

552
А 94

Г. Г. АФОНИНА, В. М. МАКАГОН, Б. М. ШМАКИН

**БАРИЙ-
И РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ
КАЛИЕВЫЕ
ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ им. АКАДЕМИКА А. П. ВИНОГРАДОВА

Г. Г. АФОНИНА, В. М. МАКАГОН, Б. М. ШМАКИН

БАРИЙ-
И РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ
КАЛИЕВЫЕ
ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Ответственный редактор
канд. физ.-мат. наук Е. К. Васильев

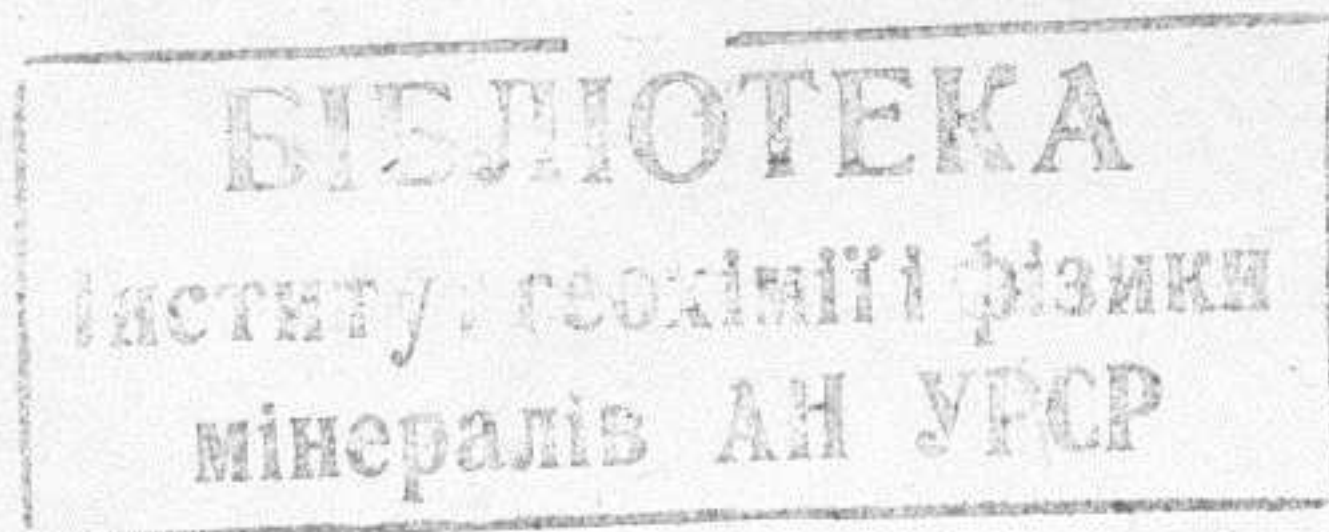


ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1978

В монографии обобщаются результаты изучения калиевых полевых шпатов (КПШ) из гранитоидов и гранитных пегматитов различной специализации. Предлагается экспрессная методика определения параметров структурного состояния КПШ; разработана упрощенная номенклатура, основанная на последних данных о процессе упорядочения в них. Показаны возможности использования параметров структурного состояния КПШ, наряду с их составом, в качестве типоморфного признака в петрологических и прикладных геологических исследованиях.

Книга представляет интерес для петрологов и геохимиков, а также специалистов, занимающихся рентгенографией минерального сырья.

20964 ✓✓



ПРЕДИСЛОВИЕ

Внимание минералогов и петрологов, кристаллографов и специалистов по физике минералов давно уже привлекает возможность использования полевых шпатов в качестве минералов-индикаторов.

По-видимому, Х. Оллинг (Alling, 1923) был первым, кто предложил изучать оптику полевых шпатов для решения геолого-структурных проблем. Интересные аспекты петрографического и геолого-минералогического значения полевых шпатов как минералов-индикаторов были освещены Д. С. Белянкиным (1937) и Э. Спенсером (1952б). Рядом авторов (Афанасьев, 1953; Laves, 1950; Wilson, 1950; и др.) было показано, что по структурному состоянию кристаллической решетки полевых шпатов можно определять относительный возраст пород, степень воздействия динамометаморфизма, летучих компонентов и других факторов. Наиболее подробно вопрос об индикаторном значении полевых шпатов был рассмотрен в специальной монографии А. С. Марфунина (1962). Он обобщил данные о геологическом распределении структурных типов полевых шпатов, о факторах упорядочения их кристаллической структуры и предложил новую номенклатуру полевых шпатов.

Последние два десятилетия ознаменованы накоплением новых данных о составе и структурном состоянии калиевых полевых шпатов (КПШ) и их широким использованием для решения разнообразных петрологических и минералогических задач. Этому способствовало появление массовой аналитической аппаратуры, особенно рентгеновских дифрактометров. Быстрое и точное определение структурного состояния КПШ на основе исследования порошкограмм сделало возможным использование этих данных во всех научных и производственных организациях.

Интенсивное изучение полевых шпатов в последние годы сопровождалось публикацией ряда сборников и крупных обобщающих работ (Barth, 1969; Smith, 1974; Feldspar mineralogy, 1975), в которых детально рассмотрены особенности структуры этих минералов. В результате теоретических, экспериментальных и рентгенографических исследований стало возможным уточнить механизм процесса упорядочения в КПШ. Однако эти исследования проводились только на отдельных стандартных образцах, без изучения различных природных генетических серий полевых шпатов. Полученные выводы не имели широкого применения при геологических исследованиях из-за отсутствия экспрессной методики определения параметров, характеризующих структурное состояние полевых шпатов. Влияние примесных катионов на структурные особенности КПШ в этих работах обычно не учитывалось или недостаточно ясно освещено. Существуют противоположные мнения о роли этих катионов в процессе упорядочения. Изоморфная серия $KAlSi_3O_8$ — $BaAl_2Si_2O_8$ в области 0—10% $BaAl_2Si_2O_8$ не была изучена.

Настоящая работа обобщает результаты десятилетнего изучения КПШ из гранитоидов и гранитных пегматитов разной специализации. Рассмотрены механизм и кристаллохимические закономерности процесса

упорядочения в «чистых» КПШ и их сериях с примесью Ba и Rb. Изучение барийсодержащих КПШ позволило дополнить имевшиеся ранее данные по изоморфной серии $KAlSi_3O_8$ — $BaAl_2Si_2O_8$.

Для работы были использованы образцы КПШ из коллекций авторов и сотрудников Института геохимии им. академика А. П. Виноградова (СибГЕОХИ) В. С. Антипина, М. П. Глебова, В. Г. Иванова, В. И. Коваленко, В. И. Левицкого, А. И. Макрыгина, а также сотрудников Московского геологоразведочного института Е. А. Пажинной и М. Г. Петровой. Анализы КПШ были выполнены в лабораториях СибГЕОХИ: химические — Г. С. Гормашевой, спектральные — Е. С. Костюковой и С. К. Ярошенко. Определение содержаний щелочей проводилось методом пламенной фотометрии Д. Я. Орловой, Д. Х. Николаевой и Ю. Н. Харгаевым. Анализ образцов на микрозонде проведен Л. А. Соломоновой (СибГЕОХИ), Ю. Г. Лаврентьевым (ИГиГ СО АН СССР) и И. А. Романенко (Геологический институт ДВНЦ АН СССР). Спектры термолюминесценции получены А. И. Серебренниковым, спектры ЭПР — И. В. Матяшем (оба — ИГФМ АН УССР). В проведении экспериментов по гомогенизации барийсодержащих полевых шпатов принимал участие В. А. Абрамов. Работа проводилась с участием студентов-дипломников Иркутского госуниверситета Т. А. Золкиной и В. А. Иванова. Ценные замечания при ознакомлении с рукописью сделаны И. Е. Каменцевым, О. Г. Сметанниковой и В. С. Антипиным.

Всем названным лицам авторы выражают глубокую благодарность. Авторы особенно признательны Е. К. Васильеву и В. А. Франк-Каменецкому за их постоянное внимание к работе и за ряд важных советов и замечаний.

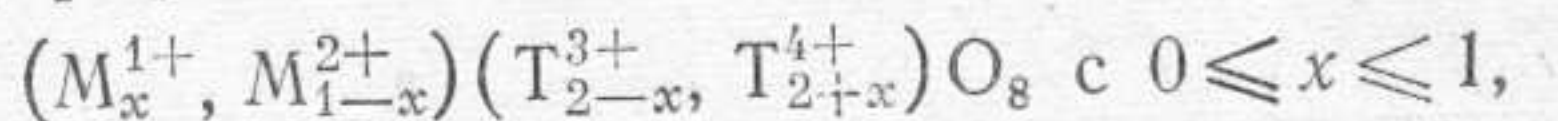
СТРУКТУРА И УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

СТРУКТУРА ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Особенности структур полевых шпатов детально рассмотрены в статьях и описаны в различных монографиях и справочных изданиях (Белов, 1961; Марфунин, 1962; Дир и др., 1966; Брегг, Кларингбулл, 1967; Taylor, 1933; Cole, Sögrum, Kennard, 1949; Bailey, Taylor, 1955; Newnham, Megaw, 1960; Smith, 1974). Ниже излагаются сведения о структуре полевых шпатов в объеме, необходимом лишь для настоящей работы.

Основу структуры всех полевых шпатов представляет трехмерный каркас тетраэдров TO_4 без ярко выраженных цепей или слоев. Между собой тетраэдры соединяются общими атомами кислорода. В центре тетраэдров находятся трех- или четырехвалентные атомы Т. В пустотах отрицательно заряженного каркаса располагаются катионы М, которые могут быть одно- или двухвалентными в соответствии с соотношением трех- или четырехвалентных атомов Т.

Для описания химических вариаций в полевых шпатах может быть использована формула



где M^{1+} : Na, K, Rb, Cs, (Tl, NH_4);

M^{2+} : Ca, Ba, (Sr, Pb);

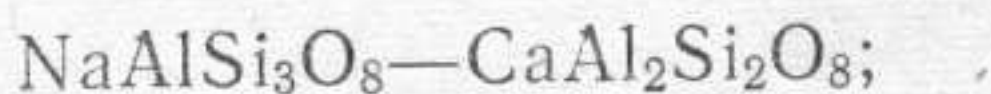
T^{3+} : Al, Fe, (B, Ga);

T^{4+} : Si, (Ge).

В скобки заключены элементы, встречающиеся в полевых шпатах в малых количествах.

В природных полевых шпатах преобладают следующие ряды изо- и гетеровалентного изоморфизма.

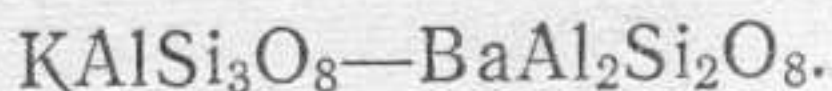
Группа плагиоклазов:



Группа щелочных калий-натриевых полевых шпатов:



Группа калий-бариевых полевых шпатов:



Кроме этих групп имеются КПШ, в которых К замещается на Rb (до 3,6 вес. %). Рубидиевый полевой шпат $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ получен только в лабораторных условиях и в природе не найден. Известны дефектные искусственные полевые шпаты с формулой $\text{M}_{1-x}\square_x\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$, в которых положение М занимает Ca (Grundy, Ito, 1974) или Sr (Bruno, Facchinelly, 1974).

Отношение катионов $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ может изменяться от 1:3 до 2:2, что ведет к двум типам конечных членов полевых шпатов: щелочным и ще-

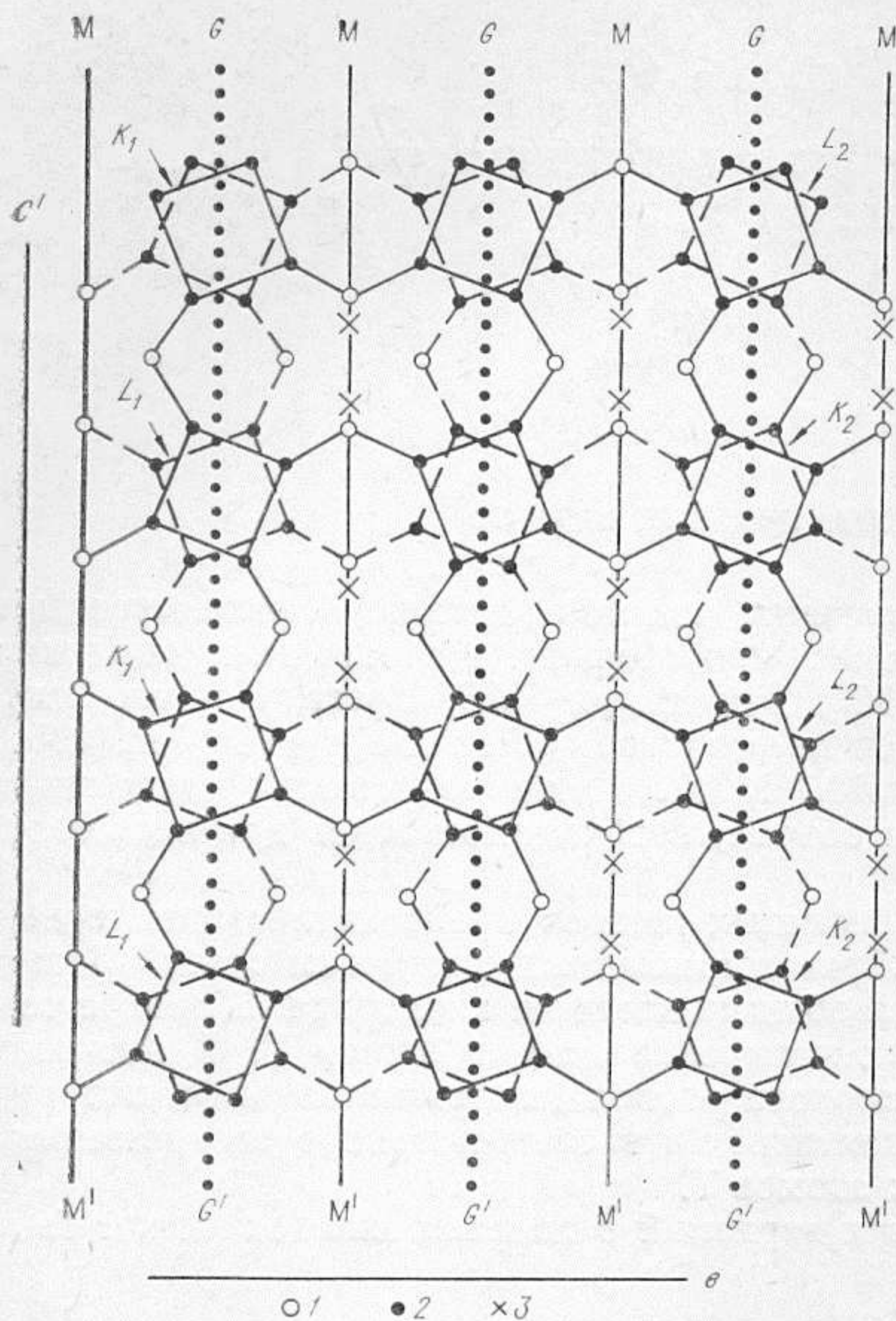


Рис. 1. Проекция идеализированной структуры санидина вдоль оси X слоя, наклоненного в направлении $[102]$.

1 — O; 2 — Si, Al; 3 — K (Taylor, 1933).

образуется сетка связей кислородных атомов, содержащая четырех- и восьмичленные кольца из тетраэдров. Кольца тетраэдров второго уровня (L_2K_2) образуют аналогичную сетку, расположенную ниже первой на $a/2$ и связанную с верхней вертикальной плоскостью скольжения (GG'). Кислородные атомы, связывающие сетки, образуют вертикальные четырехчленные кольца. Большие промежутки в каркасе из тетраэдров заняты атомами K, лежащими на плоскостях зеркального отражения (MM') (рис. 2, а, б, в).

Моноклинная базоцентрированная элементарная ячейка санидина содержит четыре формульные единицы. Калий, занимающий позицию M, окружен девятью атомами кислорода — $2O_{A_1}$, O_{A_2} , $2O_B$, $2O_D$ и $2O_C$. Центры алюмокремнекислородных тетраэдров могут занимать две позиции: T_1 и T_2 , каждая из которых является восьмикратной. Вокруг атома T_1 располагаются атомы кислорода — O_{A_1} , O_B , O_C , O_D , вокруг атома T_2 — O_{A_2} , O_B , O_C и O_D . Межатомные расстояния, полученные для санидина (отожженный образец Spencer C), показывают, что обе группы тетраэдров T_1 и T_2 почти одинаковы по размерам (см. табл. 3). Позиция T_1 содержит 0,52 Al, а T_2 — 0,44, т. е. распределение Al и Si носит неупорядоченный характер (Ribbe, 1963).

В моноклинном **КПШ-ортоклазе** наблюдается более упорядоченное по сравнению с санидином распределение Al и Si. В образце Spencer C в позиции T_1 содержится 0,69 Al, а в позиции T_2 — 0,25 Al (Jones, Taylor, 1961).

лочноземельным. Элементарная ячейка щелочных полевых шпатов имеет моноклинную или триклинную сингонию в зависимости от характера распределения Al и Si в структуре. В КПШ неупорядоченное размещение этих ионов наблюдается в моноклинном санидине, а упорядоченное — в триклинном микроклине. Санидин и микроклин являются конечными членами упорядочивающейся серии полевых шпатов с одной структурной формулой $KAlSi_3O_8$.

В щелочноземельных полевых шпатах ионы Al и Si всегда размещаются упорядоченно. Явления неполного порядка можно ожидать только на ранних стадиях метастабильной кристаллизации.

Простейшим примером структуры КПШ может служить структура **санидина**.

Рассмотрим проекцию идеализированной структуры санидина вдоль оси X (рис. 1). На первом уровне (K_1L_1) об-

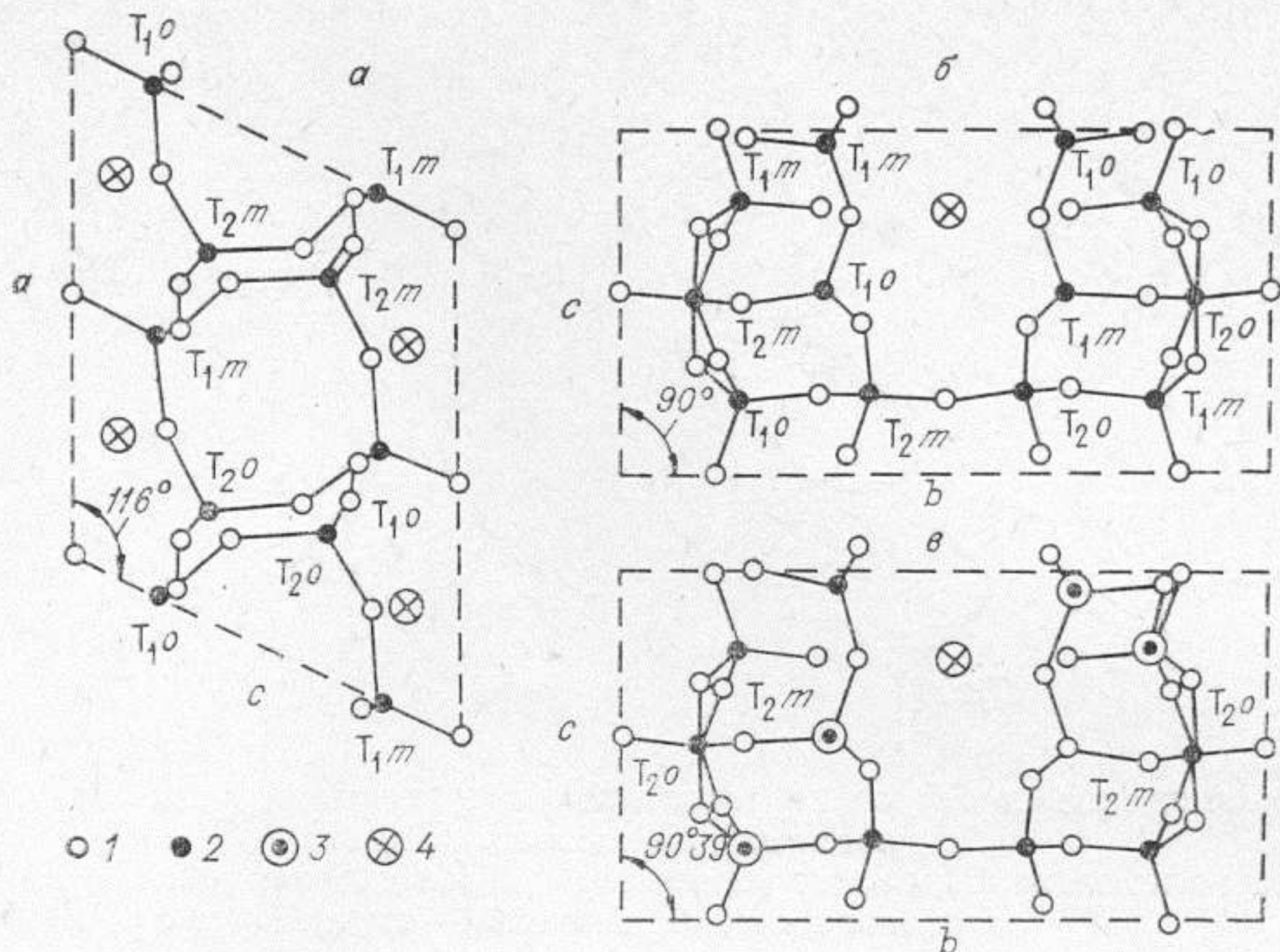


Рис. 2. Расположение атомов в структуре санидина в проекции на плоскости (010) (а) и (100) (б); часть структуры максимального микроклина в проекции на плоскость (100) (в).
1 — O; 2 — $1/4$ Al + $3/4$ Si; 3 — Al, 4 — K (Stewart, Ribbe, 1969).

В триклинном микроклине число эквивалентных общих позиций уменьшается с восьми до четырех. Позиции T_1 и T_2 распадаются на T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} , T_{2m} ; вместо кислородных позиций O_B , O_C , O_D появляются пары четырехкратных позиций O_{B_1} , O_{B_2} , O_{C_1} , O_{C_2} , O_{D_1} , O_{D_2} . В максимальном микроклине Al и Si распределяются по тетраэдрам кристаллической решетки с высокой степенью порядка — Al концентрируется в позиции T_{1o} . Для максимального микроклина Pellotsalo известно следующее распределение Al: в позиции T_{1o} — 0,97 Al, T_{1m} — 0,015 Al, T_{2o} — 0,01 Al, T_{2m} — 0,00 Al (Smith, 1974).

Промежуточный микроклин Spencer U имеет частичное упорядочение в распределении ионов Al и Si: T_{1o} — 0,65, T_{1m} — 0,25, T_{2o} — 0,03, T_{2m} — 0,01 Al (Bailey, Taylor, 1955).

Бариевый полевой шпат, цельзиан, $BaAl_2Si_2O_8$, имеет существенное сходство с санидином, так как атомы Ba располагаются в тех же позициях, что и атомы K, внутри тетраэдрического Al—Si каркаса. Детальное определение структуры цельзиана (Newnham, Megaw, 1960) показало, что он обладает моноклинной симметрией, имеет объемноцентрированную элементарную ячейку с удвоенным значением длины параметра c .

Окружение атомов кислорода вокруг атомов Ba подобно окружению K в КПШ. Несмотря на то, что ионный радиус Ba, по данным ряда авторов, несколько больше радиуса K, связи Ba—O короче соответствующих связей K—O (см. табл. 3).

Согласно правилу Ловенштайна (Loewenstein, 1954), два тетраэдра, содержащие Al, из-за сильного электростатического отталкивания не должны иметь общего атома кислорода. Моноклинная симметрия элементарной ячейки полевых шпатов, в которых отношение Al/Si равно 2:2 и $c \approx 7\text{Å}$, возможна, если весь Al находится в позиции T_1 , а Si — в T_2 . Но в этом случае тетраэдры, содержащие Al, будут иметь общие атомы кислорода.

В цельзиане Al располагается так, как показано на рис. 3. Каждый алюминиевый тетраэдр окружен четырьмя кремниевыми, а каждый кремниевый — четырьмя алюминиевыми (Megaw, 1974). Такое расположение тетраэдров отличается от алюмокремнекислородного каркаса упо-

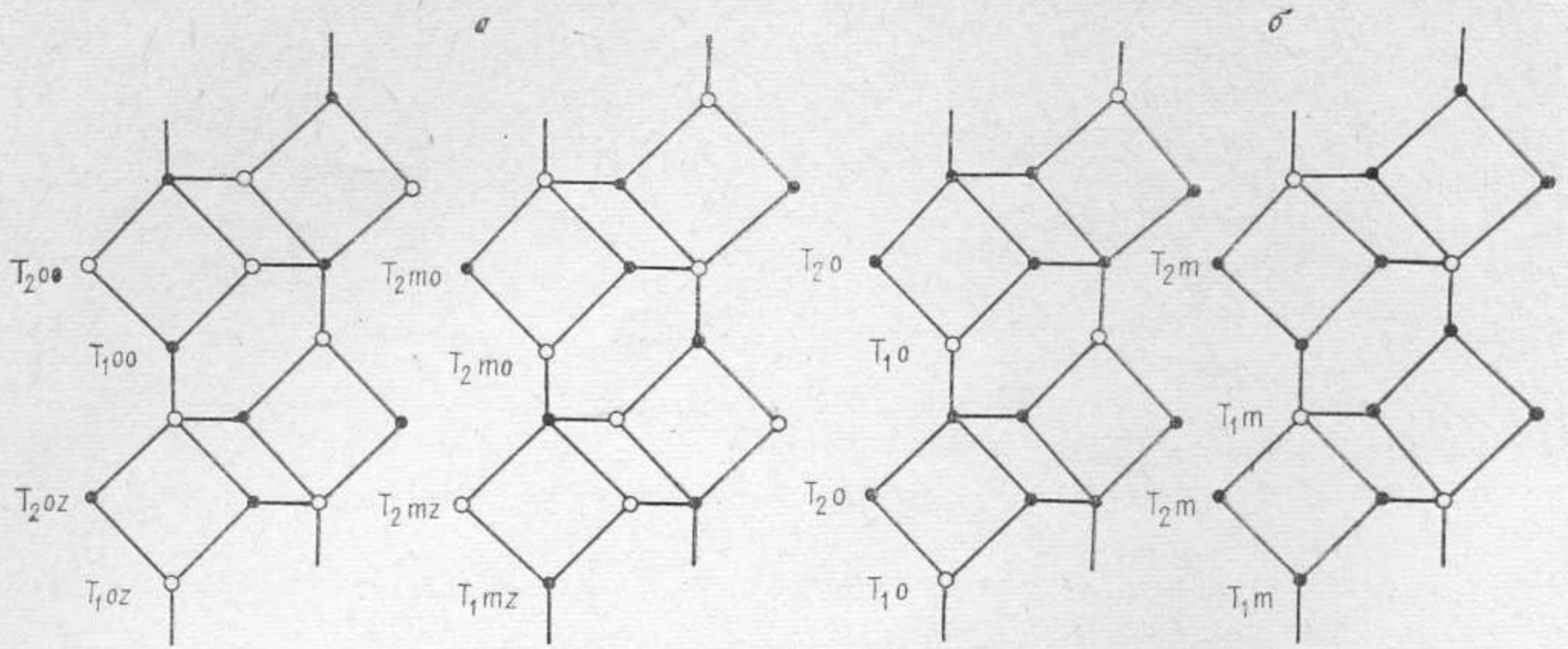


Рис. 3. Схематическое изображение тетраэдров структуры полевых шпатов, спроецированных на плоскость (010).

Две половины элементарной ячейки показаны отдельно. Левая часть является верхней половиной ячейки, а правая — нижней.

а — распределение Al (светлые кружки) в цельзиане; б — то же, в микроклине.

рядоченных КПШ (см. рис. 3, б), где каждый атом Al окружен четырьмя атомами Si, где трети атомов Si имеют в окружении один Al и три Si, а одна треть — два Al и два Si.

Упорядоченное распределение Al в цельзиане вызывает удвоение элементарной ячейки вдоль оси *C*. Симметрично эквивалентные позиции — T_{10} расщепляются на T_{100} и T_{10z} ; последняя позиция отделена от T_{100} на $1/2$ трансляции решетки в направлении *Z*, т. е. на $1/2c$. Подобным образом расщепляются и все остальные позиции. При этом возникает плоскость скольжения вдоль оси *C* и позиции T_{100} и T_{1mz} становятся неразличимыми, а T_{100} и T_{1m0} остаются независимыми. В табл. 1 наглядно показано соотношение между тетраэдрическими позициями КПШ и цельзиана. В цельзиане сильна тенденция к упорядочению, так что неупорядоченная его форма встречается редко — при очень быстром охлаждении от высокой температуры.

Для цельзиана из месторождения Брокен-Хилл (Новый Южный Уэльс), формула которого $Ba_{0,84}K_{0,18}Al_{1,90}Si_{2,11}O_8$, Р. Ньюнхемом и Х. Мегу (Newnham, Megaw, 1960) установлено следующее заселение тетраэдров атомами Al: $T_{10} — 0,21$, $T_{1z} — 0,77$, $T_{20} — 0,73$, $T_{2z} — 0,18$ Al.

Таблица 1

Тетраэдрические позиции в КПШ и цельзиане (Megaw, 1974)

Размер параметра $c, \text{Å}$	Полевой шпат	Распределение Al и Si	
7	Санидин	$\frac{8T_1}{1/4Al \ 3/4Si}$	
	Ортоклаз	$\frac{8T_1}{1/2Al \ 1/2Si}$	
	Микроклин	$4T_{10}$	$4T_{1m}$
14	Цельзиан	$\frac{2T_{100}}{Si}$	$\frac{2T_{10z}}{Al} \quad \frac{2T_{1m0}}{Al} \quad \frac{2T_{1mz}}{Si}$
		$\frac{8T_2}{1/4Al \ 3/4Si}$	$\frac{8T_2}{Si}$
		$4T_{20}$	$4T_{2m}$
		$\frac{2T_{200}}{Al} \quad \frac{2T_{20z}}{Si} \quad \frac{2T_{2m0}}{Si} \quad \frac{2T_{2mz}}{Al}$	

Размеры элементарных ячеек КПС, целзиана и альбита

Полевой шпат	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α°	β°	γ°	Литературный источник
Санидин (отожженный Spenser C)	$C 2/m$	8,5642	13,0300	7,1749	90	115,99	90	Ribbe, 1963
Ортоклаз (Spenser C)	$C 2/m$	8,561	12,996	7,192	90	116,01	90	Colville, Ribbe, 1968
Адуляр (Spenser B)	$C 2/m$	8,554	12,970	7,207	90	116,07	90	Там же
Промежуточный микроклин (Spenser U)	$C \bar{1}$	8,5784	12,9600	7,2112	89,70	115,97	90,875	Bailey, 1969
Максимальный микроклин (Pellotsalo)	$C \bar{1}$	8,560	12,964	7,215	90,65	115,83	87,70	Brown, Bailey, 1964
$RbAlSi_3O_8$	$C 2/m$	8,8386	13,0338	7,1824	90	116,293	90	Smith, 1974
Цельзиан	$I 2/c$	8,640	13,046	14,404	90	115,11	90	Newham, Megaw, 1960
Низкий альбит	$C \bar{1}$	8,138	12,785	7,158	94,26	116,60	87,68	Smith, 1974

Средние расстояния Т—О в тетраэдрах и М—О некоторых конечных членов полевых шпатов

Полевой шпат	Среднее расстояние Т—О в тетраэдрах, Å						Расстояние М—О, Å						
	T ₁₀	T _{1m}	T ₂₀	T _{2m}	A ₁₀	A ₁₀	A ₂	B ₀	B _m	C ₀	C _m	D ₀	D _m
	Санидин (отожженный Spenceг C)	1,645		1,640		2,910		2,707	3,017		3,140		2,953
Ортоклаз (Spenceг C)	1,656		1,628		2,893		2,717	3,045		3,129		2,945	
Промежуточный микроклин (Spenceг U)	1,694	1,642	1,618	1,616	2,882	2,897	2,758	3,105	3,096	3,054	3,209	2,920	2,985
Максимальный микроклин (Pel-lotsalo)	1,741	1,614	1,611	1,612	3,877	2,881	2,750	2,962	3,136	2,908	3,336	2,893	2,994
Низкий альбит (Amelia)	1,743	1,608	1,614	1,615	2,669	2,535	2,369	2,454	3,460	2,978	3,260	2,435	3,003
RbAlSi ₃ O ₈	1,635		1,632		3,068		2,95	3,169		3,124		3,041	
Цельзиан* (Broken Hill)	1,639	1,717	1,712	1,635	2,850		2,667	2,927	2,939	3,112	3,135	2,909	2,902

* m следует заменить на z. Расстояния М—О и Т—О взяты из работ, указанных в табл. 2.

Полевые шпаты, содержащие К и Ва, образуют серию от КПШ до цельзиана. В этой серии выделяется гиалофан — полевой шпат, содержащий Ва от 5 до 30%. Элементарная ячейка гиалофана всегда моноклинна, а величина параметра c около 7Å .

Структура искусственного рубидиевого полевого шпата, изученного М. Гасперином (Gasparin, 1971), подобна структуре санидина. Rb также, как и К, окружен девятью ионами кислорода, но расстояние Rb—О больше расстояния К—О в санидине. Величины Т—О расстояний в рубидиевом полевым шпате равны, что соответствует разупорядоченному распределению Al по тетраэдрическим позициям, как и в санидине, но эти расстояния короче, чем у санидина. Рубидиевый полевой шпат в природе не встречается. Максимальные содержания Rb в природных КПШ не превышают 3,6 вес. %.

Размеры элементарных ячеек полевых шпатов (табл. 2) являются функцией их состава и структурного состояния. Причем в КПШ величина параметра a элементарной ячейки зависит в основном от состава, а величины параметров b и c — от состава и структурного состояния.

Главным фактором, влияющим на расстояние Т—О, является содержание Al в тетраэдре. Дж. Смит (Smith, 1954) первый предложил использовать значение длины связи Т—О для определения количества Al в тетраэдрических позициях. Дж. Смит и С. Бэйли (Smith, Bailey, 1963) установили, что расстояние Si—О равно $1,61\text{Å}$, а Al—О = $1,75\text{Å}$. В дальнейшем П. Рибби и Г. Гиббс (Ribbe, Gibbs, 1969) уточнили эти значения: Si—О = $1,605\text{Å}$ и Al—О = $1,757\text{Å}$ и предложили применять следующее уравнение для определения содержания Al в тетраэдрах:

$$\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 6,58[\langle \text{T}-\text{O} \rangle - 1,605],$$

где $\langle \text{T}-\text{O} \rangle$ — среднее значение четырех Т—О расстояний.

Это уравнение предполагает линейную зависимость между Т—О расстоянием и содержанием Al в тетраэдре. Однако это не совсем верно, так как длина Т—О связи определяется и другими факторами. В меньшей степени, чем от количества Al в тетраэдре, индивидуальное Т—О расстояние зависит от количества и типа катионов, окружающих кислород, от расстояния М—О и величины угла Т—О—Т.

Во всех полевых шпатах к катиону М наиболее близко расположен кислород O_{A_2} (табл. 3). Расстояние М— O_{A_2} не превышает суммы ионных радиусов катиона и кислорода. В упорядоченных КПШ O_{A_2} связывает тетраэдры, которые содержат малые количества Al, поэтому этот ион кислорода не играет значительной роли в образовании связей с катионами М. В структуре полевых шпатов имеется ряд атомов $\text{O}_{\text{A}_2} - \text{M} - \text{M} - \text{O}_{\text{A}_2}$, в котором катионы М и М электростатически отталкиваются друг от друга и от кислорода O_{A_2} . Поэтому замещение катиона в позиции М на катион другого размера приводит к изменению расстояния М— O_{A_2} и длины ряда $\text{O}_{\text{A}_2} - \text{M} - \text{M} - \text{O}_{\text{A}_2}$, что вызывает изменение размеров элементарной ячейки и ориентации алюмокремнекислородных тетраэдров вокруг катиона М. Так, например, уменьшение расстояния М— O_{A_2} (рис. 4) приводит к уменьшению угла Т— O_{A_2} —Т и увеличению длины связи Т— O_{A_2} .

