другие блоки оказываются пустыми.

Линейные и решетчатые структуры распада наблюдаются в том случае, когда включения продуктов распада расположены по определенным кристаллографическим направлениям; отмечались изолированные немногочисленные вытянутые пластинчатые выделения, ориентированные по [100], в почти перпендикулярном к нему нап-



Рис. 1. Коррозионные структуры, образованные срастанием зонального низкопробного золота и более позднего высокопробного (светлое) золото. Полированый шлиф, протравлено. Увел. 540

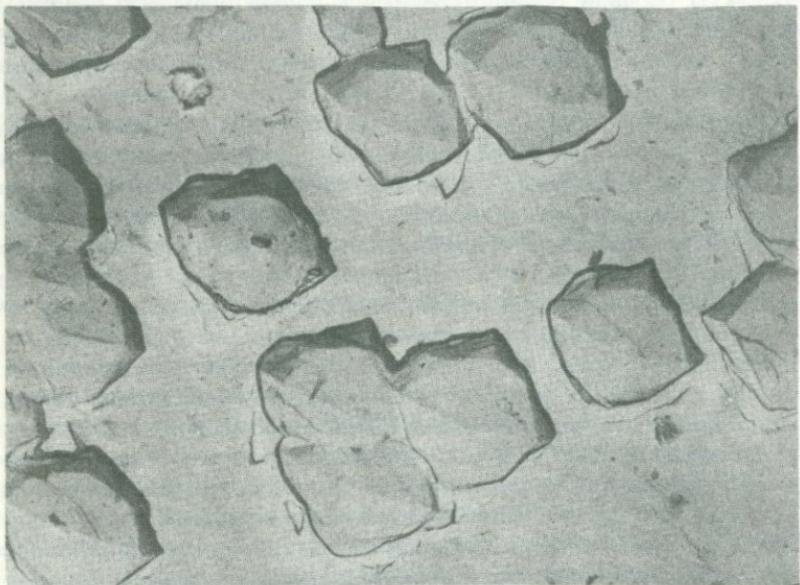


Рис. 2. Октаэдрические формы продуктов распада в самородном золоте. Целлюлозно-угольная реплика со скола. Увел. 12000. Снимок К.Е. Фроловой

равлении (табл. I). Электронномикроскопические исследования показали, что такие пластинчатые выделения состоят из параллельно сросшихся кубических выделений размером в десятые и сотые доли микрометра, резко отличных от вещества матрицы (см. табл. I). Линейные скопления включений, образующие почти прямой (85°) угол друг к другу, сопровождаются своего рода "подрешеткой", повернутой на $40\text{--}45^{\circ}$ по отношению к основной; по-видимому, продукты распада расположены также и по направлениям [111].

Наблюдаются сочетания структур распада, относящихся к разным уровням неоднородности. Наиболее грубая неоднородность создается закономерным чередованием в пределах одного и того же зерна Au линейчатых зон, содержащих продукты распада, и участков, почти лишенных включений (см. табл. I). Второй уровень неоднородности образован линейными скоплениями продуктов распада, ширина полос которых достигает 5–10 мкм. В ячейках между полосами включений можно заметить еще более тонкую решетчатую структуру, где скопления включений по своей ширине не превышают десятых долей микрометра. Новые данные показали, что обособленные высокосеребристые фазы в участках линейных и решетчатых структур неоднородны по строению и представляют закономерные срастания мельчайших (сотые и десятые доли микрометра) полигональных субинди видов, между которыми можно заметить участки матрицы (см. табл. I). Такого рода факты позволили предположить ступенчатый характер распада золото–серебряных твердых растворов (двухкратный распад).

Состав и структура продуктов распада в самородном Au. Состав включений, образованных при распаде фаз, был приближенно оценен методами рентгеноспектрального анализа с помощью электронного микрозонда MS-46 ("Самеса"), примененного для анализа кучных скоплений включений, или с помощью приставки "Кевекс–Рэй" к электронному микроскопу, позволяющей определить состав единичных включений, экстрагированных на реплику. Как показали проведенные расчеты, включения фаз – продуктов распада оказались обогащенными Ag относительно вмещающей их высокозолотистой матрицы. Можно считать установленным также, что включения кубической формы представлены почти чистым Ag, тогда как октаэдрические и кубооктаэдрические частицы фаз распада представлены золото–серебряными соединениями. В одном случае удалось определить состав последних в их скоплениях, приближенно он соответствовал AuAg_3 [5].

Различия в составе фаз, законсервированных в пределах одного и того же многокристального зерна–хозяина, согласуются с представлениями о ступенчатом характере распада золото–серебряных смесей. Вместе с тем ни методами микродифракции электронов, ни рентгеноструктурным анализом не обнаруживаются различия структурных характеристик продуктов распада и матрицы. Также не обнаруживаются и отклонения от пространственной группы $Fm\bar{3}m$; продукты распада и матрица являются изоструктурными.

О характере распада самородного Au и соотношении его с процессами упорядочения. Анализ изложенных данных приводит к выводу, что возникновение фазовой неоднородности в самородном Au является сложным многоступенчатым процессом. Характерной его чертой следует считать действие диффузионных сил, направление которых противоположно концентрационному градиенту. Возникает вопрос: может ли температурное воздействие, обычно приводящее к гомогенизации распавшихся смесей, быть стимулятором такого рода восходящей диффузии в природных условиях? Для выяснения этого вопроса нами были проведены опыты по нагреву золотин. Предварительно детально изученные золотины, обычно в сростках с сопутствующими минералами — кварцем и сульфидами, нагревались в запаянной вакуумированной кварцевой трубке в течение 8 ч при 400°C , с последующим контролем степени их однородности при помощи электронного зонда. Результаты показали следующее. В Au содержащем 25–23% Ag, возникали четко очерченные обособления, резко обогащенные Ag (табл. II); общее их количество достигало 10–12 на $100 \mu\text{m}^2$, при размерах каждого обособления 3–4 мкм. В их расположении намечается аналогия с эмульсиевидными структурами распада. Замечены участки венцеобразной группировки новообразованных частиц, тяготеющих, вероятно, к межблоковым границам в золотинах.

Для того, чтобы проверить, не появляются ли указанные новообразования Ag под действием электронного пучка в результате вторичного эффекта, был проведен следующий опыт. На поверхности золотин (содержащей около 15% Ag) через правильные интервалы электронным пучком был выжжен ряд точек. Если бы было справедливо предположение о сегрегации Ag в процессе электронно-зондовых определений, то указанные новообразования расположились бы в намеченный ряд, однако этого не произошло (см. Табл. II). По-видимому, восходящая диффузия, действительно, является процессом, контролирующим появление градиентов концентраций в золото-серебряном твердом растворе в природных условиях. Как известно [13], данный процесс характерен для спиноидального типа распада. Ряд особенностей природных золото-серебряных смесей позволяет отнести их распад к указанному типу. Выше приведены данные, позволившие предположить "ступенчатое" развитие таких смесей. Консервация продуктов распада ранних ступеней, наряду с возникновением более поздних, отражает, по-видимому, метастабильное состояние равновесия распавшейся Au-Ag системы. Как известно, в этом состоянии, достигнутом в результате спиноидального распада, система может находиться неопределенно долгое время [10, 11, 13].

Предшествующее распаду упорядочение, по-видимому, относилось к начальной стадии рассматриваемого процесса с возникновением лишь ближнего порядка [7]. Об этом свидетельствует сохранение в новообразованных при распаде фазах той же пространственной группы, что и в исходной матрице. Простые стехиометрические соотно-

шения компонентов в продуктах распада, нередко устанавливаемые как 1:1 или 3:1, обычно возникающие при полном упорядочении твердых растворов с кубическим гранецентрированным мотивом распределения атомов, заставляют думать, что по крайней мере начальные стадии порядка (ближнее упорядочение) имели место.

ВЫВОДЫ

1. Новые данные подтверждают существование структур распада в самородном Au и, следовательно, метастабильный характер природных твердых растворов Au и Ag.

2. Признаками структур распада является закономерное расположение новообразованных фаз относительно структуры матрицы, постоянство различий состава фаз и матрицы при сохранении среднего состава Ag в пределах гетерогенных его выделений.

3. Неоднородность состава и строения новообразованных фаз рассматривается как доказательство ступенчатого развития процесса распада. Предполагается, что распад золото-серебряных растворов протекал по спироидальному типу.

4. Экспериментально и на основе анализа общих геолого-минералогических данных обосновывается положение о возможном стимулировании распада природных твердых золото-серебряных растворов температурным воздействием: предполагается также влияние изменений окислительно-восстановительного режима минералообразующих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье В.А. Неоднородные металлические растворы. М.: ИЛ, 1950.
2. Моисеенко В.Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, 1965.
3. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
4. Петровская Н.В., Новгородова М.И. Микротвердость как показатель особенностей распределения и форм нахождения серебра в самородном золоте. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
5. Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Горшкова А.И. Новые данные о составе фаз в самородном золоте. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 3.
6. Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Цепин А.И. Природа неоднородности и фазовый состав эндогенных выделений самородного золота. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.
7. Сафонов П.П. Самородное золото и параметры ближнего порядка твердых растворов золото-серебро. — В кн.: Тектоника и магматизм Дальнего Востока. Владивосток, 1975.
8. Сахарова М.С., Батракова Ю.Б., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К. Минералогия и условия осаждения самородного золота в гидротермальных кварцево-сульфидных месторождениях. — В кн.: Геохимия золота. Владивосток, 1974.

9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1962, т. I.
10. Хисина Н.Р., Урусов В.С. О спиноидальном механизме распада изоморфных смесей минералов. - Геохимия, 1972, № 7.
11. Чуистов К.В. Спиноидальный распад пересыщенных твердых растворов. - В кн.: Металлофизика. Киев: Наукова Думка, 1970, № 32.
12. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973.
13. Cahn J.W. Spinodal decomposition. - Trans. ASME, 1968; v. 242, N 2.
14. Gibbs J.W. Collected works. New Haven: Yale Univ. Press, 1948, V. 1.
15. Norman H., Warren B. X-ray measurement of short range order in Ag-Au. - J. Appl. Phys., 1951, v. 22, N 4.
16. Siegel S., Averbach B.L. Phase Transformations in Solids. New York, 1951.

В. А. КОВАЛЕНКЕР, И. П. ЛАПУТИНА, Е. Г. ПАВЛОВ

О РАСПАДЕ ПРИРОДНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ PbS - PbTe

В существенно халькопиритовых сплошных рудах Талнахского и Октябрьского месторождений (Норильский район) встречены скопления галенита, находящегося в субграфических срастаниях с халькопиритом. Такие галенит-халькопиритовые обособления, часто имеющие форму близкую к сфероидной и самые различные размеры (от сантиметров до десятков сантиметров в диаметре), обычно приурочены к прикровельным частям залежей сплошных халькопиритовых (моихуитовых) руд и располагаются вблизи их контакта с габбро-долеритовым массивом.

Нами изучены образцы¹ галенит-халькопиритовых руд из обособления, встреченного в юго-западной части Талнахского месторождения. Количество галенита в этом обособлении достигает 10–40%, варьируя в различных его участках. Галенит и халькопирит, образующие субграфические прорастания (рис. 1), располагаются среди халькопиритовой массы, почти лишенной включений галенита. В галените изредка встречаются овальные выделения борнита, а в халькопирите – мелкие червеобразные выделения галенита. Помимо указанных сульфидов, к галенит-халькопиритовым обособлениям приурочен целый ряд редких минералов платиновой группы: урванцевит $Pd(Bi, Pb)_2$, полярит $Pd(Pb, Bi)$, соболевскит $PdBi$, маякит $PdNiAs$, минералы системы Pt–Pd–Cu–Sn и другие, редкие сульфиды – шадлуит $(Cu, Fe)_8(Pb, Cd)S_8$, талкусит $Cu_3Tl_2FeS_4$, а также алтайт, который присутствует как в виде достаточно крупных (до 0,3–0,5 мм) выделений в срастании с минералами платиновой группы, так и в виде очень мелких закономерно ориентированных включений в галените.

Включения алтайта в галените, выявляемые лишь при микроскопическом изучении, обладают различной морфологией и размерами. Наиболее распространены в зависимости от сечения выделения, имеющие либо удлиненную, либо округлую форму с разной ориентировкой в смежных зернах галенита (Табл. I, 1). Ширина их колеблется от 1 до 3–5 мкм, а отношение ширины к длине – от 1:2 до 1:10. Нередки сочетания разноориентированных коротких пластинок алтайта с мелкими округлыми зернами, размер которых не превышает 1–3 мкм (Табл. I, 2). При наблюдении с большими увеличениями устанавливается закономерное расположение округлых выделений

¹ Образцы переданы авторам В. М. Изойенко.

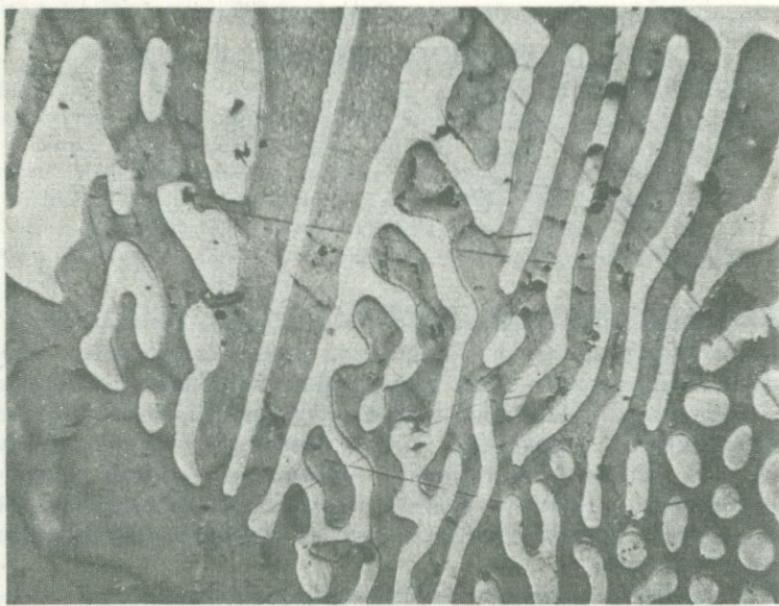


Рис. 1. Субграфические срастания галенита (белое) и халькопирита (серое). Полированный шлиф. Увел. 40

алтата, приуроченных, вероятно, к граням роста галенита (табл. I, 3). Встречаются и более крупные округлые выделения (до 10 – 15 мкм), среди которых отмечаются своеобразные дендриты алтата в виде трех- и четырехлучевых звездочек (табл. I, 4). Характерно, что алтавовые включения распределены в галените неравномерно. Наряду с участками переполненными алтатом наблюдаются и участки с незначительной его концентрацией и даже вообще лишенные выделений этого минерала. Интересно, что размеры зерен алтата соответствуют общему его количеству в данном участке галенита: чем мельче включения, тем больше их общее число, и, наоборот, с увеличением крупности уменьшается количество выделений минерала (см. Табл. I, 1–4).

Особый интерес представляют участки галенита, в которых включения алтата отсутствуют. Наблюдения в иммерсии при увеличении микроскопа 1350 показывают, что в некоторых таких участках галенита также фиксируются очень тонкие (<< 1 мкм) округлые выделения алтата, в других же присутствие второй фазы не устанавливается. Однако при электронномикроскопическом изучении¹ и здесь выявляется присутствие второй фазы. Имеется полное соответствие закономерностей ее распределения в матрице (рис. 2, 3).

¹ Электронномикроскопическое изучение проводилось методом двухступенчатых целлюлозо-угольных реплик [4] в Лаборатории электронной микроскопии МГРИ.

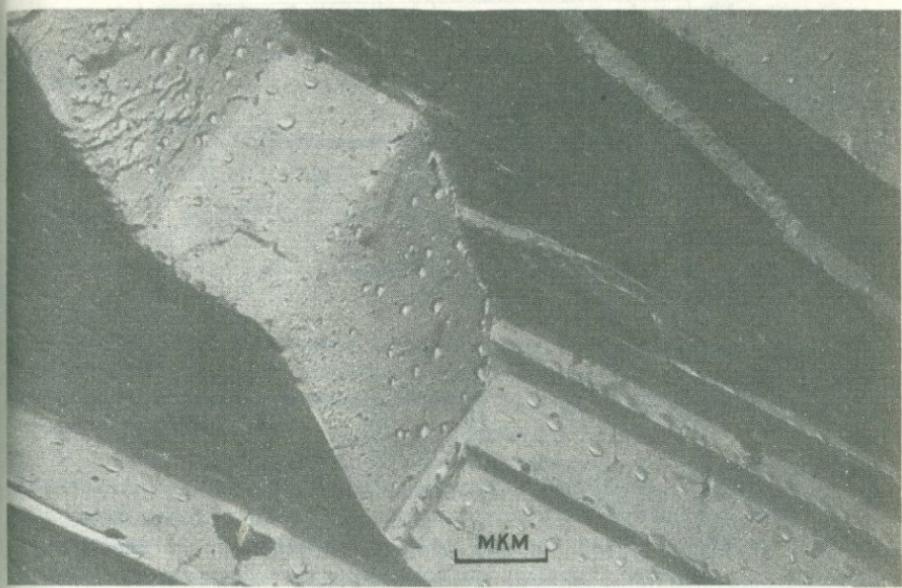


Рис. 2. Закономерно ориентированные выделения зародышей алтита, приуроченные к плоскостям спайности галенита. Целлюлозо-угольная реплика



Рис. 3. Зародышевые выделения алтита различной морфологии и размера в галените. Целлюлозо-угольная реплика

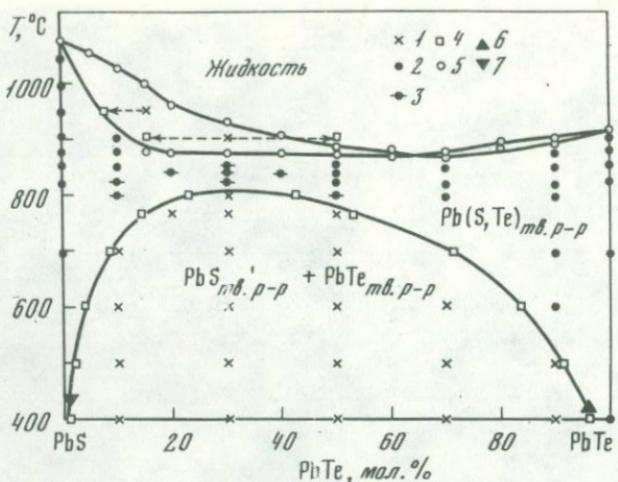


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы PbS-PbTe [12]

1 – две твердые фазы после закалки; 2 – одна твердая фаза после закалки; 3 – одна твердая фаза после закалки (со следами второй); 4 – фазовые границы по данным рентгеновским данным; 5 – фазовые границы по данным DTA; 6 и 7 – составы сосуществующих соответственно алтита и галенита из галенит–халькопиритовых обособлений

с распределением включений алтита в галените, наблюдаемом с помощью оптического микроскопа. Такое соответствие позволяет отождествить вторую фазу, наблюдаемую под электронным микроскопом, с "зародышевыми" выделениями алтита.