По данным П. Рибби и др. при замещении Si на Al длина связи Т—О увеличивается при-

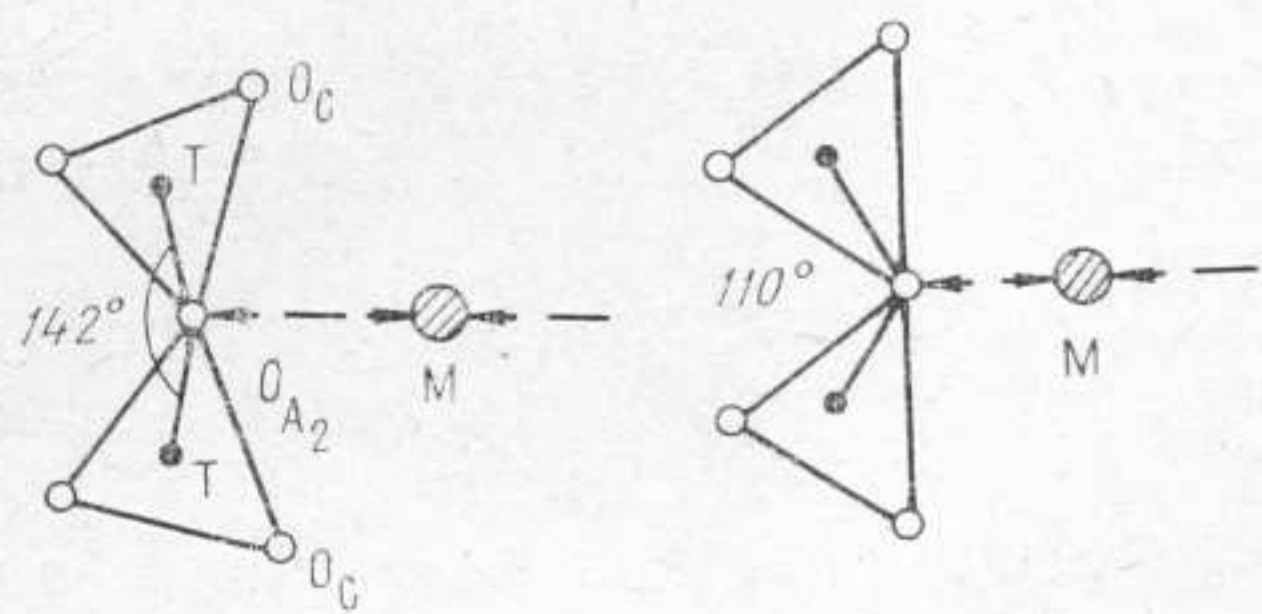


Рис. 4. Проекция двух T_2 тетраэдров по направлению (001). Показано изменение угла Т— O_{A_2} —Т с изменением расстояния М— O_{A_2} (Megaw, 1974).

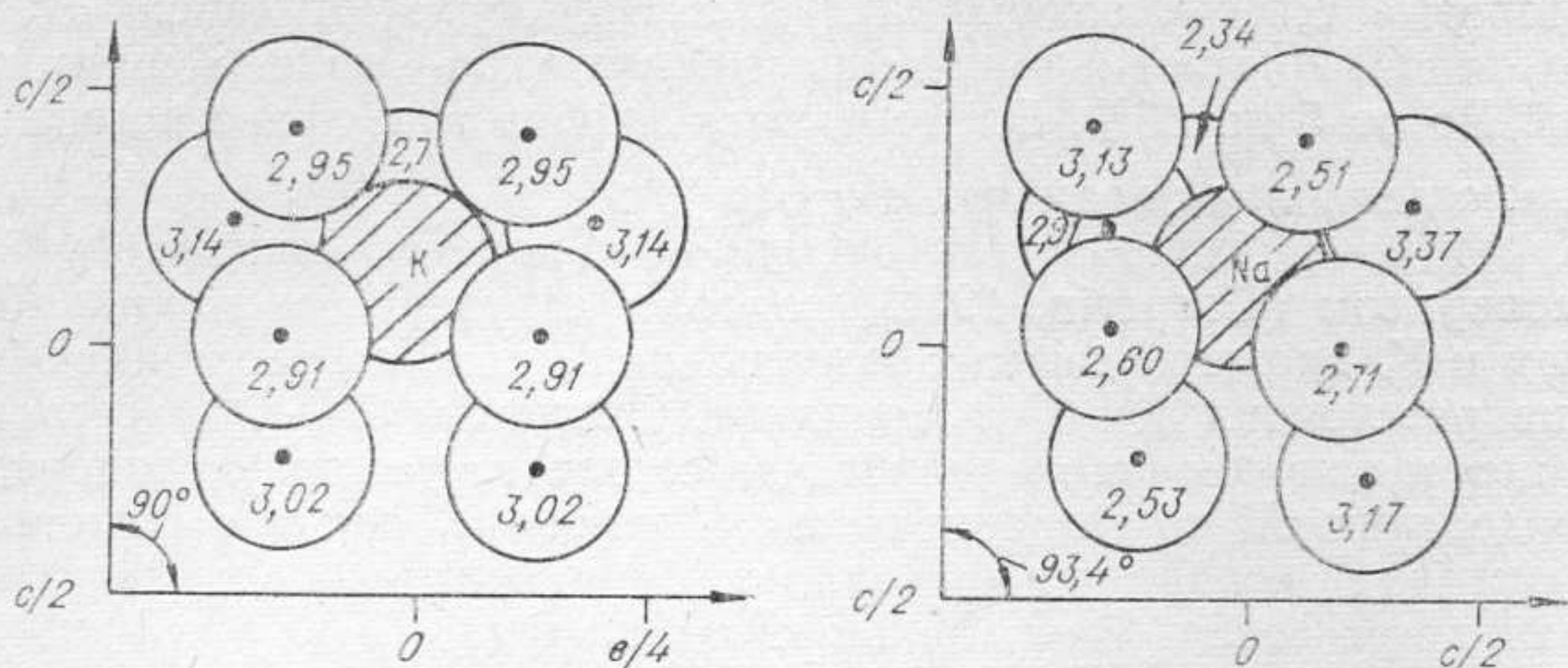


Рис. 5. Кислородное окружение К и Na в санидине и высоком альбите. Проекция вдоль оси a на плоскость (100) . Числа в кругах показывают расстояние $M-O$ (Å) (Ribbe, 1975).

мерно на $0,15 \text{ \AA}$, а изменение координационного числа кислорода и длины связи $Ca-O$ в анортите вызывает изменение длины $T-O$ связи на $0,06 \text{ \AA}$, что эквивалентно замещению $1/3$ Si на Al (Ribbe e. a., 1974).

Расчеты для ковалентной модели полевошпатовой структуры показывают, что Al должен мигрировать в наиболее искаженные тетраэдры, в которых угол $O-T-O$ больше, чем в других, отклоняется от нормального значения $109,5^\circ$. В калий-натровых полевых шпатах наиболее искаженными являются тетраэдры T_{10} . Кроме того, тетраэдры T_{10} имеют наибольшее число элементов, связанных с K или Na, что, по мнению Д. Стюарта и П. Рибби (Stewart, Ribbe, 1969), служит определяющим фактором для перемещения Al в это положение в процессе упорядочения.

Таким образом, симметрия элементарной ячейки полевого шпата зависит: 1) от характера распределения ионов Al и Si по тетраэдрическим позициям (например, в КПШ), 2) от заряда иона M и 3) от размера иона M. Последнее обстоятельство наглядно иллюстрируется при сравнении симметрии элементарной ячейки санидина и разупорядоченного высокого альбита (рис. 5). Эффективный радиус K^+ в КПШ примерно равен $1,3 \text{ \AA}$, а эффективный радиус Na^+ — около 1 \AA . Поэтому тетраэдрический каркас «сжимается» вокруг меньшего иона Na, и симметрия элементарной ячейки понижается до триклинной. Изменение симметрии элементарной ячейки приводит к искажению тетраэдров, особенно T_{10} , и обеспечивает условия для упорядоченного распределения Al и Si в структуре. Действительно, упорядоченный альбит встречается значительно чаще, чем упорядоченный КПШ.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ Si и Al В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Математическая теория упорядочения впервые была развита для бинарных сплавов. Она наиболее полно изложена в работах М. А. Кривоглаза и А. А. Смирнова (1965) и Дж. Христиана (Christian, 1965). Полевые шпаты обладают более сложной структурой и поэтому теоретическое описание упорядочения в них встречает ряд трудностей.

В полевых шпатах следует различать упорядоченность элементарной ячейки и упорядоченность решетки (Megaw, 1960). В элементарной ячейке возможны два типа беспорядка: 1) позиционный — атомы смещены со своих математически регулярных положений (рис. 6, а)

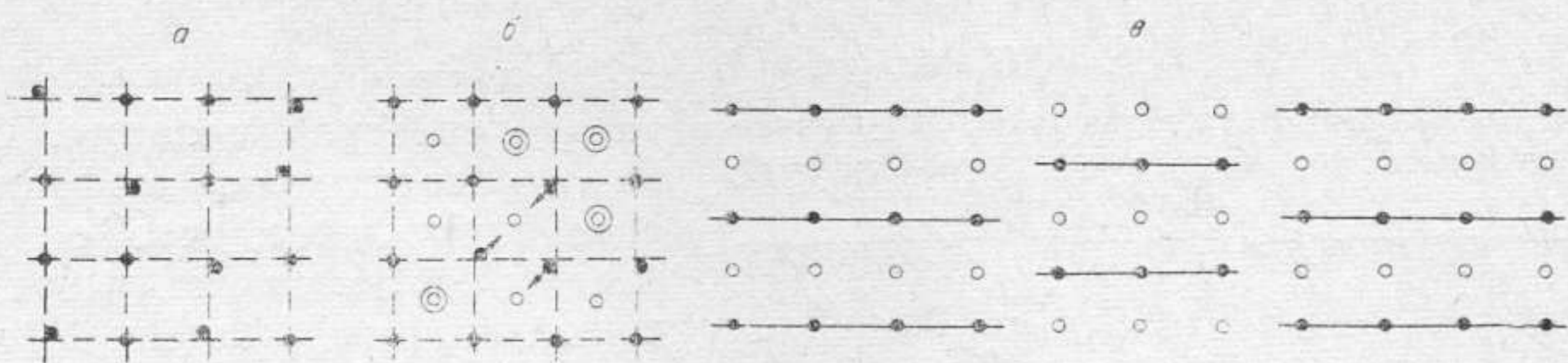


Рис. 6. Три типа неупорядоченного расположения атомов в минералах, описанных Х. Мегу (Megaw, 1974).

a — беспорядок замещения; *b* — позиционный беспорядок; *в* — беспорядок решетки.

и 2) беспорядок в замещении — атомы разных химических элементов находятся в одинаковых кристаллографических положениях (рис. 6, б). При разупорядочении решетки структура разделяется на домены, которые могут быть смещены друг относительно друга, но в каждом из них сохраняется одинаковый порядок (рис. 6, в).

В элементарных ячейках КПШ распространен беспорядок замещения. Он может возникнуть по двум причинам: 1) позицию М могут занимать не только ионы К, но и примесные ионы Na, Ва или Rb; 2) любую из Т позиций — ионы Al или Si.

Замещение атома-хозяина примесным атомом влияет на координаты соседних атомов, т. е. беспорядок в замещении влечет за собой позиционный беспорядок (см. рис. 6, б). С другой стороны, позиционный беспорядок может привести к ослаблению Т—О связей и, следовательно, перераспределению ионов Al и Si в Т положениях, т. е. способствовать изменению порядка замещения. В полевых шпатах замещение катионов в М-позиции влияет не только на координаты ближайших атомов кислорода, но и на распределение Si и Al в тетраэдрах, окружающих М атом.

В КПШ наиболее важным является порядок распределения Al и Si по тетраэдрическим позициям. От характера этого распределения зависит симметрия элементарной ячейки КПШ.

Процесс упорядочения Al и Si в элементарной ячейке полевых шпатов можно описать двумя схемами (Hafner, Laves, 1957; Smith, 1974):

I. Al \rightarrow T_{1o} равномерно из T_{1m}, T_{2o}, T_{2m}.

II. 1) Al \rightarrow T₁ из T₂ и далее 2) Al \rightarrow T_{1o} из T_{1m}.

В схеме I полностью упорядоченное состояние достигается из полностью неупорядоченного при равномерном движении Al из позиций T_{1m}, T_{2o}, T_{2m} в позицию T_{1o}.

В схеме II Al вначале переходит в позицию T₁ из T₂, и только затем происходит концентрация его в позицию T_{1o} из T_{1m}. Миграция Al из T₂ в T₁ не вызывает изменения симметрии элементарной ячейки КПШ, в таких полевых шпатах происходит моноклинное упорядочение. Пока количество Al в позиции T_{1o} равно количеству Al в T_{1m}, симметрия элементарной ячейки остается моноклинной. Возрастание разности количеств Al в позициях T_{1o} и T_{1m} влечет за собой увеличение степени триклинности элементарной ячейки КПШ.

В природных КПШ упорядочение идет по схеме II, но перемещение Al в позицию T_{1o} начинается раньше, чем его концентрация в позиции T₁ становится максимальной (Stewart, Wright, 1974).

Для оценки степени упорядоченности полевых шпатов Дж. Смит и В. Маккензи (Smith, MacKenzie, 1961) ввели коэффициент упорядоченности

$$S = \sum_{i=1}^n \frac{|0,25 - Al_{T_i}|}{1,50},$$

Т а б л и ц а 4

Значения коэффициента S для некоторых вариантов распределения Al по тетраэдрическим позициям

$Al_{T_{1o}}$	$Al_{T_{1m}}$	$Al_{T_{2o}}$	$Al_{T_{2m}}$	S
0,35	0,35	0,15	0,15	0,26
0,45	0,25	0,15	0,15	0,26
0,55	0,15	0,15	0,15	0,40
0,40	0,40	0,10	0,10	0,40
0,50	0,50	0,00	0,00	0,67
0,60	0,40	0,00	0,00	0,67
0,70	0,30	0,00	0,00	0,67
0,75	0,25	0,00	0,00	0,67
0,76	0,09	0,08	0,08	0,67

где Al_{T_i} — содержание Al в i -й тетраэдрической позиции. Однако расчет этого коэффициента показывает, что он не всегда соответствует упорядоченности. Коэффициент S возрастает пропорционально степени упорядоченности в том случае, если упорядочение происходит по схеме I. Приведенные в табл. 4 значения коэффициента S для некоторых вариантов распределения Al по тетраэдрическим позициям показывают, что этот коэффициент не отражает характера распределения Al, т. е. степени

упорядочения КПШ. Например, S остается постоянным и равным 0,67 при увеличении содержания Al в позиции T_{1o} от 0,50 до 0,76. Дж. Смит (Smith, 1974) также указывает на несоответствие коэффициента S степени упорядоченности КПШ.

Рассматривая порядок в элементарной ячейке и описывая его с помощью алгебраических выражений, Дж. Томпсон (Thompson, 1969) получил коэффициенты X , Y и Z , определяющие степень упорядочения в калий-натровых полевых шпатах.

Обозначим через Al_{T_i} содержание Al, а через Si_{T_i} содержание Si в i -й тетраэдрической позиции. В полевых шпатах, позицию M в которых занимают одновалентные катионы, общее количество Al в 1/4 элементарной ячейки равно 1, а Si — 3.

В моноклинных полевых шпатах

$$2Al_{T_1} + 2Al_{T_2} = 1 \quad \text{и} \quad 2Si_{T_1} + 2Si_{T_2} = 3. \quad (1)$$

Коэффициент Томпсона Z определяет дальний порядок в моноклинных полевых шпатах

$$Z = 2(Al_{T_1} - Al_{T_2}) \quad \text{и} \quad Z = 2(Si_{T_2} - Si_{T_1}). \quad (2)$$

Решая совместно (1) и (2), находим выражения для определения количества Al и Si в позициях T_1 и T_2 :

$$Al_{T_1} = \frac{1+Z}{4}; \quad Al_{T_2} = \frac{1-Z}{4};$$

$$Si_{T_1} = \frac{3-Z}{4}; \quad Si_{T_2} = \frac{3+Z}{4}.$$

Если $Z = 0$, полевые шпаты полностью разупорядочены, так как $Al_{T_1} = Al_{T_2} = \frac{1}{4}$; $Si_{T_1} = Si_{T_2} = \frac{3}{4}$. Максимальное значение $Z=1$ соответствует отсутствию Al в позиции T_2 и содержанию его в позиции $T_1 = \frac{1}{2}$, при этом $Si_{T_1} = \frac{1}{2}$, $Si_{T_2} = 1$.

В триклинных полевых шпатах с одновалентным катионом M

$$Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}} + Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}} = 1$$

и

$$Si_{T_{1o}} + Si_{T_{1m}} + Si_{T_{2o}} + Si_{T_{2m}} = 3.$$

Упорядоченность триклинных полевых шпатов определяется не только коэффициентом

$$Z = (Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}}),$$

но и коэффициентами:

$$X = Al_{T_{2o}} - Al_{T_{2m}}; \quad (3)$$

$$Y = Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}}. \quad (4)$$

Рентгеновские и нейтронные дифракционные данные показывают, что в КПШ количество Al в позиции T_{2o} приблизительно равно количеству такового в позиции T_{2m} . Это значит, что коэффициент X для КПШ можно принять равным 0. Тогда структурное состояние КПШ описывается двумя коэффициентами Томпсона: Z и Y .

Количество Al в тетраэдрических позициях триклинных КПШ определяется выражениями

$$Al_{T_{1o}} = \frac{1 + Z + 2Y}{4}; \quad Al_{T_{1m}} = \frac{1 + Z - 2Y}{4};$$

$$Al_{T_{2o}} = Al_{T_{2m}} = \frac{1 - Z}{4}. \quad (5)$$

Примесь двухвалентного иона, например Ba, обычно вызывает увеличение суммы количества Al в тетраэдрических позициях, т. е.

$$Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}} + Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}} = 1 + \frac{n_{Ba}}{n_K + n_{Na} + n_{Ba}},$$

где n — концентрация элемента в элементарной ячейке. Если в полевых шпатах кроме одновалентного находится двухвалентный катион, то в приведенных выше выражениях необходимо вместо единицы поставить член

$$1 + \frac{n_{M^{2+}}}{n_{M^+} + n_{M^{2+}}}.$$

В совершенно неупорядоченных КПШ-санидинах $Y=Z=0$, в идеально упорядоченном микроклине $Y=Z=1$. Пока $Y=0$, КПШ имеют моноклинную элементарную ячейку, причем Z может иметь значения от 0 до 1. (Значения коэффициентов Томпсона для КПШ, полученные на основании определения содержания Al по средним T — O расстояниям, приведены в табл. 9.)

Все моноклинные КПШ располагаются на прямой $Y=0$ (рис. 7). Санидины на этой прямой имеют значения $Z < 0,33$, для ортоклаза Spencer C $Z=0,44$, для адуляра Spencer B $Z=0,65$. Максимальные микроклины находятся в области, где Z и Y близки к 1, промежуточному микроклину Spencer U соответствуют $Y=0,395$ и $Z=0,79$.

Диагональ квадрата на рис. 7 соответствует первой схеме упорядочения полевых шпатов. Стороны квадрата — первой и второй ступени второй схемы упорядочения. На штриховой кривой, вероятно, лежат значения Y и Z природных полевых шпатов с промежуточной степенью упорядочения.

Следует иметь в виду, что коэффициенты Томпсона не учитывают беспорядка, который возникает из-за неупорядоченной ориентации доменов, внутри которых структура может быть упорядоченной. В качестве примера можно привести микроклины из Гималая, в которых, по рентгеновским данным, $Y=0$ (см. рис. 7).

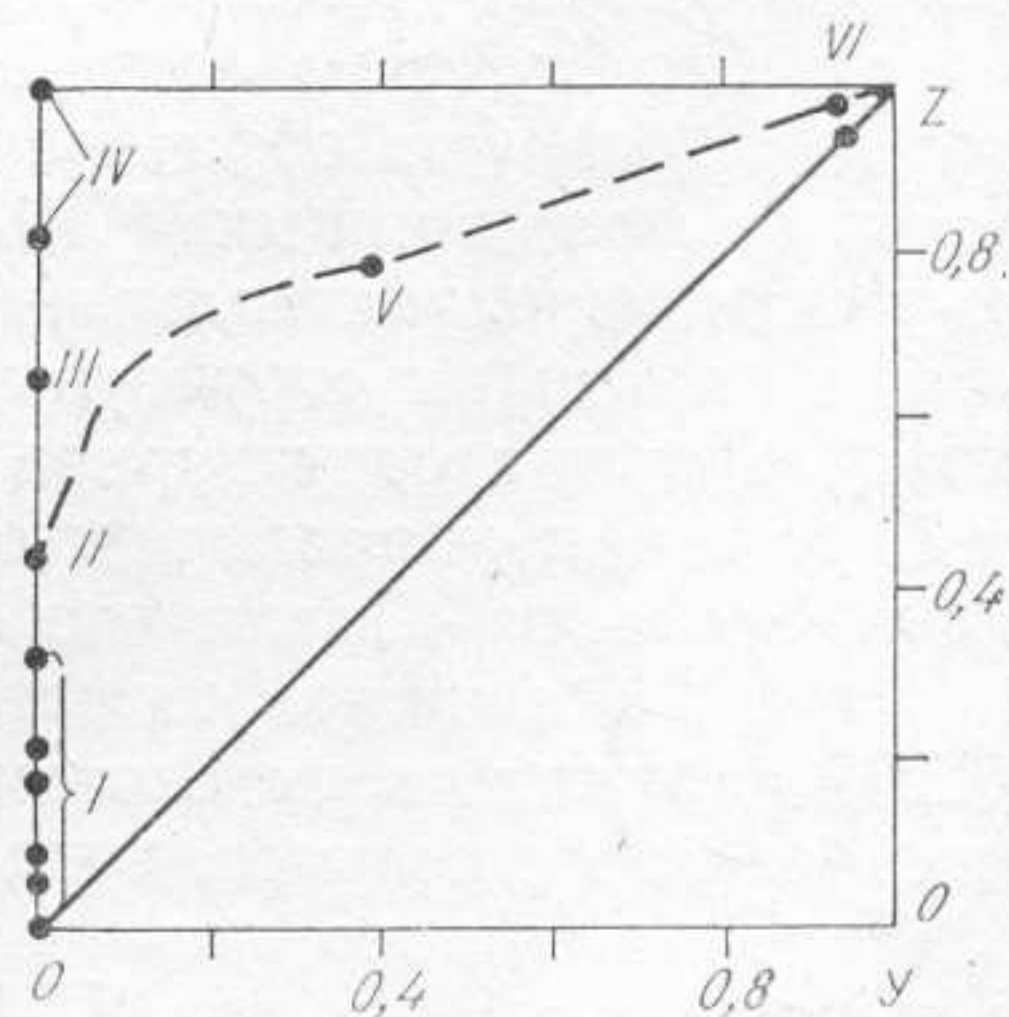


Рис. 7. Графическое изображение коэффициентов Томпсона Y и Z . I — санидины; II — ортоклаз (Spencer C); III — адуляр (Spencer B); IV — микроклины Гималая; V — промежуточный микроклин (Spencer U); VI — максимальные микроклины (Pellotsalo, Pontiskalk).

Решетка этих микроклинов состоит из разориентированных триклинных доменов. Для каждого домена Y не равно 0, но неупорядоченное их расположение является причиной возникновения дифракционной картины неупорядоченного КПШ.

Коэффициенты Томпсона, полученные для калий-натровых полевых шпатов, нельзя применять к элементарным ячейкам анортита и цельзиана, так как у них тетраэдрические положения не соответствуют положениям в калий-натровых полевых шпатах.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

На примере полевых шпатов мы сталкиваемся с широким распространением метастабильных состояний минералов. Подавляющая часть изверженных и метаморфических горных пород возникла в условиях повышенных температур и давлений, а затем испытала снижение этих параметров — вплоть до условий дневной поверхности. Однако наблюдаемое нами структурное состояние того или иного минерального вида в породе далеко не всегда соответствует новой термодинамической обстановке. Видимо, здесь проявляется правило В. Оствальда: «...при переходе из какого-нибудь состояния в более устойчивое выбор останавливается не на наиболее устойчивом при данных обстоятельствах, а на наиболее близлежащем, т. е. на том, которое может быть достигнуто с наименьшей затратой свободной энергии», примененное к процессам превращения минералов А. Е. Ферсманом (1952).

Калиевые полевые шпаты обычно кристаллизуются из расплава в моноклинной модификации (Белов, 1965). В условиях дневной поверхности, где мы наблюдаем и изучаем горные породы, устойчив максималный микроклин. Нередко структура КПШ отвечает промежуточному состоянию, а иногда сохраняется первоначальная их симметрия и не достигается структура, отвечающая требованиям существования устойчивой формы для дневной поверхности.

Во время кристаллизации и после образования КПШ на них могут одновременно действовать факторы, как способствующие упорядочению элементарной ячейки, так и препятствующие этому процессу. При быстрой кристаллизации расплавов с низким содержанием летучих компонентов, происходящей при высоких температурах и низких давлениях, образуются моноклинные неупорядоченные КПШ. Относительно низкая температура кристаллизации, медленное охлаждение, высокое содержание летучих компонентов в расплаве и высокое давление способствуют образованию триклинных упорядоченных КПШ. Переход от моноклинных КПШ к триклинным может происходить не только путем перекристаллизации (через жидкую фазу), но и в результате упорядочения их структуры в твердом состоянии. Определяемое в настоящее время структурное состояние КПШ является результатом воздействия как упорядочивающих, так и разупорядочивающих их структуру факторов. Среди них можно выделить физические и химические факторы. К первым относятся температура, скорость кристаллизации КПШ и охлаждения системы, давление, деформации, повторный нагрев, геологический возраст, воздействие жесткого излучения. Из химических факторов наиболее важными являются состав среды кристаллизации и состав образующихся КПШ.

Температура образования полевых шпатов — один из главных факторов, определяющих структурное состояние. Изменение распределения Al и Si зависит от температуры в равновесных условиях (Laves, 1960). При температурах 500° и ниже обычно образуются упорядоченные КПШ — микроклины. Для температур выше 600° характерна моноклин-

ная модификация КПШ, причем неупорядоченность последних возрастает с повышением температуры образования. Полный беспорядок, характерный для санидина, наблюдается в КПШ, образовавшихся при температурах около 1000° .

Нагревание микроклина в присутствии воды до температур более 500° обычно приводит к его разупорядочению и снижению степени триклинности. Однако в сухих условиях нагревание микроклина до температур, значительно превышающих температуры поля стабильности этой модификации КПШ, не вызывает заметного изменения его упорядоченности. Э. Спенсер (1952а) показал, что микроклин переходит в санидин в сухих условиях только при температуре 1050° , когда, как предполагается, возможны локальное расплавление упорядоченного КПШ и затем кристаллизация его неупорядоченной фазы.

Как отмечалось ранее, процесс упорядочения КПШ характеризуется двумя ступенями: 1) концентрирование Al в положениях T_1 — моноклинное упорядочение с образованием упорядоченного ортоклаза и 2) переход Al в положения T_{10} — триклинное упорядочение с образованием максимального микроклина. В соответствии с этим Р. Мартином (Martin, 1974) предложена фазовая диаграмма полевых шпатов, из которой следует, что в серии КПШ существует два перехода первого порядка: 1) между высоким санидином и упорядоченным ортоклазом при температуре около 800° и 2) между упорядоченным ортоклазом и максимальным микроклином при температуре около 575° .

Скорость кристаллизации и охлаждения системы иногда определяет структурное состояние КПШ в большей степени, чем все другие факторы. При быстрой кристаллизации Al и Si в структуре КПШ наследуют их неупорядоченное распределение в расплаве, не «успевая» занять строго определенных позиций. В связи с этим возникает неупорядоченная модификация полевого шпата (Laves, 1950). Этим же объясняется образование неупорядоченных КПШ при их кристаллизации в условиях относительно низких температур — в поле устойчивости упорядоченных модификаций.

С другой стороны, полевые шпаты, первоначально кристаллизовавшиеся в виде санидина, в результате медленного охлаждения при низких температурах превращаются в максимальный микроклин, проходя последовательно различные стадии промежуточной упорядоченности. Однако для осуществления упорядочения в КПШ необходимо время, которое нельзя воспроизвести в лабораторных условиях. Р. Мартин в эксперименте, продолжавшемся год, добился превращения санидина в ортоклаз (Martin, 1968). Более наглядно влияние времени при медленной скорости охлаждения продемонстрировано в лабораторных экспериментах на альбите (Martin, 1969; Orville, 1972).

Относительно быстрый рост и охлаждение кристаллов не позволяют получить микроклин в лабораторных условиях прямой кристаллизацией (Зырянов, Хаджи, 1968). В экспериментах триклинный КПШ удалось получить лишь при замещении Na на K в триклинном альбите. В этих экспериментах сохраняется упорядоченный алюмокремнекислородный каркас минерала-хозяина и происходит только замещение катионов. Получение же микроклина прямым синтезом или превращение неупорядоченной моноклинной фазы КПШ в триклинную встречают большие трудности¹.

¹ Э. Э. Сендеров и Г. М. Яськин (1975) сообщают о превращении санидина в микроклин в лабораторных условиях. Исходный санидин был получен авторами гидротермальным отжигом из природного микроклина. Однако повторение опыта с другими образцами не дало подобного результата. Авторы полагают, что в первом случае использованный ими санидин является благоприятной шихтой для получения микроклина вследствие наличия в нем элементов триклинной структуры, которые не были уничтожены полностью при гидротермальном отжиге и затем могли служить затравкой для образования триклинной формы КПШ.

Р. Скотт с соавторами (Scott e. a., 1971) сопоставили длительность охлаждения пластовой залежи игнимбритов со степенью упорядоченности КПШ. За меру упорядоченности авторы взяли отношение параметров элементарных ячеек c^*/b^* . Между сравниваемыми величинами наблюдается положительная корреляция — чем больше время охлаждения, тем выше степень упорядоченности образцов. Авторы делают вывод, что для данных образцов влияние всех остальных физических и химических факторов незначительно. Однако Р. Мартин (Martin, 1974), обсуждая этот пример, полагает, что в упорядочении санидина центральных частей пластовой залежи определенную роль играли летучие, а не только время и понижение температуры образования.

Любопытные данные о влиянии скорости остывания на упорядоченность КПШ приводит А. Л. Косой (1968). В гранитах Восточного Коунрада он описал калишпаты, сильно различающиеся по триклинности — из-за различной скорости охлаждения пород вблизи кварцевых жил и вдали от них. Автор считает, что процесс упорядочения КПШ состоит из большого числа стадий, на каждой из которых упорядоченность меняется лишь незначительно.

В. Мармо (Marmo, 1958a, b) полагает, что микроклин образуется в результате медленного привноса материала при относительно низких температурах (не выше $500-550^\circ$). Если любое из этих условий нарушается (повышается температура или ускоряется рост кристалла), образуется КПШ несовершенной триклинности или даже моноклинный. Иными словами, В. Мармо и другие исследователи, например, Л. В. Махлаев, А. Ф. Короткевич (1970), не отрицая возможности проявления процессов упорядочения, считают, что в ряде случаев природный микроклин всегда был триклинным и не проходил моноклинной стадии. Действительно, в зоне активного вулканизма (Новая Зеландия) описано современное образование триклинного адуляра (Steiner, 1970), причем точно такой же КПШ наблюдается здесь в вулканических породах, имеющих возраст 214—287 млн. лет.

Давление расширяет поля устойчивости упорядоченных полевых шпатов, однако его влияние на смещение равновесий структурных форм альбита и КПШ очень незначительно, так как уменьшение объема элементарных ячеек полевых шпатов при упорядочении невелико. Ф. Орвилль (Orville, 1967), а за ним Р. Мартин (Martin, 1974) указывают, что изменение давления на 1 кбар смещает температуру перехода высокого альбита в низкий на $2-4^\circ$. Э. Э. Сендеровым и Г. М. Яськиным (1976) показано, что влияние давления на температуру равновесия триклинной и моноклинной форм КПШ еще меньше.

В природных процессах, видимо, гораздо большее значение имеет опосредствованное воздействие давления на упорядочение КПШ, связанное с влиянием этого фактора на щелочность среды минералообразования и на вхождение тех или иных элементов в состав КПШ (Дворкин-Самарский и др., 1971; Шмакин, 1971).

Деформация. В ряде случаев наблюдается переход ортоклаза в микроклин при деформациях в ортоклазсодержащих гранитных породах, а также закономерное повышение степени триклинности КПШ в зонах нарушений по сравнению с неизменным гранитом (Borget, Chaugis, 1965). В этой связи представляют интерес геологические объекты, в которых на участках, лишенных деформаций, сохраняется метастабильный ортоклаз с нулевой степенью триклинности, а вдоль зон тектонических нарушений в тех же породах наблюдается микроклин (Седова, Котов, 1967). Естественно, что кроме непосредственного воздействия на кристаллический объект, деформация способствует процессам перекристаллизации КПШ, особенно в присутствии растворов.

Геологический возраст пород ранее считался одним из главных факторов: чем древнее комплекс пород, тем более упорядочены в

среднем его КПШ (Wilson, 1950). В дальнейшем были получены многочисленные отклонения от этой статистической зависимости; установлена различная упорядоченность КПШ в породах одного возраста, а также моноклинные КПШ в древних породах и триклинные — в молодых. Видимо, здесь дело не в самопроизвольном упорядочении кристаллической решетки полевых шпатов при «старении» пород, а в более длительном воздействии различных упорядочивающих факторов. Наличие же тормозящих факторов и воздействие разупорядочивающих агентов приводят к различным отклонениям.

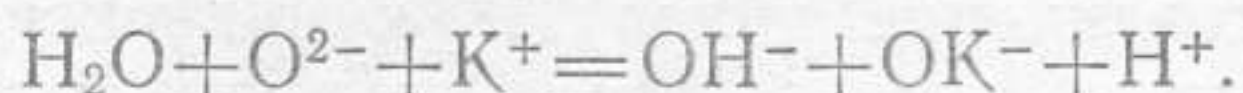
Влияние **повторного прогрева** горных пород на упорядоченность КПШ, например, в ореолах более поздних интрузий, может быть различным. В одних случаях прогрев (видимо, в сочетании с воздействием летучих компонентов) приводит к переходу ортоклаза в микроклин (Дистанова, 1962). В других наблюдается разупорядочение КПШ в контакте с более поздней интрузией (Hall, 1966) или в зонах реоморфизма синкинематических гранитогнейсов (Махлаев, Короткевич, 1968).

Жесткое излучение действует на решетку КПШ также неоднозначно: под его влиянием может происходить как разупорядочение, так и ускоренное упорядочение полевых шпатов. Известны максимальная триклинность КПШ вокруг включений радиоактивных минералов, восстановление окраски в образцах прокаленного (разупорядоченного) амазонита при воздействии рентгеновских лучей и т. д. Однако интенсивное короткое облучение вызывает, как правило, разупорядочение образцов. Механизм воздействия жесткого излучения на решетку КПШ пока неясен и нуждается в дальнейшем исследовании.

Влияние состава среды может быть рассмотрено в нескольких аспектах. Во-первых, оно выражается во влиянии воды и других летучих компонентов, содержащихся в магме или в породах, подвергающихся метаморфизму с образованием КПШ, во время формирования и изменения пород. Во-вторых, это может быть влияние состава исходной среды на состав главных элементов и элементов-примесей в калишпате. В дальнейшем вошедшие в состав КПШ компоненты могут способствовать процессу упорядочения или тормозить его.

Эксперименты по диффузии атомов в структуре полевых шпатов (Wyart, Sabatier, 1956) показали, что присутствие воды необходимо для перемещения ионов Al и Si. Наличие воды (обычно десятые доли процента) в составе КПШ показано микроанализом природных образцов (Smith, Ribbe, 1966). За последние годы получены многочисленные примеры упорядочения калишпатов в зонах воздействия гидротермальных растворов. Кроме перекристаллизации КПШ наблюдались и случаи каталитического действия растворов на процессы упорядочения в твердом состоянии (Панов, 1968; и др.). Структура породы при этом не менялась.

По современным воззрениям, возможен следующий механизм каталитического действия воды (Burnham, 1975). При диффузии ионов воды с поверхности образца при повышении температуры происходит диссоциация молекул воды и реакция с ионами K в КПШ:



Схематически эта реакция показана на рис. 8. Смещение с 1 молекулы воды 1 моля КПШ вызывает реакцию с одним из девяти кислородов, которые связывают тетраэдры. В результате этого в одном из тетраэдров образуется временная группировка OH^- , а в другом — группа OK^- . При этом нарушается замкнутость тетраэдрических групп (SiO_4) и (AlO_4) и возникает возможность перемещения ионов Al^{3+} и

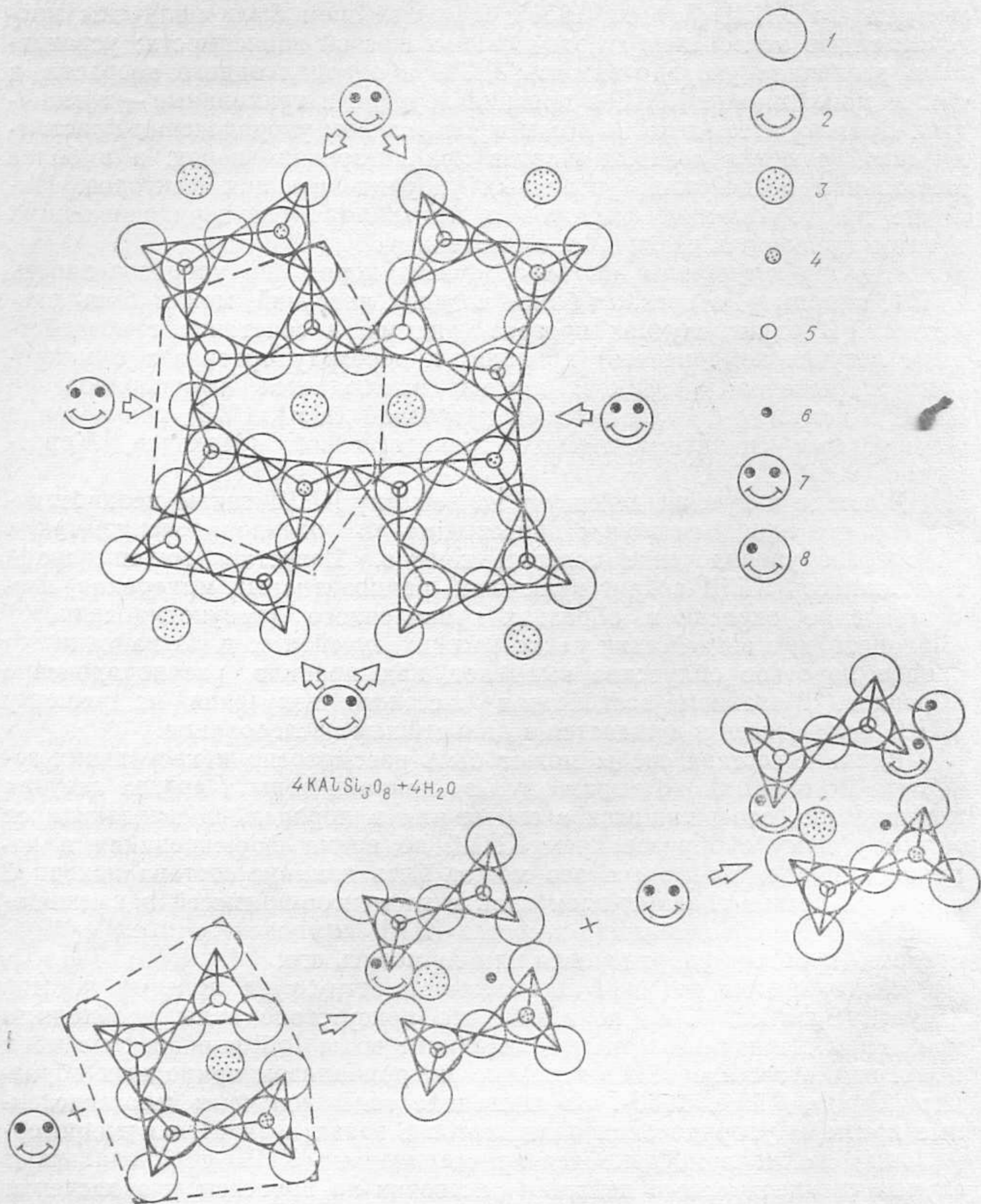


Рис. 8. Схема реакции одного моля воды с одним молем КПШ при повышении температуры. По С. В. Бэрнему (Burnham, 1975).

1 — O^{2-} полевого шпата; 2 — O^{2-} воды; 3 — Na^+ ; 4 — Al^{3+} ; 5 — Si^{4+} ; 6 — H^+ ; 7 — H_2O ; 8 — OH^- .

Si^{4+} в энергетически более выгодные позиции. Понижение температуры вызывает воссоединение ионов H^+ и гидроксильной группы OH^- . Кроме воды, каталитическое действие на процесс упорядочения оказывают F и другие летучие компоненты.

Влияние химического состава КПШ. Важную роль в упорядочивающейся структуре КПШ играют катионы M, находящиеся в пустотах между тетраэдрами TO_4 . Именно эти катионы определяют структурные особенности конечных членов изоморфных серий полевых шпатов. Валентность и размеры M катионов влияют на расстояние M—O, углы T—O—T, степень искажения тетраэдров, а следовательно, на распре-

деление ионов Al и Si по тетраэдрам. Поэтому можно предполагать, что в упорядочивающихся КПШ изоморфное замещение катиона в позиции M на катион другого размера или валентности вызывает иное распределение Al и Si по тетраэдрам вокруг примесного катиона, чем вокруг катиона-хозяина, т. е. приводит к нарушению дальнего порядка в полевых шпатах.

Однако в литературе это влияние оценивается по-разному. Одни авторы считают совершенно определенным влияние примесных катионов на степень упорядоченности полевых шпатов, другие полностью отрицают. Это объясняется тем, что не всегда удается однозначно оценить влияние других одновременно действующих факторов: условий образования и охлаждения образцов, в то время как химический состав всегда может быть определен достаточно достоверно.

По данным В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцева (1967), вхождение Rb и Cs в решетку КПШ препятствует образованию упорядоченных фаз и стабилизирует неупорядоченную моноклинную фазу. Авторы объясняют этот факт следующим образом. В максимальном микроклине по сравнению с ортоклазом изменены расстояния между K и кислородом так, что координационный многогранник как бы «сжимается» вокруг K. Присутствие более крупных ионов Rb и Cs препятствует «сжатию» этого многогранника, что затрудняет упорядочение структуры полевого шпата. Изучение КПШ пегматитов одного из полей европейской части СССР, проведенное названными авторами, показало, что Rb и Cs концентрируются в неупорядоченной моноклинной модификации, в то время как в микроклине содержание этих элементов низкое.

С другой стороны, амазониты с их высокими содержаниями Rb (до 3,1%) и Cs (до 0,17%) (Марин и др., 1974) всегда являются микроклинами. КПШ пегматитов одного из месторождений Сибири (Шмакин и др., 1975) триклинны независимо от количества Rb и Cs в них. Р. Мартин (Martin, 1974) и В. Л. Боруцкая (1975) на основании анализа ряда природных и синтетических образцов отрицают зависимость между упорядоченностью КПШ и содержанием в них Rb. Р. Мартин считает, что Rb и Cs из-за большого ионного радиуса более «растворимы в моноклинных КПШ». В. Л. Боруцкая, синтезировав как моноклинные, так и триклинные рубидиевые аналоги КПШ (путем замещения в расплавах K на Rb соответственно из санидина и микроклина), считает, что этот факт противоречит представлениям В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцева. Однако в этом случае показано не отсутствие стабилизации кристаллической решетки чужеродными ионами, а замещение одного катиона на другой, причем общий мотив структуры КПШ сохранился: в одном случае моноклинный, в другом — триклинный. Изучение калишпатов, содержащих Rb и Cs, выполнялось и нами. Его результаты приведены в следующих главах.

Постоянным компонентом КПШ является Na. Известна повышенная растворимость его в высокотемпературных калишпатах — санидине и анортоклазе. Следствием разделения при охлаждении на существенно калиевую и существенно натриевую составляющие являются своеобразные биминеральные сростания — пертиты распада. В. Маккензи (Maskenzie, 1954) показал, что до разделения на калишпат и альбит гомогенный полевой шпат не упорядочивается. В этом смысле ионы Na, присутствующие в КПШ, тормозят процесс инверсии ортоклаза в микроклин.

Экспериментально Ф. Орвилем (Orville, 1967) при сухой гомогенизации упорядоченных фаз альбита и микроклина было установлено, что смешение соответствующих количеств этих минералов приводит к образованию гомогенных полевых шпатов со снижающейся степенью триклинности Δ_p по мере растворения альбита (табл. 5). Об анало-

Влияние состава на триклинность КПШ (Orville, 1967)

Альб, %	d_{131}	\bar{d}_{131}	Δ_p	γ	Альб, %	d_{131}	\bar{d}_{131}	Δ_p	γ
0,50	3,0320	2,9560	0,950	87°44'	30,05	3,0140	2,9507	0,791	87°37'
10,35	3,0260	2,9532	0,910	87°45'	49,75	2,9856	2,9512	0,430	87°37'
20,20	3,0222	2,9527	0,869	87°44'	59,60	2,9671	2,9519	0,191	87°38'

гичных результатах в серии твердых растворов ряда микроклин — низкий альбит, полученной методом ионного обмена с расплавами хлоридов щелочей, сообщает В. Н. Зырянов (1974). Им показано уменьшение степени триклинности КПШ за счет замещения калия натрием.

Однако степень триклинности КПШ авторы оценивали по разности межплоскостных расстояний рефлексов 131 и $\bar{131}$. Из данных табл. 5 видно, что при изменении состава величина межплоскостного расстояния рефлекса $\bar{131}$ меняется незначительно, а d/n 131, изменяется существенно, в то время как изменение Δ_p при одинаковом составе обычно достигается равномерным сближением обоих рефлексов. Угол γ для образцов также меняется незначительно. Следовательно, величина Δ_p , вероятно, в данных опытах зависит от состава полевых шпатов и не является мерой их триклинности; вопрос о влиянии Na остается пока открытым. С кристаллохимических позиций вхождение Na в структуру КПШ должно способствовать его упорядочению, так как структура «сжимается» вокруг иона с меньшим радиусом (Taylor, 1933).

При изучении серии природных образцов из гранитов Б. Г. Лопатин и В. Н. Герасимов (1968) обратили внимание, что упорядоченность КПШ уменьшается с увеличением содержания в них Ba. В изученных этими авторами образцах прослеживается также зависимость между содержанием Ba и температурой образования полевых шпатов. На этом основании было предположено, что и упорядоченность, и содержание Ba зависят от температуры образования полевых шпатов. Другая гипотеза была высказана на примере бариевого ортоклаза из архейских пегматитов (Шмакин, 1967): ионы Ba тормозят процесс упорядочения, так как «чужие» ионы, находящиеся среди неупорядоченных ионов моноклинной фазы, оказывают меньшее нарушающее воздействие, чем в полностью упорядоченной триклинной структуре микроклина.

Детальное изучение барийсодержащих КПШ из мусковитовых пегматитов показало, что большие количества примеси Ba способствуют сохранению моноклинной элементарной ячейки (Макагон, Шмакин, 1970; Афонина, Шмакин, 1970; Афонина и др., 1973). Изложению результатов этого изучения посвящена соответствующая глава в книге.

Таким образом, наблюдаемая степень упорядочения КПШ обусловлена сочетанием целого ряда физических и химических факторов. Поэтому при изучении природных образцов калишпатов мы всегда должны отдавать себе отчет в невозможности изоляции действия отдельных факторов из всей их совокупности. Тем не менее анализ зависимостей между геологической историей минерала, его составом и его структурным состоянием представляет интересную и важную проблему. В ряде случаев он позволяет использовать КПШ в качестве индикаторов условий образования, состава и практической ценности включающих его пород.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

В предыдущей главе было показано, что характер размещения ионов Al и Si по тетраэдрическим позициям элементарной ячейки обусловлен составом, а также условиями образования и последующего существования полевых шпатов. Следовательно, расчеты количества Al и Si в тетраэдрических позициях и степени упорядоченности их размещения при известном составе образцов вместе с другими факторами могут быть использованы для определения условий образования и истории полевых шпатов.

Распределение Al и Si по тетраэдрическим позициям наиболее точно рассчитывается по величинам T—O расстояний, полученным в результате трехмерного уточнения структуры. Однако методы монокристалльных исследований весьма трудоемки и обычно требуют много времени. Во многих случаях не удается выбрать кристаллы, пригодные для монокристалльных съемок. Кроме того, при минералогических и геохимических исследованиях нередко необходимо большое количество данных о структурном состоянии КПШ, которое не может быть получено длительным монокристалльным методом. При этом вполне достаточно точности, получаемой при использовании экспрессных рентгенографических методов изучения поликристаллов.

Учитывая, что на линейные и угловые параметры элементарных ячеек полевых шпатов влияет не только состав, но и распределение Al и Si по тетраэдрическим позициям, характер размещения Al и Si можно определить исходя из размеров элементарных ячеек.

Относительное положение линий на рентгенограммах порошков полевых шпатов зависит от размеров их элементарных ячеек, поэтому распределение Al и Si, а также состав полевых шпатов могут быть рассчитаны и по положениям отдельных рефлексов. Ниже приводится детальное описание современных рентгенометрических методов изучения поликристаллов КПШ.

ДИФРАКТОГРАММЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Для вычисления параметров элементарных ячеек поликристаллических образцов в первую очередь необходимо провести индцирование рентгенограмм. И. Борг и Д. Смит (Borg, Smith, 1968, 1969) рассчитали рентгенограммы для ряда поликристаллов полевых шпатов, используя наиболее точные сведения о структуре и метрике элементарных ячеек этих минералов. В табл. 6 содержатся полученные И. Боргом и Д. Смитом индексы h , k , l , интегральная интенсивность и межплоскостные расстояния всех рефлексов, которые могут присутствовать на рентгенограммах порошков максимального микроклина, ортоклаза, альбита и цельзиана. Остальные рефлексy имеют малую интенсивность и не проявляются на рентгенограммах природных образцов. Углы отражения 2θ и интенсивности в табл. 6 соответствуют излучению Cu. Интенсивность нормализована к 100 для сильнейших пиков, рефлексy с интенсивностью менее 0,5 исключены.

На рис. 9 приведены рентгенограммы, построенные И. Боргом и Д. Смитом на основании рассчитанных ими рефлексов. При построении рентгенограмм авторы использовали малую полуширину рефлексов ($0,11^\circ$ при $40^\circ 2\theta$) и хорошее разрешение ($>0,13^\circ$), особенно при больших углах дифракции. Дифракционные картины, получаемые для есте-

Таблица 6

Рентгенограммы микролина, ортоклаза, альбита и цельзиана (Borg, Smith, 1968; 1969)

2 θ пика	d/n	I интегральная	I пика	hkl	2 θ пика	d/n	I интегральная	I пика	hkl
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Микролин					Ортоклаз				
13,14	6,736	6	5	110	13,38	6,621	5	5	110
13,66	6,494	3)	5	001	13,62	6,498	5)	7	020
—	6,477	4)	—	020	—	6,464	2)	—	001
14,95	5,923	6	4	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	—	—	—	—	—
15,28	5,800	4	3	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	15,12	5,861	6	7	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
19,28	4,603	4	3	021	19,36	4,583	2	3	021
21,08	4,213	76	51	$\bar{2}01$	21,06	4,217	57	61	$\bar{2}01$
22,30	3,984	17	12	111	22,54	3,941	17	18	111
22,60	3,924	8	6	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	—	—	—	—	—
23,20	3,849	7)	0	200	23,12	3,847	5	6	200
—	3,831	44)	30	130	23,56	3,775	74	75	130
24,02	3,704	46	30	$\bar{1}30$	—	—	—	—	—
24,36	3,652	15	11	$\bar{1}31$	—	—	—	—	—
24,76	3,595	13	9	$\bar{2}\bar{2}\bar{1}$	—	—	—	—	—
24,94	3,566	6	6	$\bar{1}31$	24,60	3,616	15	16	$\bar{1}31$
25,56	3,484	40)	29	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	—	—	—	—	—
—	3,471	2)	—	$\bar{2}\bar{2}\bar{1}$	25,15	3,537	10	11	$\bar{2}\bar{2}\bar{1}$
25,66	3,466	29	26	112	25,69	3,465	52	51	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$
26,44	3,368	67	41	220	26,91	3,310	100	100	220
27,12	3,286	73	48	$\bar{2}02$	27,14	3,283	59	67	$\bar{2}02$
27,46	3,253	62)	100	$\bar{2}20$	27,58	3,249	29	0	040
—	3,247	100)	—	002	—	3,232	78	82	002
—	3,238	42)	—	040	—	—	—	—	—
29,44	3,033	33	19	131	29,84	2,991	59	53	131
30,24	2,961	6)	26	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$	—	—	—	—	—
—	2,954	15)	—	$\bar{1}31$	—	—	—	—	—
30,74	2,912	2)	17	022	—	—	—	—	—
—	2,907	19)	—	041	—	—	—	—	—
—	2,900	3)	—	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$	30,48	2,930	7	8	$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$
30,92	2,889	13	13	041	30,78	2,903	25	25	041
32,16	2,782	11	7	$\bar{1}\bar{3}\bar{2}$	30,84	2,894	11	24	022
32,48	2,758	2)	10	$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	—	2,784	1	0	$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$
—	2,755	16)	—	$\bar{1}\bar{3}\bar{2}$	32,34	2,767	22	20	$\bar{1}\bar{3}\bar{2}$
34,26	2,616	9)	—	$\bar{3}\bar{1}\bar{2}$	—	—	—	—	—
—	2,616	21)	17	$\bar{2}\bar{4}\bar{1}$	—	—	—	—	—
—	2,614	1)	—	221	—	—	—	—	—
34,74	2,581	13	8	$\bar{3}\bar{1}\bar{2}$	34,46	2,600	18	16	$\bar{3}\bar{1}\bar{2}$
—	—	—	—	—	34,84	2,578	4)	34	221
—	—	—	—	—	—	2,574	37)	—	$\bar{2}\bar{4}\bar{1}$
34,82	2,570	8	8	112	35,16	2,550	8	9	112
35,14	2,553	3)	5	221	35,66	2,516	8	8	310
—	2,551	3)	—	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	—	—	—	—	—
35,38	2,536	5	5	310	—	—	—	—	—
35,58	2,528	2)	15	240	36,16	2,482	4	3	240
—	2,521	26)	—	$\bar{2}\bar{4}\bar{1}$	—	—	—	—	—
35,92	2,499	6	4	$\bar{3}\bar{1}\bar{0}$	—	—	—	—	—
36,96	2,432	7)	6	$\bar{1}\bar{5}\bar{1}$	—	—	—	—	—
—	2,431	3)	—	240	—	—	—	—	—
37,06	2,423	11	8	$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$	—	—	—	—	—
37,62	2,389	4	2	$\bar{1}\bar{5}\bar{1}$	37,18	2,417	9	7	$\bar{1}\bar{5}\bar{1}$
38,60	2,334	6)	7	$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$	37,74	2,381	12	10	$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$
—	2,333	4)	—	$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$	—	—	—	—	—
—	2,330	6)	—	$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$	38,74	2,323	7	6	$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
39,22	2,296	3	2	332	—	—	—	—	—
40,52	2,226	2)	2	332	39,80	2,263	4	3	332
—	—	—	—	—	40,40	2,231	1)	1	223
—	—	—	—	—	—	2,230	1)	—	132
—	2,224	2)	—	151	40,98	2,207	1)	4	330
—	—	—	—	—	—	2,201	4)	—	151
—	2,172	3	0	151	—	—	—	—	—
41,80	2,160	12)	21	241	—	—	—	—	—
—	2,159	31)	—	060	41,66	2,166	25	19	060
—	—	—	—	—	42,52	2,125	11	9	241
42,78	2,113	5	3	401	42,72	2,114	4	6	401
42,88	2,106	7	5	402	42,84	2,108	5	6	402
43,20	2,092	5	3	241	—	—	—	—	—
43,58	2,079	2)	—	311	43,84	2,068	2)	4	202
—	2,076	3)	—	202	—	2,064	3)	—	311
44,06	2,057	2)	2	311	—	—	—	—	—
—	2,053	3)	—	061	44,06	2,054	5	5	061
44,28	2,044	5	3	061	—	—	—	—	—
44,70	2,026	6	3	422	—	—	—	—	—
45,50	1,992	9	5	222	45,18	2,006	13	10	422
45,76	1,981	13	7	422	46,02	1,970	12	9	222
45,88	1,974	3	5	333	46,44	1,954	3	3	333
46,24	1,962	7	4	222	47,22	1,923	11)	10	400
46,36	1,956	3	4	351	—	1,920	3)	—	351
47,18	1,925	16	8	400	—	—	—	—	—
47,58	1,910	9	5	403	47,56	1,910	6	5	403
48,04	1,892	2	1	261	48,18	1,887	2	2	260
—	—	—	—	—	48,30	1,883	2	3	331
48,78	1,866	6	4	113	49,12	1,853	7	6	113
48,94	1,860	3	5	350	—	—	—	—	—
48,98	1,858	2)	5	152	49,52	1,838	2	3	152
—	1,857	4)	—	113	49,70	1,833	1	2	423
49,12	1,852	3	4	260	49,92	1,826	3	3	350
49,92	1,826	2)	2	262	50,46	1,808	4	5	262
—	1,825	2)	—	420	—	—	—	—	—
—	1,806	5)	—	043	—	—	—	—	—
—	1,804	6)	—	062	—	1,799	9)	—	062
50,56	1,804	4)	19	441	—	—	—	—	—
—	1,803	29)	—	204	50,76	1,798	23)	25	204
—	1,793	8)	—	043	—	1,796	10)	—	043
50,90	1,792	8)	9	062	51,54	1,772	7	6	441
—	1,788	8)	—	350	51,64	1,769	3	5	442

Цельзиан

13,24	6,698	1	3	110	25,04	3,553	42	44	222
13,58	6,523	44)	80	020	25,64	3,472	76	78	114
—	6,517	22)	—	002	26,60	3,349	100	100	220
15,10	5,864	20	23	112	27,16	3,282	34	37	204
19,24	4,610	34	39	022	27,34	3,259	28	32	004
22,22	3,997	6	7	112	29,56	3,021	59	55	132
22,78	3,902	23	25	200	30,64	2,917	29)	29	042
23,40	3,799	34	36	130	—	2,915	3)	—	024
24,54	3,625	24	26	132	32,26	2,774	42	38	134

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
34,40	2,615	6)	24	222	43,46	2,081	6	6	136
—	2,606	22)	—	314	43,88	2,062	8)	9	062
34,70	2,584	43)	57	242	—	2,061	4)	—	026
—	2,582	23)	—	114	44,60	2,030	6	5	422
35,14	2,551	12	12	310	44,96	2,015	15	12	424
35,86	2,502	3	3	240	45,34	1,999	9	8	224
37,06	2,425	12	10	152	46,50	1,955	9)	12	336
37,48	2,398	6	6	332	—	1,951	9)	—	400
38,58	2,332	14	12	116	—	—	—	—	—
39,70	2,269	12	10	334	46,94	1,934	6)	6	262
39,98	2,253	10	9	134	—	1,932	2)	—	352
40,36	2,233	4)	8	226	47,60	1,912	3)	8	406
—	2,233	4)	—	330	—	1,909	9)	—	332
40,68	2,216	15	13	152	48,52	1,875	7	6	116
41,50	2,174	21	18	060	48,86	1,862	6	6	354
41,82	2,158	5	6	316	49,10	1,854	8	7	154
42,02	2,148	9	9	242	49,44	1,842	4	4	350
42,28	2,136	8	8	402	50,44	1,809	3)	14	064
42,66	2,118	7	8	404	—	1,808	11)	—	046
42,76	2,113	8	11	154	50,64	1,801	18	16	208
43,10	2,100	3)	12	204	51,08	1,787	12	10	442
—	2,097	12)	—	312	52,10	1,754	2	2	156

Низкий альбит

13,88	6,387	7)	9	001	37,36	2,408	5)	4	240
—	6,376	4)	—	020	—	2,401	3)	—	150
—	6,343	3)	—	110	37,68	2,388	3)	3	240
—	6,299	3)	—	110	—	2,387	2)	—	310
14,99	5,912	4	2	111	—	2,380	3)	—	310
15,88	5,581	4	3	111	38,83	2,319	12	7	331
22,07	4,027	93	61	201	39,59	2,276	3	2	113
23,08	3,854	15	11	111	40,18	2,244	3	2	331
23,56	3,777	39	26	111	41,30	2,187	3)	5	042
24,18	3,684	22	21	130	—	2,186	5)	—	151
24,32	3,668	16)	34	131	42,53	2,125	12	7	060
—	3,658	42)	—	130	42,73	2,116	5	5	151
25,41	3,505	15	10	112	43,32	2,088	2	2	313
25,57	3,483	6	5	221	43,58	2,077	8	4	241
26,44	3,370	16	10	112	44,54	2,034	3	1	241
27,76	3,214	72	58	202	45,34	2,001	3	2	401
27,96	3,194	100)	100	002	45,84	1,979	4	3	061
—	3,188	66)	—	040	47,16	1,927	4	2	222
—	3,172	37)	—	220	48,06	1,893	12	7	422
28,34	3,150	39	30	220	48,16	1,889	3)	8	351
30,14	2,965	25)	20	131	—	1,888	9)	—	222
—	2,956	16)	—	222	49,28	1,849	13	7	403
30,52	2,931	12)	19	022	49,49	1,842	4	4	260
—	2,928	18)	—	041	49,98	1,830	2)	6	113
31,25	2,862	15	9	131	—	1,829	8)	—	260
31,50	2,840	4	3	132	49,98	1,825	5)	9	043
34,00	2,637	11	7	132	—	1,824	7)	—	062
35,03	2,562	21	12	241	50,13	1,820	12	9	400
35,38	2,537	3	2	312	50,64	1,803	9	5	113
35,98	2,496	3	2	221	51,21	1,784	20	10	204
36,82	2,442	15	9	241	52,18	1,753	2)	3	420
36,96	2,431	6	5	151	—	1,752	4)	—	224

ственных полевых шпатов, не имеют столь хорошего разрешения рефлексов. Преимущественная ориентация, которая возникает при приготовлении плоских образцов, может увеличить интенсивность рефлексов $00l$, $0k0$, $0kl$ и уменьшить ее у $h00$, $h0l$ и $hk0$ по сравнению с рассчитанными. Менее всего преимущественная ориентация сказывается на рефлексах типа hkl .

Все КПШ имеют дифракционные картины либо близкие к микроклину и ортоклазу, либо промежуточные между ними. Рентгенограммы КПШ могут быть проиндцированы путем сопоставления с данными табл. 5 и рис. 9. Санидины индцируются так же, как и ортоклазы; КПШ, богатые Na, имеют дифракционные картины, промежуточные между альбитом и КПШ. На рентгенограммах пертитовых образцов одновременно наблюдаются рефлекс КПШ и альбита, причем наибольшее разрешение имеют отражения $\bar{2}01$, соотношение интенсивностей которых используется для количественного определения двух этих фаз.

Необходимым условием для однозначного индцирования рентгенограмм является хорошее разрешение дифракционных линий. Наибо-

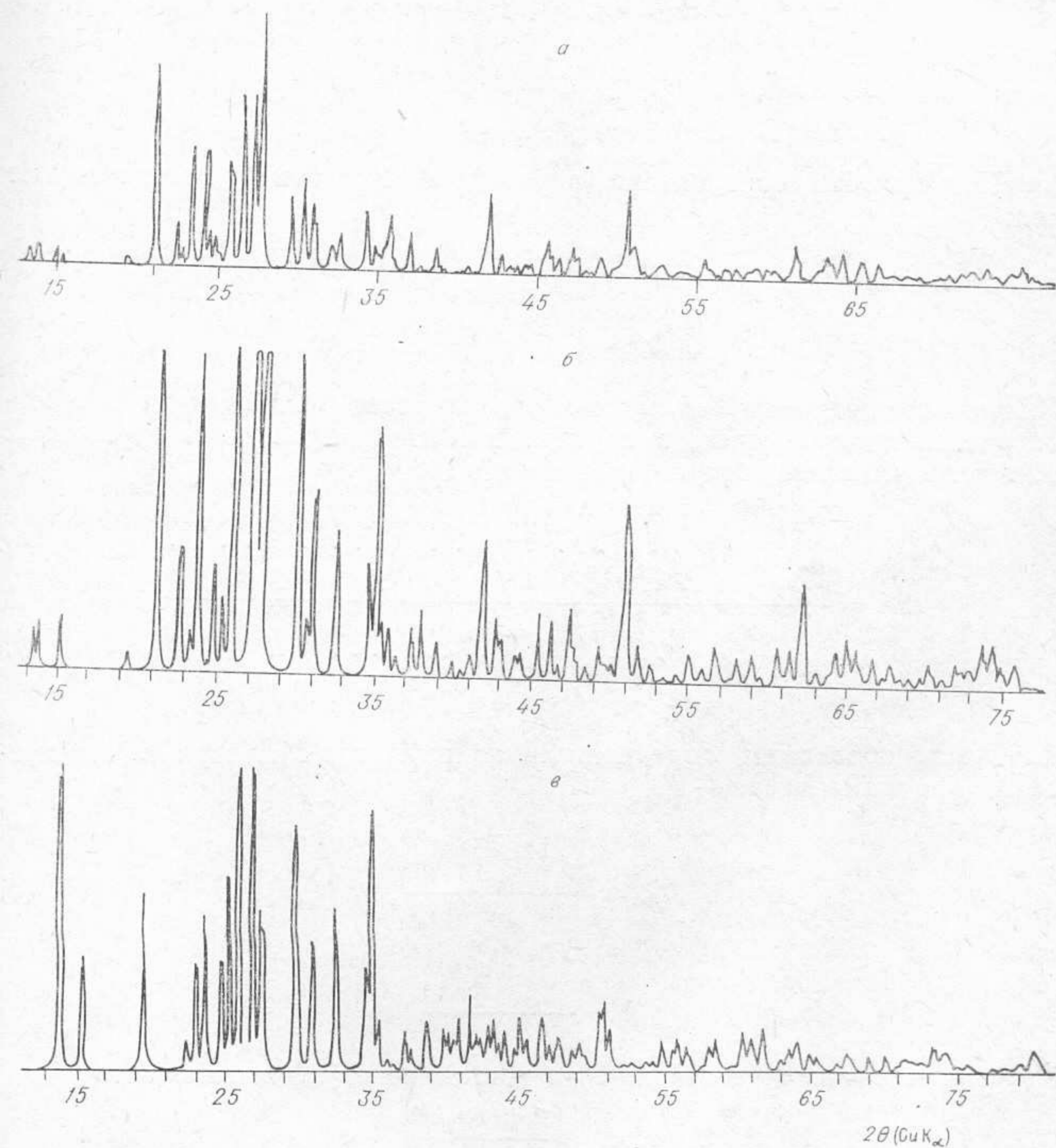


Рис. 9. Рентгенограммы от поликристаллов микроклина (Pontiskalk) (а), ортоклаза (Spencer C) (б), цельзиана (в), построенные по расчетным значениям межплоскостных расстояний и интенсивностей (Borg, Smith, 1968, 1969).

лее высокое разрешение рефлексов в широком интервале углов отражений достигается при съемке на дифрактометрах; рентгенограммы, полученные в камерах РКУ, и особенно РКД, нельзя использовать для исследования полевых шпатов. Так как большинство наиболее интенсивных и однозначно индицируемых рефлексов соответствует интервалу межплоскостных расстояний 2—4 Å, то для получения рентгенограмм полевых шпатов лучше использовать длинноволновое излучение, например Fe. Однако часто применяются трубки с медным анодом из-за высокой стабильности и интенсивности их рентгеновского излучения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК КПШ

Зависимость между параметрами обратной решетки и межплоскостным расстоянием в общем виде можно представить уравнением

$$\frac{1}{d^2} = h^2A + k^2B + l^2C + klD + hlE + hkF, \quad (6)$$

где

$$A = a^{*2}, \quad B = b^{*2}, \quad C = c^{*2}, \quad D = 2b^*c^* \cos \alpha^*, \\ E = 2a^*c^* \cos \beta^*, \quad F = 2a^*b^* \cos \gamma^*.$$

Погрешности определения параметров обратной решетки имеют вид:

$$\delta a^* = \left| \frac{\delta A}{2a^*} \right| = \left| \frac{\delta A}{2A^{1/2}} \right|, \quad (7) \\ \delta b^* = \left| \frac{\delta B}{2b^*} \right| = \left| \frac{\delta B}{2B^{1/2}} \right| \text{ и т. д.}$$

На примере величины δa^* рассмотрим факторы, влияющие на точность определения параметров, при расчете n параметров из n отражений. Известно (Филатов, Франк-Каменецкий, 1969), что

$$\delta A = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \delta 1/d_i^2 \right| \begin{vmatrix} k_{i+1}^2 & l_{i+1}^2 & k_{i+1}l_{i+1} & h_{i+1}l_{i+1} & h_{i+1}k_{i+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_n^2 & l_n^2 & k_n l_n & h_n l_n & h_n k_n \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h_1^2 & k_1^2 & l_1^2 & k_1 l_1 & h_1 l_1 & h_1 k_1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_n^2 & k_n^2 & l_n^2 & k_n l_n & h_n l_n & h_n k_n \end{vmatrix}},$$

или, если обозначить определитель из индексов Миллера в числителе Δ_i , а в знаменателе — Δ ,

$$\delta A = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \delta 1/d_i^2 \right| \Delta_i}{\Delta}, \quad (8)$$

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n 1/d_i^2 \Delta_i}{\Delta}. \quad (9)$$

Подставим выражения (8) и (9) в уравнение (7). Учитывая, что

$$\delta 1/d_i^2 = \frac{4 \sin 2\theta_i \delta \theta_i}{\lambda^2}$$

и

$$1/d_i^2 = \frac{4 \sin^2 \theta_i}{\lambda^2},$$

будем иметь

$$\delta a^* = \frac{\sum_{i=1}^n |2 \sin \Theta_i \cos \Theta_i \delta \Theta_i| |\Delta_i|}{\lambda \Delta^{1/2} \left| \sum_{i=1}^n \sin^2 \Theta_i \Delta_i \right|^{1/2}}$$

Для минералов кубической сингонии $\delta a^* = 2 \cos \Theta_i \delta \Theta_i / n \lambda$, т. е. в общем случае при определенных значениях λ

$$\delta a^* = f(\cos \Theta, \delta \Theta, hkl).$$

Таким образом, погрешность определений параметров элементарной ячейки зависит от точности измерения положения рефлекса, значения угла скольжения Θ и величины индексов hkl . Так как $\cos \Theta$ стремится к 0 при $\Theta \rightarrow 90^\circ$, необходимо использовать отражения, находящиеся на дифрактограмме в области больших углов. Для уменьшения значения $\delta \Theta$ необходимо исключить в первую очередь систематические ошибки, возникающие при измерении положения рефлекса. Случайные ошибки уменьшаются путем многократных и тщательных определений положений рефлексов. Систематические ошибки могут быть учтены введением соответствующих поправок после анализа факторов, влияющих на положение дифракционного максимума. Другим методом является применение внутреннего стандарта, рефлексы которого находятся вблизи отражений от изучаемого минерала, не налагаются на них и положение которых известно с высокой точностью.

Анализ выражения (8) (Руководство..., 1975; Афолина и др., 1972) показал, что для минералов триклинной сингонии наименьшая погрешность определения параметров элементарных ячеек достигается при использовании сочетаний рефлексов типа $h00$, $0k0$, $00l$, $0kl$ при $kb^* \approx \approx lc^*$, $h0l$ при $ha^* \approx lc^*$, $hk0$ при $ha^* \approx kb^*$.