Морфология выделений алтита и особенности его срастаний с галенитом соответствуют общим признакам характерным для продуктов распада твердого раствора [1]. Случай распада природного галенит–алтитового твердого раствора ранее не отмечались, хотя нахождение в одной ассоциации алтита и галенита достаточноично обычно.

Экспериментальные исследования системы PbS-PbTe [9, 12], показывают, что растворимость PbTe в PbS возрастает при повышении температуры. Так, если при $T = 400^{\circ}\text{C}$ растворимость PbTe в PbS равна всего 1 мол.%, а PbS в PbTe ~ 3 мол.%, то при T выше 800°C образуется твердый раствор Pb_(S, Te); однако в области 10–50 мол.% PbTe в нем наблюдаются следы второй фазы (рис. 4). Ниже кривой "куполя распада" существуют две фазы – галенитовый и алтитовый твердые растворы. Этот факт, вытекающий из экспериментального исследования, является весьма важным. Он показывает, что и в природных условиях в случае высо-

1 Электронномикроскопическое изучение проводилось методом двухступенчатых целлюлозо–угольных реплик [4] в Лаборатории электронной микроскопии МГРИ.

Таблица

Состав существующих алтита и галенита (в вес. %)

Минерал	Pb	S	Te	Σ	Кристаллохимическая формула
Алтит	62,0	0,4	37,3	97,7	$Pb_{1,0}(Te_{0,96}S_{0,04})_{1,00}$
Галенит	86,5	13,0	0,8	100,3	$Pb_{1,0}(S_{0,98}Te_{0,02})_{1,00}$

ких температур минералообразования может образоваться алтит-галенитовый твердый раствор, распадающийся при понижении температуры на алтитовый и галенитовый твердые растворы, т.е. на серосодержащий алтит и теллурсодержащий галенит.

О высокотемпературных условиях формирования сплошных халькопиритовых руд, вмещающих галенит-халькопиритовые обособления, свидетельствует ряд фактов, рассмотренных в литературе [3, 5], а также прямое измерение температуры плавления стекла (820–840°C) из расплавных включений в минералах кварц-полевошпатовых "переплавов", возникающих на контакте вмещающих пород с залежами сплошных руд [6]. Об этом же может говорить и морфология галенит-халькопиритового обособления (сфериод) в халькопиритовой массе, так как шаровидные образования весьма характерны при кристаллизации из расплава. Привлечение результатов экспериментального изучения системы Cu–Pb–Fe–S [10, 11] для сопоставления с наблюдаемыми соотношениями халькопирита, галенита и борнита в галенит-халькопиритовом обособлении позволяет интерпретировать их как эвтектоидные, возникшие из обогащенного свинцом расплава при T не ниже 600°C.

Определение составов тонких удлиненных включений алтита и вмещающего его галенита, выполненное на микрозонде MS-46 (таблица), показывает, что эти минералы являются серосодержащим алтитовым и теллурсодержащим галенитовым твердыми растворами, образовавшимися, судя по экспериментальным данным, при распаде алтит-галенитового твердого раствора. Температура распада этого твердого раствора, судя по составу алтита и галенита, была близка 415–420°C (см. рис. 4).

Крупные выделения алтита, также присутствующего среди минералов галенит-халькопиритового обособления, тесно ассоциируют с минералами платиновых металлов и талкуситом. Эти минералы и их агрегаты располагаются обычно вне алтит-галенитовых срастаний среди халькопирита или же на границах халькопирита и галенита, проникая в последний в виде тонких извилистых прожилков. Нередки случаи замещения алтит-галенитовых агрегатов талкуситом [7]. Приведенные факты свидетельствуют о несомненно более позднем времени кристаллизации указанных минералов, объединяе-

мых нами в платино-теллуридную ассоциацию, по сравнению с алтант-галенитовыми срастаниями.

Ранее нами высказывалось мнение [8], что температура образования минералов платино-теллуридной ассоциации в сплошных халькокопиритовых рудах не превышала 500°C. Полученные результаты позволяют уточнить условия формирования минералов платинотеллуридного парагенезиса в этом типе руд. Температура при их образовании была ниже температуры распада алтант-галенитового твердого раствора (415–420°C), т.е. кристаллизация минералов этой ассоциации могла происходить из гидротермального раствора, что подтверждает вывод А.Д. Генкина [2] об условиях формирования минералов платиновых металлов в медно-никелевых месторождениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. М.: Госгеолтехиздат, 1958.
2. Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968.
3. Годлевский М.Н. Магматические месторождения. – В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
4. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.
5. Дицлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений. – Геол. рудн. месторожд., 1975, № 2.
6. Зотов И.А., Ворцепнев В.В., Мельников Ф.П. Магматическая природа массивных сульфидных руд Талнаха. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск, 1977, т. 1.
7. Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Евстигнеева Т.Л., Изойтико В.М. Талкусит – новый сульфид таллия, меди и железа из медно-никелевых руд Талнахского месторождения. – Зап. Всесоюз. минерал-ова, 1976, вып. 2.
8. Коваленкер В.А. Минералогия и геохимия селена и теллура. М.: Наука, 1977.
9. Малевский А.Ю. О влиянии селена на изоморфные замещения серы теллуром. – Докл. АН СССР 1963, т. 152, № 1.
10. Уразов Г.Г., Ногинов Н.Н. Экспериментальное исследование порядка выделения сульфидов железа, меди и свинца из их однородных жидких растворов. – Тр. ЦНИГРИ, 1935, вып. 19.
11. Craig J.R., Kullerud G. – Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1966, v. 65.
12. Darrow M.S., White W.B., Roy R. – Trans. Met. Soc. AJME, 1966, v. 25, N 5.

РАСТВОРИМОСТЬ ВИСМУТА В ГАЛЕНИТЕ

В последние годы исследователи рудных месторождений все более уделяют внимание изучению примесей в минералах, руководствуясь не только практическими интересами, но и надеясь использовать их в качестве индикаторов процесса рудообразования. Среди элементов-примесей в галенитах по распространённости и концентрации одно из первых мест занимает висмут. Во всём работах, посвященных экспериментальному изучению системы $PbS-Bi_2S_3$, отмечается существование обширной области изоморфных твердых растворов на основе галенита. Исследованиями Ван Гука, А.Ю. Малевского, А.А. Годовикова, Д. Крэйга, Б. Саленси и других [10, 4, 2, 6, 8] установлена существенная зависимость ширины этой области от температуры. В связи с этим целесообразно проверить возможность использования висмутосодержащих галенитов для целей геотермометрии.

Кривая зависимости от температуры состава насыщенного твердого раствора на основе галенита (в дальнейшем сольвус ГТР) изучена недостаточно. Ниже 400°C она не исследовалась. Результаты упомянутых выше экспериментальных работ совпадают лишь в отношении максимальной растворимости висмута в галените, соответствующей при температуре $830 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 10–11 мол. % Bi_2S_3 . Для более низких температур приводятся данные, которые трудно согласовать между собой. Р. Шенк с сотрудниками [9] указывают, что при 500°C область твердых растворов распространяется до 9,3 мол. % Bi_2S_3 , в то время как, по Ван Гуку, сольвус ГТР расположен при 400°C между 1 и 3 мол. % Bi_2S_3 . Эти расхождения, вероятно, обусловлены косвенным методом определения состава твердого раствора немецкими исследователями и предварительным характером работ Ван Гука. Однако результаты более поздних, тщательно выполненных экспериментов Д. Крэйга [6] с одной стороны, и Б. Саленси [8] – с другой, также невозможно увязать. Это побудило нас вновь определить положение сольвуса галенитового твердого раствора в возможно более широком интервале температур..

Система $PbS-Bi_2S_3$ представляет собой сечение тройной системы $Pb-Bi-S$. В предшествующих исследованиях оно рассматривалось как бинарное, поскольку оба крайних члена имеют практически постоянный состав. Однако последнее не исключает возможности влияния на равновесные отношения фаз, принадлежащих этому сечению, давления пара серы. Подтверждением этого, согласно данным

Б. Саленси [8], служит зависимость устойчивости одной из промежуточных фаз от присутствия избытка серы при низких температурах. В настоящем исследовании область твердых растворов на основе галенита рассматривалась как часть тройной системы.

Среди геологов довольно широко распространено скептическое отношение к безводным экспериментам, так как большинство сульфидных руд формируется из гидротермальных растворов. Теоретически присутствие раствора может оказывать влияние на отношение между кристаллическими фазами только путем усложнения их состава. Вхождение воды или других нехалькофильных компонентов раствора (щелочей, галоидов) в кристаллические сульфиды маловероятно, но полностью не исключено. Сопоставление результатов, полученных в "сухих" и "гидротермальных" опытах, позволяет оценить влияние присутствия водных растворов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными материалами в опытах были кристаллический сернистый свинец "особой чистоты", сульфид висмута, синтезированный из металлического висмута марки В-3 и серы элементарной "особой чистоты", и твердые растворы, приготовленные из тех же реагентов. Висмутин и твердые растворы готовили путем сплавления в ампулах из кварцевого стекла, запаянных при остаточном давлении 0,03–0,05 мм рт.ст., и последующего отжига при температуре 700–780°C. Суммарная навеска реагентов при синтезе 2–10 г.

Фазовые равновесия исследовали путем отжига при температурах 500–800°C в кварцевых ампулах или перекристаллизацией в автоклавах при температурах 500–250°C. Температуру в печах для отжига измеряли и поддерживали с точностью $\pm 5^\circ$. После опыта ампулы закаливали сбрасыванием в воду.

Перекристаллизацию проводили в 7% растворе хлористого аммония. Навеску шихты (2–4 г) и раствор помещали в титановый вкладыш объемом 80 мл. Степень заполнения вкладыша в зависимости от температуры составляла 50–75%. Автоклавы нагревали в секционной печи. Разность температур между корпусом на уровне дна вкладыша и пробкой автоклава составляла 10–20°. По этой разности, опираясь на опыты В.В. Бадикова и А.А. Годовикова [1], перепад температуры в рабочем пространстве можно оценить в 2–5°. При изложении результатов исследований указывается температура средняя между показаниями термопар в корпусе и крышке автоклавы. Учитывая удаленность спая термопары от места реакции и погрешность измерения, общую ошибку при задании температуры следует принять $\pm 10^\circ$.

Фазовый состав продуктов опытов определяли в полированных шлифах под микроскопом. Применение микроскопа фирмы "Рейхерт" с увеличением до 1400 позволяет быть уверенными в отсутствии ошибок при определении числа фаз в шлифе. В то же время вид

сульфосоли из-за близости свойств и исключительной тонкости кристалликов в продуктах части опытов уверенно установить не удалось.

Общее содержание висмута в продуктах автоклавных опытов определяли на квантотметре ДФС-10 в лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ, по методике, разработанной Л.И. Сердобовой с сотрудниками. В качестве эталонов использовали специально приготовленные висмутсодержащие галениты. Точность количественного определения висмута при концентрации до 4% составляла $\pm 10\%$. Содержание висмута в нескольких гомогенных образцах было определено Н.Г. Шумковой и Т.И. Ломовцевой колориметрическим методом.

В ИГЕМ И.П. Лапутиной и В.И. Маловым было выполнено несколько микрорентгеноспектральных анализов на микрозонде MS-46 фирмы "Cameca".

Рентгенографическое определение параметра решетки являлось основным методом определения состава галенитового твердого раствора. Даже при максимальном содержании висмута в галените параметр решетки уменьшается только на 0,03 Å. Поэтому точности рентгенографических измерений было уделено особое внимание. Съемки проводили на дифрактометре УРС 50И-М со сцинтиляционным счетчиком на Fe излучении. В качестве внутреннего стандарта использовали хлористый натрий марки "особо чистый". Измеряли углы дифракции рефлексов (220) и (311) галенита и (200) стандарта ($2Q = 40,18^\circ$). Положение осевой линии пика определяли по графикам, построенным по результатам измерений интенсивностей дифракции с интервалом в одну минуту. Параметр ячейки галенита принимали равным среднему из значений, рассчитанных по (220) и (311), расхождение между которыми обычно составляло не более – 0,0004 Å. Вопроизводимость при съемке одного и того же материала ампульных опытов – 0,0001–0,0004 Å, автоклавных опытов – 0,0002–0,0006 Å.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ ГАЛЕНИТА ОТ СОСТАВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Измерение параметра решетки исходного сульфида свинца в период исследований (1,5 года) проводили несколько раз. Отклонения от среднего значения $a_0 = 5,9362 \text{ \AA}$ при этом не превышало 0,0002 Å. Однако после прокаливания того же материала при 700°C в присутствии избытка серы или свинца параметр заметно изменялся. В первом случае он уменьшался до $5,9356 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, во втором возрастал до $5,9366 \pm 0,0002 \text{ \AA}$. Хотя различие полученных значений не на много превышает точность наших измерений, оно не случайно. В сульфидах переменного состава с увеличением содержания серы параметры решетки обычно уменьшаются (пирротин, дигенит). Галенит имеет практически постоянный состав, но устойчив в широком интервале давления пара серы. В наших опытах при 700°C

Таблица 1

Зависимость параметра кристаллической решетки от содержания висмута в галените (сухой синтез)

Bi, вес. %	Сера/металл	Параметры решетки a_0 , Å		
		по 220	по 311	средний
1,7	Стех.	5,9326	5,9322	5,9324
2,15	+	5,9313	5,9317	5,9315
3,00	+	5,9301	5,9299	5,9300
4,15	Стех.	5,9276	5,9272	5,9274
5,0	Стех.	5,9252	5,9248	5,9250
5,0	+	5,9249	5,9243	5,9246
6,0	Стех.	5,9248	5,9241	5,9244
6,85	Стех.	5,9219	5,9218	5,9218
7,0	+	5,9216	5,9214	5,9215
8,15	Стех.	5,9204	5,9202	5,9203
8,65*	-	5,9199	5,9188	5,9190
9,0	+	5,9175	5,9175	5,9175
10,0	+	5,9154	5,9156	5,9155
10,15	Стех.	5,9147	5,9450	5,9149
12,0	+	5,9113	5,9108	5,9110
12,2	+	5,9102	5,9096	5,9099
13,2*	-	5,9085	5,9087	5,9086

Примечание. Стех. — стехиометрическое соотношение; + избыток, - недостаток серы

* — по результатам МРСА.

по грубой оценке летучесть S_2 изменялась от 10^{-2} до $10^{-8,5}$ ат. Такое большое различие в парциальном давлении одного из компонентов несомненно должно отражаться на деталях структуры твердой фазы, в первую очередь на изменении концентрации вакансий, что, очевидно, и оказывает влияние на размер элементарной ячейки.

После перекристаллизации сульфида свинца в автоклавах при 270 и 450°C с избытком серы или свинца, вводимых в шихту, были получены галениты с параметрами решетки $5,9358 \pm 0,004$ Å и $5,9371 \pm 0,0004$ Å соответственно. Расхождение с результатами "сухих" отжигов в случае избытка свинца вероятно связано с различием температуры и механизма кристаллизации. В этой связи интересно отметить, что при комнатной температуре осаждением сероводородом из азотнокислого раствора был получен сульфид свинца с параметром 5,938 Å.

Твердые растворы на основе сульфида свинца готовили стехиометрического состава (соответствующего сечению PbS-Bi₂S₃) и с

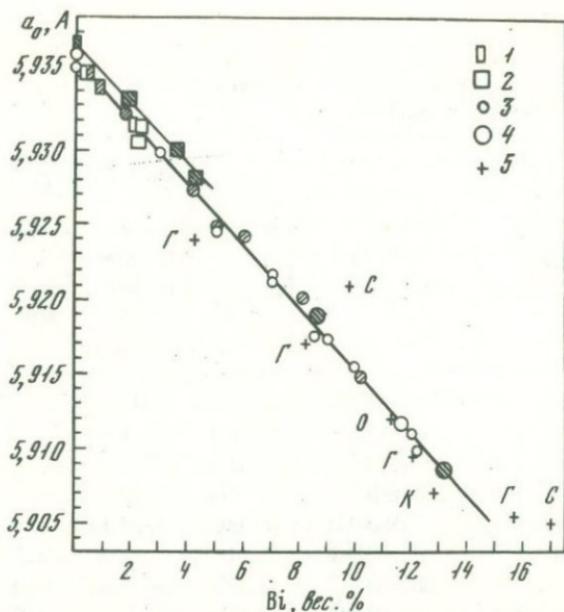


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки галенита от содержания висмута

По результатам сухого синтеза: 1 – однофазные материалы, состав по химическому анализу, 2 – многофазные материалы, состав по МРСА (светлые знаки – избыток серы, тонкая штриховка – стехиометрический состав, грубая штриховка – избыток металла); по результатам гидротермальной перекристаллизации: 3 – состав по шихте; 4 – состав по МРСА; 5 – данные исследований: Г – А.А.Годовиков и др. [2], К – Крейг [6], О – Отто и Штрунц [7], С – Саленси и Мо [8]

отклонением от этого сечения в сторону избытка или недостатка серы. Из шихты стехиометрического состава и с избытком серы (0,2–0,5 вес.%) после отжига при 760–780°C были получены гомогенные галениновые твердые растворы с содержанием висмута до 12,2 вес.%.