В настоящее время при определении размеров элементарных ячеек по порошкограммам распространены два подхода. В первом случае с максимальной точностью находится число пиков, равное числу неизвестных параметров. Во втором случае измеряются все однозначно индицируемые рефлексы, и искомые параметры вычисляются методом наименьших квадратов. Применение второго метода обеспечивает высокую точность определения параметров, если количество используемых рефлексов примерно на порядок выше определяемых параметров. В противном случае погрешность расчета параметров возрастает в $\sqrt{n/(n-m)}$ раз, где n — количество измеренных рефлексов, а m — количество определяемых параметров.

Для определения размеров элементарных ячеек моноклинных санидинов и ортоклазов можно использовать 20 рефлексов, например: $\bar{2}01$, 111 , 130 , $\bar{1}31$, $\bar{2}21$, $\bar{1}12$, 220 , $\bar{2}02$, 002 , 131 , 041 , $\bar{1}32$, $\bar{3}12$, $\bar{2}41$, $\bar{3}31$, 060 , $\bar{4}22$, 400 , $\bar{2}04$, 280 . Параметры триклинных полевых шпатов могут быть рассчитаны по отражениям $\bar{2}01$, 111 , 130 , $\bar{1}30$, 220 , $\bar{2}20$, $\bar{2}02$, 040 , 002 , 131 , $\bar{1}31$, $\bar{1}32$, $\bar{1}32$, $\bar{2}41$, 060 , 400 , $\bar{4}22$, 422 , 204 , 280 . Однако, если образец имеет промежуточное значение степени триклинности, набор рефлексов, используемый для расчетов, сокращается из-за слабого разрешения некоторых из них.

Для полевых шпатов, степень рентгеновской триклинности которых лежит в пределах от 0 до 0,5, при расчете параметров элементарных ячеек можно применять следующие рефлексы: $\bar{2}01$, 111 , $\bar{1}12$, 220 , $\bar{2}02$, 002 , 041 , $\bar{1}32$, 060 , $\bar{2}04$, 280 . Если степень рентгеновской триклинности выше 0,5, используются рефлексы $\bar{2}01$, 111 , 130 , $\bar{1}30$, 220 , $\bar{2}02$, 002 , 131 , $\bar{1}31$, $\bar{2}41$, 060 , $\bar{2}04$, 400 , 280 . Рефлексы 400 и 280 в природных КПШ

наблюдаются не всегда, и обычно на дифрактограммах частично упорядоченных природных КПШ трудно выбрать более восьми однозначно индицируемых рефлексов. Поэтому для природных КПШ промежуточной упорядоченности перспективен метод расчета параметров по минимальному количеству рефлексов. Этот метод, кроме того, из-за малого числа измерений более экспрессивен.

Нами предлагается следующий метод уточнения параметров элементарных ячеек полевых шпатов.

Соотношение между размерами элементарной ячейки и межплоскостным расстоянием может быть записано в виде

$$\frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} + \frac{\frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} - \frac{1}{d^2} = 0. \quad (10)$$

Для каждого отражения (hkl) — это нелинейное уравнение, содержащее наблюдаемое значение угла отражения рентгеновских лучей с функциями шести параметров решетки при известных значениях h , k , l . Задавая различные индексы h , k , l и соответствующие им Θ , можно составить систему нелинейных уравнений с шестью неизвестными: a , b , c , $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$.

Зная приближенное решение a_1 , b_1 , c_1 , $\cos \alpha_1$, $\cos \beta_1$, $\cos \gamma_1$, функцию (10) можно разложить по степеням $\delta a = a - a_1$, $\delta b = b - b_1$, ..., $\delta \cos \gamma = \cos \gamma - \cos \gamma_1$.

Пренебрегая членами разложения, имеющими степень выше первой, получим систему линейных уравнений для приближенного определения поправок:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial a} \delta a + \frac{\partial f_1}{\partial b} \delta b + \frac{\partial f_1}{\partial c} \delta c + \frac{\partial f_1}{\partial \cos \alpha} \delta \cos \alpha + \frac{\partial f_1}{\partial \cos \beta} \delta \cos \beta + \\ + \frac{\partial f_1}{\partial \cos \gamma} \delta \cos \gamma - f_1 = 0 \\ \dots \\ \frac{\partial f_6}{\partial a} \delta a + \frac{\partial f_6}{\partial b} \delta b + \frac{\partial f_6}{\partial c} \delta c + \frac{\partial f_6}{\partial \cos \alpha} \delta \cos \alpha + \frac{\partial f_6}{\partial \cos \beta} \delta \cos \beta + \\ + \frac{\partial f_6}{\partial \cos \gamma} \delta \cos \gamma - f_6 = 0 \end{array} \right\}, \quad (11)$$

где f_i ($i=1, 2, \dots, 6$) уравнения (10) с заданными hkl и d .

Решив систему (11), находим новое приближение:

$$\begin{cases} a_2 = a_1 + \delta a, \\ b_2 = b_1 + \delta b, \\ \dots \\ \cos \gamma_2 = \cos \gamma_1 + \delta \cos \gamma_1. \end{cases}$$

Если это приближение недостаточно, можно продолжить решение, пока не будет достигнута желаемая точность.

Программа уточнения параметров элементарной ячейки и расчета погрешностей их определения написана на языке Алгол-60 (рис. 10). При работе программы в качестве исходных данных задаются: длина волны используемого излучения, количество неизвестных параметров, 2Θ рефлексов, точность определения положения каждого рефлекса.

Уточнение параметров ведется путем решения системы нелинейных уравнений методом Ньютона, а решение системы линейных уравне-

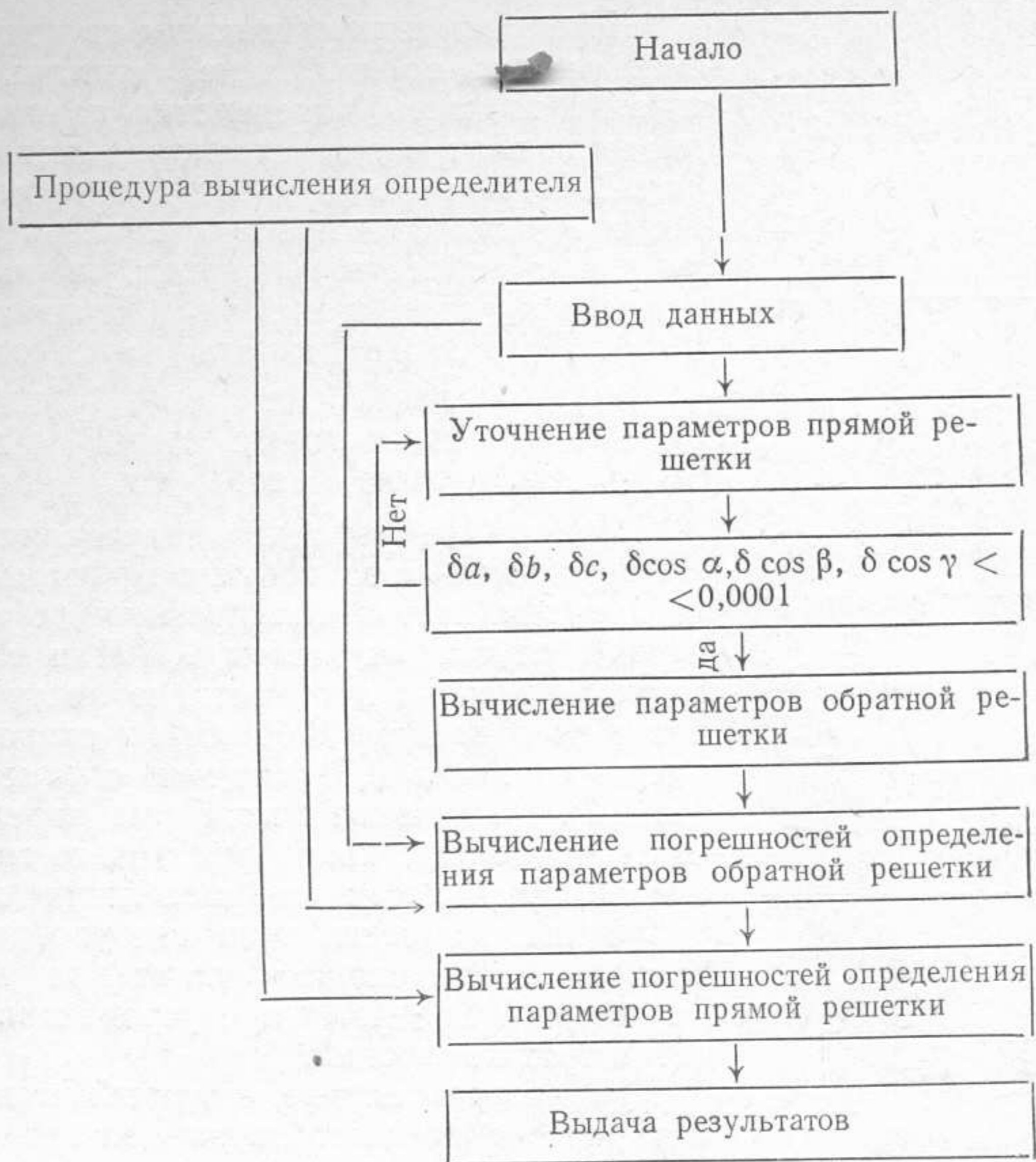


Рис. 10. Блок-схема программы уточнения параметров элементарной ячейки и погрешностей их определения.

ний производится методом исключения с выбором главного элемента по столбцу. На печать выдаются таблицы исходных данных $h, k, l, 2\theta$, а также результаты расчетов: $a, \text{Å}; b, \text{Å}; c, \text{Å}; \alpha^\circ; \beta^\circ; \gamma^\circ; V \text{Å}^3; a^* \text{Å}^{-1}; b^* \text{Å}^{-1}; c^* \text{Å}^{-1}; \alpha^{*\circ}; \beta^{*\circ}; \gamma^{*\circ}$ и погрешности определения параметров прямой и обратной элементарных ячеек.

В табл. 7 сравниваются результаты расчета параметров элементарной ячейки альбита Amelia по данной программе, но с использованием величин 2θ из работы И. Смита (Smith, 1956), с размерами элементарной ячейки, полученными этим же автором при расчете методом наименьших квадратов. Данные табл. 7 показывают, что уточнение параметров элементарных ячеек по шести правильно выбранным рефлексам дает удовлетворительные результаты. Это позволяет применять данный метод при массовых определениях, не требующих очень высокой точности.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЙ РЕФЛЕКСОВ

В настоящей работе дифрактограммы полевых шпатов и отдельные отражения были сняты на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1, применялось $\text{FeK}_{\alpha, \beta}$ излучение. Результаты определения параметров более половины образцов были продублированы на излучении Cu с применением Ni фильтра. Полученные рентгенограммы проиндицированы путем сопоставления с данными табл. 6.

Результаты уточнения параметров элементарных ячеек альбита Amelia (I) и КПШ Spenser U (II) по шести рефлексам

Образец	Литературный источник	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α°	β°	γ°
I	Smith, 1956	8,144	12,787	7,160	94,26	115,58	87,67
	Наши данные	$8,137 \pm 0,006$	$12,785 \pm 0,001$	$7,161 \pm 0,002$	$94,28 \pm 0,04$	$115,57 \pm 0,03$	$87,61 \pm 0,05$
II	Bailey, 1969	8,578	12,960	7,211	90,30	115,97	89,13
	Наши данные	$8,590 \pm 0,006$	$12,962 \pm 0,002$	$7,208 \pm 0,006$	$90,33 \pm 0,07$	$115,98 \pm 0,07$	$88,99 \pm 0,07$

При рентгенографическом изучении КПШ принимались во внимание факторы, влияющие на точность определения параметров. В качестве внутреннего стандарта использовался KVO_3 . Значения углов 2θ этого соединения были прокалиброваны при температуре 25°C по углам отблеска флюорита, кварца с Приполярного Урала и кремния (Чернышев и др., 1969). Использовались следующие рефлексы:

hkl	101	012	202	104
$2\theta_{\text{Fe}}^\circ$	25,478	35,113	52,354	61,307
$\pm \delta 2\theta_{\text{Fe}}$	0,001	0,001	0,001	0,005

Положение рефлексов определялось двумя методами — с записью на диаграммной ленте и путем построения профиля рефлекса. В первом случае рефлексы КПШ и стандарта записывались на диаграммную ленту при скорости ее движения 1200 мм/ч и скорости вращения счетчика $0,5$ град/мин с отметкой через $0,1^\circ$. Положение максимума определялось на середине отрезка, соединяющего точки равной интенсивности профиля линии на высоте $2/3$ интенсивности пика над уровнем фона. Точность определения положения максимума составляла $\pm 0,01^\circ$ при усреднении результатов трех измерений.

Во втором случае, который применялся для расчета параметров элементарных ячеек КПШ, снимался профиль рефлексов. Для этого в течение 10 с подсчитывалась интенсивность в точках рефлекса, разделенных на $0,01^\circ$, и строился график распределения интенсивности в зависимости от угла 2θ . На графике (рис. 11) отрезками соединялись точки равной интенсивности над фоном. Пересечение с профилем линии, соединяющей середины этих отрезков, принималось за положение максимума. В области малых углов точность определения положения максимума составляла $\pm 0,002—0,003^\circ$; в больших углах из-за диффузности рефлексов ошибка увеличивалась и составляла $\pm 0,003—0,005^\circ$.

Для того, чтобы проследить изменение симметрии КПШ (разной степени упорядоченности), параметры элементарных ячеек всех полевых шпатов в настоящей работе рассчитывались в триклинной установке, т. е. в моноклинных КПШ значения углов α и γ были получены из данных дифракционной картины.

Исследование выражения (8) для КПШ показало, что наименьшая погрешность в определении параметров достигается при использовании рефлексов: $400, 002, 060, 204, 131, \bar{1}32$. Однако рефлекс 400 в ряде образцов из-за малой интенсивности заменялся на рефлекс $\bar{2}01$ и для промежуточных микроклинов, где рефлексы 131 и $\bar{1}31$ плохо разре-

шались, использовалось отражение 041 вместо 131. Параметры уточнялись по описанной выше программе. Средне-квадратичная погрешность определения параметров a и c составляла $\pm 0,006 \text{ \AA}$; $b — \pm 0,002 \text{ \AA}$; $\alpha, \beta, \gamma — \pm 0,06 — 0,1^\circ$. Параметры каждого образца определялись по средним значениям двух-трех измерений. В табл. 7 показаны результаты измерения параметров элементарной ячейки образца Spenser U по описанной методике, которая использовалась для определения параметров элементарных ячеек барий- или рубидийсодержащих КПШ.

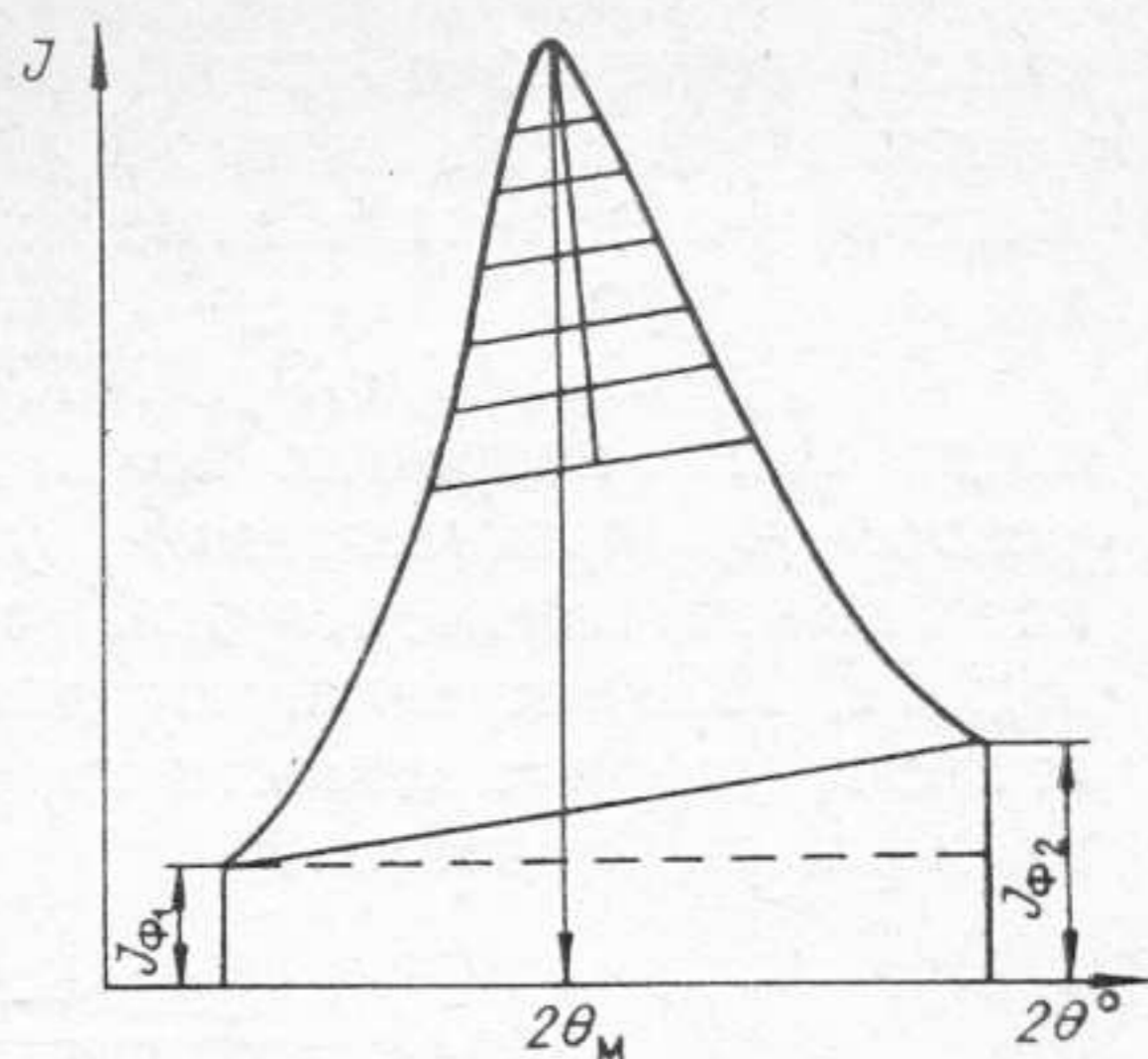


Рис. 11. Определение положения максимума рефлекса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КПШ

Длина ребер элементарной ячейки КПШ (см. рис. 2) зависит от размеров следующих тетраэдров: $a — T_{10}, T_{1m}, T_{20}, T_{2m}$; $b — T_{10}, T_{1m}, 2T_{20}, 2T_{2m}$; $c — T_{10}, T_{1m}, T_{20}$.

В неупорядоченном КПШ ион Al с равной вероятностью может находиться в любом тетраэдре, т. е. на одно из четырех положений приходится 0,25 Al. В этом случае общее содержание Al вдоль параметра² a равно 1, вдоль $b — 1,50$, вдоль $c — 0,75$. В процессе упорядочения Al концентрируется в положении T_{10} . В максимальном микроклине содержание Al вдоль любой оси равно 1. При этом содержание Al вдоль параметра a не меняется, вдоль b уменьшается на 0,5, а вдоль c увеличивается на 0,25. При замещении атома Si на атом Al длина связи T—O увеличивается на $1,757 — 1,605 = 0,152 \text{ \AA}$. В процессе упорядочения должно происходить уменьшение длины параметра b на $0,152 \cdot 0,5 = 0,076 \text{ \AA}$ и увеличение параметра c на $0,038 \text{ \AA}$. Эти результаты согласуются с данными измерений параметров элементарных ячеек санидина и микролина (см. табл. 2): $\delta b_{(\text{микро-сан})}$ равно 0,071, а $\delta c_{(\text{микро-сан})} — 0,048 \text{ \AA}$. Некоторое несовпадение измеренной и рассчитанной разницы параметров упорядоченных и неупорядоченных КПШ объясняется изменением в процессе упорядочения не только длины T—O связи, но и ориентации тетраэдров в кристаллической решетке.

Ионы K в структуре КПШ могут замещаться на ионы других элементов. При этом изменяются размеры элементарной ячейки КПШ вдоль всех ребер. Параметры b и c зависят не только от состава полевых шпатов, но и от их структурного состояния, а параметр a почти не зависит от структурного состояния и может быть использован для определения состава полевых шпатов.

В серии калий-натровых полевых шпатов (рис. 12) параметры b и c, α, β и γ не имеют линейной зависимости от состава (Orville, 1967). Наклон кривых изменяется в точке, соответствующей примерно 40% ортоклазовой составляющей, что, видимо, объясняется изменением координационного многогранника вокруг щелочного атома.

Зависимость же величины параметра a от состава КПШ почти линейна. Увеличение этого параметра на $0,004 \text{ \AA}$ соответствует возра-

² Здесь и в дальнейшем мы считаем, что система координат связана с направлением ребер элементарной ячейки.

станию количества ортоклазовой составляющей на 1%. Максимальное влияние распределения Al и Si в решетке полевого шпата на параметр a эквивалентно изменению состава полевого шпата на 4% ортоклаза.

П. Гросби (Grosby, 1971), сравнивая результаты определения состава калий-натровых полевых шпатов, полученные на микрозонде и рентгеновскими методами, установил, что наиболее точную картину дает объем элементарной ячейки. Д. Стюарт и Т. Райт (Stewart, Wright, 1974) предлагают для калий-натровых полевых шпатов любой степени упорядоченности следующую зависимость состава от объема элементарной ячейки:

$$O_p = \frac{0,2962 - \sqrt{0,953131 - 0,0013V}}{0,0018062} \text{ мол. \%}.$$

Тем не менее на объем элементарной ячейки полевых шпатов влияет и степень упорядоченности в распределении ионов Al и Si. Максимальное изменение объема ячейки при одинаковом составе и разной

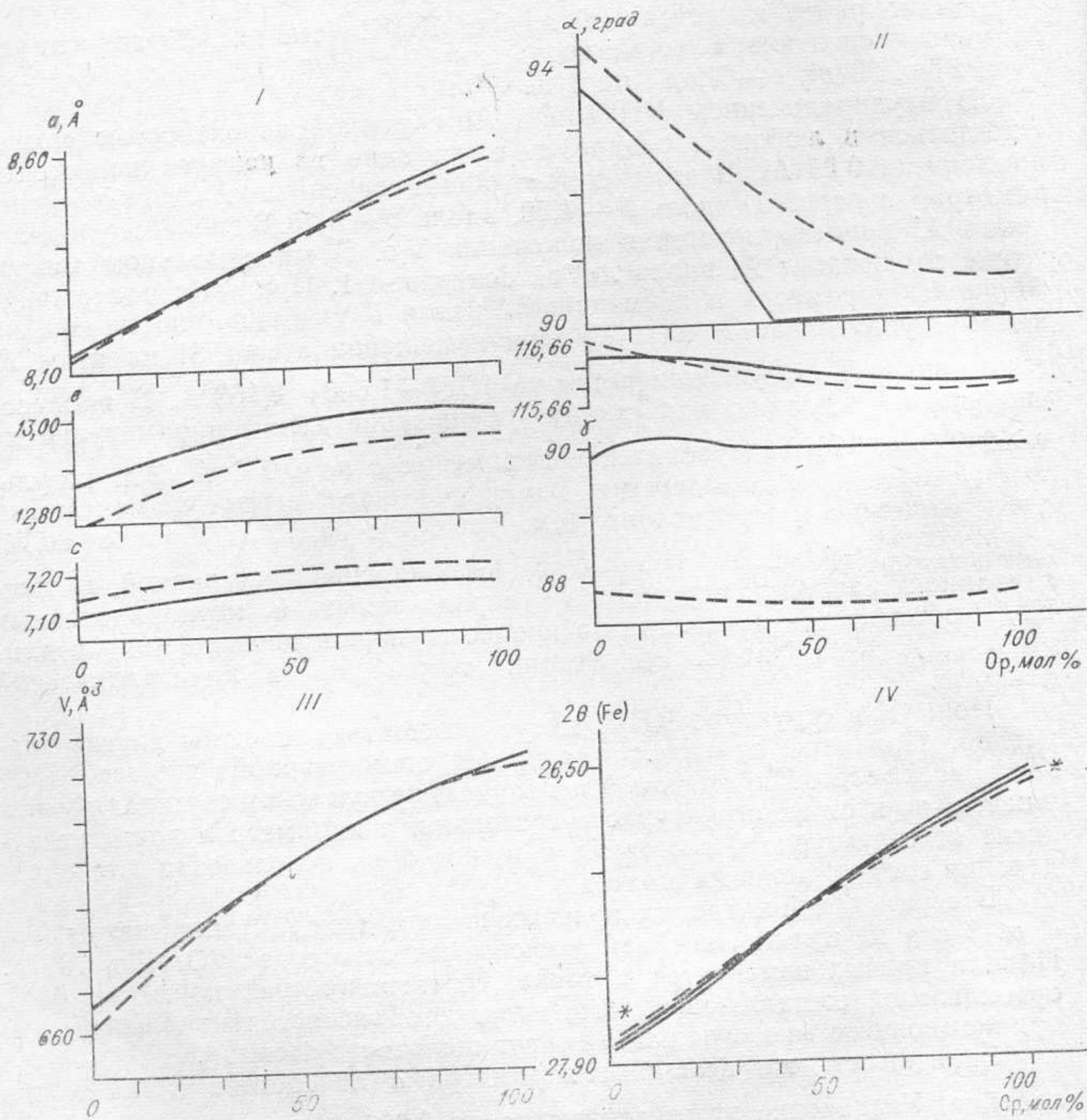


Рис. 12. Зависимость параметров a, b, c (I), α, β, γ (II), объема элементарной ячейки (III) и угла скольжения рефлекса $\bar{2}01$ (IV) от состава полевых шпатов. Звездочкой обозначены данные В. Н. Зырянова (1974).

упорядоченности достигает для альбита 3,6, а для КПШ всего $0,2 \text{ \AA}^3$.

В сериях полевых шпатов санидин — высокий альбит и микроклин — низкий альбит О. Татлом и Н. Боуэном (Tuttle, Bowen, 1950), а затем Ф. Орвилем (Orville, 1967) установлены зависимости положения рефлекса $\bar{2}01$ от содержания ортоклазовой составляющей. По этим графикам, зная положение рефлекса $\bar{2}01$, можно определить состав твердого раствора полевого шпата. Кривую, которая описывается уравнением $Op = 1901,31 - 86,27 \cdot 2\theta_{Cu\bar{2}01}$ мол. %, для серии ортоклаз — промежуточный альбит построил В. Н. Зырянов (1974). Его кривая применима и к высококальциевым КПШ, для которых использование кривых высокий альбит — санидин и низкий альбит — микроклин не дает удовлетворительных результатов (Кемпе, 1966; Wright, 1968).

Для крайних членов калий-натровых полевых шпатов разница в положении рефлексов $\bar{2}01$ достигает $1,2^\circ$ (Cu излучение). Поэтому при наличии в образцах пертитов рентгенограммы имеют одновременно рефлексы и от калиевого, и от натриевого полевого шпата. Соотношение интенсивностей этих рефлексов позволяет по диаграмме Кюльмера (Kuehmer, 1960) рассчитать количество каждой фазы в образце (рис. 13).

В ряде случаев измерение общего количества Na в пробе по положению рефлекса $\bar{2}01$ дает хорошие результаты. Сопоставим определения общего количества альбита в природном полево шпате (Арыскан, Тува) химическим и рентгеновским методами (рис. 14). Рентгеновским методом вначале рассчитывался валовой состав по диаграмме Кюльмера, а затем — по графику Орвиля — количество альбитовой составляющей в каждой фазе.

При наличии тонких криптопертитов определение рентгеновским методом общего количества Na может быть неверным из-за искажений решетки, вызываемых взаимным влиянием фаз на границе их разделения. С целью исключения этого влияния производится гомогенизация полевых шпатов. Минерал прокалывают при 1050° в течение 48 ч. Однако и метод гомогенизации не всегда дает удовлетворительные результаты. Примером могут быть данные, приводимые Дж. Парсонсом (Parsons, 1968) для 120 образцов. Из ряда причин, вызывающих отличие рентгеновских анализов от химических, автор выделяет возможное частичное плавление или неполное смешение фаз вследствие недостаточной продолжительности нагревания. В. Н. Зырянов (1974) считает, что причиной несоответствия химических и рентгеновских данных о составе гомогенизированных полевых шпатов является снижение степени триклинности по мере растворения альбита в КПШ.

В любом случае, при гомогенизации или без нее, необходимо учитывать структурное состояние полевых шпатов и пользоваться соответствующими кривыми на графиках 2θ — состав. Для гомогенизированных полевых шпатов наименьшую ошибку в определении состава дает применение кривой, предложенной В. Н. Зыряновым для серии ортоклаз — промежуточный альбит (см. рис. 12).

Для определения точного положения рефлекса $\bar{2}01$ весьма важен выбор внутреннего стандарта. Применение Si неудобно из-за наложения его рефлексов на отражения полевого шпата, кварц также имеет рефлекс, который налагается на отражение $\bar{2}01$ образцов

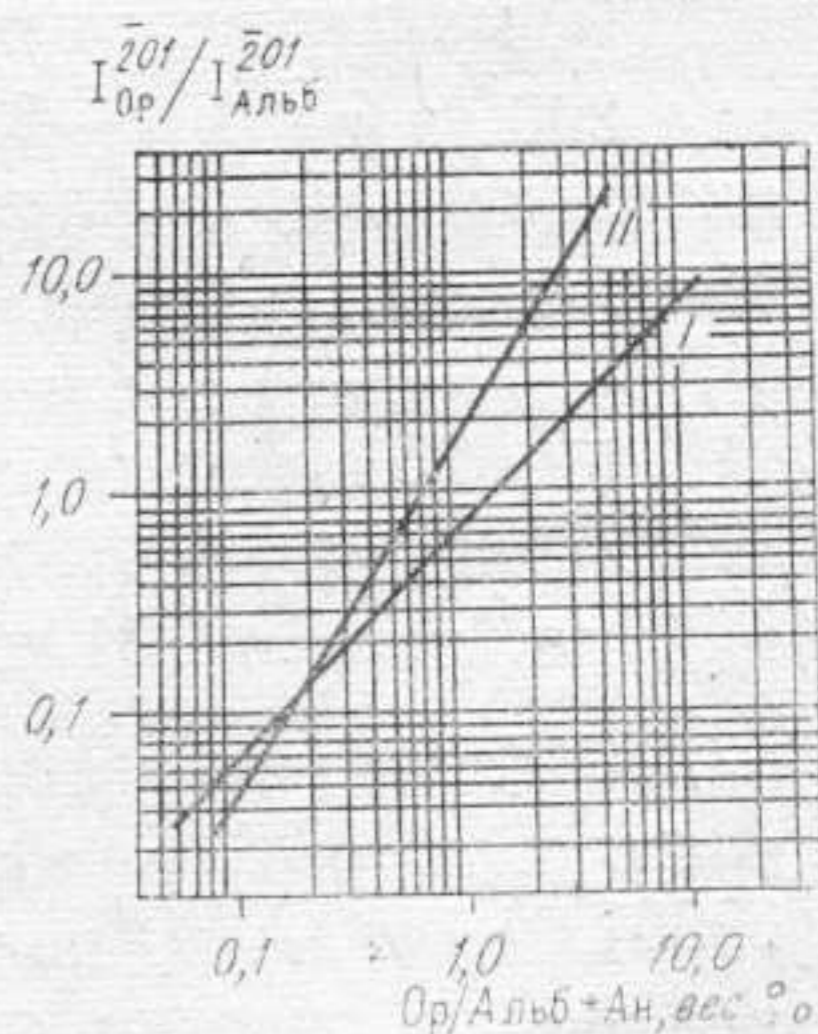


Рис. 13. Зависимость отношения интенсивностей рефлексов $\bar{2}01$ альбита и КПШ от количества этих фаз в образце.

I — санидин — высокий альбит,
II — микроклин — низкий альбит.

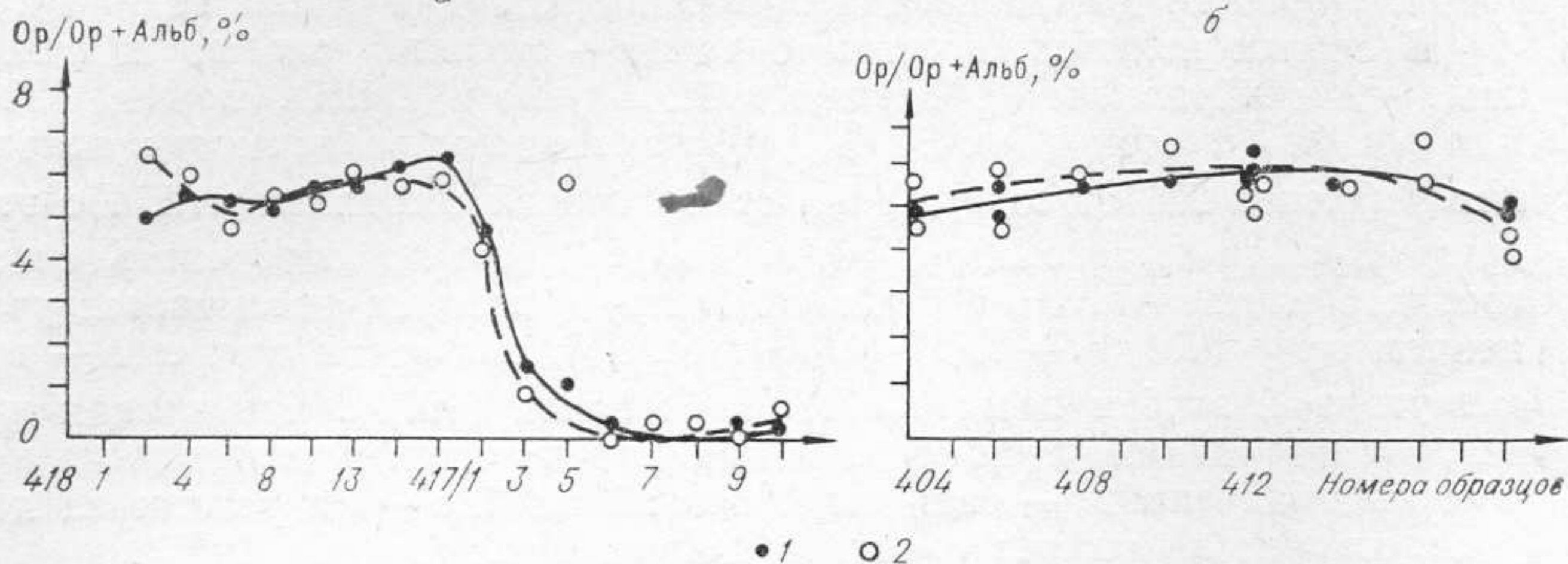


Рис. 14. Сравнение результатов определения $Or/(Or+Альб)$ в щелочных полевых шпатах химическим (1) и рентгеноструктурным (2) методами. Пробы отобраны вкрест простирания тела микроклинитов около габбро (а) и гранита (б) (Афони́на и др., 1971).

КПШ. Наиболее удобен $KVrO_3$, так как его сильный рефлекс, угол скольжения которого $2\theta_{cu} = 22,212^\circ$, близок к отражению $\bar{2}01$ КПШ, но не налагается на него. Можно применять также $MgAl_2O_4$, его первый сильный рефлекс имеет угол скольжения $2\theta_{cu}$ около $18,5^\circ$. Рефлекс $\bar{2}01$ интенсивен, свободен от наложения других и чувствителен к изменению состава. Положение этого рефлекса может быть измерено с погрешностью $\pm 0,01^\circ 2\theta$, точность расчета ортоклазовой составляющей при этом достигает $\pm 1\%$.

Ф. Орвиль (Orville, 1967) предлагает определять состав полевых шпатов по положению рефлекса 400. Однако рефлекс этот слабый, на него часто налагаются другие. Поэтому при массовых анализах это отражение использовать не удастся.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ТРИКЛИННОСТИ КПШ

В моноклинных КПШ имеется ряд рефлексов, например 130, 131 и 111, которые в триклинных КПШ расщепляются на два рефлекса: $130-\bar{1}30$, $131-\bar{1}31$, $111-\bar{1}11$. Величины этих расщеплений используются для измерения отклонения симметрии элементарной ячейки от моноклинной.

В максимальном микроклине на рефлекс 130 налагается отражение 200, а на $\bar{1}31-\bar{2}22$. Интенсивность отражения 200 в 6 раз меньше интенсивности рефлекса 130 и не влияет на положение этого рефлекса. Интенсивность пика $\bar{2}22$ составляет 40% от интенсивности отражения $\bar{1}31$ и сдвигает последний на $0,01^\circ 2\theta$.

Ю. Гольдсмит и Ф. Лавес (1956) предложили определять степень рентгеновской триклинности Δ_p по разности межплоскостных расстояний рефлексов 131 и $\bar{1}31$. Наибольшее значение разности $d_{131} - d_{\bar{1}31}$, наблюдавшееся авторами и близкое к $0,08 \text{ \AA}$, было принято за стандарт, т. е. $0,08 \cdot K = 1$. Тогда мера триклинности (Гольдсмит, Лавес, 1956) $\Delta_p = 12,5(d_{131} - d_{\bar{1}31})$. В. Маккензи (MacKenzie, 1954) для определения степени триклинности КПШ использовал разрешение рефлекса 130: $\Delta_p = 7,8(d_{130} - d_{\bar{1}30})$.

Влияние замещения К на Na на величину Δ_p точно не известно. Ф. Лавес и К. Висванатан (Laves, Viswanathan, 1967) считают, что оно незначительно, пока содержание альбитовой молекулы в КПШ не достигнет 20%. По данным Ф. Орвиля (Orville, 1967), можно предполагать, что присутствие 10% альбита в твердом растворе без изменения

распределения Al и Si в тетраэдрах уменьшает Δ_p на 0,07 (см. табл. 4). Поэтому величину Δ_p необходимо корректировать на 0,007 на каждый 1% альбита.

Наиболее четко линии 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ разрешены на рентгенограммах КПШ, степень триклинности которых превышает 0,5. При триклинности порядка 0,5—0,4 эти линии часто разрешаются плохо, а рентгенограммы образцов с $\Delta_p = 0,3—0,2$ имеют только уширение линии 131. Ниже рассматриваются закономерности наложения рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ и описывается метод определения углового расстояния между ними в случае их плохого разрешения.

Распределение интенсивности по ширине дублетной линии $I(x)$ является результатом аддитивного наложения профилей компонентов дублета $i_1(x)$ и $i_2(x)$, соответствующих рефлексам 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ (Куколь, 1963):

$$I(x) = i_1(x) + i_2(x).$$

Будем считать, что профили рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ симметричны относительно максимумов и их интегральная интенсивность одинакова. Тогда профиль дублетной линии также будет симметричен относительно его максимума. Обозначим расстояние между максимумами рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ через δ , тогда $i_2(x) = i_1(x + \delta)$ и

$$I(x) = i_1(x) + i_1(x + \delta). \quad (12)$$

Выберем начало отсчета по оси абсцисс в максимуме дублетной линии. В этом случае положение максимума рефлекса 131 будет в точке $\delta/2$.

Для $x = 0$ $I(0) = i_1(0) + i_1(\delta)$. С учетом симметричности профиля рефлекса 131 относительно точки $\delta/2$, имеем

$$i_1(\delta) = i_1(0), \quad (13)$$

тогда $I(0) = 2i_1(0)$; $i_1(0) = I(0)/2$, т. е. середина вертикальной линии, делящей площадь дублетного рефлекса на две равные части, имеет ординату $i_1(0)$ и лежит одновременно на профилях рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$.

Для $x = \delta$, согласно выражению (12),

$$I(\delta) = i_1(\delta) + i_1(2\delta). \quad (14)$$

Если $i_1(2\delta) = 0$, то $I(\delta) = i_1(\delta)$ или, принимая во внимание выражение (13), $I(\delta) = i_1(0)$. Таким образом, если интенсивность рефлекса 131 в точке $x = 2\delta$ равна нулю, то для нахождения положения максимума этого рефлекса надо соединить отрезком точку с ординатой $i_1(0)$ с точкой на профиле дублетного рефлекса равной интенсивности и разделить этот отрезок пополам (рис. 15, а).

Однако в общем случае интенсивность рефлекса 131 в точке $x = 2\delta$ неизвестна. Для нахождения величины δ применим метод последовательного графического приближения. При этом будем иметь в виду, что профиль «хвоста» дублетного рефлекса является профилем его компонента.

Для $x = \delta/2$ из выражения (12) получаем $I(\delta/2) = i_1(\delta/2) + i_1(3\delta/2)$, т. е. ордината в точке $\delta/2$ дублетного профиля есть сумма ординат i_1 в точке $\delta/2$ и i_1 в точке $3\delta/2$, причем точка $x = 3\delta/2$ располагается в области «хвоста» дублетного рефлекса. Интенсивность профиля дублетного рефлекса в каждой точке является аддитивной суммой рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ (см. рис. 15, б. Рефлексы 131 и $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ представлены в виде треугольников). Отрезок ОК, проведенный через максимум дублетного рефлекса, делит площадь этого отражения на две равные части. Отрезок MN проведен через середину ОК.

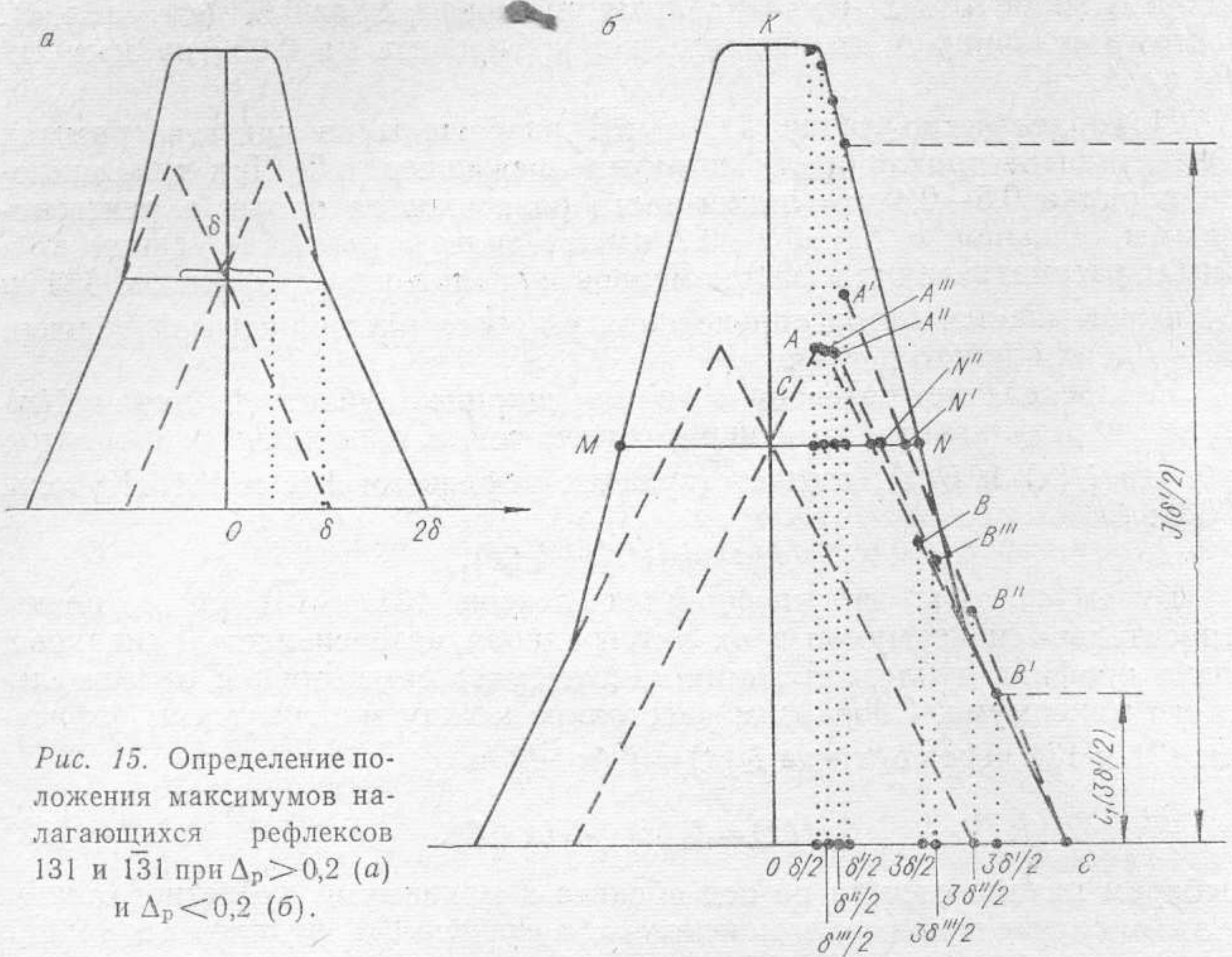


Рис. 15. Определение положения максимумов налагающихся рефлексов 131 и $\bar{1}31$ при $\Delta_p > 0,2$ (а) и $\Delta_p < 0,2$ (б).

В первом приближении будем считать, что $i_1(2\delta') = 0$, т. е. для всех точек $x > \delta'$ профиль дублетного рефлекса является профилем рефлекса 131. Тогда, согласно выражениям (13) и (14), $\delta'/2 = \frac{1}{2} CN$. Далее находим $i_1(3\delta'/2)$ и определяем $i_1(\delta'/2) = I(\delta'/2) - i_1(3\delta'/2)$. Если $i_1(3\delta'/2) = 0$, то $\delta'/2 = \delta/2$. В противном случае соединяем точку, ордината которой $i_1(\delta'/2)$, с точкой «хвоста» дублетного рефлекса (ордината равна 0) и считаем эту линию ($A_1\varepsilon$) первым приближением крыла профиля рефлекса 131. Затем процесс повторяем: находим $\delta''/2$ (для этого делим CN' на 2), $i_1(3\delta''/2)$ и $i_1(\delta''/2)$, строим второе приближение крыла ($A''\varepsilon$) профиля рефлекса 131. Процесс повторяется до тех пор, пока изменение положения точки $\delta^n/2$ не станет исчезающе малым.

На реальных рентгенограммах КПШ дублетный рефлекс не всегда строго симметричен, особенно при записи на диаграммной ленте. Некоторая асимметрия возникает из-за влияния близко расположенного рефлекса 041. Поэтому при записи на диаграммной ленте линию, делящую площадь дублетного рефлекса, следует проводить через середину ширины рефлекса на $2/3$ высоты над уровнем фона, перпендикулярно линии наклона фона.

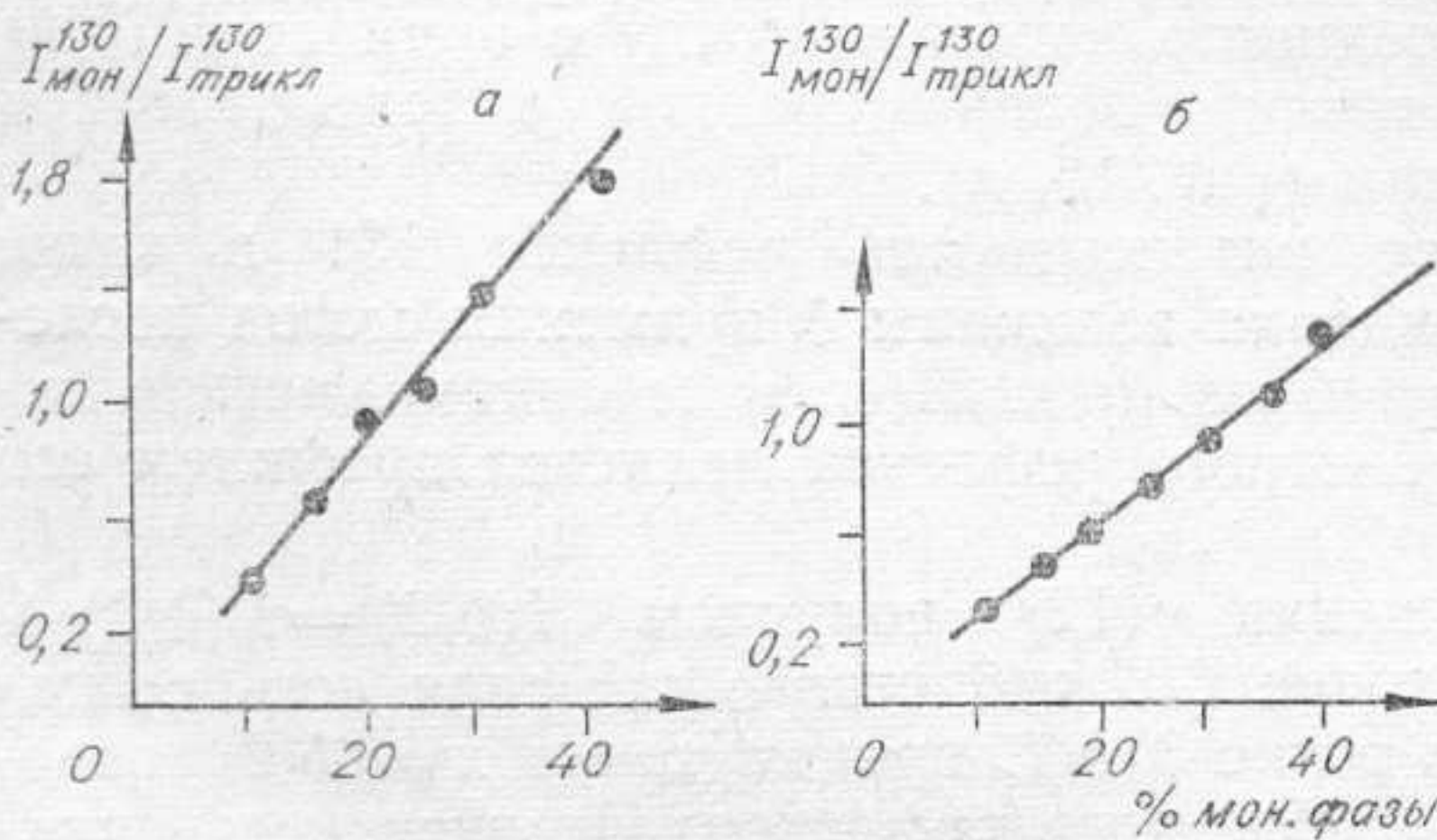


Рис. 16. Зависимость отношения интенсивностей $I_{мон}^{130}/I_{трикл}^{130}$ (а) и $I_{мон}^{130}/I_{трикл}^{130}$ (б) от процентного содержания моноклинной модификации в пробе (Гордиенко, Каменцев, 1967).

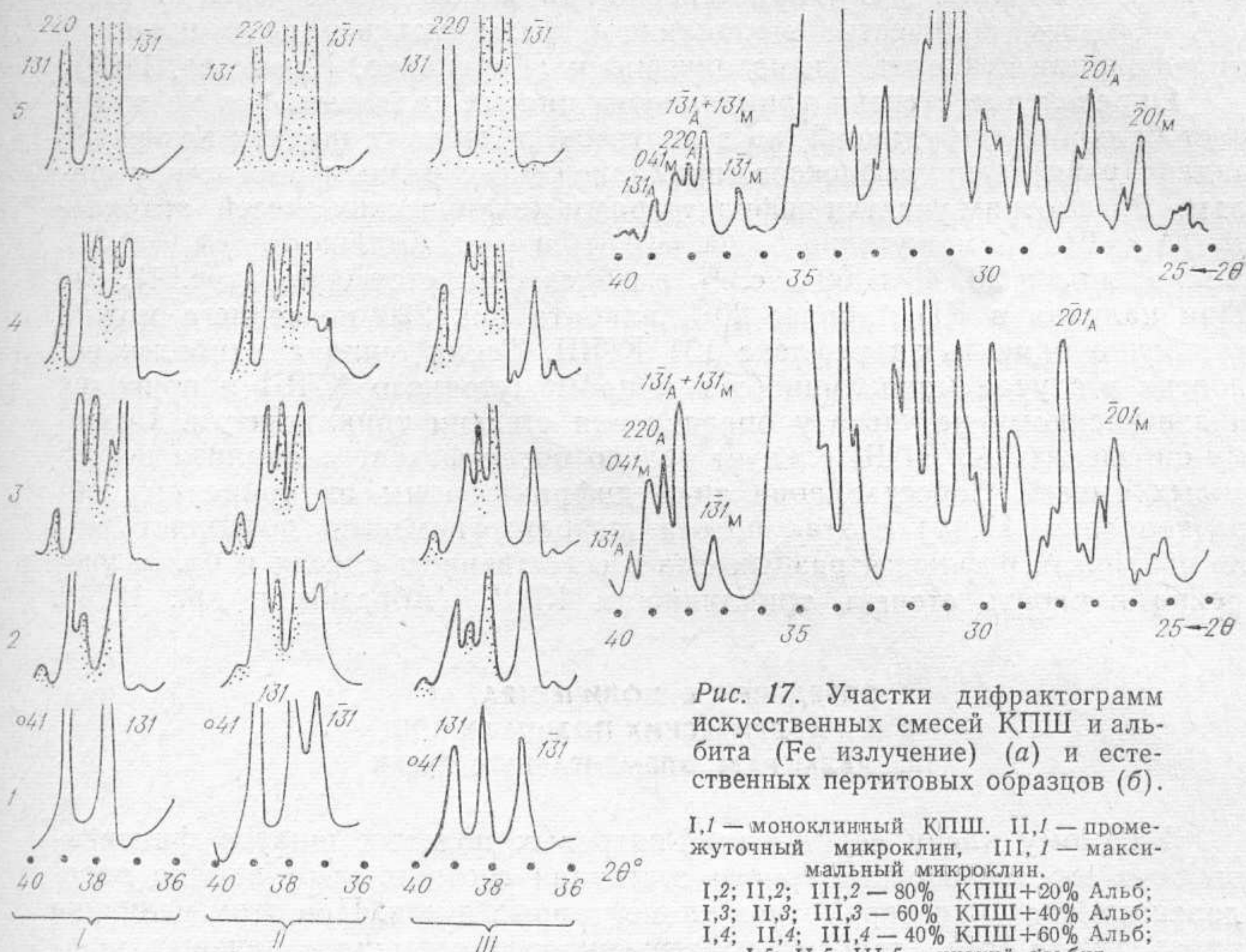


Рис. 17. Участки дифрактограмм искусственных смесей КПШ и альбита (Fe излучение) (а) и естественных пертитовых образцов (б).

I,1 — моноклинный КПШ. II,1 — промежуточный микроклин, III,1 — максимальный микроклин.

I,2; II,2; III,2 — 80% КПШ+20% Альб;

I,3; II,3; III,3 — 60% КПШ+40% Альб;

I,4; II,4; III,4 — 40% КПШ+60% Альб;

I,5; II,5; III,5 — низкий альбит.

Из анализа геометрии неразрешающихся рефлексов 131 и 131-бар следует, что $i_1(2\delta) \neq 0$, если $\delta < 1/3$ ширины основания одного из этих рефлексов. На реальных рентгенограммах для Fe излучения ширина основания рефлексов 131 и 131-бар не превышает $0,6^\circ$. Следовательно, $i_1(2\delta) \neq 0$, если $2\theta_{131-131\text{-бар}} < 0,2^\circ$ или $\Delta_p < 0,2$. Таким образом, при плохом разрешении рефлексов 131 и 131-бар, если степень рентгеновской триклинности выше 0,2, разность $\delta 2\theta_{131-131\text{-бар}}$ будет равна $1/2$ угловой ширины дублетного рефлекса на половине высоты его максимума. Если $\Delta_p < 0,2$, то необходимо применять метод графического приближения.

Проведенные нами измерения показали, что при $\Delta_p = 0,10$ определение степени триклинности без графического приближения вызывает завышение его значения³ на $\approx 0,07$.

Результаты исследования закономерностей наложения рефлексов 131 и 131-бар позволяют проводить измерения степени рентгеновской триклинности во всем интервале ее изменений с одинаковой точностью, зависящей от условий съемки дифракционных максимумов.

При наличии смеси двух фаз КПШ разной степени упорядоченности количество каждой фазы можно определить по отношению интенсивностей рефлексов 130 моноклинного КПШ и 130 и 130-бар триклинного КПШ. По данным съемки искусственных смесей триклинной и моноклинной модификаций КПШ построен график (рис. 16). Точность опре-

³ Метод расчета степени триклинности при плохом разрешении рефлексов 131 и 131-бар был разработан авторами после проведения рентгенографического изучения барий- и рубидийсодержащих КПШ. Для них во всех случаях плохого разрешения $\delta 2\theta_{131-131\text{-бар}}$ принималось равным $1/2$ угловой ширины дублетного рефлекса на половине высоты его максимума.

деления составляет $\pm 5\%$ при содержании моноклинной фазы до 40%. При большом количестве моноклинной фазы максимумы триклинной модификации становятся неразличимыми (Гордиенко, Каменцев, 1967).

Определение степени триклинности чистых калиевых фаз не вызывает больших затруднений, но в пертитовых полевых шпатах возникает задача разделения рефлексов, принадлежащих разным по составу фазам. Рассмотрим участки дифрактограмм механических смесей ортоклаза ($\Delta_p = 0$), промежуточного ($\Delta_p = 0,6$) и максимального ($\Delta_p = 0,98$) микроклина с 20, 40 и 60 вес. % альбита соответственно (рис. 17, а). При наличии в КПШ более 20% альбита пик 220 последнего можно ошибочно принять за рефлекс 131 КПШ. Такая ошибка наиболее вероятна в случае моноклинного или промежуточного КПШ и приводит к завышенному результату определения степени триклинности. Поэтому определять Δ_p КПШ следует только после фазового анализа пертитовых смесей. Сопоставление вида дифрактограмм от природных образцов (рис. 17, б) с эталонными дифрактограммами позволяет легко различить рефлексы разных фаз в естественных смесях и более уверенно измерить степень триклинности КПШ (Абрамов и др., 1973).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА Al В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЯХ КПШ ПО РАЗМЕРАМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Каждому члену серии калий-натровых полевых шпатов фиксированного состава и структурного состояния соответствуют вполне определенные значения параметров элементарных ячеек. При этом величина параметра a мало зависит от структурного состояния полевых шпатов и является функцией их состава, а длина ребер b и c элементарных ячеек зависит и от состава, и от структурного состояния полевых шпатов.

Д. Стюарт и Т. Райт (Stewart, Wright, 1974) построили диаграмму зависимости величины параметров a , b и c от структурного состояния и состава калий-натровых полевых шпатов (рис. 18, а). На этом графике параметры b и c для полевых шпатов одинакового состава, но разной упорядоченности, лежат на одной прямой, соединяющей конечные точки, соответствующие максимально упорядоченному и неупорядоченному полевому шпату. Для построения диаграммы авторы использовали размеры элементарных ячеек полевых шпатов из табл. 8.

Образцы, параметры которых лежат на линии от высокого альбита до санидина, содержат 0,50 Al в $T_{10} + T_{1m}$. Полевые шпаты, параметры которых лежат на линии между низким альбитом и микроклином, содержат 1,0 Al в $T_{10} + T_{1m}$. Расстояние между этими граничными линиями разбито на равные промежутки и проведены прямые равного содержания Al в $T_{10} + T_{1m}$. Каждой прямой соответствует определенная сумма $Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}$. Положение точки, соответствующей величинам параметров b и c элементарной ячейки полевого шпата, дает общее содержание Al в тетраэдрах T_{10} и T_{1m} , т. е. $Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}$.

В. Маккензи и Дж. Смит (MacKenzie, Smith, 1955) для интерпретации угловых параметров на основании точно измеренных параметров элементарных ячеек построили график $\alpha^* - \gamma^*$ (подобный графику $b - c$), который может быть использован для количественного определения разницы в содержаниях Al в T_{10} и T_{1m} . В крайней серии максимальный микроклин — низкий альбит эта разница равна 1, так как весь Al находится в положении T_{10} . Для полевых шпатов, лежащих на линии, соединяющей точки полностью неупорядоченного высокого альбита и моноклинного КПШ, содержание Al в положениях T_{10} и T_{1m} одинаково, т. е. $Al_{T_{10}} - Al_{T_{1m}} = 0$. График $\alpha^* - \gamma^*$ разбит на про-

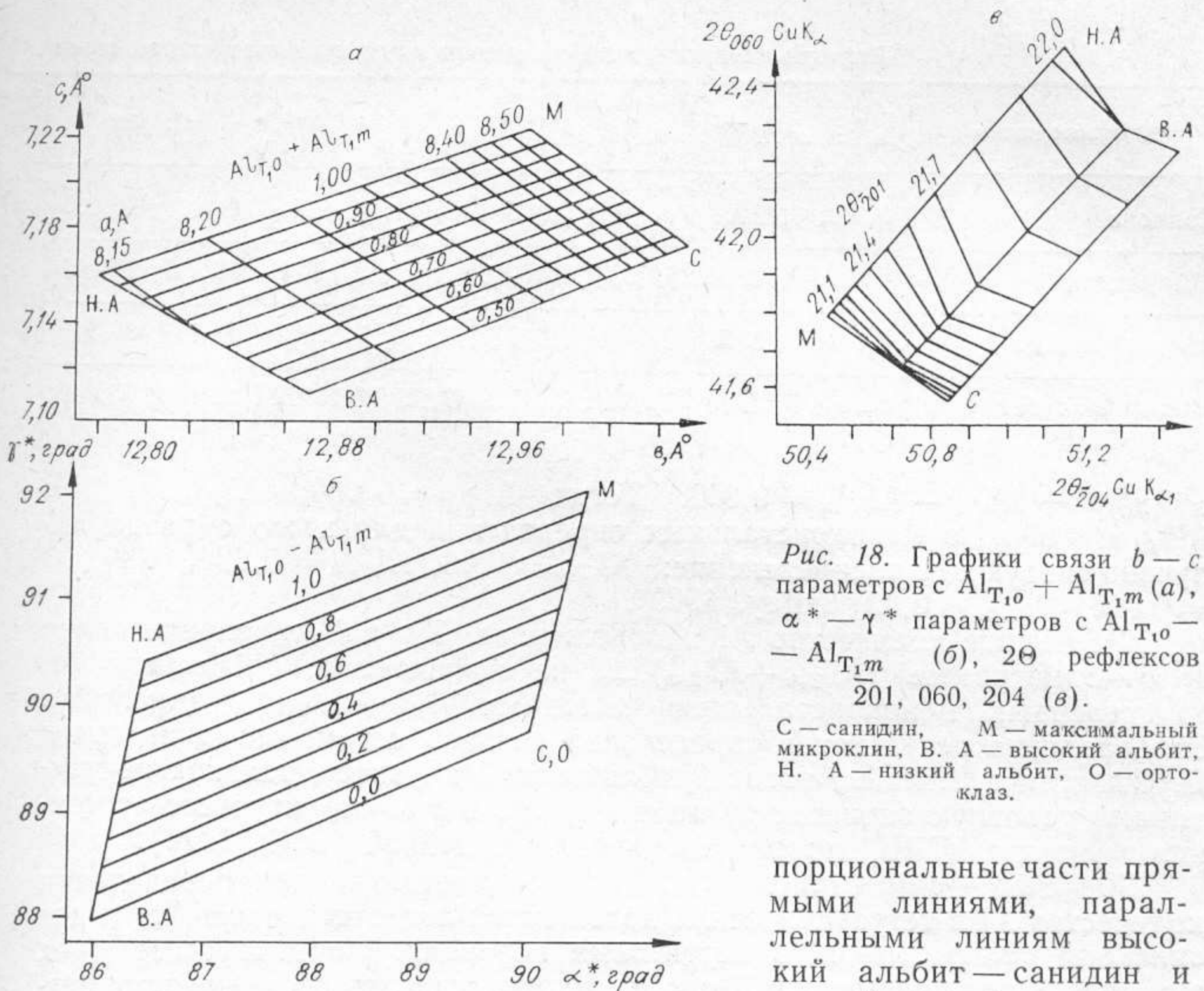


Рис. 18. Графики связи $b-c$ параметров с $Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}$ (а), $\alpha^* - \gamma^*$ параметров с $Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}}$ (б), 2θ рефлексов $201, 060, 204$ (в).

С — санидин, М — максимальный микроклин, В. А — высокий альбит, Н. А — низкий альбит, О — ортоклаз.

порциональные части прямыми линиями, параллельными линиям высокий альбит — санидин и низкий альбит — микроклин (см. рис. 18, б). Зная угловые параметры α^* и γ^* , по диаграмме на рис. 18, б можно найти разницу содержания Al в положениях T_{1o} и T_{1m} для полевого шпата любого состава и структурного состояния.

Диаграммы $b-c$ и $\alpha^* - \gamma^*$ (см. рис. 18) описываются уравнениями (Stewart, 1975):

$$(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) = \frac{(c - 0,45132b - 1,22032)}{(1,6095 - 0,11252b)};$$

$$(Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}}) = \frac{(\alpha^* - 1,99754\gamma^* + 89,77811)}{(0,24614\gamma^* - 26,8196)}.$$

Следовательно, величины b и c определяют $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})$, а α^* и γ^* — $(Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}})$. Это позволяет рассчитать количество Al в каждом тетраэдрическом положении:

$$Al_{T_{1o}} = \frac{(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) + (Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}})}{2};$$

$$Al_{T_{1m}} = \frac{(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}})}{2};$$

$$Al_{T_{2o}} = Al_{T_{2m}} = \frac{1 - (Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})}{2}.$$

В цитированной выше работе Д. Стюарта и Т. Райта приводятся значения $Al_{T_{1o}}$, $Al_{T_{1m}}$, $Al_{T_{2o}}$, $Al_{T_{2m}}$ для многих разновидностей щелочных полевых шпатов, вычисленные по размерам элементарных ячеек. Например, для образца Spenser U известны следующие значения параметров элементарной ячейки: $b = 12,957 \text{ \AA}$; $c = 7,213 \text{ \AA}$; $\alpha^* = 90,10^\circ$; $\gamma^* = 90,74^\circ$. Из графика $b-c$ имеем $Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}} = 0,960$. Из графика

Конечные члены	$a, \text{Å}; a^*, \text{Å}^{-1}$	$b, \text{Å}; b^*, \text{Å}^{-1}$	$c, \text{Å}; c^*, \text{Å}^{-1}$	$\alpha^\circ; \alpha^*^\circ$
Санидин	8,610; 0,12924	13,033; 0,07673	7,174; 0,15511	90,000; 90,000
Микроклин	8,597; 0,12944	12,964; 0,07720	7,222; 0,15397	90,637; 90,419
Низкий альбит	8,134; 0,13752	12,781; 0,07847	7,160; 0,15654	94,317; 86,340
Высокий альбит	8,160; 0,13690	12,871; 0,07789	7,110; 0,15742	93,517; 85,949

α^* и γ^* — $Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}} = 0,340$. Тогда $Al_{T_{1o}} = 0,650$; $Al_{T_{1m}} = 0,310$; $Al_{T_{2o}} = 0,020$. Из монокристалльных определений для этого образца получено следующее распределение: $Al_{T_{1o}} = 0,63$, $Al_{T_{1m}} = 0,235$, $Al_{T_{2o}} = 0,045$, $Al_{T_{2m}} = 0,03$ (Bailey, 1969).

Суммарное количество Al в положениях T_{1o} и T_{1m} , определенное по $b-c$ диаграмме $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})_{b-c}$, не совпадает с количеством Al, определенным монокристалльными методами $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})_m$ (рис. 19). Это различие результатов определений связано с тем, что диаграммы Д. Стюарта и Т. Райта носят приближенный характер, так как не учитывают реальную зависимость параметров b и c от структурного состояния и состава КПШ, которая не является линейной (Luth, 1974).

График $b-c$ (см. рис. 18, а) полезен не только для определения количества Al в тетраэдрических положениях полевых шпатов, но и для описания «напряжения» в пертитовых образцах. По диаграмме $b-c$, зная величины параметров b и c , можно рассчитать значение параметра a . Полевые шпаты, для которых расчетная величина параметра a не совпадает с измеренной, являются «аномальными» или «напряженными». Индекс напряжения $\delta a = a_{\text{расч}} - a_{\text{изм}}$ показывает величину отклонения рассчитанных по графику $b-c$ значений параметра $a_{\text{расч}}$ от значений, полученных из дифрактограмм $a_{\text{изм}}$.

«Напряженные» полевые шпаты весьма распространены в природе. Д. Стюарт (Stewart, 1975) считает, что от 1/3 до половины образцов аномальны. Д. Стюарт и Т. Райт (Stewart, Wright, 1974) объясняют существование аномальных образцов наличием пертитов. Наибольшее «напряжение» наблюдается в криптопертитах, в которых пластинки альбита достигают толщины 300—1200 Å. Самое малое «напряжение» имеется в микропертитах, в которых толщина пластинок альбита колеблется от 1000 до 3000 Å, и совсем незначительное — в имеющих толщину от 1 мкм и более.

Напряжение элементарной ячейки может быть определено не только по размерам ее линейных параметров, но и по соотношению углов скольжения 2θ рефлексов, положение которых на дифрактограмме связано с величиной параметров. Угол скольжения рефлекса

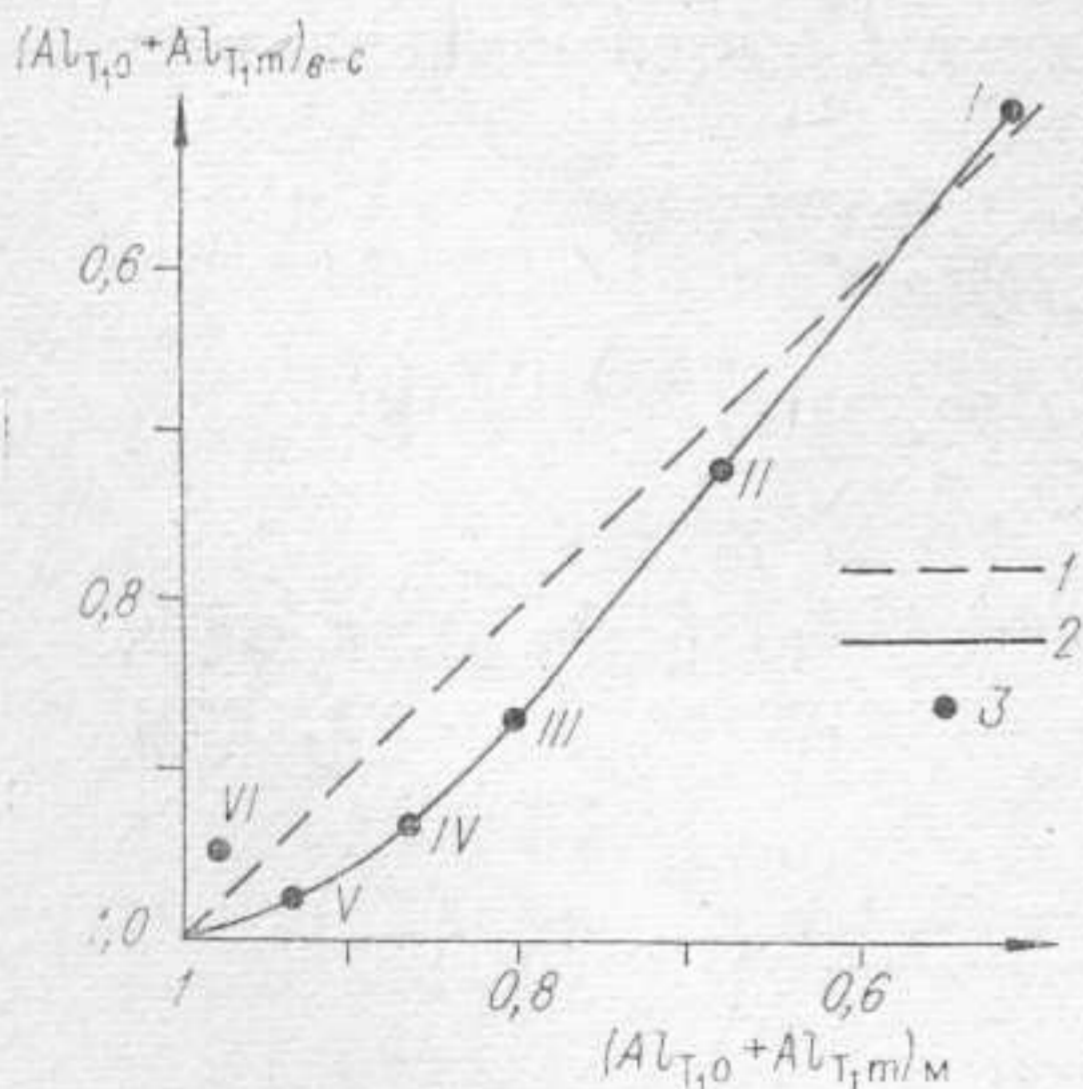


Рис. 19. Сопоставление количества Al в положениях T_{1o} и T_{1m} , определенного по $b-c$ диаграмме Д. Стюарта и Т. Райта — $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})_{b-c}$ с количеством Al, полученным по монокристалльным данным — $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})_m$.