Конденсация элементарной серы на стенках ампул во время закалки наблюдалась уже при избытке ее 0,2 вес.%. При таком же и даже меньшем (0,1%) недостатке серы появляются мелкие сферические включения элементарного висмута в галените или тонкий металлический налет на стенках ампул. Это указывает на отсутствие или крайне малую величину отклонения состава твердых растворов от линии PbS–Bi₂S₃.

В табл. 1 приведены часть результатов рентгенографического измерения параметров кристаллической решетки гомогенных галениновых твердых растворов и двух образцов с включениями металлической фазы, содержание висмута в которых определено микрорентгеноспектральным анализом. По этим данным построен график зави-

Таблица 2

Результаты определения содержания висмута в галенитах гидротермальных опытов

Номер опыта	Фазовый состав	a_0 ГТР	Содержание висмута, вес. %			Отклонение
			по a_0	по химическому анализу	по МРСА	
207	ГТР	5,9358	0,15	0,12	-	-0,03
209	ГТР	5,9356	0,25	-	0,16	-0,09
251	ГТР	5,9356	0,25	0,21	-	-0,04
248	ГТР	5,9342	0,90	0,85	-	-0,05
203	ГТР+М	5,9334	1,35	-	2,15	+0,8
178	ГТР+СС	5,9317	2,15	-	2,4	+0,25
196	ГТР+СС	5,9306	2,70	-	2,6	-0,1
190	ГТР+СС+М	5,9300	3,00	-	3,7	+0,7
197	ГТР+СС+М	5,9282	3,85	-	4,3	+0,45

Примечание. ГТР — галенитовый твердый раствор; СС — сульфосоль; М — металлический висмут.

симости a_0 от состава галенитовых твердых растворов, представляющий собой прямую с наклоном $0,01 \text{ \AA}$ на $4,8 \text{ вес.\% Bi}$ (рис. 1). Прямая проведена из точки 5,9362 на оси ординат, так как из-за разброса отдельных измерений не удалось построить отдельные графики для условий твердый раствор + металл и твердый раствор + + сера. В то же время, как и у чистого галенита, после повторного отжига с избытком серы происходило уменьшение параметра решетки твердых растворов, синтезированных первоначально их шихты стехиометрического состава или с недостатком серы.

При перекристаллизации в гидротермальных условиях соотношение между свинцом и висмутом в твердой фазе изменяется, что не позволяет судить о содержании последнего в галените по составу шихты. В табл. 2 результаты химических анализов однофазных "гидротермальных" галенитов и микрорентгеноспектральных анализов (МРСА) материалов, содержащих несколько фаз, сопоставлены с определениями концентрации висмута в твердом растворе по параметру решетки. В большинстве случаев разница не превышает $0,25\%$. Относительно большие расхождения (до $0,7\%$) получены только в образцах, содержащих металлическую фазу. Это расхождение может быть связано с завышением результатов МРСА из-за наличия субмикроскопических включений висмута в галените или с влиянием присутствия избытка металла на параметр твердого раствора. Вто-

рое представляется более вероятным, так как согласуется с увеличением параметра чистого галенита после гидротермальной перекристаллизации с избытком свинца. На рис. 1 зависимость a_0 от содержания висмута в галените, кристаллизующимся из гидротермальных растворов в присутствии избытка металла, показана тонкой линией. Эта линия проходит на расстоянии соответствующем 0,6% Bi от оснований. Таким образом, использование параметра решетки для определения составов твердых растворов гидротермальных опытов дает менее точные результаты, чем при анализе продуктов сухого отжига.

СОЛЬВУС ГАЛЕНИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Пределы растворимости висмута в галените при высоких температурах определяли по результатам "сухого" отжига в кварцевых ампулах. В интервале температур 800–750°C отжиг проводили непосредственно после сплавления шихты с концентрацией висмута заведомо выше растворимости его в галените. Содержание висмута в твердом растворе определяли по параметрам решетки.

Четкие и узкие пики на дифрактограммах и независимость параметров решетки от состава шихты свидетельствуют о гомогенизации твердого раствора и достижении предела насыщения уже после относительно короткого отжига. Так, после 24-часовой выдержки при 780°C в трех опытах с содержанием висмута 15,5, 17,5 и 19,5% были получены галениты с совершенно одинаковыми значениями $a_0 = 5,986 \text{ \AA}$ (13,2% Bi). Ощутимого влияния избытка серы или металла против сечения PbS–Bi₂S₃ на растворимость висмута в галените в этих опытах не обнаружено.

В интервале 700–450°C отжигали твердые растворы, предварительно гомогенизированные при более высокой температуре. Составы последних выбирали такими, чтобы содержание в них висмута было несколько выше или ниже ожидаемого предела растворимости. Во втором случае навеску твердого раствора истириали вместе с добавкой висмутина и прессовали в таблетку. Таким образом, во время отжига происходили либо распад, либо насыщение твердого раствора. Изменение параметра решетки после опыта позволяет определить направление реакции и получить узкую вилку положения сольвуса на основании небольшого числа опытов. Увеличение параметра решетки, свидетельствующее о распаде твердого раствора, отмечалось уже после сравнительно короткого отжига. Так, при 450°C содержание висмута в галените понизилось за 100 ч от 6 до 4,5%, а после 280 ч – до 3,3%. Реакции насыщения осуществляются несколько медленнее, чем распад, что естественно, так как первые протекают на границе зерен, а вторые в их пределах.

В части опытов в шихту, помимо сульфидов, вводились сера или металлический висмут. В присутствии металлической фазы растворимость висмута в галените несколько выше, чем при избытке серы.

Таблица 3

Изменение состава галенита при "сухом" отжиге (500°C , 250 ч)

Состав шихты	Параметры решетки, Å		Содержание Bi в ГТР, вес.%		Вид реакции
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	
ГТР+Bi	5,9218	5,9267	7,0	4,5	Распад
ГТР+ $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{Bi}$	5,9287	5,9275	3,6	4,1	Насыщение
ГТР	5,9245	5,9270	5,0	4,3	Распад
ГТР+ Bi_2S_3	5,9299	5,9276	3,0	4,1	Насыщение
ГТР+S	5,9226	5,9281	6,0	3,8	Распад
ГТР+ $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{S}$	5,9299	5,9279	3,0	3,9	Насыщение

Это различие слабо проявлено при 600°C и более четко при 500°C (табл. 3). Однако и здесь разница в концентрациях висмута немногим превосходит точность анализа.

Продолжительность всех автоклавных опытов с перепадом температур была 96 ч. За это время в верхнюю часть вкладыша переносилось разное количество материала: 70–80% от массы шихты (2–3 г) при 500°C и менее 20% при 300 и 260°C . В связи с этим исследовали как переотложенный материал, так и оставшуюся на дне шихту. Только при 500 и 450°C общее содержание висмута в перенесенном материале соответствовало исходной шихте. При более низких температурах, независимо от фазового состава шихты (твердый раствор или галенит + висмутин), висмут переносился значительно хуже, чем свинец, и на крышке вкладыша отлагался только галенит. В связи с этим из 18 технически удачных опытов при температуре 350, 300 и 260°C только в одном удалось получить ассоциацию галенит + сульфосоль в переотложенном материале. В растворах с pH 8,5–9 висмут переносился относительно лучше, чем в нейтральных и слабокислых. Но в эти опытах при стехиометрическом составе исходной шихты почти всегда выделялся металлический висмут. Добавление к шихте серы предотвращало появление металлической фазы, хотя в элементарном виде сера сохранялась только в автоклавах с фторпластовой футеровкой.

Различие в скорости переноса может привести к изменению соотношения компонентов в отлагающемся веществе в ходе опыта. Особенно оно будет заметно при перекристаллизации последних порций шихты, поскольку они резко обогащаются отстающим компонентом. В большинстве опытов переносилось не более 70% массы шихты и, следовательно, существенных изменений происходить не

могло. Небольшие изменения все же имели место. При совместной кристаллизации галенита и сульфосоли количество последней в более поздних порциях переотложенного материала было обычно больше, чем в части, непосредственно прилегающей к крышке вкладыша. Следовательно в ходе опыта соотношение между переносимыми количествами свинца и висмута менялось в пользу последнего. Однако поскольку обе фазы кристаллизовались совместно в продолжении всего опыта, состав интересующего нас галенита оставался постоянным и соответствовал насыщенному твердому раствору. Анализы на микрозонде не выявили существенных колебаний в содержании висмута в галенитовых твердых растворах, взятых с крышек автоклава. Лишь в одном из шести анализировавшихся образцов разница в концентрации висмута в отдельных зернах достигла 0,5%.

По оптическим свойствам состав сульфосоли установить не удалось. В трех образцах он был определен микрорентгеноспектральным анализом. В двух опытах при 410 и 450⁰С совместно с галенитом образовался гунгарит, содержащий соответственно 14,6 и 16,8 мол. % Bi₂S₃. При 500⁰С в ассоциации с галенитом и металлическим висмутом выделился лиллианит, содержащий 27,0 мол. % Bi₂S₃. В остатке шихты на дне автоклава вокруг зерен висмутина также образовался лиллианит почти такого же состава (27,8% Bi₂S₃).

Материал, извлеченный со дна вкладышей после опытов при температуре ниже 400⁰С, состоял в основном из частичек исходной шихты без ощутимых признаков перекристаллизации. Тем не менее рентгенографический анализ показал изменение параметров решетки галенита, свидетельствующее о протекании реакций как распада, так и насыщения.

При 500 и 450⁰ отмечалась явная перекристаллизация части материала, оставшегося на дне вкладыша, с образованием фаз, аналогичных отложившимся на крышке. Структурные взаимоотношения между фазами в верхнем и нижнем материале резко различаются. В первом пластинки сульфосоли беспорядочно рассеяны в преобладающем галените. Внизу сульфосоль окаймляет остатки зерен висмутина, скрепленные перекристаллизованным галенитом. Результаты рентгенографического и микрорентгеноспектрального анализа дали очень близкие значения содержания висмута в галените в верхнем и нижнем материалах, извлеченных из одного вкладыша.

Все изложенное выше показывает, что в рассматриваемых опытах равновесное состояние в объеме всего вкладыша не достигалось. Однако это не препятствует определению пределов растворимости висмута в галените. При совместной кристаллизации сульфосоли и галенита на крышке вкладыша состав последнего должен соответствовать насыщенному твердому раствору. Кристаллизующийся без сульфосоли галенит может иметь переменный состав, но содержание в нем висмута не может превышать предел насыщения при заданной температуре. Изменение состава галенита в остатке

Таблица 4

Содержание висмута в насыщенном галенитовом твердом растворе по результатам автоклавных опытов, вес.%

Ассоциация	500°С	450°С	410°С	350°С	260°С
ГТР+СС	3,5-4,1	2,4-3,2	1,9-2,6	< 2,0	0,6-1,3
ГТР+СС+М	3,9-4,8	3,0-3,8	2,4-3,4	-	-

шихты — насыщение или распад раствора — могут быть направлены только в сторону равновесия и так же, как и при сухом отжиге, давать информацию о положении сольвуса.

Содержание висмута в галенитах автоклавных опытов определяли рентгенографическим и микрорентгеноспектральным методом. Некоторое расхождение между результатами анализов этими методами было отмечено выше (см. табл. 2). В связи с этим оказалось возможным определить лишь интервалы содержаний висмута в твердом растворе. В табл. 4 они показаны раздельно для ассоциаций галенит + сульфосоль и галенит + сульфосоль + металлический висмут.

Как видно, различия между интервалами незначительны. Практически они лежат на грани точности анализа. Тем не менее тенденция увеличения растворимости висмута в галените в присутствии металлической фазы очевидна, что согласуется с результатами "сухого" отжига. Следует особо подчеркнуть совпадение величин растворимости висмута, полученных в "гидротермальных" и "сухих" опытах при 500°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Результаты всех опытов — "сухих" и "гидротермальных" показаны на рис. 2 в виде интервалов возможного состава насыщенного висмутом галенита с учетом ошибок анализов. В нижней части интервалы разбиты на два отрезка в соответствии с данными, приведенными в табл. 3 и 4. В пределах этих интервалов построены две плавные кривые сольвуса, сливающиеся в одну при высоких температурах. Правая кривая соответствует тройной ассоциации галенит + + сульфосоль + металлический висмут, левая — минимальным содержанием висмута в твердом растворе в двойной ассоциации галенит + + сульфосоль. Интервал между двумя кривыми соответствует возможным изменениям состава твердого раствора в двойной ассоциации при постоянной температуре.

Теоретически составы твердых фаз в двухфазных ассоциациях любой трехкомпонентной системы могут изменяться в зависимости

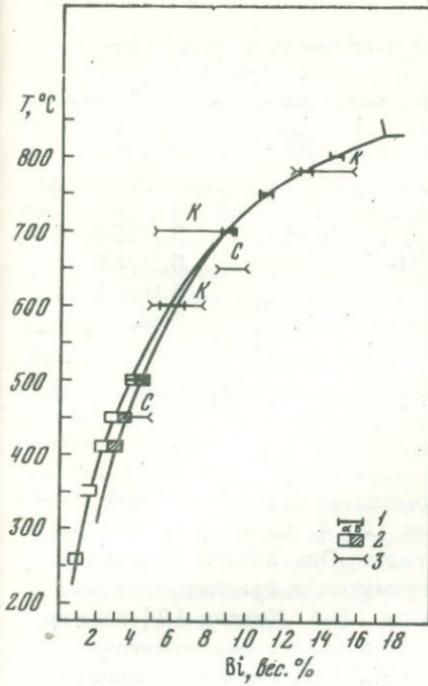
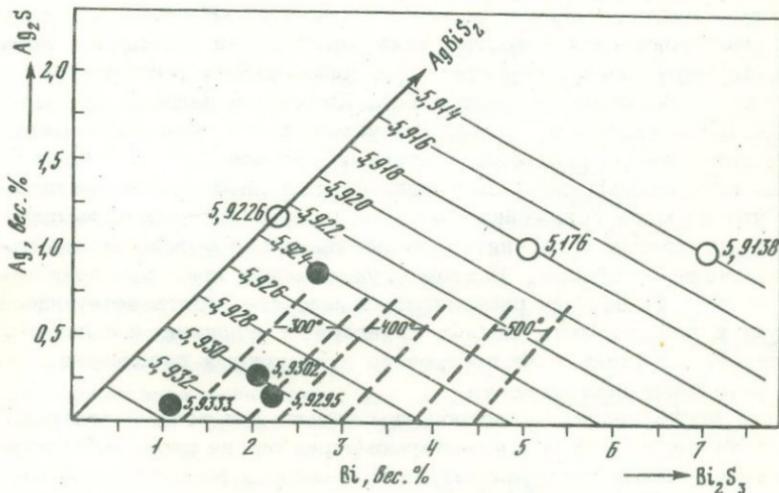


Рис. 2. Зависимость содержания висмута в галените в ассоциациях: галенит + сульфосоль и галенит + металлический висмут + сульфосоль от температуры

1 — по результатам сухого отжига; 2 — по результатам гидротермальной перекристаллизации:
 а — галенит + сульфосоль, б — галенит + сульфосоль + металл; 3 — данные исследований: К — Крейг [6], С — Саленси и Мо [8]

Рис. 3. Твердые растворы в прилегающей к галениту части системы $PbS-AgBiS_2-Bi_2S_3$.

Тонкие линии — изопараметры тройного твердого раствора, пунктирные — изотермы максимального и минимального насыщения в ассоциациях с сульфосолью. Светлые кружки — синтетические твердые растворы, залитые кружки — природные галениты



от активности серы. В наших опытах этот параметр точно не фиксировался. Поэтому можно сделать лишь качественный вывод об уменьшении растворимости висмута в галените с повышением активности серы.

Расхождение кривых сольвуса при низких температурах, кроме того, связано с тем, что начиная с 500°C галенит может находить-

Таблица 5

Состав (в вес. %) и параметры решетки природных галенитов

Номер образца	Bi,	Ag	Tl*	Sb*	$a_0, \text{ \AA}$
1	1,05	0,085	0,0023	Не обн.	5,9233
2	2,18	0,15	0,0036	"	5,9295
3	2,05	0,28	0,0013	"	5,9302
4	2,70	0,85	0,0065	0,10	5,9252

* Спектральный анализ.

ся в ассоциации с различными сульфосолями. При температуре 600°C и выше всеми исследователями [2, 4, 6, 8] в ассоциации с галенитом был получен только гунгарит. При 500°C в наших опытах совместно с металлическим висмутом и галенитом из раствора с pH 9 кристаллизовался лиллианит. В.А. Кляхин [3] получил ассоциацию галенит + лиллианит при более низких температурах в щелочных (pH 10) и слабокислых (pH 5) растворах. В наших опытах при тех же температурах (400 и 450°C) и pH 7,5 и 6,8 совместно с галенитом выделился гунгарит. В свинцово-висмутовых месторождениях известны также ассоциации галенита с козалитом, формирующиеся, вероятно, при более низких температурах. Расхождение результатов опытов В.А. Кляхина и наших в отношении гунгарита указывает на то, что устойчивость этого минерала определяется не pH раствора, а другими параметрами, в первую очередь активностью серы. По имеющимся данным можно предположить, что по мере понижения активности серы при низких температурах в ассоциации с галенитом последовательно устойчивы гунгарит, лиллианит, козалит. В этом случае между кривыми, показанными на рис. 2, должны располагаться еще две, соответствующие сольвусу в ассоциациях: галенит + гунгарит + лиллианит и галенит + лиллианит + козалит. Для построения этих кривых необходимы более детальные исследования.

Такие исследования целесообразны только при точном контроле активности серы. Для целей геотермометрии они не столь интересны. В качестве точных геотермометров насыщенные висмутом галениты мало перспективны. Природные галениты содержат обычно помимо висмута другие примеси, влияющие на пределы растворимости. Это вносит дополнительную погрешность при определении температуры по сольвусу, особенно при крутом его наклоне. Ассоциации галенита одновременно с двумя сульфосолями висмута встречаются очень редко.

Грубая оценка температуры формирования по составу галенита возможна и при достигнутом уровне изученности. Примеры, приведенные ниже, не очень удачны, но иллюстрируют возможности метода достаточно четко.