1 — предполагаемое, 2 — фактическое соотношения; 3 — образцы.
I — санидин (отожженный Spenser C); II — ортоклаз (Spenser C); III — адуляр (Spenser B); IV — промежуточный микроклин (Spenser U); V, VI — максимальные микроклины Pontiskalk и Pellotsalo.

калий-натровых полевых шпатов (Wright, Stewart, 1974).

β° ; $\beta^{*\circ}$	γ° ; $\gamma^{*\circ}$	$V, \text{Å}^3$; $V^*, \text{Å}^3$	$2\theta^\circ \text{ CuK}\alpha$				
			$\bar{2}01$	$131-\bar{1}31$	060	$\bar{2}04$	$\bar{2}04-\bar{0}60$
116,017; 63,983	90,000; 90,000	723,45; 0,001382	20,498	0,0	41,540	50,886	9,346
115,933; 64,071	87,683; 92,267	723,24; 0,001383	20,981	-0,791	41,808	50,521	8,713
116,617; 63,475	87,667; 90,449	663,57; 0,001507	22,060	1,118	42,525	51,134	8,609
116,400; 63,529	90,250; 87,972	667,19; 0,001499	21,993	1,994	42,198	51,469	9,271

$\bar{2}01$ зависит от величины параметра a , рефлекса 060 — от b , а $\bar{2}04$ — от c . Таким образом, диаграмму параметров $b-c$ можно заменить на диаграмму 2θ рефлексов $\bar{2}01-060-\bar{2}04$ (см. рис. 22, в). Если расчетное значение $2\theta_{\bar{2}01}$, полученное на диаграмме по известным $2\theta_{060}$ и $2\theta_{\bar{2}04}$, отличается от значения $2\theta_{\bar{2}01}$ на дифрактограмме полевого шпата более чем на 0,1, образец считается аномальным. При определении состава аномальных образцов нельзя использовать отражение $\bar{2}01$. Более точные результаты дает определение состава полевых шпатов по объему элементарной ячейки.

ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ Al В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЯХ КПШ

Определение содержания Al в тетраэдрических позициях КПШ по размерам элементарных ячеек, полученных из порошковых рентгенограмм, требует значительно меньшей затраты времени, чем из монокристалльных данных. Но и этот метод недостаточно экспрессен при массовых минералогических исследованиях, когда наиболее важно знание степени упорядоченности как моноклинных, так и триклинных КПШ.

Определение только степени триклинности КПШ (Δ_p) не дает достаточной информации об их структурном состоянии, так как $\Delta_p=0$ для всех моноклинных модификаций КПШ независимо от распределения в них Al. Поэтому Дж. Джонсом (Jones, 1966) и Т. А. Соседко (1974) были сделаны попытки связать отношение обратных параметров c^*/b^* и разность положения рефлексов $\bar{2}04$ и 060 на дифрактограммах КПШ с коэффициентом упорядоченности S , предложенным Дж. Смитом и В. Маккензи (Smith, MacKenzie, 1961). К сожалению, этот коэффициент применим только в том случае, если в процессе упорядочения Al мигрирует в положение T_{10} равномерно из T_{1m} , T_{20} , T_{2m} . Однако в природных КПШ Al вначале концентрируется в положениях T_{10} и T_{1m} с равным содержанием в каждом, а затем переходит из T_{1m} в T_{10} . В этом случае степень упорядоченности КПШ нельзя определить одним коэффициентом. Дж. Томпсон (Thompson, 1969) предложил описывать упорядоченность КПШ двумя коэффициентами: $Z = (Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{20}} + Al_{T_{2m}})$, который не учитывает характера изменения симметрии, и $Y = Al_{T_{10}} - Al_{T_{1m}}$, который определяет степень отклонения симметрии элементарной ячейки от моноклинной.

Из табл. 9 видно, что величина $\delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ максимальна для санидина и минимальна для микроклина. Нами построены зависимости между $\delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$, Z , $Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}$ (рис. 20).

Распределение Al по тетраэдрическим положениям КПШ, коэффициенты Томпсона (X, Y, Z), Δ_p $\delta 2\theta$ рефлексов $\bar{204}$ и 060

№ п/п	Полевой шпат	$Al_{T_{10}}$	$Al_{T_{1m}}$	$Al_{T_{20}}$	$Al_{T_{2m}}$	$Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}$	X	Y	Z	$\delta 2\theta$ $\bar{204}-060$	Δ_p	$-2V^\circ$
1	Санидин (отожженный Spence C)	0,26	0,26	0,22	0,22	0,52	0,00	0,00	0,08	9,35	0,00	44,8
2	Ортоклаз (Spence C)	0,345	0,345	0,125	0,125	0,69	0,00	0,00	0,44	9,07	0,00	43,6
3	Адуляр (Spence B)	0,405	0,405	0,08	0,08	0,81	0,00	0,00	0,65	8,90	0,00	68,4
4	Промежуточный микроклин (Spence U)	0,63	0,235	0,045	0,03	0,865	0,015	0,395	0,79	8,83	0,35	70,5
5	Максимальный микроклин (Pellotsalo)	0,97	0,015	-0,1	0,00	0,985	-0,01	0,955	0,975	8,78	0,97	82,5
6	Максимальный микроклин (Pontiskalk)	0,93	0,1	0,055	-0,025	0,94	0,08	0,92	0,91	8,75	0,96	77,0

Примечание. $\Delta 2\theta_{\bar{204}-060}$ и Δ_p — по И. Боргу, Дж. Смигу (Borg, Smith, 1969), остальные данные — по Дж. Смигу (Smith, 1974).

Измерив $\delta 2\theta_{\bar{204}-060}$ на дифрактограмме полевого шпата, по графику (рис. 20, а) можно определить коэффициент Томпсона Z. Учитывая, что этот коэффициент определяется по порошкограмме, обозначим его Δ_z . Зависимость Δ_z от $\delta 2\theta_{\bar{204}-060}$ прямолинейна и для Si излучения выражается уравнением $\Delta_z = 1,47(9,38 - \delta 2\theta_{\bar{204}-060})$.

Рефлексы $\bar{204}$ и 060 имеют высокую интенсивность. Рядом с рефлексом 060 нет других интенсивных отражений. В большинстве случаев рефлекс $\bar{204}$ также легко определить; если же это вызывает затруднения из-за наличия рядом с рефлексом $\bar{204}$ других отражений, можно измерить положение рефлекса 002 и по уравнению Райта — Стюарта (Wright, Stewart, 1968) $2\theta_{\bar{204}} = 1,6886 \cdot 2\theta_{002} + 4,1690$ идентифицировать рефлекс $\bar{204}$. Его измеренное правильное значение должно находиться в интервале $2\theta_{\bar{204}расч} \pm 0,04$.

В КПШ Δ_z характеризует степень их моноклинной упорядоченности. Д. Стюартом (Stewart, 1974) установлено, что угол оптических осей $2V$ при одинаковом составе зависит от количества Al в положениях $T_{10} + T_{1m}$ и не зависит от его распределения между этими положениями. Поэтому следует ожидать, что в чистых КПШ величина угла оптических осей $2V$ будет прямо пропорциональна степени их моноклинной упорядоченности. Именно такая зависимость между ними устанавливается для стандартных КПШ (рис. 21, а). При этом следует помнить, что возрастание количества альбита в твердом растворе в большей мере изменяет величину угла $2V$, чем степень моноклинной упорядоченности. Степень упорядоченности калиевого полевого шпата, определяемая методом ИКС, также пропорциональна степени моноклинной упорядоченности — Δ_z (рис. 21, б).

Кроме санидина, ортоклаза и адуляра, где $\Delta_p = 0$ и $Y = 0$, имеются всего три детально изученных образца, для которых известны Δ_p

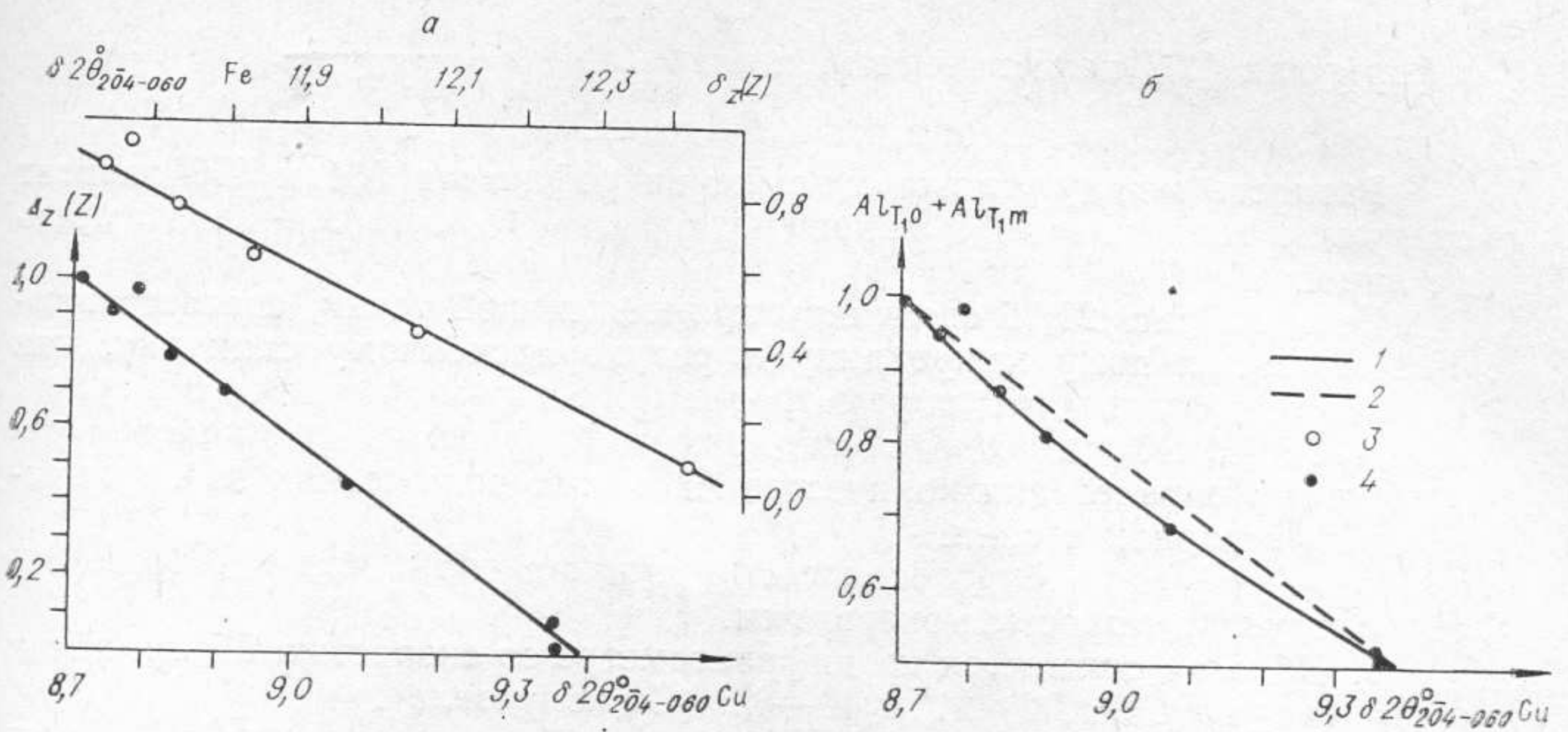


Рис. 20. Зависимость между разностью углов отражения рефлексов $\bar{2}04$ и 060 для Fe и Cu излучения и коэффициентом Томпсона Z (а), суммой Al в положениях T_{10} и T_{1m} (б).
1, 2 — фактическая (1) и предполагаемая (2) зависимости, 3, 4 — положение образцов.

и Y (см. табл. 9). Близость имеющих значения Δ_p и Y позволяет считать, что Δ_p приближенно определяет коэффициент Томпсона Y , т. е. характеризует разность количества Al в положениях T_{10} и T_{1m} .

В калиевых полевых шпатах, где общее количество Al во всех тетраэдрических положениях равно 1, можно определить содержание Al в каждом из этих положений:

$$Al_{T_{10}} = \frac{1 + \Delta_z + 2\Delta_p}{4};$$

$$Al_{T_{1m}} = \frac{1 + \Delta_z - 2\Delta_p}{4};$$

(15)

$$Al_{T_{20}} = Al_{T_{2m}} = \frac{1 - \Delta_z}{4}.$$

Если часть атомов K в КПШ замещена на двухвалентные атомы, например на Ba с одновременным замещением Si на Al, то единицу

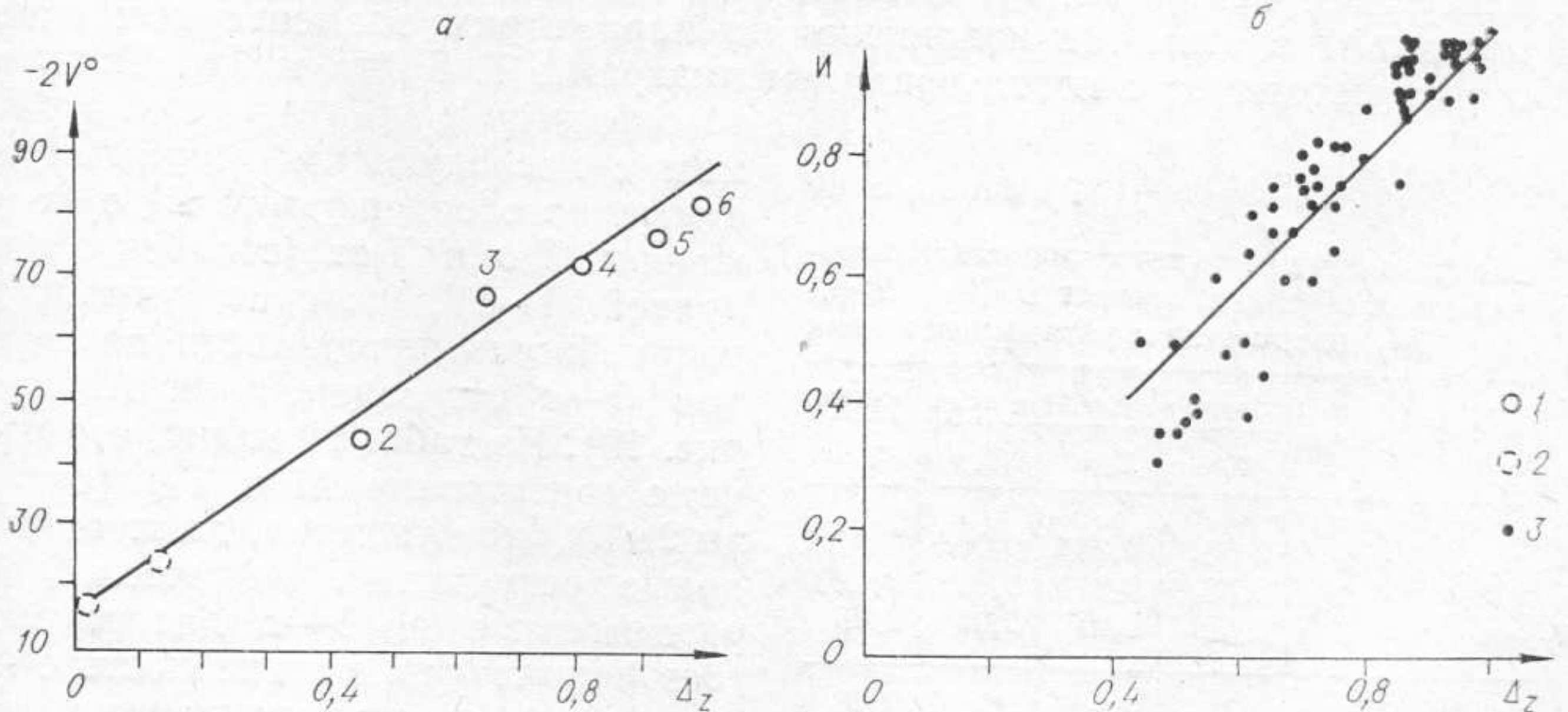


Рис. 21. Связь степени моноклинной упорядоченности КПШ (Δ_z) с углом оптических осей $2V$ (а) и с упорядоченностью, определенной методом ИКС (И) (б).

1 — стандартные образцы (см. табл. 9); 2 — точки, соответствующие санидинам из работ А. С. Марфунина (1962) и У. А. Дира и др. (1966); 3 — положение образцов на графике б, Δ_z рассчитано по данным Т. А. Соседко и Л. Г. Кузнецовой (1976).

в формулах (15) надо заменить на член $1 + \frac{n_{Ba}}{n_K + n_{Na} + n_{Ba}}$, где n — концентрация элемента в атомных количествах.

Разность между углами скольжения рефлексов $\bar{2}04$ и $0\bar{6}0$ зависит от суммы количеств Al в положениях T_{1o} и T_{1m} , но эта зависимость не линейна.

Если на рис. 20, б соединить прямой линией точки, соответствующие максимальному микроклину и разупорядоченному санидину, как это было сделано для параметров элементарных ячеек, то сумма $Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}$, находящаяся по этой прямой, полностью совпадает с результатами определения количества Al в этих положениях по параметрам элементарной ячейки.

Таким образом, определение структурного состояния КПШ сводится к следующим простым операциям.

1. Образец снимается на дифрактометре со скоростью 0,5 град/мин в области углов 2θ $28-31^\circ$ и $40-52^\circ$ (Cu излучение).

2. Вычисляются величины $\delta 2\theta_{\bar{2}04-0\bar{6}0} = 2\theta_{\bar{2}04} - 2\theta_{0\bar{6}0}$ и $\delta 2\theta_{131-\bar{1}\bar{3}1} = 2\theta_{131} - 2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$.

3. Определяются значения коэффициентов Томпсона; степень триклинности Δ_p и степень моноклинной упорядоченности Δ_z (по соответствующим уравнениям).

4. Рассчитывается количество Al во всех тетраэдрических положениях по выше приведенным формулам (15).

В качестве примера приведем расчет количества Al по данным порошковых рентгенограмм для образца Spencer U. Для этого образца $\delta 2\theta_{\bar{2}04-0\bar{6}0} = 8,83^\circ$, что соответствует Δ_z , равному 0,79. Степень рентгеновской триклинности Δ_p равна 0,35. Подставляя значения Δ_z и Δ_p в формулы (15), получаем $Al_{T_{1o}} = 0,62$; $Al_{T_{1m}} = 0,27$; $Al_{T_{2o}} = Al_{T_{2m}} = 0,05$.

Сравним содержания Al в тетраэдрических положениях (табл. 10), полученные монокристалльным методом по расстоянию T—O (1), по размерам элементарных ячеек (2) и по величинам Δ_z и Δ_p (3). Результаты определения количества Al в тетраэдрических положениях по экспрессной методике согласуются с данными, полученными другими способами.

По экспрессной методике для 27 образцов барийсодержащих КПШ разной степени триклинности было рассчитано количество Al в положении T_{1o} (табл. 11, столбец 3). Для сравнения определено количество Al в этом же положении по параметрам элементарных ячеек двумя методами: с использованием диаграмм Т. Райта и Дж. Стюарта (столбец 1) и по тем же диаграммам с последующим исправлением суммарного содержания Al в положениях T_{1o} и T_{1m} (столбец 2) по кривой I—IV, которая учитывает нелинейность зависимости параметров $b-c$ от содержания Al (см. рис. 19). Из табл. 11 видно, что расчеты содержания Al в T_{1o} (столбцы 2 и 3), по существу, дают одинаковые результаты. Количество Al, рассчитанное по $b-c$ диаграммам (без поправок на нелинейность $b-c$ диаграмм), имеет завышенные значения при большой степени триклинности и заниженные — при промежуточной по сравнению с результатами экспрессного определения.

Т а б л и ц а 10

Распределение Al по тетраэдрическим положениям в образцах Spencer U (I) и Spencer B (II), рассчитанное разными методами

Образец	Метод	Содержание Al в положениях			
		T_{1o}	T_{1m}	T_{2o}	T_{2m}
I	1	0,63	0,235	0,045	0,03
	2	0,650	0,310	0,020	0,020
	3	0,62	0,27	0,05	0,05
II	1	0,405	0,405	0,08	0,08
	2	0,440	0,440	0,060	0,060
	3	0,41	0,41	0,09	0,09

Примечание. Методы охарактеризованы в тексте.

Сравнение определений количества Al в положениях T₁₀ разными методами

№ образца КПШ	Количество Al в положении T ₁₀			№ образца КПШ	Количество Al в положении T ₁₀		
	по b-c диаграммам	по b-c диаграммам с поправкой на данные монокристалльных исследований	по Δ _z и Δ _p величинам		по b-c диаграммам	по b-c диаграммам с поправкой на данные монокристалльных исследований	по Δ _z и Δ _p величинам
7560	1,0	0,96	0,97	7726	0,49	0,63	0,62
7337	0,93	0,84	0,85	7674	0,47	0,63	0,62
7612	0,98	0,89	0,88	7530	0,46	0,59	0,58
7555	0,99	0,87	0,87	7535	0,43	0,55	0,54
7361	0,96	0,90	0,90	7708	0,47	0,57	0,56
7085	0,81	0,70	0,69	6082	0,45	0,60	0,60
7545	0,96	0,93	0,93	7787	0,42	0,42	0,43
7060	0,95	0,77	0,75	7096	0,42	0,43	0,43
7215	0,72	0,89	0,89	6358	0,44	0,45	0,45
7811	0,55	0,68	0,62	7412	0,41	0,42	0,43
7688	0,50	0,66	0,65	7142	0,42	0,42	0,43
7608	0,81	0,65	0,63	6215	0,42	0,46	0,44
7807	0,45	0,51	0,50	Гиалофан	0,40	0,40	0,43
7087	0,45	0,51	0,50				

Метод расчета количества Al в тетраэдрических положениях КПШ по величинам Δ_z и Δ_p, как обладающий достаточно хорошей точностью при высокой экспрессности анализа, является, по нашему мнению, наиболее предпочтительным.

Аналогичный метод расчета количества Al в тетраэдрических положениях может быть использован и для натровых полевых шпатов. Мы располагаем всего двумя значениями δ2θ₂₀₄₋₀₆₀ для альбитов с известным распределением Al в тетраэдрических позициях полностью упорядоченного и разупорядоченного альбитов. По аналогии с КПШ через эти точки мы провели прямую (рис. 22, а). Тогда для альбита

$$\Delta_z = 1,47 (9,28 - \delta 2\theta_{204-060}).$$

Зависимость между разностью Al_{T₁₀} - Al_{T_{1m}} и δ2θ₁₃₁₋₁₃₁ (рис. 22, б) приведена в работе Д. Стюарта и П. Рибби (Stewart, Ribbe, 1969), откуда следует, что для Си излучения:

$$\Delta_y = 1,03 (2,00 - \delta 2\theta_{131-131}).$$

Заменив Δ_p на Δ_y в формулах для КПШ, можно рассчитать количество Al в тетраэдрических позициях альбита.

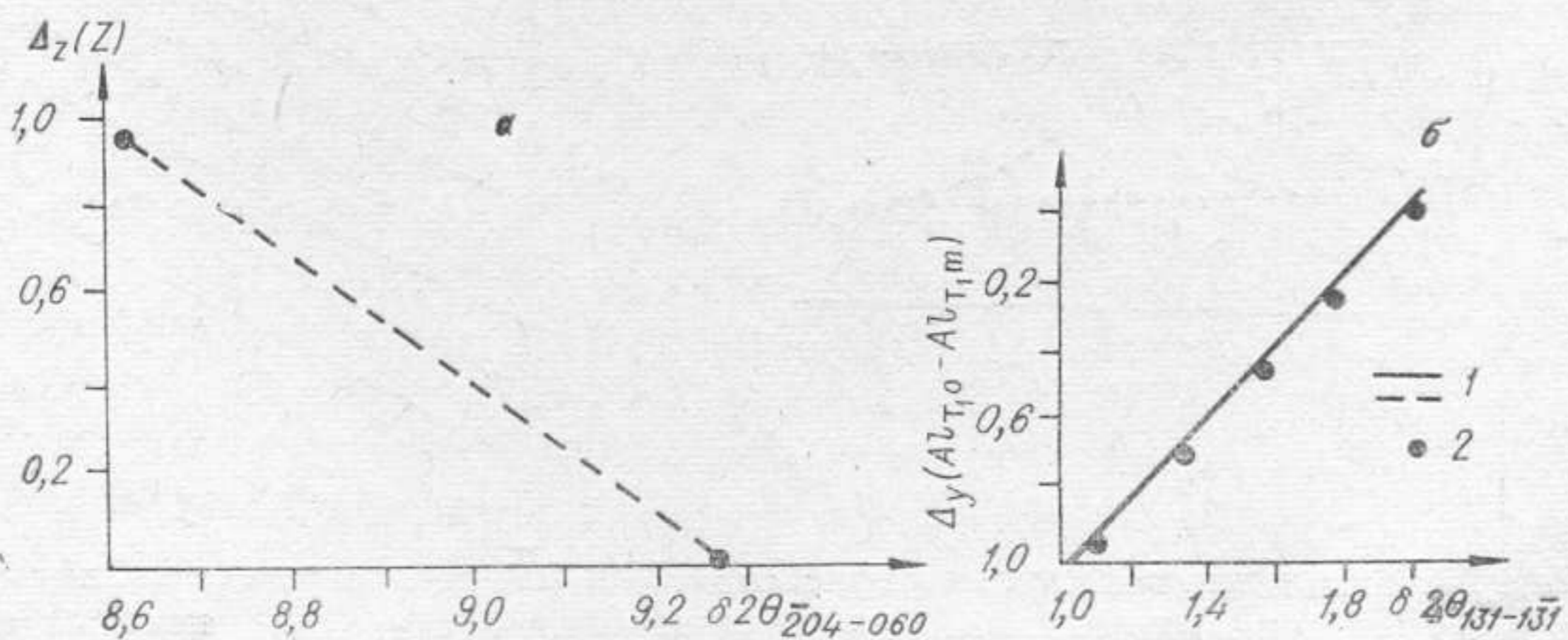


Рис. 22. Зависимость δ2θ₂₀₄₋₀₆₀ альбитов от коэффициента Томпсона Z (а) и δ2θ₁₃₁₋₁₃₁ от коэффициента Y (б).

1 — линия зависимости; 2 — положение изученных образцов (Stewart, Ribbe, 1969).

Величина $\delta 2\theta_{204-060}$ мало зависит от состава полевых шпатов и определяется в основном разностью $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}})$.

К сожалению, величина $\delta 2\theta_{1\bar{3}1-131}$ зависит не только от разности количеств Al в позициях T_{1o} и T_{1m} , но и от содержания альбитового компонента в твердом растворе полевых шпатов. По данным работы Ф. Орвиля (Orville, 1967), положение рефлексов 131 и $1\bar{3}1$ (рис. 23) зависит от состава упорядоченных твердых растворов микроклин — низкий альбит и неупорядоченных твердых растворов серии санидин — высокий альбит. Твердые растворы микроклин — низкий альбит (рис. 23, а, 1) были получены Ф. Орвилем методом сухой гомогенизации при 900°C смеси альбита и микроклина, а твердые растворы серии санидин — высокий альбит (рис. 23, а, 2) были выкристаллизованы из стекол при гидротермальных условиях. В обоих случаях в полевых шпатах промежуточного состава каркас из тетраэдров не «сжимается» вокруг иона Na до расстояний, равных сумме ионных радиусов (особенно в направлениях b и c осей, где силы взаимодействия кислорода тетраэдров с ионами Na меньше, чем в направлении оси a). Поэтому наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости параметров и положения рефлексов от состава K—Na полевых шпатов (Orville, 1967). Причем, видимо, в зависимости от условий образования, особенно скорости роста и охлаждения кристаллов, величина этого отклонения будет различна. При идеальных условиях зависимости положения рефлексов 131 и $1\bar{3}1$ от состава должны быть прямолинейны (см. рис. 23, а, 3).

С увеличением содержания альбитового компонента в калиевых полевых шпатах существенно увеличивается угол $2\theta_{131}$, в то время как $2\theta_{1\bar{3}1}$ изменяется мало. В упорядоченных полевых шпатах угол $2\theta_{131}$ при низких содержаниях альбита меньше угла $2\theta_{1\bar{3}1}$, а при высоких — больше. Поэтому при определенном составе эти два рефлекса имеют одинаковые углы скольжения и $\delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = 0$. В случае, когда соблюдается закон Вегарда, $\delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = 0$ в точке, соответствующей состава-

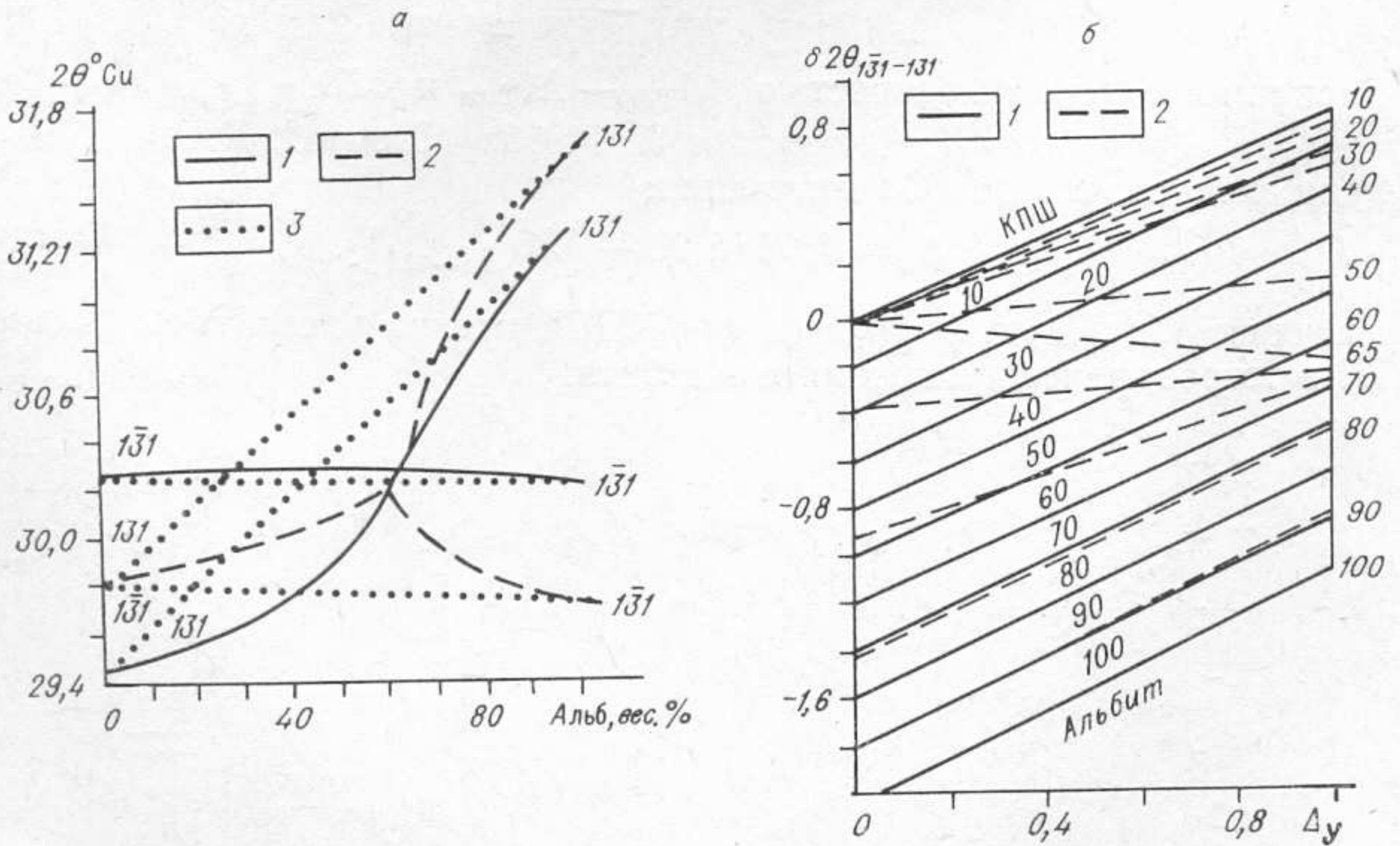


Рис. 23. Изменение положения рефлексов 131 и $1\bar{3}1$ на диаграмме калий-натровых полевых шпатов в зависимости от их состава (а) и $\delta 2\theta_{1\bar{3}1-131}$ полевых шпатов разного состава в зависимости от степени их триклинной упорядоченности (б).

а: 1 — серия микроклин — низкий альбит и 2 — серия санидин — высокий альбит, по данным Ф. Орвиля (Orville, 1967), 3 — теоретически возможное положение рефлексов для случая линейной зависимости параметров полевых шпатов от их состава;

б: 1 — полевые шпаты, в которых размеры параметров линейно зависят от состава, 2 — полевые шпаты, в которых наблюдается отклонение от линейной зависимости.

ву 40% альбита. Отклонение от прямолинейной зависимости на графике «состав — $2\Theta_{131}$ » приводит к смещению этой точки в область более высоких содержаний альбита. В полевых шпатах, синтезированных Ф. Орвилем, $\delta 2\Theta_{131-1\bar{3}1} = 0$ при составе 60% альбита.

При синтезе неупорядоченных полевых шпатов промежуточного состава наиболее вероятно, что координационный многогранник не «сжимается» вокруг иона Na, поэтому в таких полевых шпатах должно наблюдаться значительное отклонение от прямолинейной зависимости положения рефлексов от состава и может сохраняться моноклинная элементарная ячейка в широком интервале составов. Полевые шпаты, синтезированные Ф. Орвилем, моноклинны при составах от 0 до 60% альбита, но в других условиях образования полевые шпаты могут быть моноклинными и при более высоком содержании альбитового компонента.

Из всего сказанного следует, что величина $\delta 2\Theta_{131-1\bar{3}1}$ зависит не только от состава, упорядоченности, но и от условий образования полевых шпатов. На рис. 23, б сплошные линии $\delta 2\Theta_{131-1\bar{3}1} - \Delta_y$ соответствуют полевым шпатам одинакового состава в случае выполнения закона Вегарда, а штриховые — полевым шпатам, которые синтезированы Ф. Орвилем.

Влияние состава на величину $\delta 2\Theta_{131-1\bar{3}1}$ наиболее важно учитывать при изучении искусственных образцов щелочных полевых шпатов. В природных образцах основная часть Na, как правило, находится в виде самостоятельной альбитовой фазы и не оказывает существенного влияния на положение рефлексов 131 и $1\bar{3}1$.

ДИАГРАММА СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И НОМЕНКЛАТУРА КПШ

По-видимому, Т. Барт (Barth, 1959) был первым, кто предложил связать название КПШ с определенностью положения Al в структуре полевого шпата. Он дал санидину формулу $K(Al_1Si_3)_4O_8$ и назвал его моноклинным и разупорядоченным КПШ. Ортоклаз имеет, по Т. Барту, формулу $K(Al_1Si_1)_2Si_2O_8$, он моноклинный и частично упорядоченный, а микроклин $KAlSi_3O_8$ — триклинный, полностью упорядоченный.

Вскоре после этого появилась классификация А. С. Марфунина (1960), выделившего, кроме санидинов, еще девять разновидностей КПШ, различающихся по величине угла оптических осей и триклинности: высокий, промежуточный и низкий ортоклазы с нулевой триклинностью, высокий, промежуточный и максимальный микроклины — триклинные КПШ, а также «триклинные ортоклазы», занимающие по степени триклинности промежуточное положение между ортоклазами и микроклинами и тоже разделенные по величине угла $2V$ на высокий, промежуточный и низкий.