В нашем распоряжении было четыре образца галенитов с высоким содержанием висмута, полученных от В.И. Степанова, Н.Н. Поповой, А.Г. Жабина и А.Г. Ефимова. Концентрации примесей в них по результатам химического анализа и измеренные параметры решетки приведены в табл. 5. Два первых образца — акцессорные галениты из дайки гранит-аплитов (1) и экзоконтакта интрузии миаскитов (2). Два других (3,4) из свинцово-висмутовых месторождений, в которых в ассоциации с галенитом отмечались свинцово-висмутовые сульфосоли.

Присутствие заметных количеств серебра не позволяет рассматривать природные галениты в пределах двойной системы. На рис. 3 приведена диаграмма прилегающей к вершине PbS части системы PbS-AgBiS₂-Bi₂S₃, на которую нанесены составы природных галенитов. Тонкие линии — изопараметры решетки твердых растворов — построены на основании данных по системе PbS-Bi₂S₃, анализов нескольких синтезированных образцов тройного твердого раствора и литературных данных по системе PbS-AgBiS₂ [6, 11]. Значение a_0 трех природных образцов хорошо согласуется с экспериментальными данными. Это указывает на изоморфную природу примесей висмута и серебра в галените. Параметр обр. 4 несколько не соответствует химическому анализу, что, вероятно, обусловлено примесью сульфосоли в анализированном материале. На основании результатов настоящей работы и данных по тройной системе [10, 5] на диаграмму нанесены изотермы пределов устойчивости тройных твердых растворов. Ввиду далекой интерполяции направления изотерм несколько условны, но это не имеет существенного значения при анализе образцов с малым содержанием серебра.

Как видно, фигутивные точки всех образцов попадают в низкотемпературную область. Однако по составу двух первых образцов галенита, поскольку нет оснований считать его насыщенным твердым раствором, можно оценить лишь нижние пределы температур формирования: не менее 200°C для первого и 320°C для второго. Интервалы кристаллизации обр. 3 250–360°C. Для оценки температуры образования галенитов с высоким содержанием серебра таким, как в четвертом образце, необходимо более детальное изучение четвертой системы.

В заключение остановимся еще раз на двух важных положениях, подтвержденных в настоящем исследовании, имеющих отношение не только к изученной системе.

Совпадение результатов "сухих" и "гидротермальных" опытов указывает на отсутствие влияния водных растворов на равновесные отношения между твердыми сульфидами. Это означает бесспорную возможность приложения к анализу минеральных ассоциаций гидротермальных месторождений результатов исследований, проведенных без участия воды.

Сечения тройных систем, проходящие через соединения с постоянным составом, могут быть не бинарными даже если отклонения от стехиометрических соотношений не обнаруживаются обычными методами. Активность серы (или металлов) в этом случае оказывает влияние на фазовые равновесия и пределы растворимости в твердых растворах. Зависимость фазовых равновесий от состава водных растворов, в частности уровня pH, в таких системах является следствием изменения соотношения активностей компонентов, входящих в твердые фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадиков В.В., Годовиков А.А. Температурный режим автоклавов и массоперенос галенита в гидротермальных условиях. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969). Новосибирск, 1969.
2. Годовиков А.А., Кляхин В.А., Федорова Ж.Н., Лейбсон Р.М. Экспериментальное исследование системы PbS–Bi₂S₃. – В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1967, т. 5.
3. Кляхин В.А. Гидротермальный синтез минералов ряда PbS–Bi₂S₃: Автореф. дис.... канд. геол.-мин. наук, Новосибирск, 1968.
4. Малевский А.Ю., Рихтер Т.Л., Верес Г.И. О свинцово–висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном. – Тр. ИМГРЭ, 1963, вып. 18.
5. Ненашева С.Н. Фазовая диаграмма система PbS–AgBiS₂. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971). Новосибирск, 1972.
6. Craig J.R. Phase relations and mineral assemblages in the Ag–Bi–Pb–S system. – Miner. deposita, I, 1967, N 4.
7. Otto H.H., Strunz H. Zur Kristallchemie synthetischer Blei – Wismut – Spiessglanze. – Neues Jahrb. Mineral., Abh., 1968, Bd. 108, H. 1.
8. Salanci B., Moh G.H. Die experimentelle Untersuchungen des pseudobinären Schnittes PbS – Bi₂S₃ innerhalb des Pb–Bi–System. – Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1969, Bd. 112, H. 1.
9. Schenk R., Hoffmann J., Knepper W., Völge H. Gleichgewichtsstudien Sulfide. I–Z. anorg. und allg. Chem., 1939, Bd. 240, H. 2.
10. Van Hook H.J. The ternary system Ag₂S – Bi₂S₃ – PbS. – Econ. Geol., 1960, v. 55, N 4.
11. Wernick J.H. Constitution of the AgSbS₂ – PbS, AgBiS₂ – PbS, AgBiS₂ – AgBiSe₂ systems. – Amer. Miner., 1960, v. 45, N 5–6.

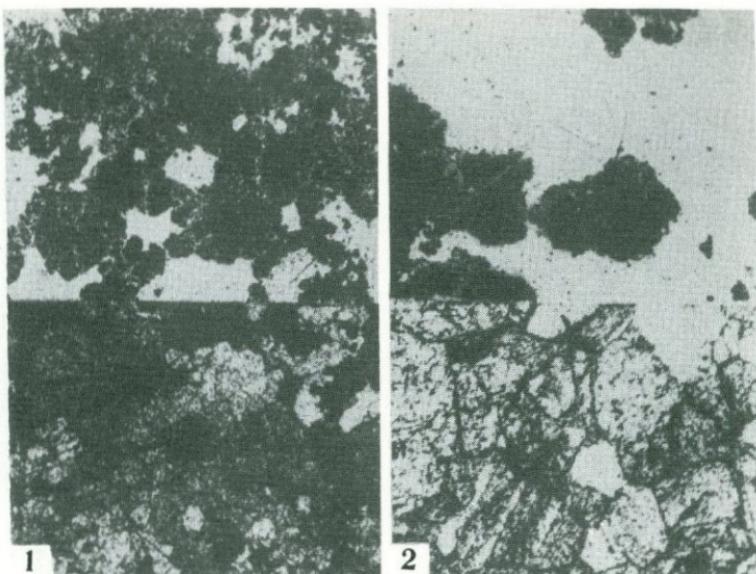


Табл. I. Распределение бора в минералах группы гумита

1 – в хондродите из магнезиального скарна месторождения Солонго; 2 – в клиногумите из кальцифира месторождения Майхура. Низ каждого снимка – прозрачный шлиф, верх – детектор. Увел. 72

Таблица II

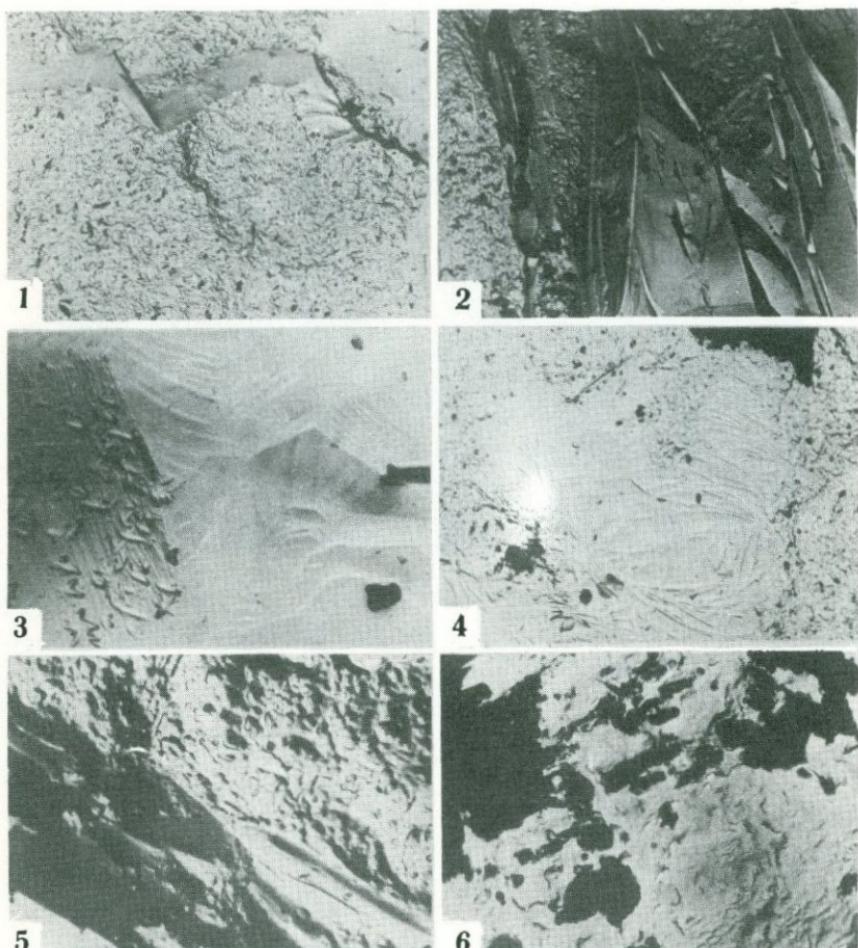


Табл. II. Электронно-микроскопические снимки реплик с поверхности скола хондродита и клиногумита. Увел. 10 000

1 – микроструктура разрушенных участков хондродита из скарна месторождения Солонго (видны мельчайшие трудноопределимые частички); 2 – периодические структуры, образованные призмочками ссайбелиита в хондродите из скарна месторождения Солонго; 3 – ориентированные выделения ссайбелиита в хондродите из скарна месторождения Солонго; 4 – выделения ссайбелиита в разрушенном хондродите из скарна месторождения Солонго; 5 – коломорфная микроструктура клиногумита из скарна месторождения Майхура; 6 – выделения ссайбелиита в разрушенном клиногумите из скарна месторождения Майхура

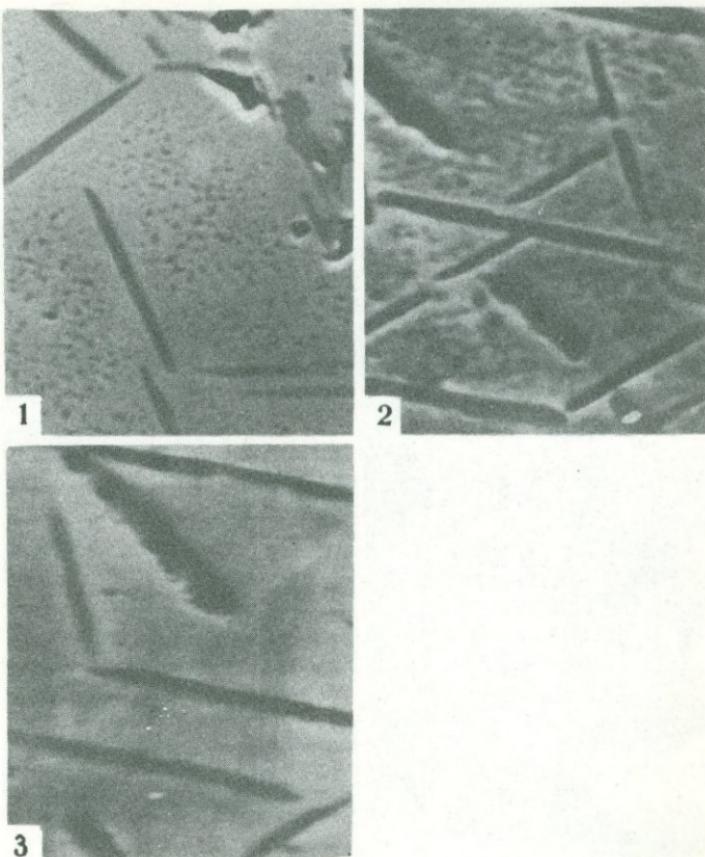


Табл. I. Пластинчатые включения пикроильменита (темно-серое) и микровключения ульвешпинели (тонкая сыль) в магнетите. Обр. 4390 из апатит-шерломит-рого-вообманковой породы массива Себльярви. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

1 – исходный образец, увел. 1000; 2, 3 – образцы нагреты до $T = 700^{\circ}\text{C}$, увел. 2000, выдержка $t = 2$ и 6 ч. соответственно

Таблица II

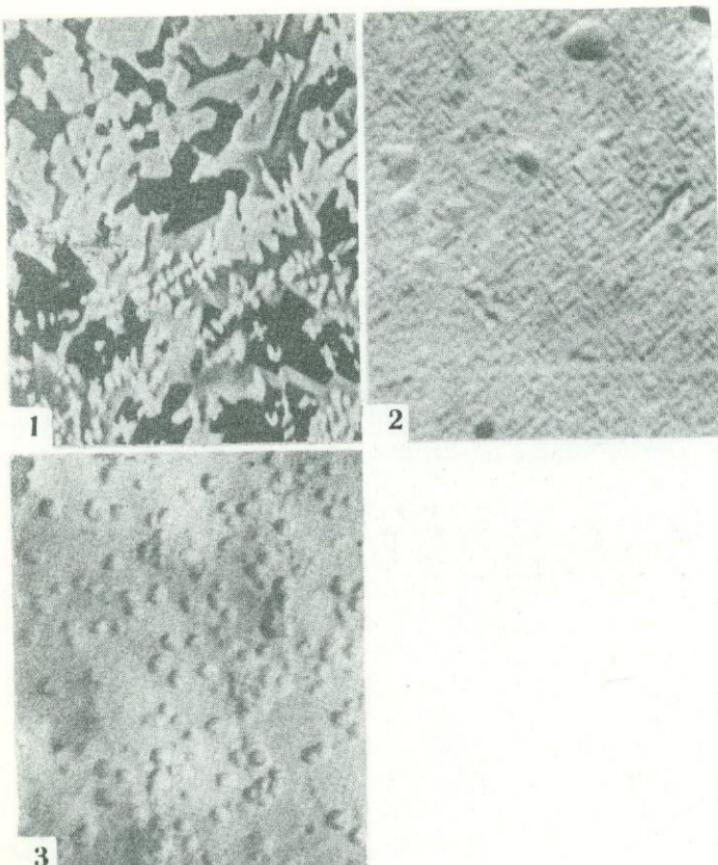


Табл. II. Структура распада твердого раствора

1 — магнезиальный титаномагнетит в породообразующих силикатах. обр. 4390 после нагрева до $T = 950^{\circ}\text{C}$ и быстрого охлаждения в вакууме. увел. 1000; Изображения в обратно-рассеянных электронах (состав). Светло-серое — титаномагнетит, темно-серое и черное — силикаты. 2—3 — хромосодержащий магнетит — магнезиальная ульвешпинель в шпинелиде. Обр. 1 из мелкозернистой оливин-пироксеновой породы Ковдорского массива. Увел. 14800. Получено на ЭВМ — 100 Л. 2 — исходный образец; 3 — термообработанный образец ($T = 650^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин)

Таблица III

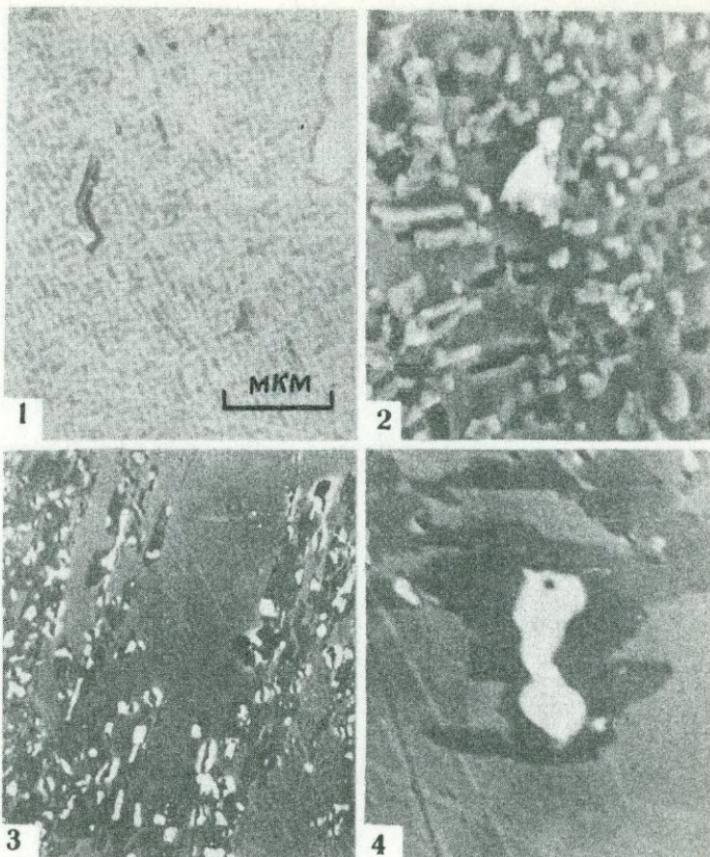


Табл. III. Структуры распада твердого раствора

1 – хромсодержащий магнетит – Mg-Ti-содержащий магнетит в ишкулите. Увел. 14400. Получено на ЭВМ-100Л; 2 – микровключения Cr-Al-содержащего гематита в пикроильмените из кимберлитовой трубки Дальняя. Увел. 2000. Получено на JXA-50 A; 3, 4 – микровключения хромсодержащей фазы в пикроильмените из ксенолита гипербазитов в кимберлитовой трубке Удачная. Изображения поверхности полированного шлифа; 3, 4 – в обратно-рассеянных электронах (состав). Увел. 300 и 1000 соответственно. Светлое – хромсодержащая фаза; серое – матрица (пикроильменит); темно-серое – каймы пикроильменита, обогащенного магнием и титаном относительно матрицы