Структурное состояние полевых шпатов, по А. С. Марфунину, изображается точкой на диаграмме, осями которой являются угол оптических осей $2V$ и степень рентгеновской триклинности Δ_p (рис. 24).

Д. Стюарт и Т. Райт (Stewart, Wright, 1974) предложили диаграмму в виде усеченного треугольника в координатах $(Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}})$ и $Al_{T_{1o}}$ (рис. 25). Она обладает наглядностью изображения характера распределения Al в тетраэдрических позициях. Расположение точек искусственного альбита и природного микроклина показывает, что процесс упорядочения в искусственном альбите идет по первой схеме: Al мигрирует в положение T_{1o} равномерно из T_{1m} , T_{2o} и T_{2m} . В природных КПШ Al вначале концентрируется в $T_{1o} + T_{1m}$, но концентрация его не достигает максимальных значений, а затем Al мигрирует из T_{1m} в

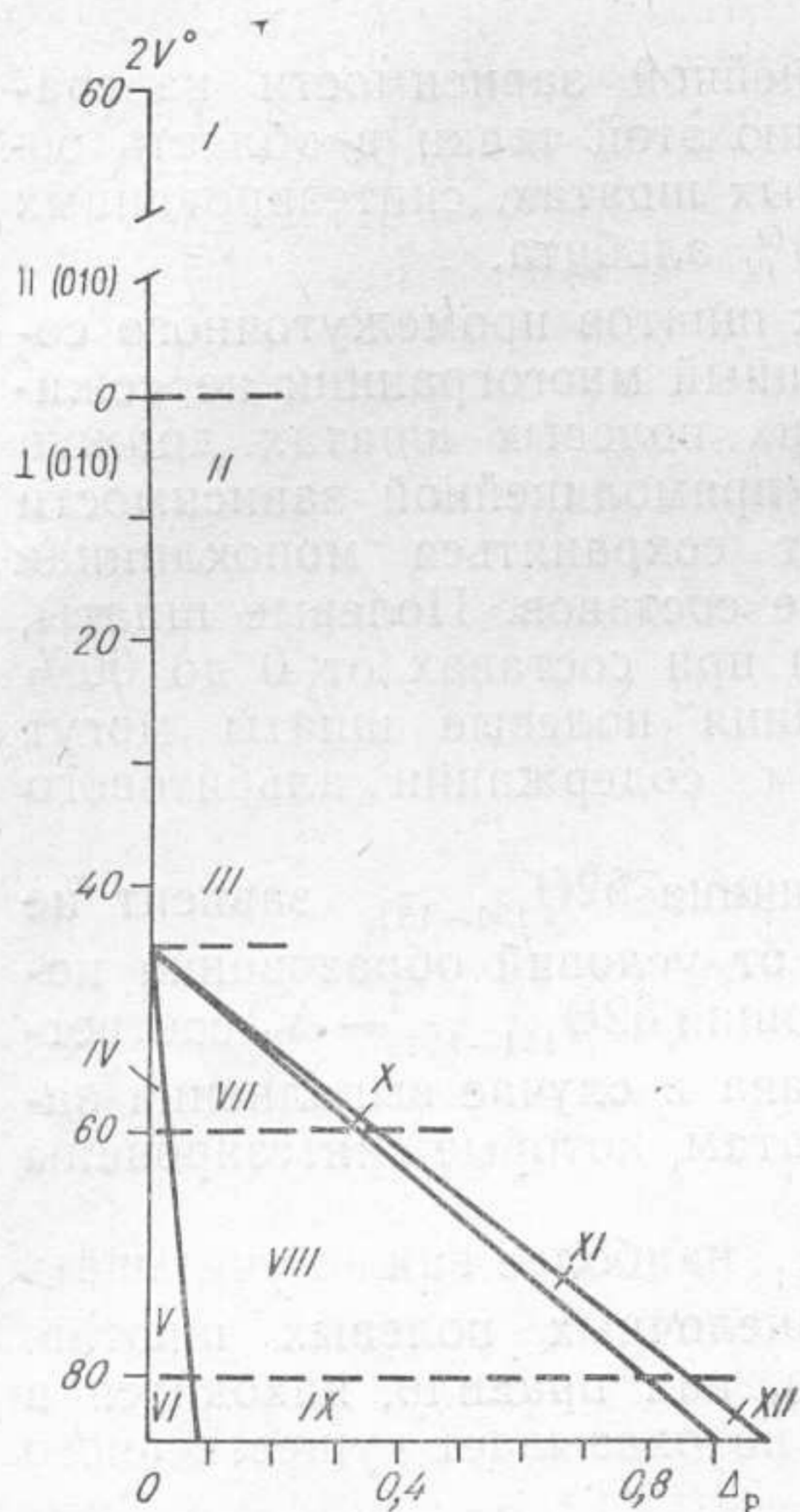


Рис. 24. Диаграмма структурных типов КФС в координатах $2V-\Delta_p$ (Марфуни, 1962).

Санидин: I — высокий, II — промежуточный, III — низкий; ортоклаз: IV — высокий, V — промежуточный, VI — низкий; триклинный ортоклаз: VII — высокий, VIII — промежуточный, IX — низкий; крипторешетчатый микроклин; микроклин: X — высокий, XI — промежуточный, XII — максимальный.

Одобрив в целом попытку классификации КФС на основе рентгеновских данных, мы не можем признать удачными такие термины, как «ортоклаз-микроклин» или «адуляр-микроклин». Выделение на диаграмме поля адуляра мало целесообразно, поскольку адуляр — это разновидность ортоклаза.

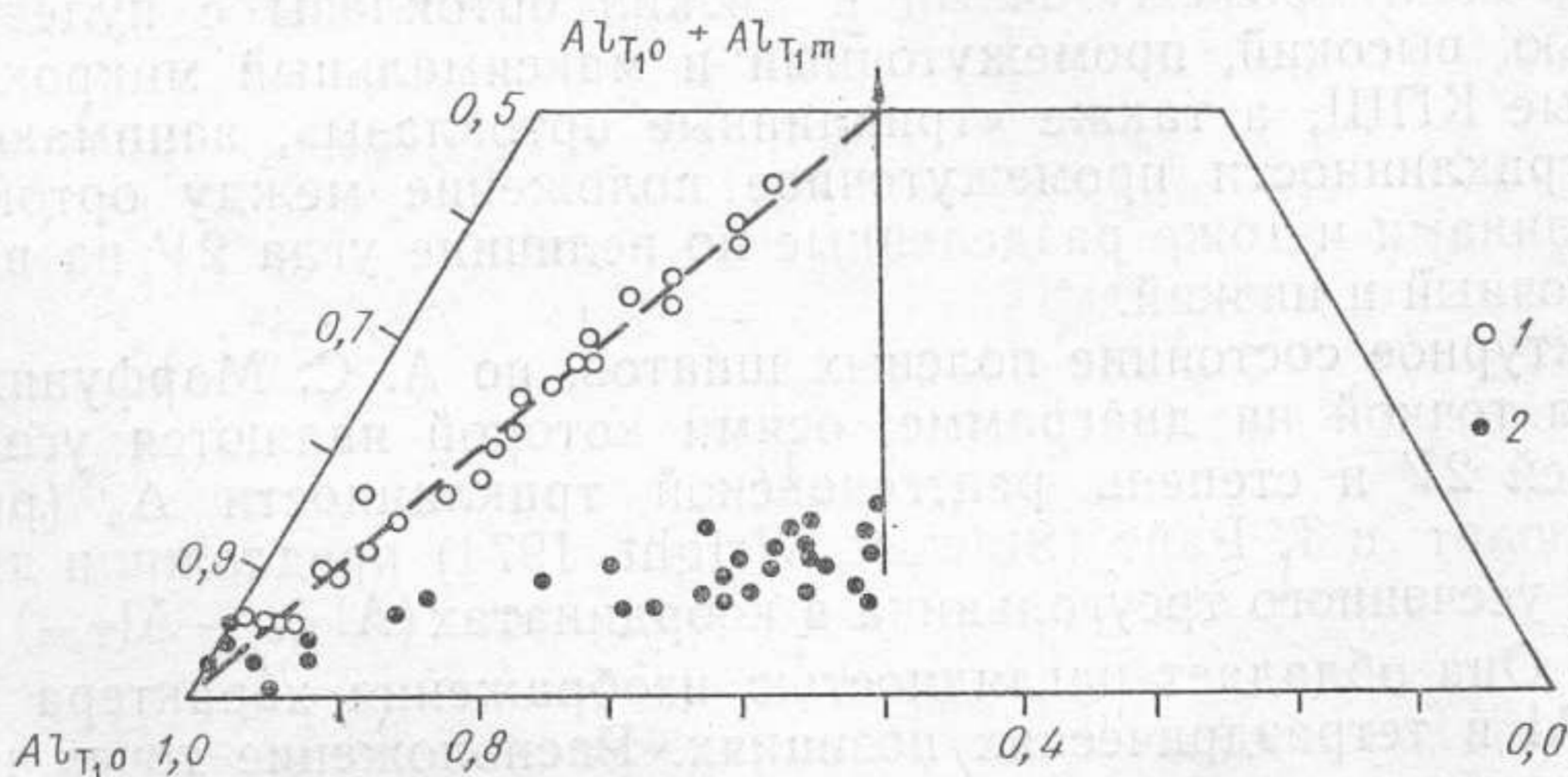


Рис. 25. Диаграмма структурного состояния щелочных полевых шпатов в координатах распределения Al по тетраэдрическим позициям.

1 — данные для искусственных альбитов, 2 — то же, для природных КФС (Stewart, Wright, 1974).

T_{10} . Тем не менее диаграмма Стюарта — Райта не удобна для практического использования — и не только из-за сложности метода определения количества Al в тетраэдрических позициях решетки КФС. Основной недостаток — трудность восприятия количественных характеристик структурного состояния полевых шпатов, так как координатами диаграммы являются содержание Al в позициях $T_{10}+T_{1m}$, которое изменяется от 1 до 0,5, и количество Al, находящегося в позиции T_{10} , изменяющееся также от 0 до 1.

Описанный недостаток отсутствует в диаграмме, предложенной В. В. Гордиенко и А. А. Кухаренко (1975) (рис. 26). Структурное состояние полевых шпатов описывается в ней двумя коэффициентами: степенью моноклинной упорядоченности (S_m) и степенью триклинной упорядоченности (S_t), каждый из которых изменяется от 0 до 1. Степень моноклинной упорядоченности данные авторы связывают с изменением структурного состояния полевого шпата без изменения геометрии его элементарной ячейки. Поле диаграммы разделено на 10 частей, каждой из которых присвоено отдельное название. Основным недостатком является отсутствие связи относительных характеристик упорядоченности полевых шпатов с количеством Al в тетраэдрических позициях.

Учитывая отмеченные выше недостатки, мы предлагаем следующую диаграмму структурного состояния и на ее основе — классификацию КПШ.

Структурное состояние любого КПШ описывается двумя значениями коэффициентов Томпсона Δ_z и Δ_p и может быть представлено точкой на треугольной диаграмме (рис. 27). При Δ_z и $\Delta_p = 0$ состояние кристаллической решетки КПШ полностью соответствует разупорядоченному санидину. При $\Delta_p = 0$ и любом Δ_z КПШ моноклинные, причем степень моноклинной упорядоченности увеличивается с увеличением Δ_z от 0 до 1. С возрастанием Δ_p увеличивается отклонение симметрии элементарной ячейки от моноклинной до максимального микроклина, для которого $\Delta_z = \Delta_p = 1$.

Стандартные образцы (см. табл. 9) занимают на предлагаемой диаграмме положение, соответствующее степени их моноклинной упорядоченности и триклинности: санидин, ортоклаз и адуляр находятся на оси Δ_z , причем минимальное значение Δ_z соответствует санидину, а максимальное — адуляру. Максимальные микроклины располагаются вблизи точки $\Delta_z = \Delta_p = 1$; промежуточный микроклин лежит на линии, соединяющей точки, соответствующие ортоклазу и максимальному микроклину.

Аналогичная диаграмма структурного состояния может быть использована и для натровых полевых шпатов, однако Δ_p следует заменить на Δ_v .

Предлагаемая нами методика определения Δ_p и Δ_z из дифрактограмм позволяет достаточно быстро получить точную характеристику структурного состояния КПШ только из рентгеновских данных. При этом величины Δ_p и Δ_z изменяются от 0 до 1;

$$\Delta_p = Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}},$$

$$\Delta_z = (Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}}),$$

что дает возможность по формулам 15 рассчитать количество Al в тетраэдрических позициях. Таким образом, коэффициенты Δ_p и Δ_z являются одновременно и относительными координатами предлагаемой диаграммы, и количественными характеристиками распределения Al в тет-

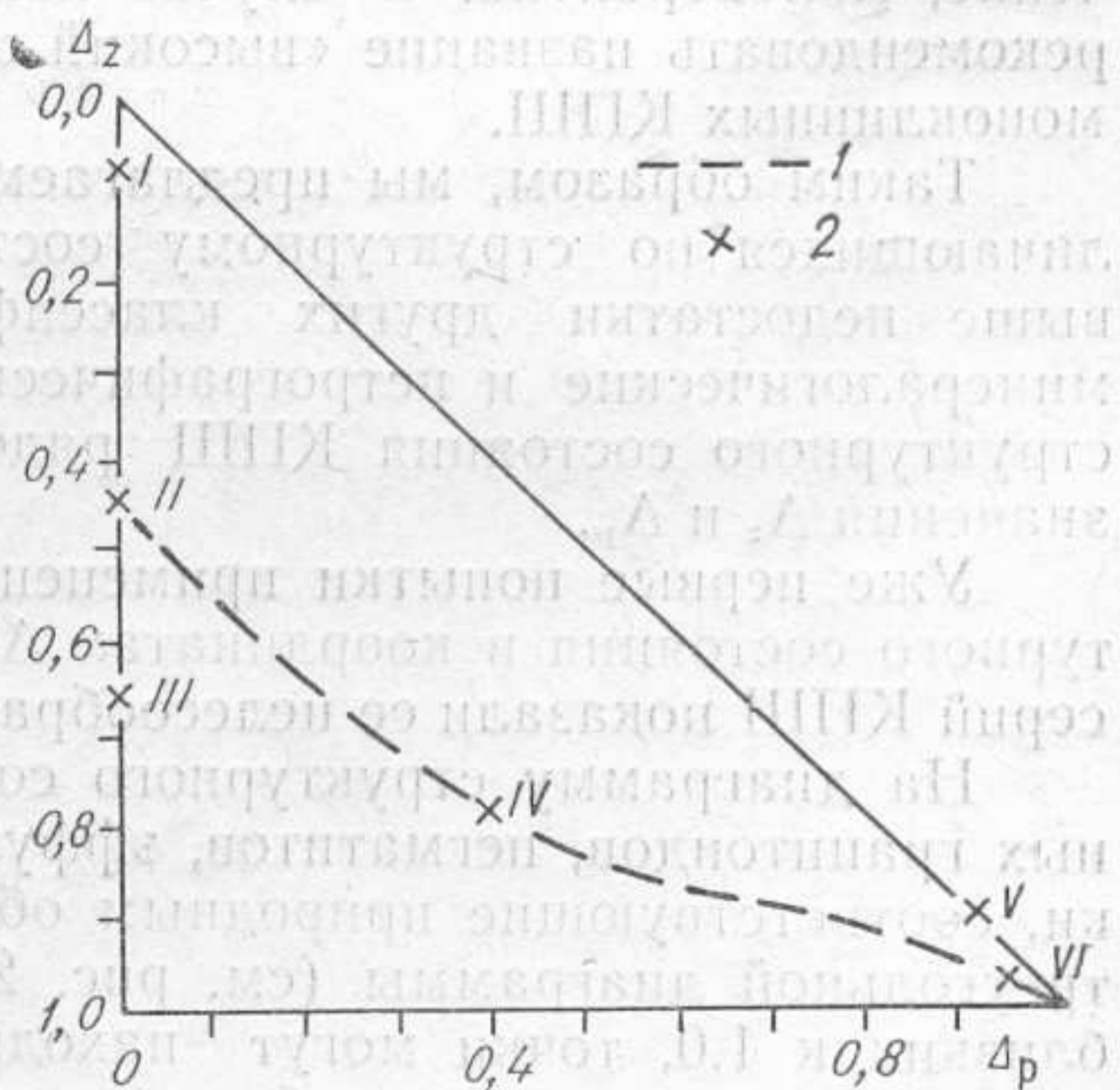
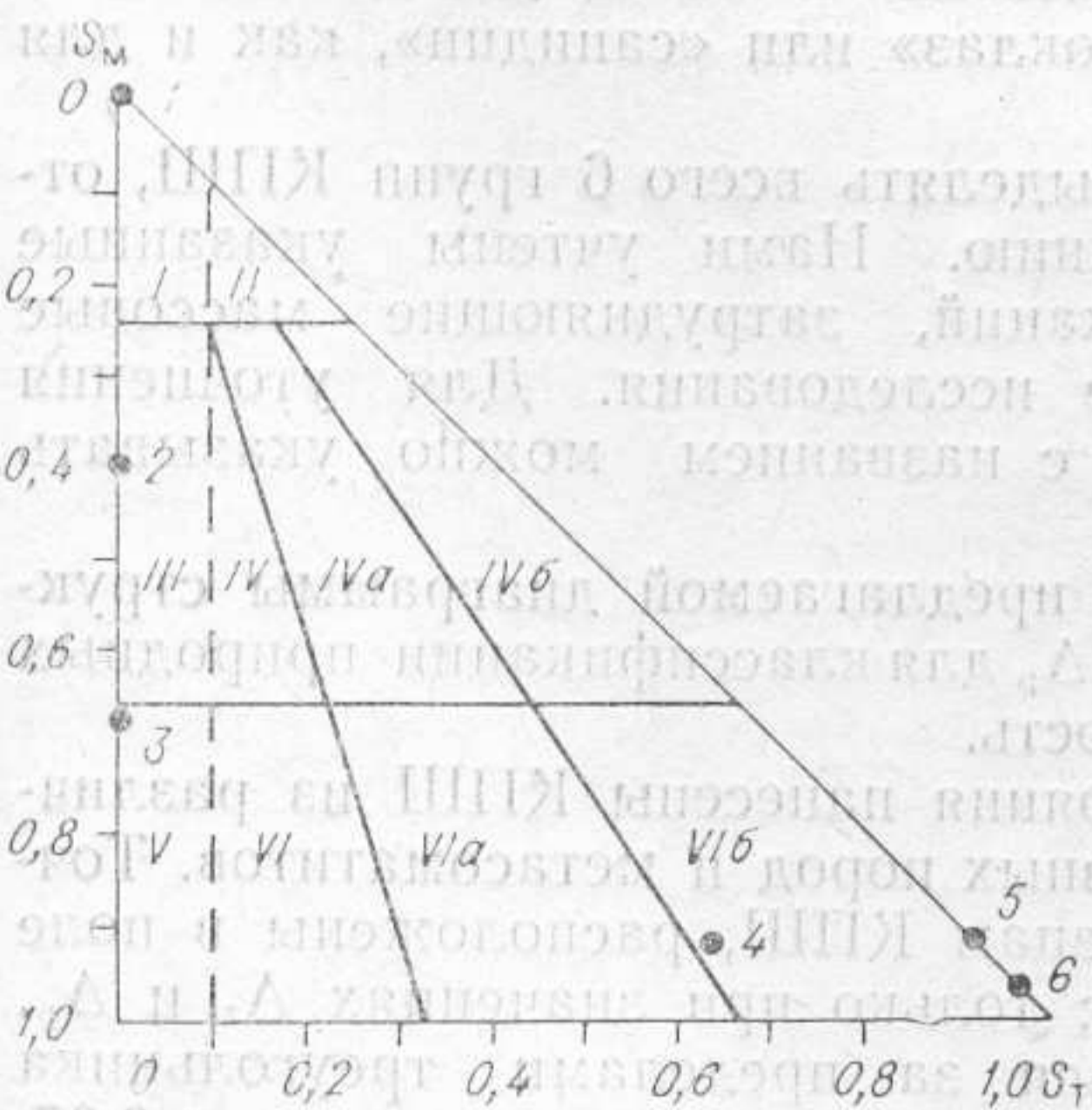


Рис. 26. Диаграмма структурных типов КПШ в координатах $S_m - S_t$ (Гордиенко, Кухаренко, 1975).

I — санидины, II — анортоклазы, III — ортоклазы, IV — ортоклаз-микроклины, IVa — ортоклаз-микроклины промежуточные (a) и максимальные (b), V — адуляры, VI — адуляр-микроклины, VIa — микроклины промежуточные (a) и максимальные (b). Номера стандартных образцов (1—6) см. табл. 9.

Рис. 27. Диаграмма структурного состояния КПШ в координатах $\Delta_p - \Delta_z$.

1 — кривая последовательности упорядочения КПШ; 2 — положение стандартных образцов: I — санидин (Spencer C отожженный), II — ортоклаз (Spencer C), III — адуляр (Spencer B), IV — промежуточный микроклин (Spencer U), V, VI — максимальные микроклины (Pellosa-Io, Pontiskalk).

раздрических позициях решетки КПШ, а следовательно, и структурного состояния последних.

Учитывая, что для чистых КПШ Δ_z прямо пропорциональна углу $2V$, но не зависит от состава полевых шпатов, можно считать степень моноклинной упорядоченности более достоверной характеристикой структурного состояния КПШ, чем угол оптических осей $2V$. Предложенная диаграмма отражает характер процесса упорядочения: гипотенуза треугольника соответствует упорядочению по первой схеме (в этом случае $\Delta_p = \Delta_z = S$), а катеты — по второй.

КПШ с моноклинной симметрией элементарной ячейки ($\Delta_p = 0$) подразделяются нами на три группы, границы между которыми на диаграмме структурного состояния $\Delta_z - \Delta_p$ делят ось Δ_z на три равные части (рис. 28): 1) санидин (высокий ортоклаз) $K(Al_1Si_3)_4O_8$, Δ_z от 0 до 0,33; 2) промежуточный ортоклаз, Δ_z от 0,33 до 0,67; 3) низкий ортоклаз $K(Al_1Si_1)_2Si_2O_8$, Δ_z от 0,67 до 1,0.

Среди КПШ с $\Delta_p > 0$ по степени триклинности также выделены три группы, границы между которыми на диаграмме структурного состояния проведены параллельно оси Δ_z через равные интервалы, так что при любых значениях Δ_z интервалы значений триклинности для выделяемых групп одинаковы и соответствуют микроклинам: 1) высокому, Δ_p менее 0,33; 2) промежуточному, Δ_p от 0,33 до 0,67; 3) максимальному, $KAlSi_3O_8$; Δ_p от 0,67 до 1,0. В отличие от моноклинных КПШ триклинные разновидности занимают поля на диаграмме $\Delta_z - \Delta_p$, что обусловлено особенностями распределения Al в тетраэдрических позициях структуры КПШ — концентрированием Al в положении T_{10} (триклинное упорядочение) при неполной моноклинной упорядоченности, когда значительное количество Al находится в положениях T_2 .

В соответствии с принципом классификации и с целью упрощения терминологии КПШ, мы предлагаем называть промежуточными микроклинами все КПШ со значением Δ_p от 0,33 до 0,67 независимо от величины Δ_z (см. рис. 28), а высокими микроклинами — все КПШ со значениями Δ_p между 0 и 0,33. Поле высокого микроклина ограничено по оси Δ_z значением 0,33, так как нахождение в природе образцов КПШ с Δ_z менее 0,33, в которых наблюдалось бы триклинное упорядочение, маловероятно. В случае нахождения таковых, для них можно рекомендовать название «высокий ортоклаз» или «санидин», как и для моноклинных КПШ.

Таким образом, мы предлагаем выделять всего 6 групп КПШ, отличающихся по структурному состоянию. Нами учтены указанные выше недостатки других классификаций, затрудняющие массовые минералогические и петрографические исследования. Для уточнения структурного состояния КПШ рядом с названием можно указывать значения Δ_z и Δ_p .

Уже первые попытки применения предлагаемой диаграммы структурного состояния в координатах $\Delta_z - \Delta_p$ для классификации природных серий КПШ показали ее целесообразность.

На диаграмму структурного состояния нанесены КПШ из различных гранитоидов, пегматитов, эффузивных пород и метасоматитов. Точки, соответствующие природным образцам КПШ, расположены в поле треугольной диаграммы (см. рис. 28); только при значениях Δ_z и Δ_p , близких к 1,0, точки могут находиться за пределами треугольника вблизи гипотенузы, что обусловлено влиянием ошибок, равных $\pm 0,05$, определения этих величин. Расположение точек на диаграмме подтверждает наличие двух ступеней (моноклинного и триклинного) упорядочения КПШ. Образцы КПШ из эффузивных базальтоидов МНР располагаются на оси Δ_z в области высокого ортоклаза (санидина), как и санидин из эффузивных пород Лаахерского озера. Промежуточный ортоклаз наблюдается в различных гранитоидах, сиенитах, пегматитах и

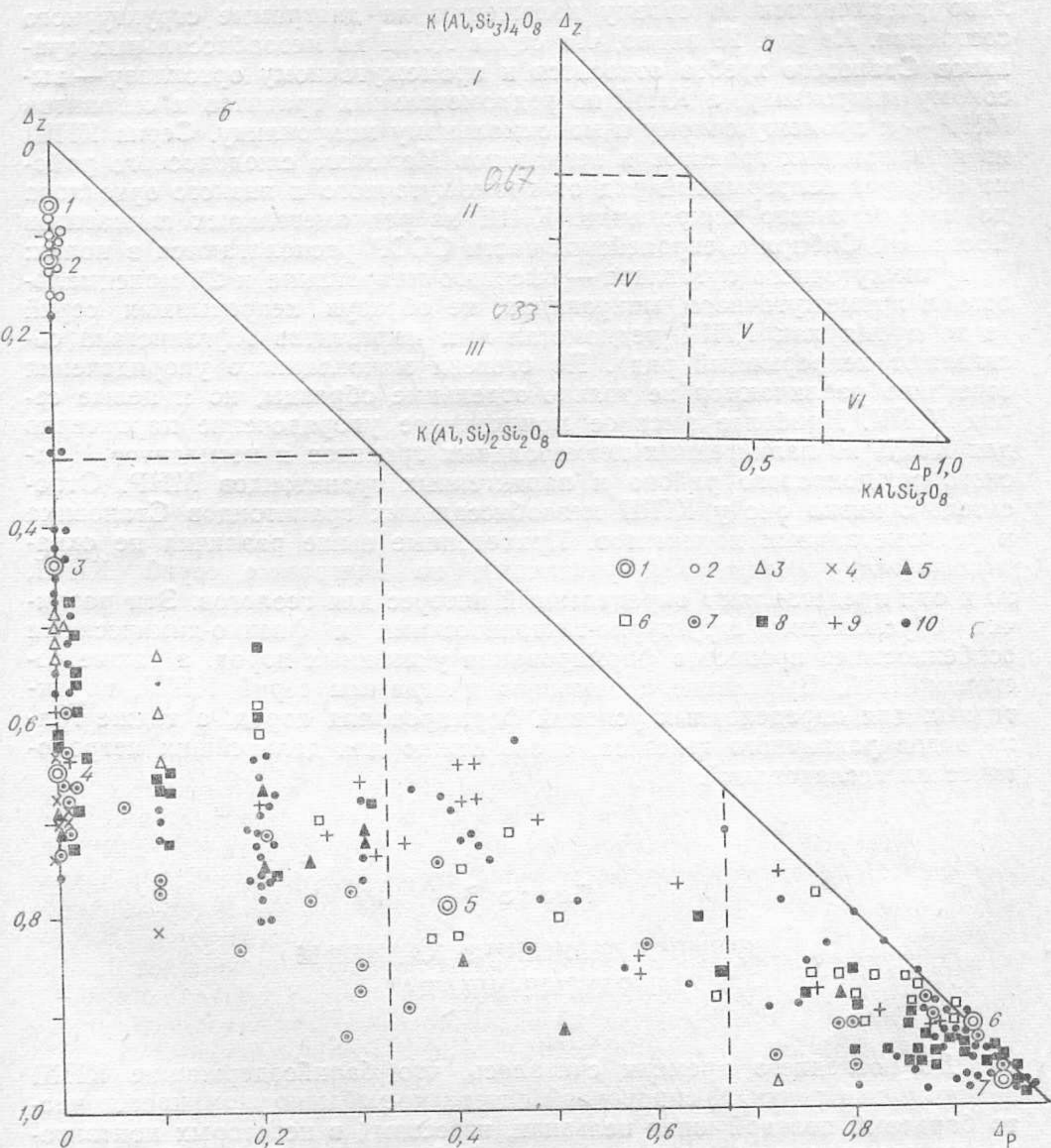


Рис. 28. Диаграмма структурных разновидностей (а) и положение на ней стандартных и природных образцов КПШ (б).

а. Ортоклаз: I — высокий (санидин), II — промежуточный, III — низкий; микроклин: IV — высокий, V — промежуточный, VI — максимальный.

б. 1 — стандартные образцы; 2—10 — природные образцы КПШ (из коллекций В. С. Антипина, М. П. Глебова, В. Г. Иванова, В. И. Левицкого, В. М. Макагона, А. И. Макрыгина, Б. М. Шмакина); 2 — из щелочных базальтоидов МНР; 3 — из гранитоидов мезоабиссального батолита Станового хребта, 4 — из ультраметаморфических гранитоидов Забайкалья, 5 — из палингенных интрузивных гранитоидов МНР, 6 — из редкометальных гранитов и онгонитов МНР, 7 — из палингенных пегматоидных гранитов и пегматитов Мамского слюдоносного района, 8 — из редкометальных пегматитов европейской части СССР и Восточной Сибири, 9 — из редкометальных пегматитов Афганистана и Памира, 10 — из различных гранитоидов МНР и Южного Прибайкалья, сиенитов, пегматитов, метасоматитов — Южного Прибайкалья.

Цифры на диаграмме: 1 — санидин (отожженный ортоклаз Spencer C), 2 — санидин Лаахерского озера (коллекция В. Г. Иванова), 3 — ортоклаз (Spencer C), 4 — адуляр (Spencer B), 5 — промежуточный микроклин (Spencer U); 6, 7 — максимальные микроклины (Pontiskalk, Pellotsalo).

метасоматитах. Низкий ортоклаз встречается значительно реже — он обнаружен в палингенных гранитоидах МНР, ультраметаморфических гранитоидах Забайкалья, в палингенных пегматоидных гранитах и пегматитах Мамского слюдоносного района.

Образцы из гранитоидов и пегматитов располагаются преимущественно в полях высокого, промежуточного и максимального микроклина, причем серии КПШ из различных гранитоидов и пегматитов отчет-

ливо различаются по своему положению на диаграмме структурного состояния. Из рис. 28 видно, что серия КПШ из мезоабиссальных гранитов Станового хребта относится к промежуточному ортоклазу — высокому микроклину, а КПШ из редкометальных гранитов и онгонитов МНР — к промежуточному и максимальному микроклину. Серия КПШ из пегматоидных гранитов и пегматитов Мамского слюдоносного района образует непрерывный ряд от промежуточного и низкого ортоклаза до максимального микроклина. КПШ из редкометальных пегматитов Восточной Сибири и европейской части СССР располагаются в полях: 1) промежуточного ортоклаза — высокого микроклина и 2) максимального и промежуточного микроклина, не образуя непрерывных серий (в то время как КПШ редкометальных пегматитов Афганистана составляют непрерывный ряд). По степени моноклинного упорядочения отчетливо различаются не только отдельные образцы, но и целые серии КПШ. Наиболее высокое моноклинное упорядочение характерно для КПШ из палингенных пегматоидных гранитов и пегматитов Мамского слюдоносного района и палингенных гранитоидов МНР. Относительно низко оно у КПШ мезоабиссальных гранитоидов Становика и редкометальных пегматитов. Приведенные выше различия не охватывают всех особенностей указанных на диаграмме серий КПШ, но и они представляют определенный интерес для геологов. Эти различия обусловлены структурно-тектоническими и физико-химическими особенностями процессов формирования указанных пород, а также составом КПШ. Выявление с помощью диаграммы серий КПШ, характерных для определенных условий формирования пород, а также гранитоидов различного генезиса, очень важно для дальнейших петрологических исследований.

Глава 3

БАРИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАЛИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

До последнего времени считалось, что барийсодержащие КПШ сравнительно редки. В справочной литературе обычно упоминается чисто бариевый полевой шпат цельзиан, известный в некоторых контактово-метасоматических месторождениях (Франклин, США; Якобсберг, Швеция), и гиалофан, содержащий от 10 до 40% цельзиановой составляющей и описанный в достаточно разнообразных ассоциациях, в том числе на Слюдянском флогопитовом месторождении (Калинин, 1939). В гранитных пегматитах барийсодержащие КПШ были, по существу, неизвестны, а элементы Ва и Sg считались нехарактерными для этих природных образований. Правда, А. Е. Ферсман отмечал, что представление о небольшой роли, которую играют Ва и Sg в пегматитах, «частично основано на отсутствии достаточных анализов» (Ферсман, 1960, с. 427).

Спектральным анализом Ва и Sg было показано, что эти элементы широко распространены в гранитных пегматитах (Heier, Taylor, 1959; Oftedal, 1961). Наиболее характерными они оказались для мусковитовых пегматитов (Куфтырева, 1964; Сафронова, 1966). Первые же количественные данные, полученные с применением серии специальных стандартов (Шмакин, Костюкова, 1969), показали, что минералом-концентратором Ва в мусковитовых пегматитах является калиевый полевой шпат, содержащий до 3,5% этого элемента. Средние содержания Ва в первичном КПШ различных мусковитоносных районов Восточной

Средние содержания Ва и Sr (вес. %) в калиевых полевых шпатах мусковитовых пегматитов (Шмакин, Костюкова, 1969)

Пегматитовый пояс (поле)	Структуры или зоны, содержащие КПШ	Число проб	Ва	Sr
Мамский	Пегматоидные граниты	10	1,28	0,071
	Первичные структуры пегматитов	5	0,72	0,055
	Апографическая структура	4	0,46	0,072
	Зоны мусковитизации	8	0,037	0,009
Гутаро-Бирюсинский	Первичные структуры	20	0,98	0,052
	Апографическая структура	21	0,54	0,033
	Зоны мусковитизации	15	0,060	0,006
Букачанское	Первичные структуры	5	1,28	0,035
	Зона окварцевания	2	0,26	0,014
Баргинское	Первичные структуры	3	0,42	0,022
	Зоны мусковитизации	8	0,072	0,006
Бихарский	Первичные структуры	14	0,19	0,022
	Зона окварцевания	8	0,007	0,002
Раджастанский	Первичные структуры	4	0,29	0,037
	Зона окварцевания	5	0,068	0,007
Неллорский	Первичные структуры	3	0,97	0,035
	Зона окварцевания	5	0,027	0,005

Сибири и Индии — от 0,2 до 1,3% (табл. 12). При наложении процессов изменения пегматитов содержание описываемого элемента в КПШ резко снижается. Концентрация Sr в этом минерале всегда ниже, чем содержание Ва (в среднем на порядок). В первичных КПШ, кристаллизующихся из расплава, различия достигают 15—20 крат, но в поздних генерациях минерала, имеющих метасоматическое происхождение, разница менее существенна.

В качестве объекта для детального изучения барийсодержащих КПШ нами был избран Мамский пегматитовый пояс в Северо-Байкальском нагорье, хорошо изученный в геологическом и минералогическом отношении. Главные особенности пегматитов этого пояса и физико-химические параметры их образования освещались в печати (Шмакин, Макрыгина, 1969; Макагон, 1971). Ниже приводятся краткая геологическая характеристика региона и описание разновидностей калишпатов в гранитах и пегматитах.

КПШ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ МАМСКОГО ПОЯСА

Мамский пегматитовый пояс приурочен к метаморфическим породам протерозойского возраста. Большая часть мамской толщи испытала метаморфизм в условиях дистен-альмандиновой субфации амфиболитовой фации регионального метаморфизма дистен-силлиманитового типа. Они отвечают давлениям порядка 5—7 кбар и температурам 500—650°C. На участках с еще более высокой температурой (до 700°C), вдоль глубинных разломов, происходило формирование палингенных пегматоидных гранитов и связанных с ними инъекционных пегматитов. Судя по анализу включений, содержащих жидкую углекислоту, начальное давление при формировании гранитов и пегматитов было очень высоким: 6—8 кбар (Шмакин, Макагон, 1972).