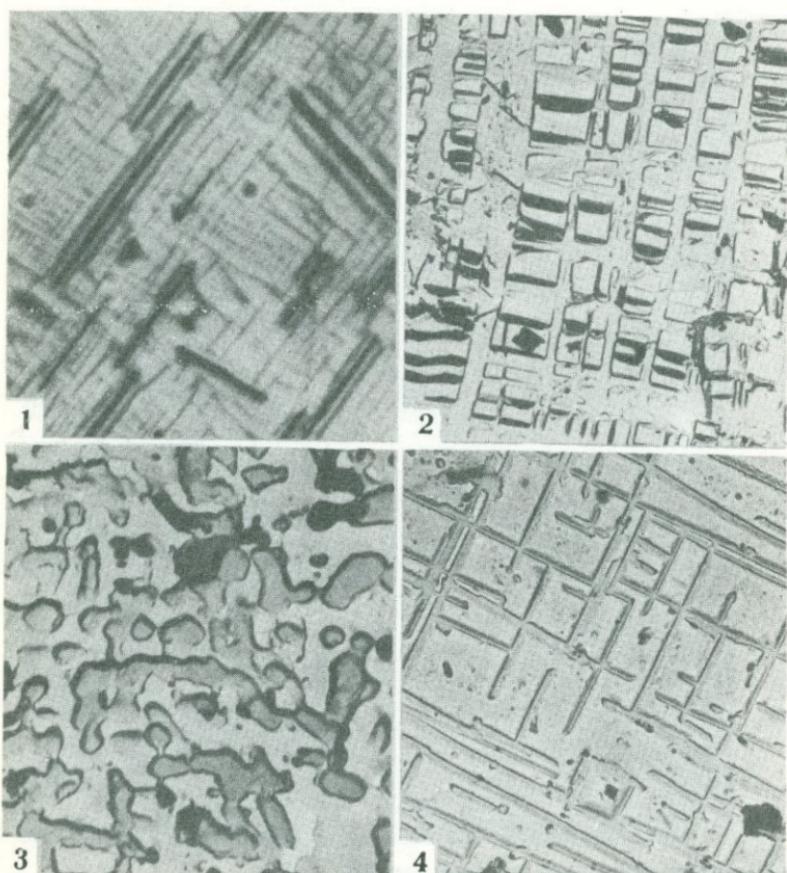


Табл. I. Структуры распада твердого раствора в магнетитах месторождений габбровой формации Урала (1 – полированый шлиф; 2, 3, 4 – угольные реплики со скола магнетита, пропаренного в HCl; время травления 40–45 с)

1 – сетчатые срастания ульвешпинели (серое) с магнетитом (светлое). Выделения шпинели (черное) окаймляются симметрично пластинками ульвешпинели. Массивная руда. Обр. 96/59. Увел. 1000, с иммерсией; 2 – ориентированные по (100) полосы ульвешпинели между "блоками" магнетита кубической и прямоугольной формы сечений. Месторождение Малый Куйбас. Массивная руда. Обр. 96/59. Увел. 20000; 3 – решетчатые срастания магнетита и ульвешпинели ($a \approx 8,53 \text{ \AA}$). Волковское месторождение. Обр. 3847. Увел. 20000; 4 – закономерные срастания типа субграфических ульвешпинели ($a_0 \approx 8,54 \text{ \AA}$) и магнетита. Копанское месторождение. Массивная руда. Обр. 3764/56. Увел. 9000

Таблица II

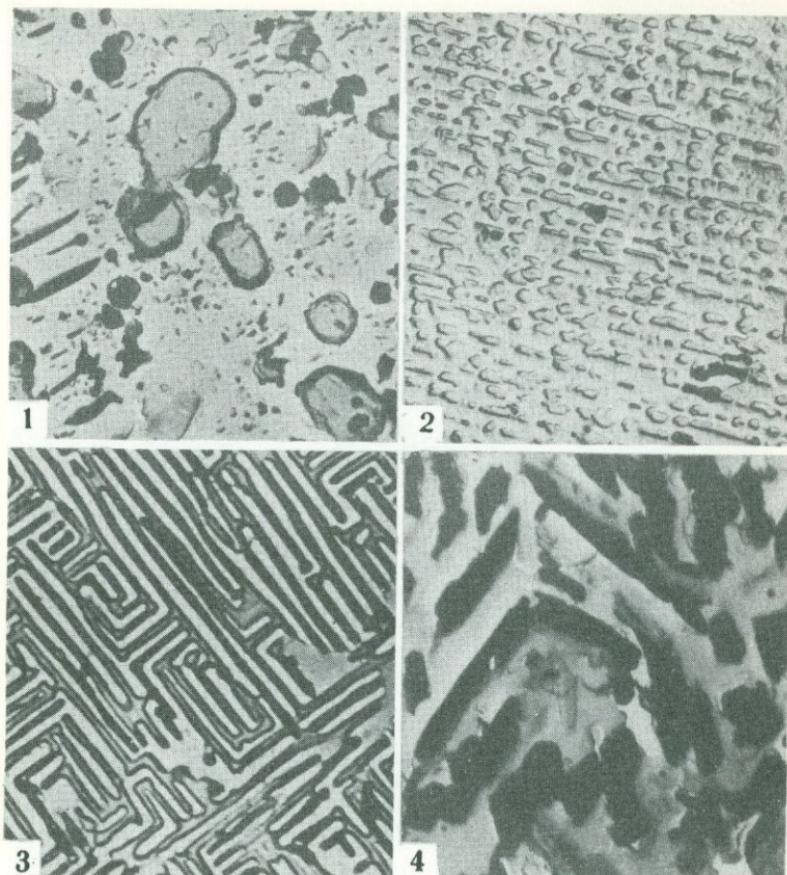


Табл. II. Структуры распада твердого раствора в магнетитах месторождений габбро-пироксенит-дуниевой формации Урала (1, 2) и ультрабазитов и щелочных пород (3, 4) ультраосновной-щелочной формации Ковдорского массива (угольные реплики со скола магнетита, пропаренного в HCl; время травления 40–45 с)

1 – крупные аллотриоморфные зерна шпинели ($a_0 \approx 8,06 \text{ \AA}$) и эмульсионные и пластинчатые выделения ульвешпинели ($a_0 \approx 8,50 \text{ \AA}$) в магнетите. Качканарское месторождение в пироксените. Обр. 61. Увел. 9000; 2 – удлиненные и изометрические выделения шпинели ($a_0 \approx 8,09 \text{ \AA}$) в магнетите, ориентированные по (100) магнетита в виде параллельных рядов. Висимское месторождение. Обр. 237. Увел. 13000; 3 – ульвешпинель в магнетите. Структура распада твердого раствора типа "лабиринта". Рудный пироксенит. Обр. 409/110. Увел. 14000; 4 – ульвешпинель в магнетите. Графическая структура распада твердого раствора. Ийолит. Обр. 25. Увел. 3000

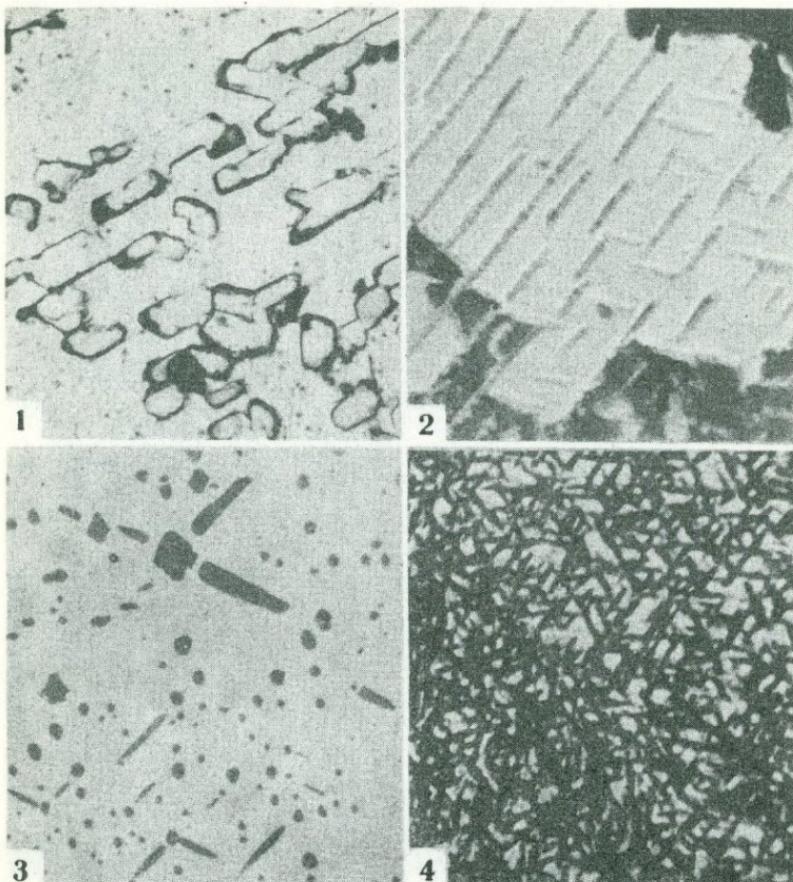


Табл. III. Структуры твердого раствора в магнетитах карбонатитов Ковдорского месторождения (1, 2, 4 – угольные реплики со скола магнетита протравленного в HCl время травления 3–5 с; 3 – полированный шлиф)

1 – изометричные и удлиненной формы выделения спинели в магнетите из эгирин-диопсид-кальцитового карбонатита (I стадия). Обр. 62/5. Увел. - 15000; 2 – ориентированные по (111) пластиничатые выделения ильменита в магнетите из флогопит-кальцитового карбонатита (II ранняя подстадия, кальцитовая фация). Обр. 62/1–13. Увел. 20000; 3 – спинель в магнетите из форстерит-магнетит-апатитовой породы (II ранняя подстадия, апатит-магнетитовая фация). Обр. 8327–4. Увел. 200; 4 – тонкосетчатые структуры распада твердого раствора Mg-магнетит в магнетите из кальцит-форстерит-магнетитовой породы (II ранняя подстадия, апатит – магнетитовая фация). Обр. 62/3–5. Увел. 15000

Таблица IV

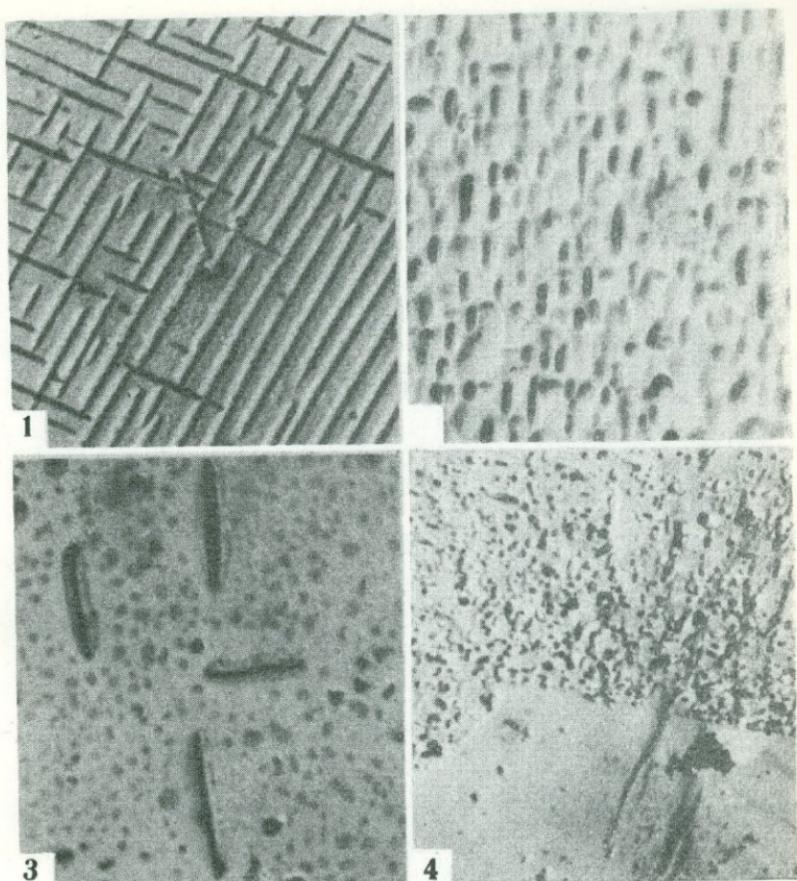


Табл. IV. Структура распада твердого раствора в магнетитах карбонатитов Ковдорского месторождения (1, 2) и месторождений магнезиально-скарновой (3) и известково-скарновой (4) формаций. Угольные реплики со скола магнетита, пропавленного в HCl; время травления от 40–45 с (1, 2) до 1 мин (3, 4)

1 – ориентированные пластинчатые до решетчатых выделения ильменита в магнетите из гумит-магнетит-апатитовой породы. (II поздняя подстадия). Обр. 38/Г-Г. Увел. 8000; 2 – бугорковидные с переходами к штриховидно-пластинчатым выделения Mg-магнетита в магнетите из гумит-магнетит-апатитовой породы. (II поздняя подстадия). Обр. 38/2-1. Увел. 15000; 3 – эмульсионные и ориентированные по (100) пластинчатые выделения шпинели из крупнокристаллической флогопит-диопсид-магнетитовой породы. Эльконская группа месторождений. Обр. М-9. Увел. 3000; 4 – магнетит микронеоднородного строения. Центральная часть – гомогенная, в краевых частях – микровключения шпинели. Обр. 1474. Увел. 3000

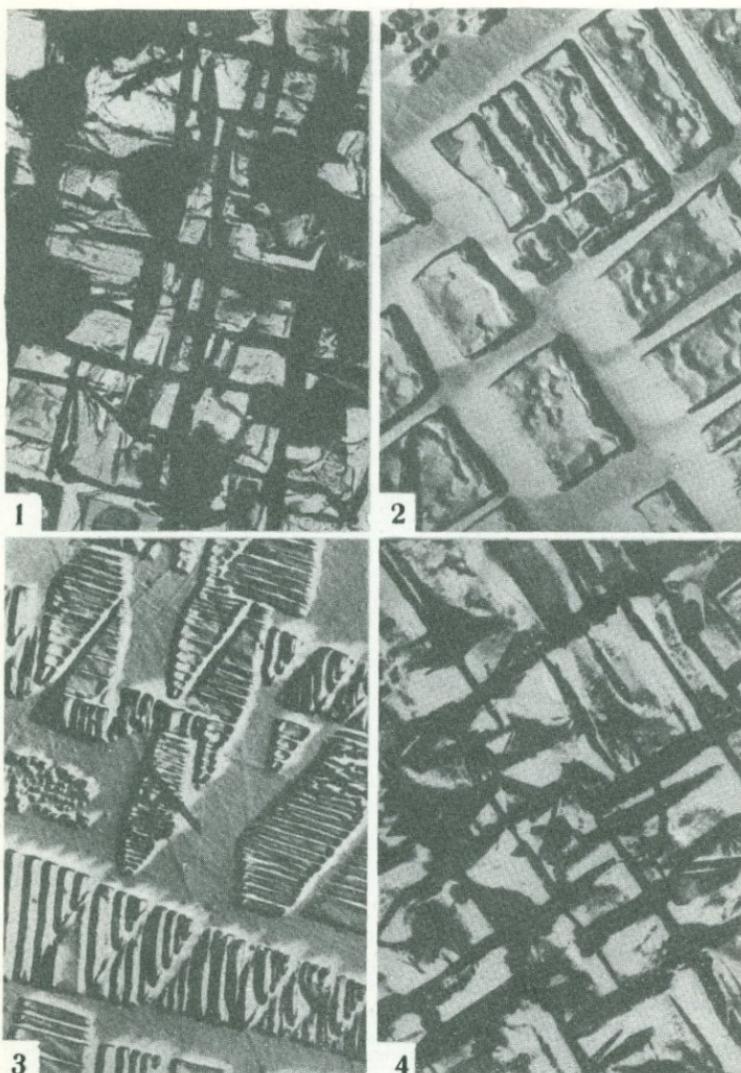


Табл. I. Структуры распада титаномагнетита, выявленные в электронном микроскопе после травления в HCl

1 – образец из массивной руды, черные пластины – ульвешпинель (реплика с извлечением). Увел. 8500; 2, 3 – образец из рудного перидотита, магнетит-ульвешпинелевый распад (двухступенчатая целлюлозоугольная реплика). Увел. 10000 (2) и 6500 (3); 4 – образец из рудного габбро, крупные пластины – ильменит, тонкие – ульвешпинель (реплика с извлечением). Увел. 5000

Таблица II

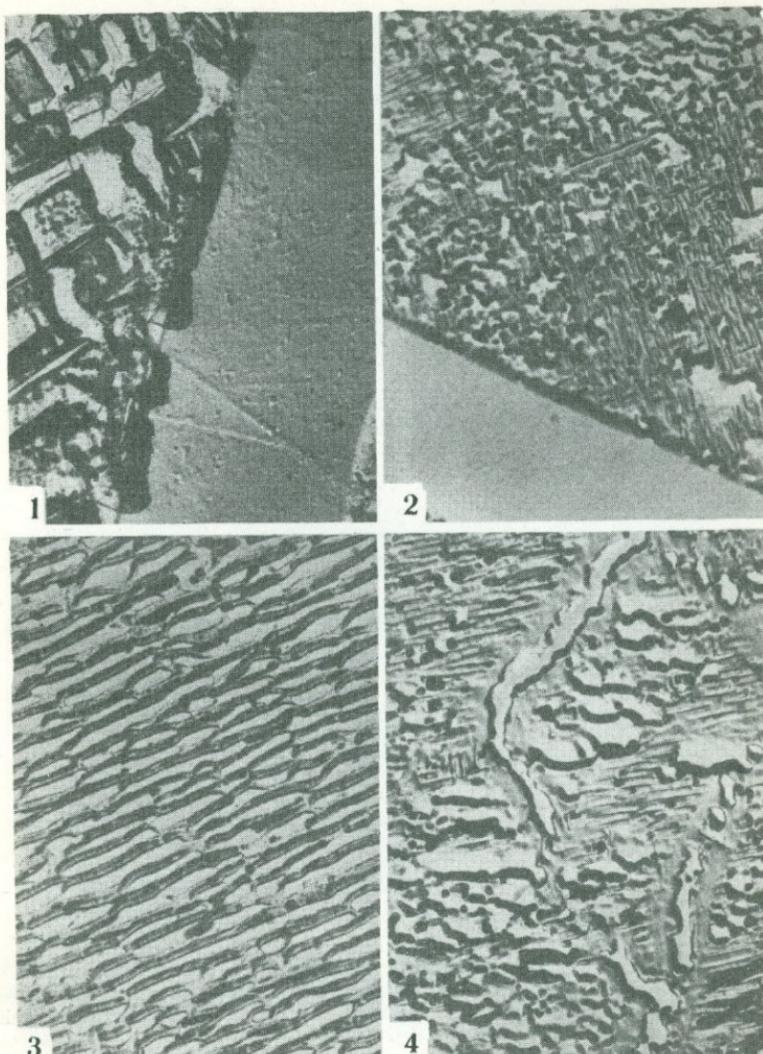


Табл. II. Типы структур распада и перекристаллизации титаномагнетита, видимые в электронном микроскопе после травления в HCl

1 — образец из рудного габбро, магнетит-ильменит-ульвешпинелевый распад (реплика с извлечением). Увел. 5000; 2, 3, 4 — образец из щелочного габбро, структуры перекристаллизации магнетит-ильменит-ульвешпинелевых срастаний (двухступенчатая целилюзоугольная реплика). Увел. 8000 (2), 21000 (3) и 8000 (4)

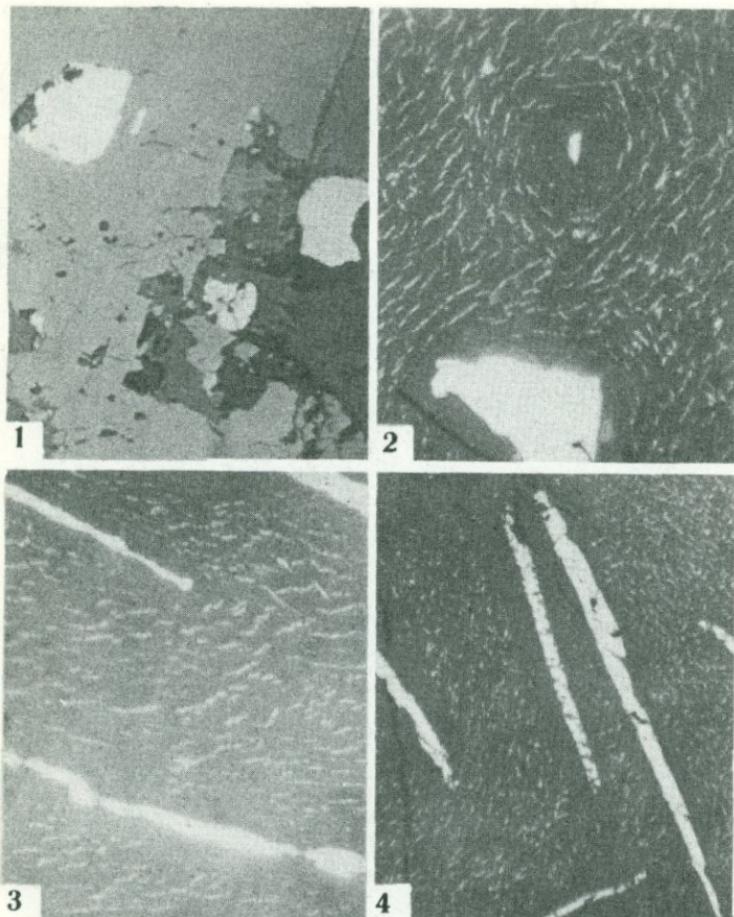


Табл. I. Форма выделений и характер распределения включений в герцините

1 – герцинит (серое) с относительно крупными включениями магнетита (белое) и нерудных минералов (темно-серое разных оттенков). Полированный шлиф обр. 748. Увел. 165 (1); 2–4 – магнетит в герцините, образующий структуры распада; 2 – кольцевые; 3 – линейные, грубо-ориентированные, 4 – смешанные (4). Обр. 300. Полированный шлиф. Увел. 320

Таблица II

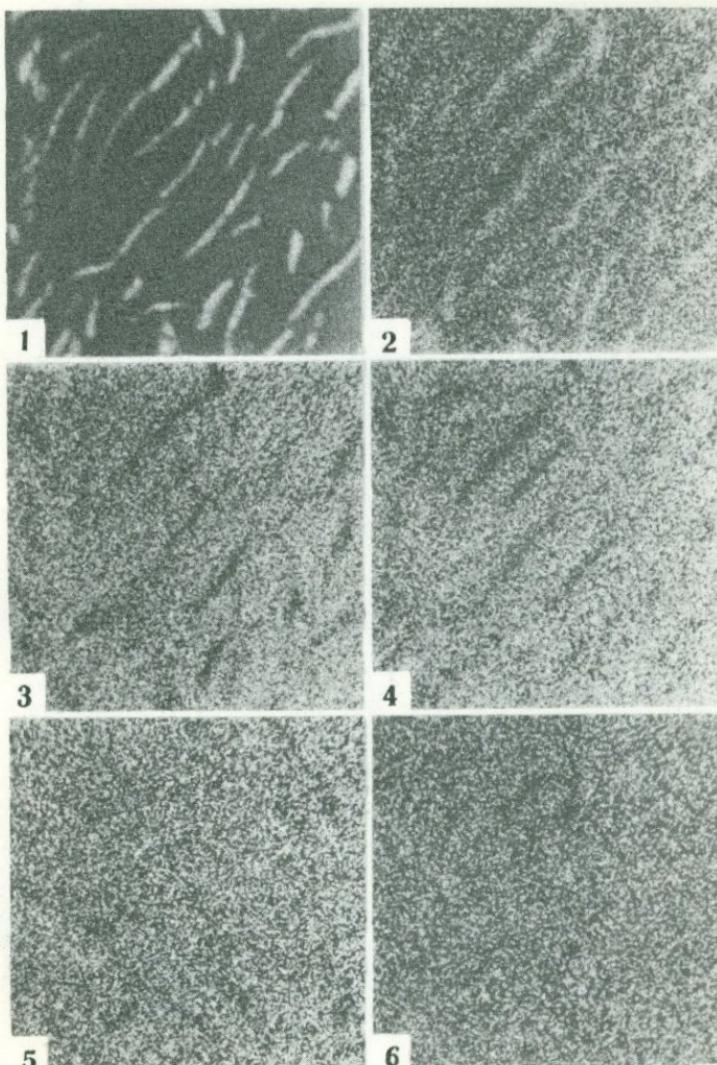


Табл. II. Герцинит с включениями магнетита в виде продуктов распада. Обр. 750. 50 x 50 мкм

1 – электронное изображение (e^f); 2–6 – растровые изображения в характеристических рентгеновских лучах (соответственно $FeK\alpha$, $AlK\alpha$, $MnK\alpha$, $MgK\alpha$, $ZnK\alpha$)

Таблица III

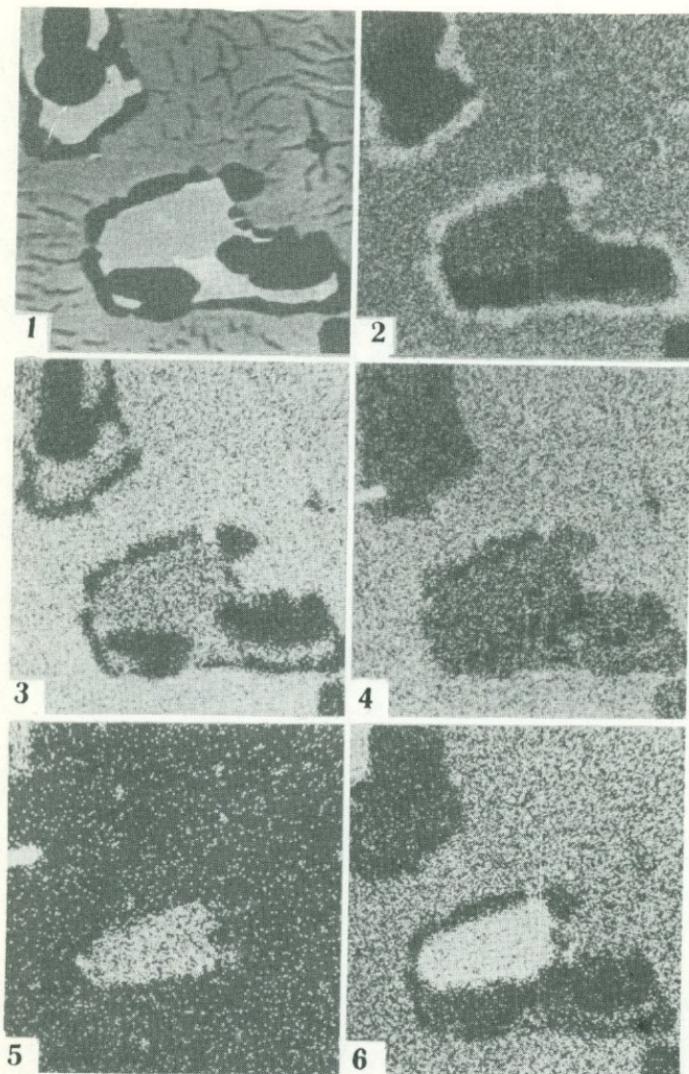


Табл. III. Герцинит с включениями магнетита и силиката. Обр. 698. 100 x100 мкм
1 – электронное изображение (e^t); 2–6 – растровые изображения в характеристических рентгеновских лучах (соответственно $FeK\alpha$, $AlK\alpha$, $MnK\alpha$, $TiK\alpha$, $MgK\alpha$)

К статье О.В. Кононова и др.

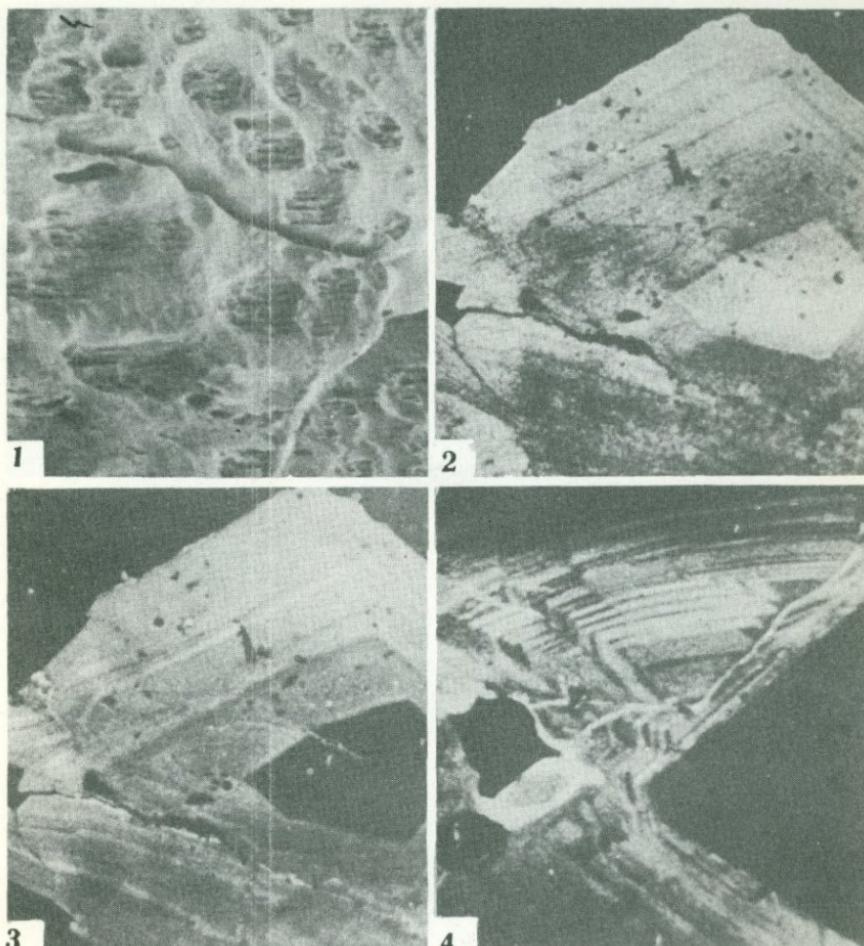
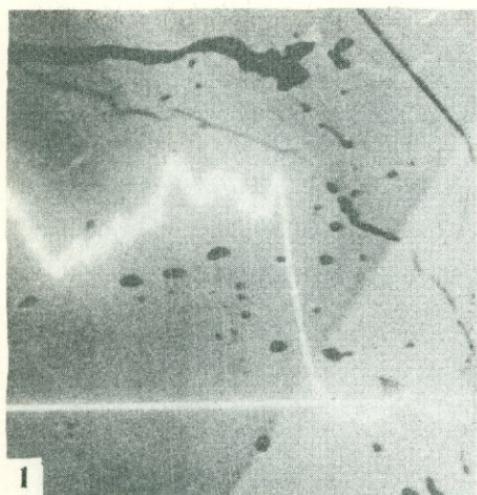


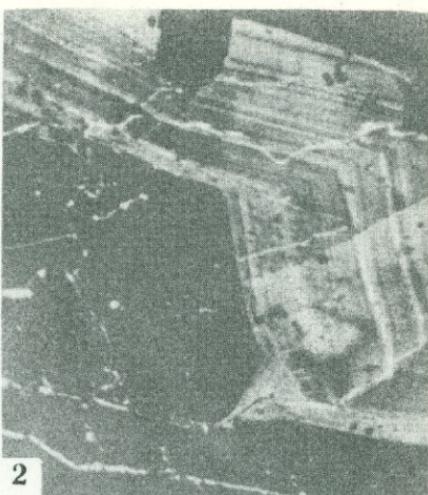
Табл. I. Внутреннее строение кристаллов молибдошелита

1 – структуры распада, выявленные после травления призмы (010), Увел. 300;
 2–4 – зональное строение. Центральная часть с желтым, периферическая с голубым цветом люминесценции. ЦКЛ в РЭС. Увел. 500: 2 – синий фильтр; 3 – красный фильтр; 4 – „паразитная“ пирамида роста, деталь, синий фильтр, увел. 3000

Таблица II



1



2



3

Табл. II. Зональное строение кристаллов молибдошлита

1 – часть кристалла, показанного на табл. I, 2–4 – в обратно-рассеянных электронах с профилем содержания молибдена; темное соответствует участкам кристалла, обогащенным молибденом. Микроанализатор РХ-3. Увел. 1000; 2–3 – секториальное строение ЦКЛ в РЭМ; паразитные пирамиды роста с аномальным содержанием молибдена. Увел. 200: 2 – синий фильтр, 3 – красный фильтр

Таблица III

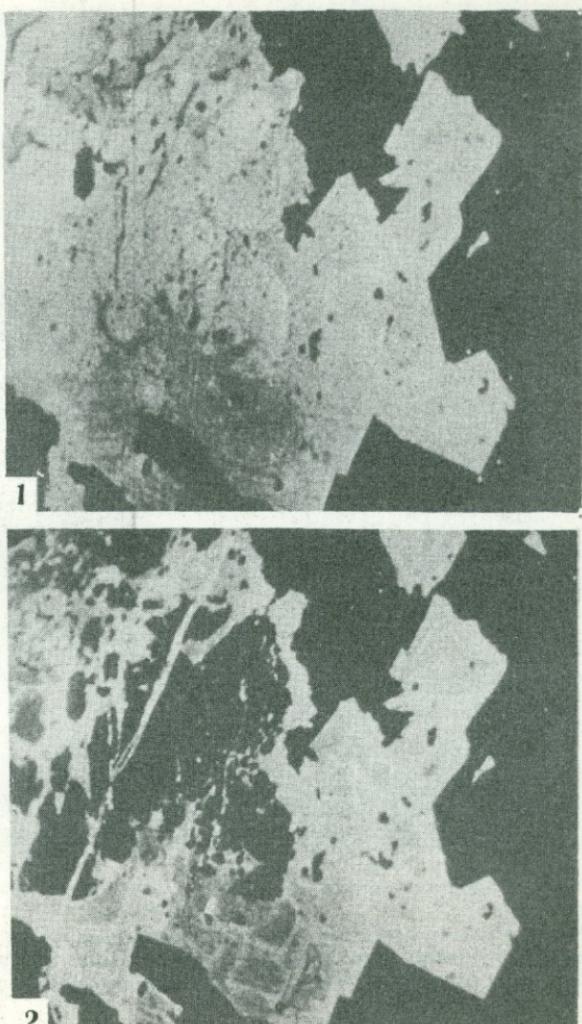


Табл. III. Замещение деформированных кристаллов молибденошелита шеелитом.
ЦКЛ в РЭМ. Увел. 50

1 – синий фильтр; 2 – красный фильтр

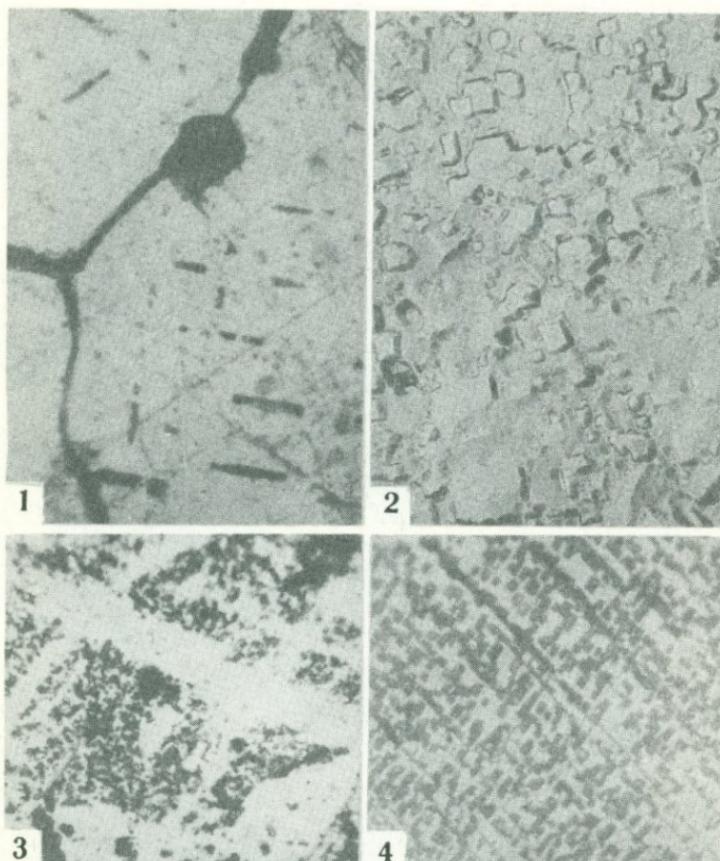


Табл. I. Решетчатые структуры распада в самородном золоте с разными уровнями неоднородности

1 – полированный шлиф. Увел. 540; 2 – прицельная целлюлозно-угольная реплика с пластинчатых выделений фазы, выделившейся при распаде. Увел. 18000. Снимок К.Е. Фроловой; 3–4 – полированные шлифы, протравлено: 3 – увел. 450; 4 – увел. 540

Таблица II

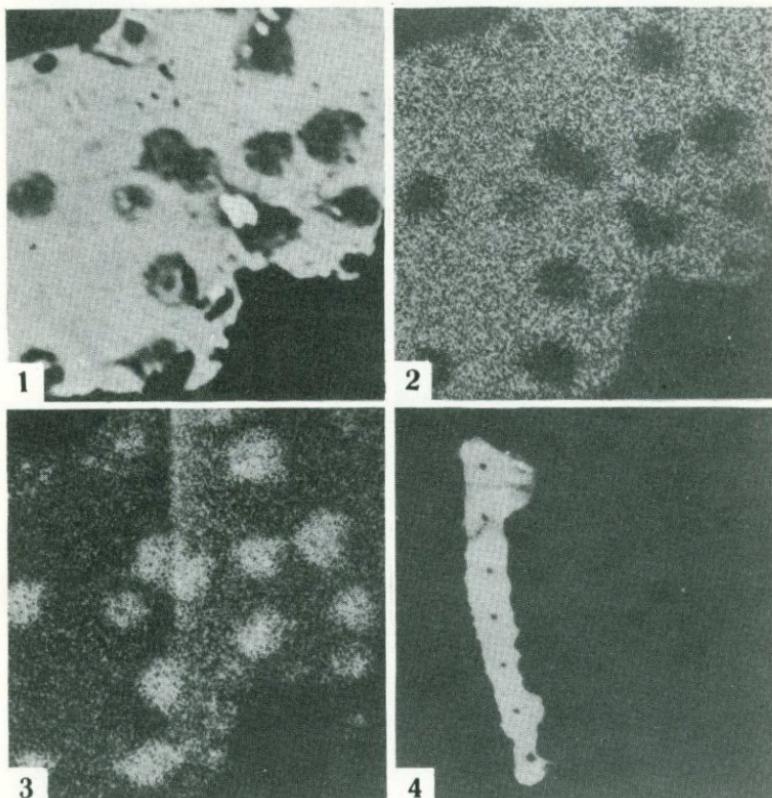


Табл. II. Новообразования высокосеребристой фазы в золоте после нагрева образца
1 – в поглощенных электронах; размер кадра 80×80 мкм, 2 – в характеристическом рентгеновском излучении $AuL\alpha$; 3 – $AgL\alpha$; 4 – заметен правильный ряд точек, выжженных электронным зондом

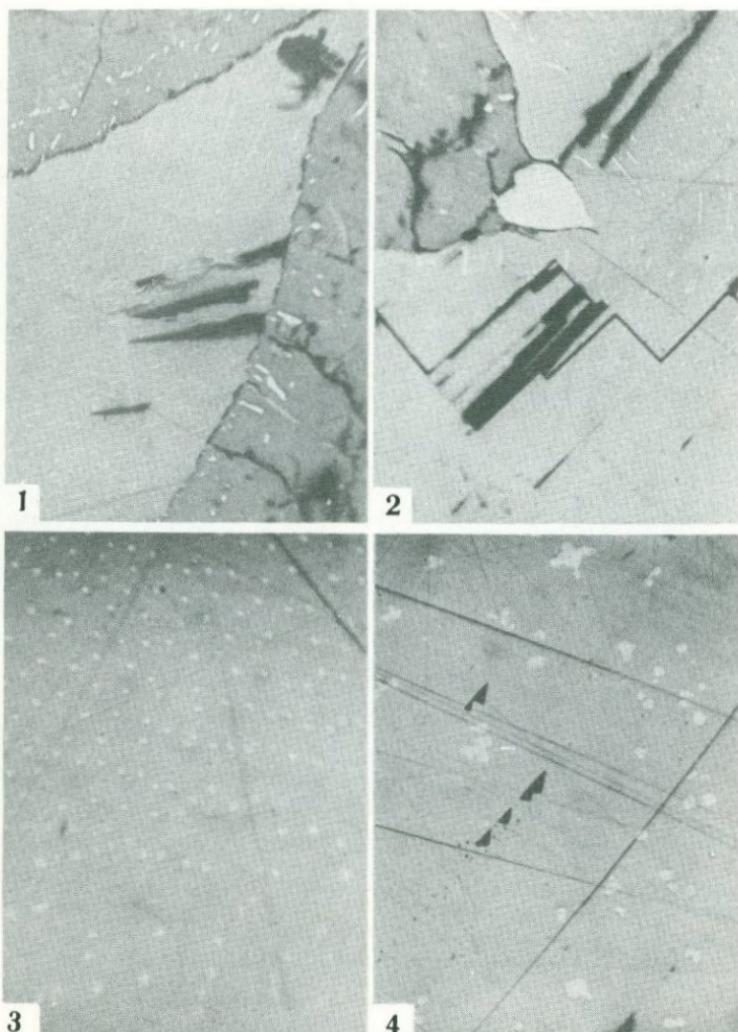


Табл. I. Форма и характер распределения включений алтита (белое) в галените (серое). Полированенный шлиф

1 — удлиненные включения алтита в галените, окруженному халькопиритом (темно-серое); черное — треугольники выкрашивания в галените. Видна различная ориентировка включений алтита в смежных зернах галенита. Увел. 90; 2 — удлиненные и округлые, различно ориентированные, имеющие разные размеры, выделения алтита. Увел. 120; 3 — округлые выделения, закономерно ориентированные по граням роста кристалла галенита. Увел. 240; 4 — трех- и четырехлучевые дендриты наряду с его округлыми выделениями, имеющими различные размеры, в галените. Увел. 360

УДК 548.32:549.11

К вопросу о влиянии элементов-примесей на $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ -упорядочение в структуре калиевого полевого шпата. Боруцкий Б.Е., Боруцкая В.Л. В кн.: Упорядочение и распад твердого раствора в минералах. М.: Наука, 1980.

На основании анализа природных и экспериментальных данных показано, что микропримеси не оказывают стабилизирующего влияния на процесс кремне-алюминиевого упорядочения в полевых шпатах. Структурное состояние полевых шпатов полностью определяется условиями кристаллизации и их изменением в посткристаллизационный период. Микропримеси же допускаются в решетку минерала-хозяина в соответствии со структурными особенностями полевого шпата и термодинамическими параметрами среды, а в ходе фазового распада перераспределяются между фазами перитита.

Табл. 2. Илл. 6. Библ. 24 назв.

УДК 548.75:549.6

Возможности ИК-спектроскопии при исследовании упорядоченности в минералах. Власова Е.В., Зиборова Т.А., Рудницкая Е.С. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Обсуждаются возможности метода ИК-спектроскопии при исследовании явлений порядка – беспорядка в минералах. Рассматриваются различные типы упорядоченности структуры и проявление их в ИК-спектрах. Выделено два основных типа упорядоченности; катионная упорядоченность и упорядочение анионного комплекса. Показано, что метод ИК-спектроскопии как наиболее чувствительный к ближнему порядку в структуре, оказывается наиболее информативным в случае анионного порядка–беспорядка.

Илл. 6. Библ. 13 назв.

УДК 548.75:549.651.2

Исследование состава и структурной упорядоченности плагиоклазов методами инфракрасной спектроскопии и дифрактометрии. Плюснина И.И., Хачатрян Г.К. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Дифрактометрическим и оптическим методами проведено определение состава и структурного состояния плагиоклазов из формации послескарновых метасоматитов Тырныаузского месторождения, результаты которого послужили основной для выявления связи этих параметров с характером ИК-спектров плагиоклазов различных по составу и степени упорядоченности. При анализе ИК-спектров обнаружены качественные изменения, связанные с искажением симметрии Al -тетраэдров и изменением в них связи при концентрационном и позиционном упорядочении; получены количественные характеристики смещения полос в спектре в зависимости от состава и упорядоченности. Для построения зависимости волновое число (ν) – состав, упорядоченность использованы полосы поглощения в области 650–620 (ν_1), 550–530 (ν_2) и 590–580 (ν_3) cm^{-1} . В отличие от полос ν_1 и ν_2 смещение полосы ν_3 связано главным образом с изменением состава и почти не зависит от Al-Si -упорядоченности: с увеличением

основности плагиоклаза она смещается в сторону низких частот. Для всех полос построены диаграммы зависимости ν_1 , ν_2 и ν_3 от состава и степени упорядоченности. Диаграммы ν_1 и ν_2 позволяют диагностировать высоко-, низкотемпературные и промежуточные плагиоклазы.

Илл. 4. Библ. 16 назв.

УДК 548.734:549.6

Кристаллохимия неупорядоченности в лабунцовитах. Органова Н.И., Шлюкова З.В., Цепин А.И. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Ранее опубликованные авторами работы по детальному минералогическому и структурному изучению лабунцовита вместе с использованием литературных данных позволили на основе кристаллографических соображений проанализировать механизм неупорядоченности в лабунцовитах различного генезиса. Показано, что определяющая роль в неупорядоченности принадлежит группам $Ti + 2OH$ и $2K$, которые, поступая с большей или меньшей равномерностью и быстротой из гидротермального раствора, образуют при разных условиях кристаллы различной неупорядоченности. По дифракционным картинам выделено три степени неупорядоченности. Подробно с помощью микрозонда изучены составы четырех лабунцовитов и проведена статистическая обработка результатов. Выяснено, что для наиболее упорядоченных лабунцовитов характерна максимальная равномерность в распределении элементов по объему кристалла и наоборот – наименее упорядоченные образцы обладают наибольшей неравномерностью распределения составляющих его атомов.

Табл. 8. Илл. 11. Библ. 12 назв.

УДК 549.08:548.5:549.731.13 (47+57)

Об изоморфных замещениях в астрофиллитах. Врублевская З.В. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

С учетом структурных особенностей моноклинной политипной модификации астрофиллита для нее предложена следующая кристаллохимическая формула: $(K_2Na)(Fe_4Mg_2Na)Ti_2Si_8(O, OH, F)_{31}$, предполагающая частичное вхождение в октаэдрическую сетку катионов Na^+ . С учетом факта размещения атомов Na на плоскостях симметрии в октаэдрической сетке становится понятной возможность образования в природе моноклинной модификации астрофиллита, которая с точки зрения неравномерного распределения атомов Ti является менее предпочтительной, чем гораздо более распространенная в природе триклиническая модификация.

Илл. 3. Библ. 8 назв.

УДК 549.616.3:546.27

К вопросу о вхождении бора в минералы группы гумита. Дубинчик В.Т., Малинко С.В. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Минералы группы гумита – хондродит и клиногумит – в различных геологических образованиях характеризуются повышенными содержа-

ними бора, колеблющимися в пределах 0,00 n – 0, n % бора. Проведенное авторами исследование методами (*n*, *a*)–радиографии и электронной микроскопии показало, что в этих минералах бор находится, по-видимому, в двух основных формах. а) равномерно распределенный по зернам минералов и, вероятно, являющийся изоморфной примесью в них, б) бор в составе фазы ссайбелиита, выделяющегося совместно с бруцитом при разрушении за счет выщелачивания и переотложения вещества борсодержащих минералов этой группы и образующего с ними срастания, в том числе и закономерно ориентированные.

Табл. 1. Илл. 2. Библ. 5 назв.

УДК 549.732:538.69:539.143.4

Статическое и динамическое упорядочение в водородсодержащих минералах. Бокий Г.Б., Бондарь А.М., Самсонова Е.А. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Рассматривается связь статического и динамического упорядочения со свойствами реальных кристаллов минералов. Обсуждаются особенности решения проблемы статического и динамического упорядочения с помощью дифракционных и спектроскопических исследований минералов, содержащих атомы легких элементов. Предложена модифицированная запись формул Ван Флека для вычисления вторых моментов спектров ЯМР, в которые введены матрицы вероятностей межатомных расстояний. Такая запись формул Ван Флека позволяет производить вычисление параметров линий ЯМР по моделям реальных кристаллических структур с учетом данных химического анализа, изоморфного замещения, любых законов распределения и движения атомов по позициям кристаллической решетки. Использование разработанного метода позволило доказать существование упорядоченных (коррелированных) переориентаций кислородоводородных группировок в паразелектрической фазе природного ферроэлектрика колеманита и сделать вывод о присутствии в этой фазе динамических элементов симметрии. Упорядоченная перестройка водородных связей хорошо объясняет аномалии электрических свойств этого минерала.

Табл. 6. Илл. 4. Библ. 25 назв.

УДК 549.08:549.731

Распад твердых растворов в хромсодержащих минералах группы ферритов-окислов и новые методы их изучения. Кудрявцева Г.П., Бочарова Г.И., Гаранин В.К., Жиляева В.А., Сергеева Н.Е. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Приведены новые данные о распаде твердых растворов в хромсодержащих шпинелидах серии хромшпинели-титаншпинели из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива и хромсодержащем минерале – инкулите из контактово-метасоматических пород Ильменского заповедника. Впервые описаны структуры распада твердых растворов в обогащенных хромом никроильменитах из кимберлитовых трубок Удачная и Дальняя, продукты распада в которых представлены минералами группы ферритов-окислов со структурой типа корунда-ильменита экзотического состава. Для исследования продуктов распада твердых растворов применен комплекс классических и новейших методов исследования (электронная сканирующая и просвечивающая микро-

скопия, электронно-зондовый анализ, нагревательная камера, построение двумерных рентгеновских контурных карт, изучение малоуглового рассеяния; дифрактометрия в широком диапазоне длин волн рентгеновского излучения, магнитные методы). Рассмотрены возможности использования указанных методов для изучения изоморфных рядов и серий твердых растворов с ограниченной смесимостью. Сделан вывод о широком распространении фазовой неоднородности в Cr-Mg-Ti-содержащих минералах группы сложных окислов со структурой типа шпинели и корунда-ильменита.

Табл. 6. Илл. 7. Библ. 64 назв.

УДК 549.08:548.5:549.731.13 (47+57)

Структуры распада твердого раствора в магнетитах различного генезиса. Чернышева Л.В., Гайдукова В.С. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

С помощью электронной микроскопии выявлен фазовый минеральный состав и морфологические типы структур распада твердого раствора в магнетитах различного генезиса (магматических, карбонатитовых и скарновых месторождений). Показано, что состав и содержание продуктов распада твердого раствора в магнетитах, наряду с другими свойствами (химическими, физическими), могут служить основой для определения формационной принадлежности магнетита, выявления его генераций и разновидностей и расшифровки последовательности процессов минералообразования.

Илл. 5. Библ. 15 назв.

УДК 549.731.14

Структуры распада титаномагнетита. Карпова О.В., Боярская Р.В., Хомякова Т.А. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

В результате оптического и электронномикроскопического исследования выявлено многообразие структур распада твердого раствора и структур, возникших в результате последующего их изменения в титаномагнетите из различных дифференциатов массива Гремяха-Вырмес на Кольском полуострове, относящимся к габбро-щелочной формации. С помощью электронного микроскопа, снабженного микроанализационной приставкой, в структурах распада определен состав ультратонких пластинчатых фаз, ориентированных до [100], и получены данные о распределении в них элементов-примесей таких, как Al, Mn, Mg, V.

Илл. 2. Библ. 10 назв.

УДК 549.731.11

Структуры и продукты распада в железистой шпинели из Хибинского массива. Добровольская М.Г., Шлюкова З.В., Цепин А.И. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

На образцах железистой шпинели из Хибинского массива рассматриваются структуры распада твердого раствора герцинит + магнетит и их химический состав. Описаны различные типы структур распада твердого раствора. Установлено, что в зависимости от глубины образования меняется содержание железа в герцините.

Табл. 1. Илл. 4. Библ. 5 назв.

УДК 549.641.23:548.3

О зависимости состава и степени упорядоченности твердых растворов на основе структуры ильменита от условий образования. Еременко З.В., Чистов Л.Б., Куцев В.С. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Спеканием двуокиси титана с окисью железа при температуре 1200°C в атмосфере смеси CO и CO₂ синтезированы эталонные образцы ильменита химического состава $Fe_{0,82} Ti_{0,88} O_3$ с вакансиями в слоях железа и титана в ромбоэдрической решетке. При исследовании влияния температуры и среды на структуру и фазовый состав полученных ильменитов с помощью дериватографа ОД-103 и дифрактометра ДРОН-2 с высокотемпературной приставкой было установлено перераспределение интенсивностей рефлексов (211) и (110). В окислительной среде воздуха при температуре 660±10°C образуются фазы гематита и рутила, а при дальнейшем повышении температуры до 890±10°C – фаза псевдобрукита. В то же время наблюдается увеличение отношения интенсивностей $y = \frac{I(211)}{I(110)}$. В восстановительной среде углерода это отношение уменьшается, что связано с выделением окиси углерода и образованием кислородных вакансий. Полученные значения y , температура и характер экзотермических эффектов образования фаз сопоставлены с данными рентгеновского и термографического исследования природных ильменитов различных месторождений. Выявлена корреляция между структурой и степенью гипергенного изменения.

Табл. 1. Илл. 4. Библ. 7 назв.

УДК 548.32:549.514.71

О формах нахождения tantalа, ниобия и других элементов–примесей в кассiterите. Зубков Л.Б. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Исследование форм нахождения элементов–примесей с помощью специально разработанной методики стадиального фазового растворения и химического анализа продуктов проведено для кассiterита, выделенного из метасоматически измененных гранитов. Количественное определение растворимой и нерастворимой фаз на каждой стадии и соответствующие пересчеты позволили установить баланс каждого элемента–примеси. Установлено, что в изученном кассiterите железо, марганец, ванадий и титан находятся в минеральных включениях, в то время как tantal и ниобий наряду с минеральной формой входят в виде изоморфной примеси.

Табл. 4. Библ. 22 назв.

УДК 549.761:5:549.1

Особенности внутреннего строения шеелита (по данным люминесценции). Кононов О.В., Нестеров И.В. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Применение люминесцентных методов, в том числе цветной катодной люминесценции в растровом электронном микроскопе, работающем в обычном и стробоскопическом режиме, позволило выявить детали вонально–секториального строения кристаллов шеелита; структуры рас-

пада твердого раствора молибдошеелита, обрастания и замещения молибдошеелита шеелитом, связанные с изменением содержания молибдена, концентрации анионных вакансий и радикалов с восстановленным молибденом. На этой основе реконструирована кристалломорфологическая и химическая эволюция шеелита во времени и пространстве, которая связывается со снижением температуры, сопровождающимся изменением кислотности и окислительного потенциала в зонах минералообразования. Рассмотрен механизм и условия замещения молибдошеелита шеелитом и молибденитом.

Илл. 3. Библ. 17 назв.

УДК 549.73

Моноклинные магнезиально-железистые бораты серии гулсита – пайгейта и продукты их гистерогенного преобразования. Александров С.М. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Рассматриваются оловосодержащие бораты сложного состава, природные разности которых образуют две изоморфных серии моноклинной и ромбической сингонии с единой химической формулой $(\text{MgFe}^{2+})_2(\text{Mg}_x \cdot \text{Sn}_x^{4+} \cdot \text{Fe}_{1-2x}^{3+})\text{BO}_3\text{O}_2$. Показано, что состав минералов и моноклинной серии гулсита – пайгейта и ромбической серии люльвигита – вонсенита определяется соотношением магнезиального, $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, железистого $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ и оловянного $(\text{MgFe}^2)^2(\text{Mg}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}^{4+})\text{BO}_3\text{O}_2$ миналов. Подчеркивается, что содержания оловянного минала в моноклинных боратах на порядок превышают таковые в ромбических. Выявлена эволюция изменения содержания олова в моноклинных боратах на основании изучения месторождений Аляски, Чукотки и Якутии. Кратко характеризуются минеральные типы эндогенного преобразования пайгейта с появлением вторичного норденшильдина, ранее не известного на магнезиально-скарновых по природе месторождениях. Отмечается прикладное значение высокооловоносных боратов.

Табл. 1. Илл. 2. Библ. 24 назв.

УДК 549.01

Платиновые минералы – природные твердые растворы. Евстигнеева Т.Л. – В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Предлагается классификация минералов платиновых металлов (МПМ) на основе изоморфных замещений. Выделяются три группы МПМ: 1) самородные платиновые металлы и их сплавы друг с другом и другими элементами (типичные твердые растворы металлов); 2) минералы – интерметаллиды – соединения платиноидов с Pb, Bi, Sn, As, Sb, Te (изоморфные замещения как среди элементов Pt-группы, так и среди их партнеров); 3) сульфиды, селениды, арсениды и сульфаарсениды платиновых металлов (изоморфизм платиновых металлов при сохранении стехиометрии $\Sigma''\text{Pt}'':\text{S},\text{As}$ (или S + As)). На ряде МПМ разбирается явление "порядок – беспорядок". Отмечено, что упорядоченное состояние характерно для МПМ со стехиометрическими соотношениями основных компонентов. Даются предложения по номенклатуре МПМ: название минералам давать независимо от степени упорядочения.

Табл. 2. Библ. 17 назв.

УДК 549.28:548.32

Распад и упорядочение природных золото-серебряных твердых растворов. Петровская Н.В., Новгородова М.И. - В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Приводятся новые данные, подтверждающие существование структур распада в самородном золоте. Признаками их являются закономерное (по [100] и [111]) расположение новообразованных фаз относительно структуры матрицы, постоянство различий состава фаз и матрицы при сохранении среднего состава золота в пределах его гетерогенных выделений. Неоднородность состава и строения новообразованных фаз рассматривается как доказательство ступенчатого развития процессов распада. Предполагается, что распад золото-серебряных твердых растворов протекал по спироидальному закону. Высказывается предположение о возможном стимулировании распада Au-Ag твердых растворов температурным воздействием и изменениями окислительно-восстановительного режима минералообразующих растворов.

Ипл. 4. Библ. 16 назв.

УДК 548.25:549.328.1/3

О распаде природного твердого раствора в системе PbS-PbTe. Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Павлов Е.Г. - В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Описаны закономерные алтант-галенитовые срастания из своеобразных галенит-халькопиритовых обособлений в сплошных рудах Талнахского медно-никелевого месторождения. На основании минерографического, электронно-зондового и электронномикроскопического изучения, а также анализа литературных данных по экспериментальному исследованию системы Pb-S-Te, делается вывод об образовании алтант-галенитовых срастаний в результате распада теллурсодержащего галенитового твердого раствора при температуре 415-420°C.

Табл. 1. Ипл. 4. Библ. 12 назв.

УДК 549.07:549.328.1

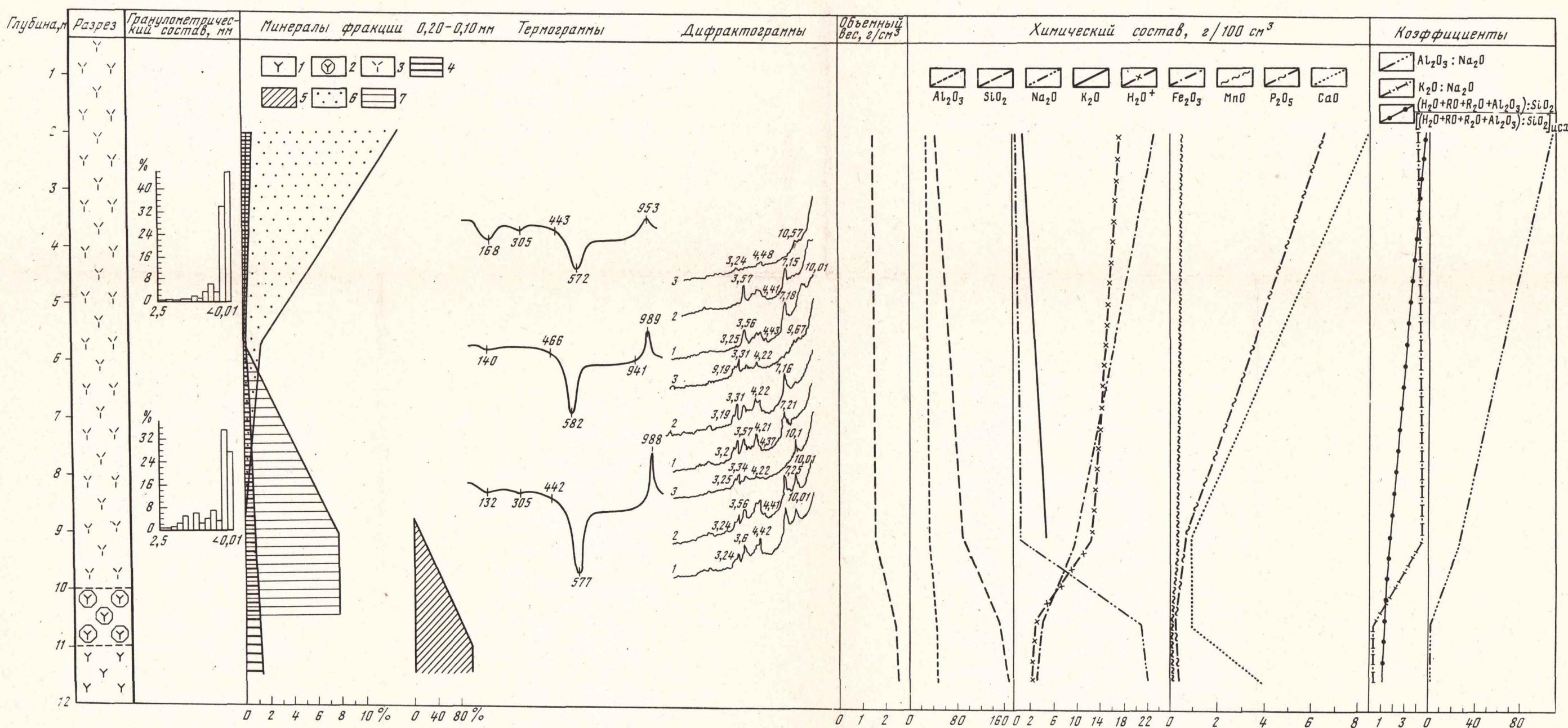
Растворимость висмута в галените. Малевский А.Ю. - В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980.

Определены пределы растворимости висмута в галените в зависимости от температуры в системе Pb-Bi-S. Совпадение результатов сухого отжига и перекристаллизации в водных растворах свидетельствует об отсутствии влияния последних на равновесия между твердыми фазами. Состав твердых растворов практически не отклоняется от линии PbS - Bi₂S₃. Однако, присутствие металлического висмута влияет на содержание его в галените в ассоциации с сульфосолью и на состав последней, т.е. сечение галенит-висмутин не является строго бинарным. В связи с этим полученный сольвус может быть использован лишь для грубой оценки температуры формирования природных висмутсодержащих галенитов.

Табл. 4. Ипл. 3. Библ. 11 назв.

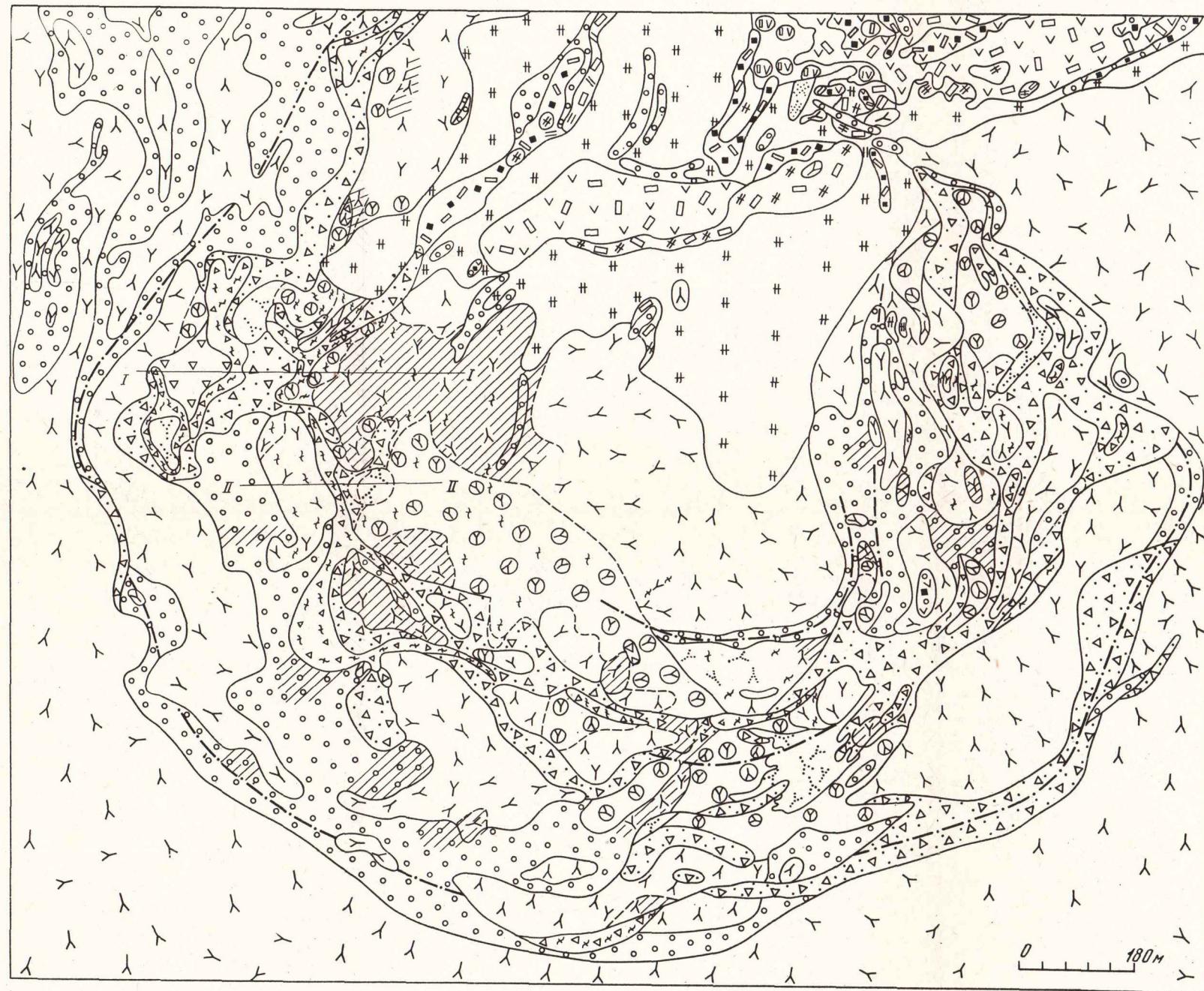
СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Б.Е. Боруцкий, В.Л. Боруцкая. К вопросу о влиянии элементов-примесей на Si/Al-упорядочение в структуре калиевого полевого шпата	5
Е.В. Власова, Т.А. Зиборова, Е.С. Рудницкая. Возможности ИК-спектроскопии при исследовании упорядоченности в минералах	19
И.И. Плюснина, Г.К. Хачатрян. Исследование состава и структурной упорядоченности плагиоклазов методами инфракрасной спектроскопии и дифрактометрии	27
Н.И. Органова, З.В. Шлюкова, А.И. Цепин. Кристаллохимия неупорядоченности в лабунцовитах	39
З.В. Врублевская. Об изоморфных замещениях в астрофиллитах	58
В.Т. Дубинчук, С.В. Малинко. К вопросу о вхождении бора в минералы группы гумита	63
Г.Б. Бокий, А.М. Бондарь, Е.А. Самсонова. Статическое и динамическое упорядочение в водородсодержащих минералах	68
Г.П. Курдяяцева, Г.И. Бочарова, В.К. Гаранина, В.А. Жильева, Н.Е. Сергеева. Распад твердых растворов в хромсодержащих минералах группы ферритов-окислов и новые методы их изучения	85
Л.В. Чернышева, В.С. Гайдукова. Структуры распада твердо-го раствора в магнетитах различного генезиса	109
О.В. Карпова, Р.В. Боярская, Т.А. Хомякова. Структуры распада титаномагнетита	118
М.Г. Добровольская, З.В. Шлюкова, А.И. Цепин. Структуры распада в железистой шпинели из Хибинского массива	124
З.В. Еременко, Л.Б. Чистов, В.С. Кудев. О зависимости со-става и степени упорядоченности твердых растворов на основе струк-туры ильменита от условий образования	129
Л.Б. Зубков. О формах нахождения tantalа, ниobia и других эле-ментов-примесей в кассiterите	135
О.В. Кононов, И.В. Нестеров. Особенности внутреннего строе-ния шеелита (по данным люминесценции)	145
С.М. Александров. Моноклинные магнезиально-железистые бо-раты серии гулсита-пайгейта и продукты их гистерогенного преобра-зования	156
Т.Л. Евстигнеева. Платиновые минералы – природные твердые растворы	167
Н.В. Петровская, М.И. Новгородова. Распад и упорядочение природных золото-серебряных твердых растворов	177
В.А. Коваленкер, И.П. Лапутина, Е.Г. Повлов. О распаде природного твердого раствора в системе PbS–PbTe	185
А.Ю. Малевский. Растворимость висмута в галените	191

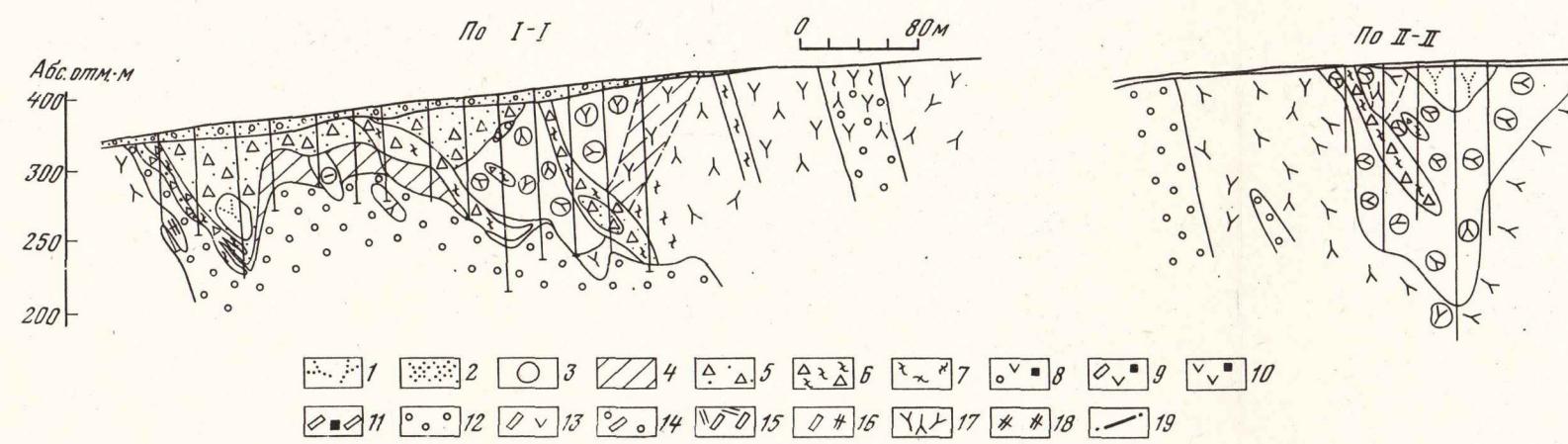


Фиг. 5. Минералого-геохимическая характеристика каолиновой коры выветривания Ковдорского массива

1 - фенит; 2 - дезинтегрированный фенит; 3 - каолинизированный фенит; 4 - пироксен; 5 - калиевые полевые шпаты; 6 - апатит; 7 - вермикулит



ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ разрезы



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта Ковдорского месторождения фосфоритов

Зоны коры выветривания: 1 - каолинитовая, 2 - крандаллит-галлуазитовая, 3 - гидрослюдистая, 4 - дезинтеграции; переотложенные продукты выветривания: 5 - карстовый делювий (рыхлые фосфориты), 6 - брекчия с франколитовым цементом (плотные фосфориты), 7 - инфильтрационный франколит по трещинам; исходные руды и породы: 8 - кальцит-форстерит-магнетитовые с флогопитом, 9 - апатит-форстерит-магнетитовые, 10 - форстерит-магнетитовые апатитизированные, 11 - магнетитовые апатитизированные, 12 - карбонатиты, 13 - апатит-форстеритовые, 14 - апатит-карбонатные с магнетитом, 15 - апатитовые слюдиты, 16 - апатитизированные ийолиты, 17 - фениты, 18 - ийолиты; 19 - тектонические нарушения

2 p. 30 к.

3283