Пегматоидные граниты образуют массивы или сетчатые залежи, протягивающиеся на десятки километров и слагающие так называемую «зону обильных инъекций», где гранитный материал по объему превы-

шает ксенолиты вмещающих метаморфических пород. Пегматиты частично слагают зоны в пределах гранитов, но в основной своей массе встречаются в виде изолированных тел в окружающих породах. Обычные их размеры — десятки метров в длину и первые метры по мощности. Форма пегматитовых тел разнообразна, но преобладают пластинчатые и линзовидные жилы, секущие полосчатость метаморфической толщи. В пределах тел нередко отмечается зональность, позволяющая выделить разновозрастные ассоциации минералов и структурные зоны.

Калиевый полевой шпат — один из главных минералов и в пегматоидных гранитах, и в инъекционных пегматитах. Его количество в различных телах варьирует от 10 до 80 об. %.

В неизмененных гранитах КПШ обычно образует неправильной формы зерна величиной от 2 до 20 мм. Иногда присутствуют порфириформные идиоморфные вкрапленники более крупных размеров. Под микроскопом КПШ нередко обнаруживает двойниковое строение с четкой решеткой. Однако зерна без двойников тоже широко распространены. Пертитовые вроски не характерны.

В гранитах, подвергающихся послемагматическим изменениям, вкрапленники отсутствуют, но средний размер зерен КПШ примерно тот же. Под микроскопом всегда видна четкая двойниковая решетка. Иногда проявлены пертиты замещения.

Т а б л и ц а 13

Условия образования и состав гранитов и мусковитовых пегматитов Мамского района

№ образца	Характеристика пород	Температура формирования, °С	Давление, кбар	Минеральный состав
6215 6358 7412 7096 7787 6082 7535 7530 7674 7087 7608 7688 7811	Пегматоидные неизмененные граниты	650—700	5,7—7,7	Пл, КПШ, Бт, Кв ± Мск
7612 7337	Они же, без биотита	400—530 Не опр.	Не опр.	Пл, КПШ, Мск, Кв
7142 7708 7807 7726 7215	Недифференцированные пегматитовые жилы	600—700	Не опр.	КПШ, Пл, Бт, Кв
7060 7555	Измененные метасоматическими процессами граниты	420—550	Не опр.	КПШ, Пл, Бт, Кв ± Мск
7361	Зональные пегматитовые жилы; мелкозернистый пегматит	650—700	5,7—7,7	КПШ, Пл, Бт, Кв
7545	Пегматит графической структуры	650—700	5,7—6,5	КПШ, Бт, Кв
7085	Зона апографического пегматита	530—550	4,1—4,7	КПШ, Пл, Бт, Кв, Мск
7560	Пегматоидная зона	420—530	2,5—3,9	КПШ, Пл, Кв, Мск

П р и м е ч а н и е. Пл — плагиоклаз, Бт — биотит, Кв — кварц, Мск — мусковит.

В инъекционных пегматитовых телах наблюдаются пять последовательных разновидностей (генераций) КПШ: 1) в эндоконтактовых оторочках, 2) в графических и других зонах первичной кристаллизации, 3) в апографических структурах, образовавшихся на начальной стадии послемагматического этапа, 4) в зонах кварц-мусковитового комплекса, где одновременно с замещением КПШ происходит его частичная перекристаллизация, и 5) в зонах кварцевого замещения («поздняя пегматитовидная структура»).

Для всех КПШ пегматитов Мамского пояса характерна светлая окраска: белая или слегка розоватая, реже кремовая. Две первые генерации обычно не имеют четкого двойникового строения, лишь изредка отмечается пятнистое угасание. КПШ зон послемагматического метасоматоза, как правило, имеет «микроклиновую» двойниковую решетку. Пертиты распада не характерны. При наложении процессов альбитизации КПШ наблюдаются пертиты замещения.

Минералогическое и геохимическое изучение пегматитовых тел показало, что все послемагматические генерации КПШ образовались за счет первичного КПШ, без привноса. На послемагматическом этапе наблюдается сокращение количества КПШ в пегматитах с образованием по нему плагиоклаза и мусковита и выносом К за пределы пегматитовых тел, при этом происходит снижение температур образования до 300°C (в том числе ассоциаций и КПШ до 400°C) и давлений до 2 кбар (ассоциаций с КПШ до 2,5 кбар). Анализ образцов (табл. 13) показал, что основная их часть относится к гранитам и к первичным структурам пегматитов. Послемагматические КПШ представлены единичными образцами.

Все изученные образцы КПШ относятся по составу к серии КПШ — гиалофан, являющейся частью серии КПШ — цельзиан.

СЕРИЯ ОРТОКЛАЗ — ЦЕЛЬЗИАН

Полевые шпаты, содержащие Ва, образуют серию от КПШ — $KAlSi_3O_8$ до цельзиана — $BaAlSi_3O_8$ (Цн). Увеличение количества Ва в этой серии сопровождается обычно увеличением количества Al, т. е. $(Ba, Al) \rightarrow (K, Si)$. КПШ имеют базоцентрированную элементарную ячейку, моноклинную или триклинную, с параметром c , равным 7 Å. Элементарная ячейка цельзиана с удвоенным значением параметра c (14 Å) — объемноцентрированная и моноклинная. Состав, при котором происходит переход между двумя типами структур, пока не установлен. П. Гэй (Gay, 1965) предполагает этот переход при составе около 40% Цн⁴, а Н. Рой (Roy, 1965) — между Цн₅₀—Цн₈₀. Природа перехода объясняется разным характером распределения Al по тетраэдрическим положениям в КПШ и цельзиане (см. главу 1). Полевые шпаты, содержащие цельзиановую молекулу в количестве 10% и более и сохраняющие структуру, подобную структуре КПШ, имеют моноклинную элементарную ячейку и называются гиалофанами.

Каждому составу внутри серии так же, как и в других полевых шпатах, может соответствовать различное состояние: упорядоченное, промежуточное и неупорядоченное. Однако возможность существования неупорядоченного состояния уменьшается с ростом количества Ва и Al в полевых шпатах.

Изоморфное замещение $(Ba, Al) \rightarrow (K, Si)$ вызывает изменение угловых и линейных размеров элементарных ячеек, влияет на величину

⁴ Здесь и в дальнейшем состав полевых шпатов приведен в вес. % (мол. % обозначены специально).

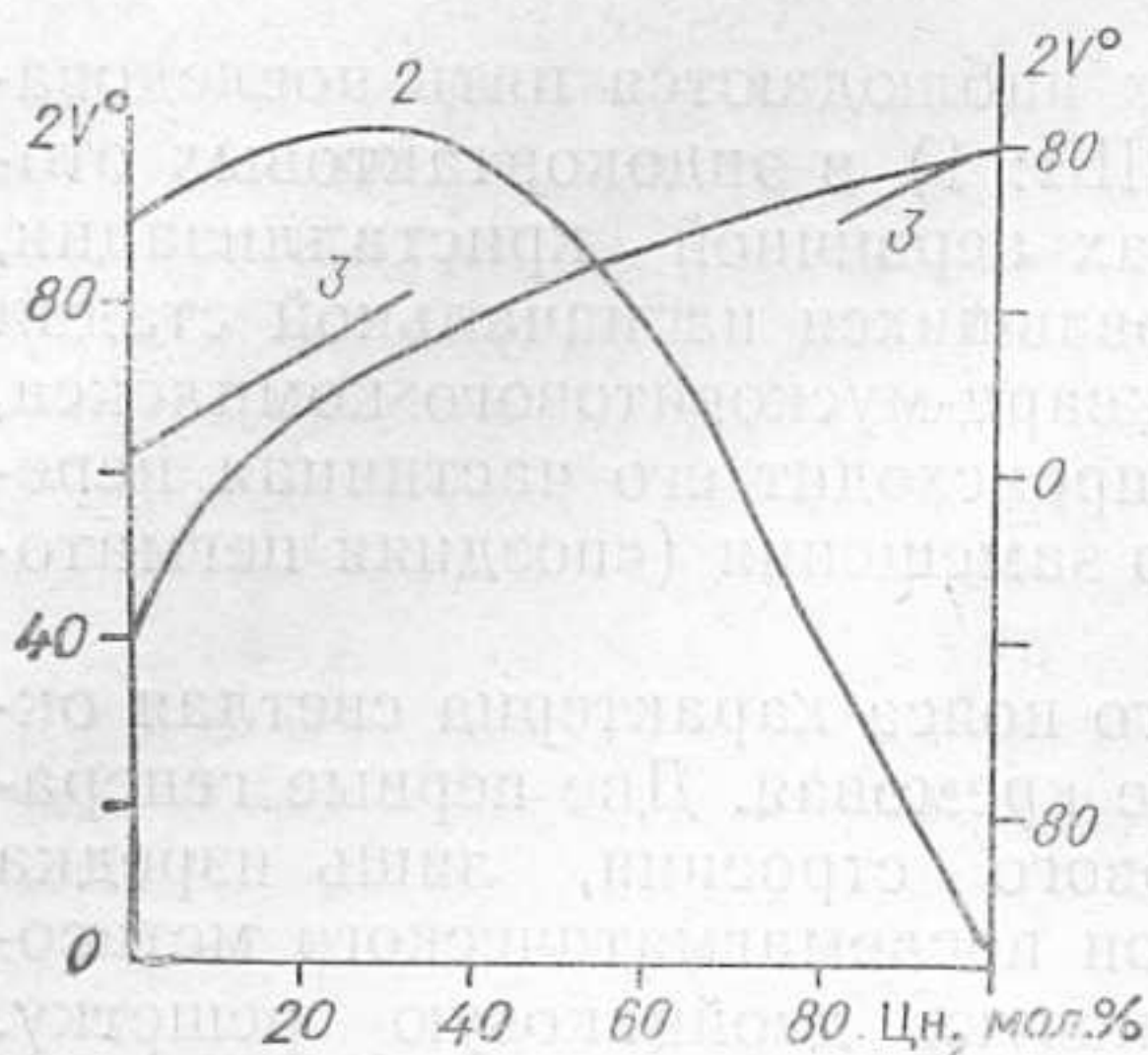


Рис. 29. Зависимость угла оптических осей от содержания целезиановой молекулы (Цн) в полевых шпатах.

1—3 — данные работ соответственно Н. Роя (Roy, 1965), Т. Йосимурэ (Yosimura, 1939), А. Винчелла (Winchell, 1949). Левая шкала — для 1 и 3, правая — для 2.

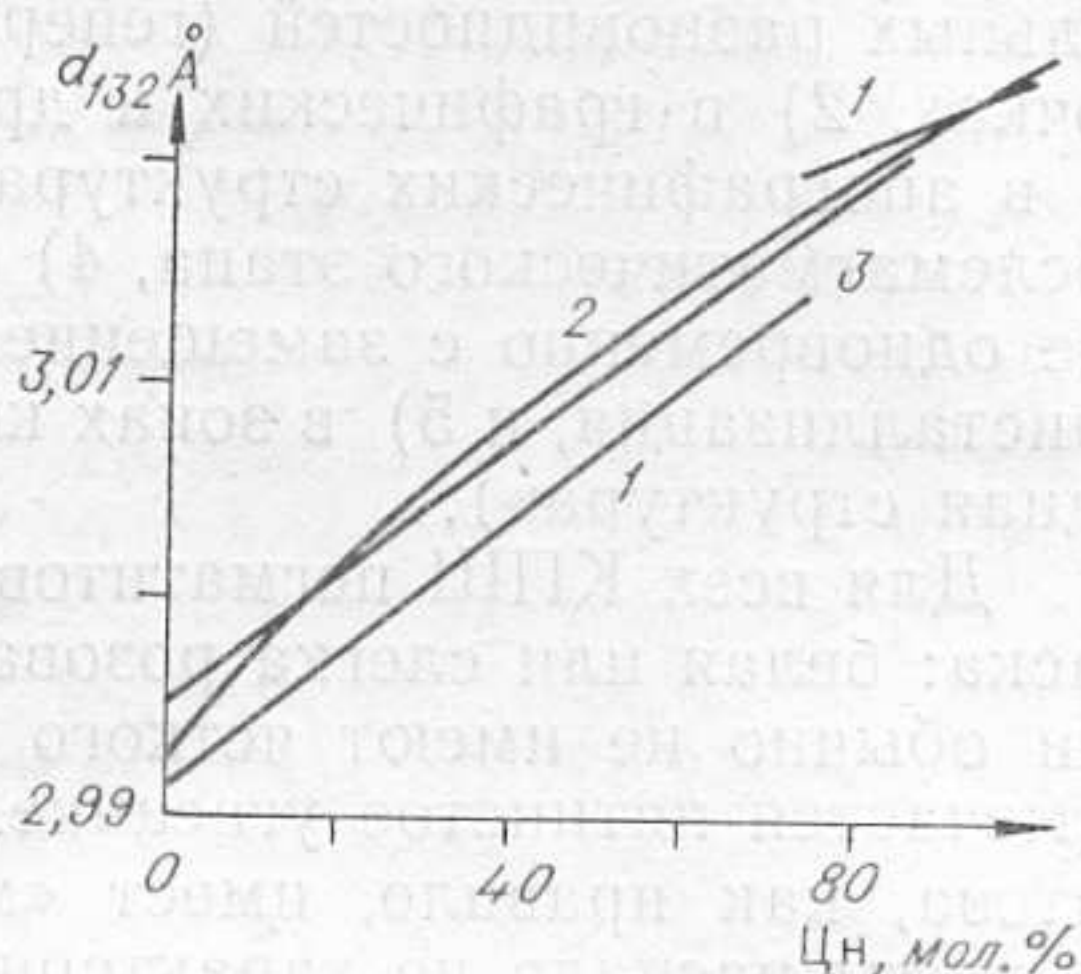


Рис. 30. Изменение d_{132} в зависимости от состава калий-бариевых полевых шпатов.

Образцы: 1 — природные, 2, 3 — синтезированные при 700 и 500°C соответственно и давлении 2000 атм в течение 7 дней (Gay, 1965).

угла оптических осей $2V$. Зависимости угла оптических осей от состава (рис. 29), полученные рядом авторов (Segnit, 1946; Winchell, 1949; Roy, 1965), отличаются друг от друга и не могут быть использованы для определения состава полевых шпатов.

Первая попытка связать положение дифракционных линий на рентгенограмме с содержанием Ва в полевых шпатах была сделана Ф. Вермаасом (Vermaas, 1953). Им были предложены четыре различные диаграммы, в каждой из которых разность в 2θ между выбранными парами линий была изображена в зависимости от содержания $BaAl_2Si_2O_8$.

По мнению автора, эти диаграммы позволяют определять состав гиалофана с точностью $\pm 2\%$. Однако, как показали более поздние исследования, оказалось, что использованные Вермаасом линии являются полосами, состоящими из нескольких неразрешенных рефлексов. Поэтому такие диаграммы непригодны для определения состава барийсодержащих полевых шпатов.

Следующая попытка связать положение дифракционных линий дебаеграммы с содержанием Ва в полевом шпате была сделана П. Гэем (Gay, 1965). Он выбрал рефлекс 132 (индицирование для элементарной ячейки с $c \approx 14 \text{ \AA}$) и построил диаграмму зависимости d_{132} от содержания $BaAl_2Si_2O_8$ для природных и синтетических образцов (рис. 30). Остальные рефлексы, по мнению автора, или обнаруживаются не на всех рентгенограммах, или их положение не зависит от состава полевых шпатов. П. Гэй считает, что по положению рефлекса 132 (используя Si в качестве внутреннего стандарта) можно определить содержание ВаО с точностью 2—3%.

П. Гэем и Н. Роем (Gay, Roy, 1968) были определены параметры элементарных ячеек природных и синтетических образцов из серии КПШ — Цн. Ими показано, что параметры и объем элементарной ячейки полевых шпатов этой серии зависят от содержания в них Ва (табл. 14, 15). Для природных образцов объем элементарной ячейки от КПШ до Цн возрастает на 35 \AA^3 . Это достигается увеличением примерно на $0,1 \text{ \AA}$ длины параметра a , увеличением на $0,05 \text{ \AA}$ параметра b и уменьшением на 1° угла β . Для синтетических образцов также характерно возрастание объема элементарной ячейки, хотя оно немного меньше (25 \AA^3), что вызвано меньшим в половину возрастанием величины параметров a и b по отношению к природным образцам.

Размеры элементарных ячеек для природных калий-бариевых полевых шпатов (Gay, Roy, 1968).

№ образца	Цн, %	a, Å	b, Å	c, Å	β°	V, Å³
10 (80119)	2,2	8,562	13,011	14,405	116,03	1441,28
G.	3,2	8,571	13,020	14,386	116,00	1443,12
S. 61	10,2	8,575	13,014	13,403	115,95	1445,24
g 11156	11,5	8,565	13,018	14,407	115,88	1445,25
FF	12,2	8,601	13,005	14,412	116,01	1447,61
g 21009	13,8	8,539	13,005	14,422	115,97	1439,86
F15	22,6	8,570	13,003	14,405	115,89	1444,10
g11130	25,0	8,593	13,008	14,396	115,86	1448,03
280560	29,5	8,560	13,016	14,407	115,68	1446,60
100446/1	36,8	8,593	13,037	14,410	115,77	1453,80
B. M. 84765	37,5	8,552	13,023	14,400	115,78	1444,27
F.54	38,4	8,594	13,026	14,404	115,69	1453,00
B. M. 31990	42,1	8,564	13,026	14,403	115,70	1447,81
100446/2	42,5	8,602	13,052	14,410	115,82	1456,25
B. M. 1959, 359	43,3	8,557	13,037	14,441	115,69	1451,72
159867	45,3	8,557	13,040	14,400	115,69	1447,0
100446/3	59,1	8,598	13,048	14,412	115,64	1457,62
G.1	59,2	8,619	13,047	14,415	115,39	1464,40
5081	63,2	8,621	13,044	14,405	115,30	1464,50
Kasoite	65,2	8,598	13,047	14,404	115,45	1459,02
STR 5/15	84,8	8,628	13,091	14,403	115,28	1472,62
5081A	85,0	8,624	13,043	14,417	115,22	1467,04
10062	91,9	8,634	13,051	14,407	115,15	1469,54
STR4	94,0	8,629	13,051	14,428	115,09	1471,47
331038	97,2	8,632	13,045	14,416	115,09	1470,18
100978	97,7	8,638	13,059	14,408	115,19	1470,80
B. M. 1958, 284	97,8	8,627	13,042	14,405	115,08	1467,95
102266	98,9	8,641	13,053	14,411	115,19	1470,85

П р и м е ч а н и е. Параметры элементарных ячеек рассчитаны методом наименьших квадратов. Средняя точность определения линейных параметров — $(\pm) 0,006 \text{ Å}$, угла β — $(\pm) 0,08$.

Т а б л и ц а 15

Параметры и объем элементарных ячеек искусственных калий-бариевых полевых шпатов, полученных гидротермальным синтезом при 700°C, P_{H₂O} 2000 бар (Gay, Roy, 1968)

Цель- зиан, вес. %	a, Å	b, Å	c, Å	β°	V, Å³	Цель- зиан, вес. %	a, Å	b, Å	c, Å	β°	V, Å³
0	8,606	13,020	14,347	116,04	1444,4	60	8,612	13,050	14,395	115,47	1460,7
10	8,603	13,026	14,367	116,02	1446,8	65	8,610	13,055	14,399	115,45	1461,5
20	8,607	13,032	14,382	115,86	1452,0	70	8,614	13,049	13,393	115,35	1462,1
30	8,619	13,038	14,392	115,75	1456,6	80	8,621	13,050	14,401	115,26	1465,3
40	8,609	13,048	14,394	115,72	1456,7	90	8,629	13,049	14,400	115,18	1467,4
50	8,616	13,049	14,398	115,66	1459,1	100	8,641	13,047	14,406	115,13	1470,5

Кривые (рис. 31), отражающие зависимость линейных параметров и объема элементарных ячеек от состава, для природных и искусственных образцов совпадают при содержаниях Цн, превышающих 65%, и отличаются при меньших количествах цельзиановой молекулы в образцах. Это можно объяснить структурным состоянием полевых шпатов. Все полевые шпаты — и природные, и искусственные — содержащие более 65% цельзиановой молекулы и имеющие структуру цельзиана, упорядочены, в то время как при меньших количествах цельзиановой составляющей искусственные полевые шпаты менее упорядочены по срав-

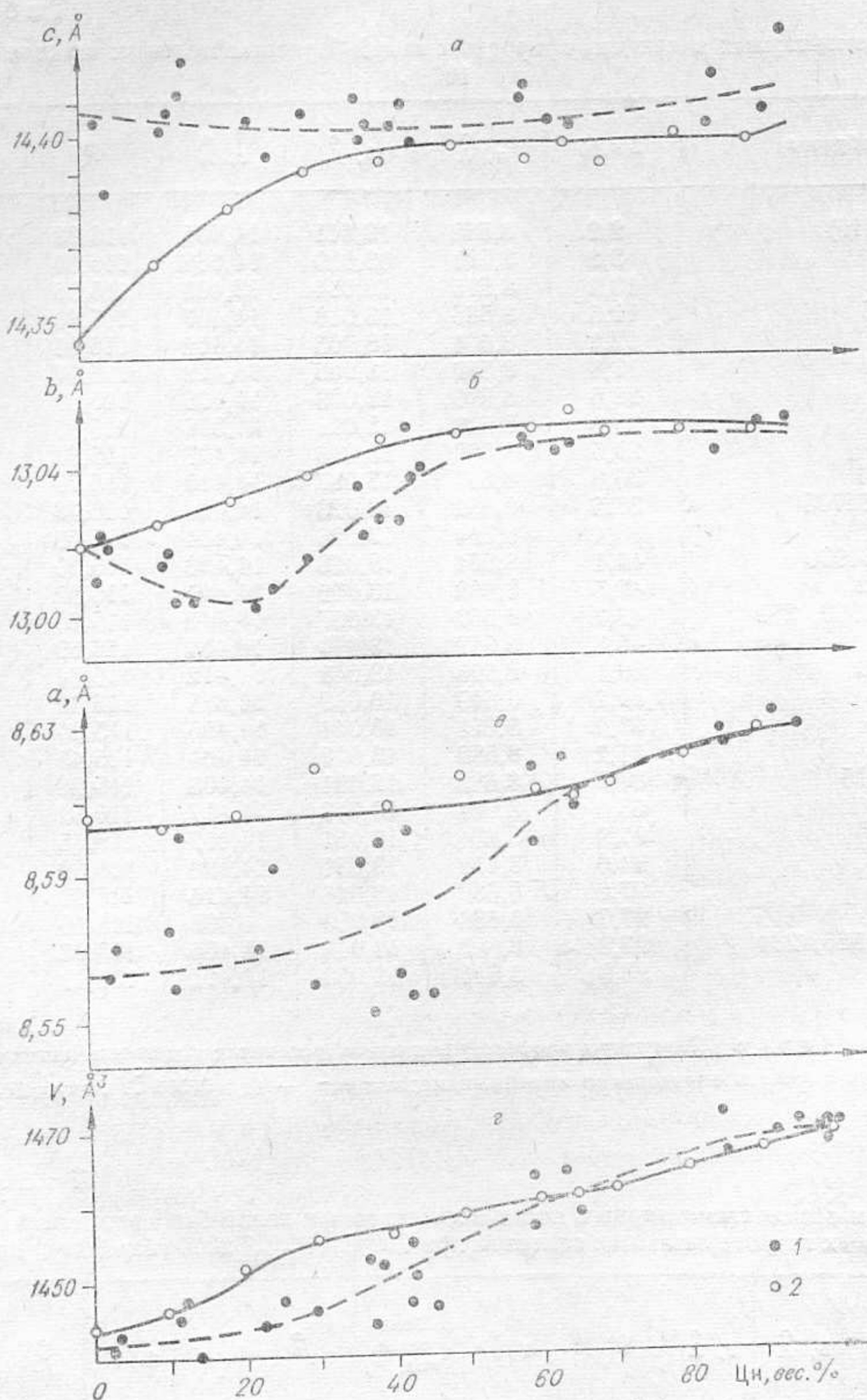


Рис. 31. Зависимость параметров $c(a)$, $b(b)$, $a(v)$ и объема элементарной ячейки (z) природных и синтетических полевых шпатов, полученных гидротермальным синтезом при 700°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200$ бар от содержания Цн в образцах.

Образцы: 1 — природные, 2 — искусственные. Данные П. Гэя и Н. Роя (Gay, Roy, 1968).

нению с природными. Различие структурного состояния природных и искусственных полевых шпатов, видимо, и обуславливает отличие зависимостей параметров элементарных ячеек от состава полевых шпатов.

На разброс значений параметров для природных образцов, возможно, повлияло то обстоятельство, что П. Гэй и Н. Рой, изучая образцы из различных месторождений, не учитывали их структурное состояние. Другой причиной разброса значений параметров может быть вхождение в структуру природных образцов ионов Na и Ca, различная сумма содержаний которых обуславливает неодинаковое уменьшение объема элементарной ячейки.

Изменение наклона кривых на рис. 31 в области содержаний цельзиана 65—70%, вероятно, связано с переходом структуры гиалофана, подобной структуре КПШ, в цельзиановую.

Вхождение Ва вместо К не может существенно влиять на размеры элементарной ячейки полевого шпата из-за близости ионных радиусов этих элементов. В цельзиане расстояние Ва — О даже короче соответствующих расстояний К — О. Но происходящее одновременно замещение иона Si бóльшим по размеру ионом Al должно увеличивать параметры элементарной ячейки полевого шпата.

Изменение размеров элементарных ячеек из-за вхождения $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ вместо $(\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$ удобнее проследить на примере серии искусственных образцов, так как они свободны от влияния других факторов, кроме самого состава. Во всем интервале состава от КПШ до чистого цельзиана наблюдается увеличение объема элементарных ячеек искусственных полевых шпатов. Для КПШ и гиалофана это увеличение достигается в основном за счет роста длины параметров b и c . После перехода структуры гиалофана в цельзиановую увеличение объема элементарной ячейки происходит в результате возрастания параметра a при постоянных значениях b и c . Для природных полевых шпатов такой зависимости не наблюдается, так как невозможно учесть влияние на размеры элементарных ячеек их структурного состояния и количества элементов-примесей (см. выше).

П. Гэй и Н. Рой рассматривают ряд калий-бариевых полевых шпатов в одной моноклинной сингонии. Между тем точно известно, что КПШ — один из конечных членов этого ряда — может существовать в виде различных структурных модификаций. Данные П. Гэя и Н. Роя не позволяют, однако, проследить влияние Ва на упорядоченность и симметрию элементарной ячейки КПШ.

При изучении процессов формирования гранитов и мусковитовых пегматитов в Мамском слюдоносном районе авторы данной работы (Макагон, Шмакин, 1970) установили широкое распространение барийсодержащих полевых шпатов различной сингонии.

Рентгенографическое изучение этих полевых шпатов представляет несомненный интерес, в них можно установить влияние ионов Ва на степень упорядоченности КПШ.

Перейдем к непосредственным результатам изучения барийсодержащих КПШ из гранитов и мусковитовых пегматитов Мамского пегматитового пояса.

СОСТАВ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК

Рассмотрим содержание основных элементов катионной части КПШ Мамских пегматитов (табл. 16). Концентрации Ва в КПШ определялись количественным спектральным анализом с точностью 10—20 отн. %, количество Na и К измерялось методом пламенной фотометрии с точностью 2—4 отн. %, содержание SiO_2 — весовым методом с точностью $\pm 0,15$ абс. %, а Al_2O_3 — фторидным с точностью $\pm 0,14$ %.

Содержание Ва в КПШ изменяется от 0,05 до 3,6%, Na — от 1 до 1,8%. Между количествами Na и Ва в образцах нет корреляции. Содержания других элементов-примесей незначительны: Rb, Cs, Tl — менее 0,1 %.

Рентгеновское изучение КПШ производилось на установке ДРОН-1, применялось Fe излучение без фильтра и Cu излучение с Ni фильтром. Дифрактограммы соответствовали типичным картинам моноклинных и триклинных КПШ (рис. 32), проиндицированы по данным табл. 6. Размеры элементарной ячейки каждого образца определялись по средним значениям трех измерений (табл. 17, 18).

Содержание некоторых элементов в изученных КПШ

№ образца	Ba	K	Na	Si	Al	Si/Al
7560	0,055	He опр.	He опр.	29,56	9,55	3,09
7337	0,18	10,9	1,6	He опр.	He опр.	—
7612	0,22	11,4	He опр.	29,96	9,46	3,17
7555	0,26	12,0	1,0	He опр.	He опр.	—
7361	0,31	10,8	1,7	»	»	—
7085	0,37	11,3	1,53	»	»	—
7545	0,50	9,9	1,5	30,03	9,55	3,14
7060	0,70	11,9	1,03	He опр.	He опр.	—
7215	0,89	He опр.	He опр.	»	»	—
7811	0,96	11,6	1,2	29,23	9,46	3,09
7688	1,00	10,6	1,5	He опр.	He опр.	—
7608	1,10	He опр.	He опр.	»	»	—
7807	1,18	10,6	1,3	29,30	9,36	3,13
7087	1,20	11,6	1,24	29,78	9,55	3,12
7726	1,26	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	—
7674	1,3	»	1,4	»	»	—
7530	1,45	10,74	1,6	29,30	10,43	2,81
7535	1,70	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	—
7708	1,80	10,5	1,2	29,09	9,64	3,02
6082	1,80	10,9	1,4	He опр.	He опр.	—
7787	1,86	He опр.	He опр.	»	»	—
7096	2,33	10,9	1,3	28,88	9,55	3,02
6358	2,65	10,5	1,4	28,25	9,64	2,93
7412	2,70	9,4	1,6	28,70	10,18	2,82
7142	3,10	10,5	1,3	28,49	10,04	2,84
6215	3,6	8,8	1,7	29,02	10,38	2,80
Гиалофан	4,83	9,1	1,6	28,24	10,74	2,63

Примечание. Химический состав образцов определялся Г. С. Гормашевой и Е. С. Костюковой (Институт геохимии СО АН СССР).

Результаты химического анализа свидетельствуют о наличии Na в образцах. Для решения вопроса о влиянии Ba на размеры элементарной ячейки КПШ и их структурное состояние необходимо знать, входят ли Na и Ba в виде изоморфной примеси в КПШ или концентрируются в самостоятельной фазе. Дифрактограммы изученных образцов содержат линии, соответствующие рефлексам двух фаз: КПШ (моноклинному или триклинному) и альбиту. Отношение интенсивностей рефлексов 201

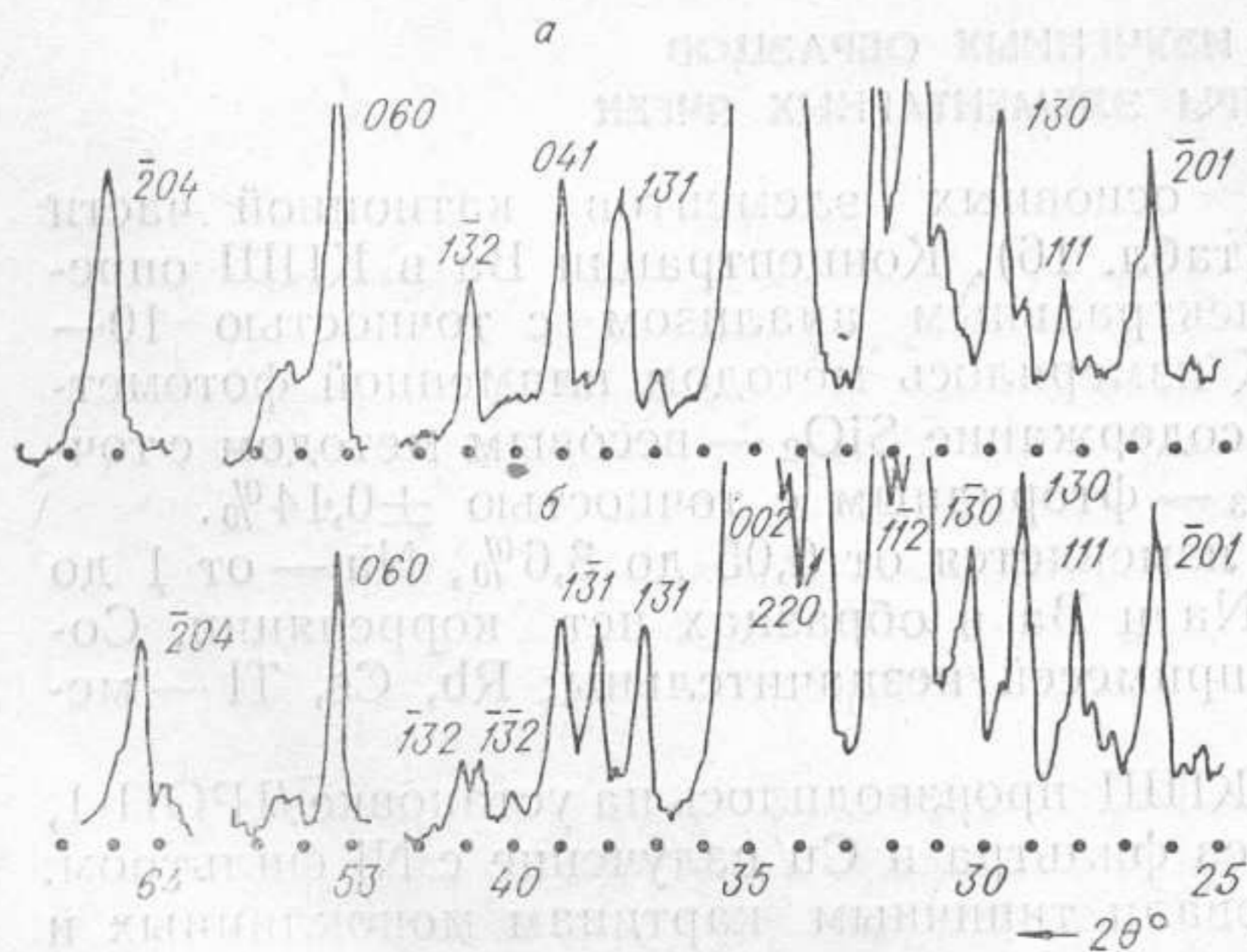


Рис. 32. Рентгенограммы (Fe излучение) моноклинного (а) и триклинного (б) КПШ с примесью Ba 3,6 и 0,22 % соответственно.

микроклина и альбита соответствует по диаграмме Кюльмера содержанию 15—20% альбитовой фазы в образцах. Такое количество альбитовой фазы согласуется с данными химического анализа. Необходимо подчеркнуть, что ни в одном из образцов не обнаружено двух фаз КПШ разного структурного состояния.

На рентгеновском микроанализаторе MS-46 фирмы «Сатеса» было получено распределение Ba, K, Na, Al и Si в изученных образцах (рис. 33).

Параметры элементарных ячеек КПШ

№ образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α°	β°	γ°	$V, \text{Å}^3$	$a^*, \text{Å}^{-1}$	$b^*, \text{Å}^{-1}$	$c^*, \text{Å}^{-1}$	$\alpha^{*\circ}$	$\beta^{*\circ}$	$\gamma^{*\circ}$
7560	8,577	12,970	7,223	90,78	115,96	87,63	721,9	0,12977	0,07717	0,15398	90,29	64,05	92,25
7337	8,574	12,974	7,223	90,18	116,00	87,94	721,7	0,12986	0,07713	0,15403	90,80	63,99	92,20
7612	8,584	12,969	7,222	90,85	116,01	87,53	721,9	0,12970	0,07718	0,15410	90,26	64,00	92,33
7555	8,585	12,973	7,234	90,41	116,24	87,84	722,0	0,12995	0,07715	0,15422	90,60	63,76	92,20
7361	8,584	12,976	7,220	90,81	115,93	87,71	722,7	0,12962	0,07713	0,15402	90,22	64,08	92,16
7085	8,587	12,969	7,213	89,76	115,85	88,60	722,6	0,12945	0,07714	0,15407	90,95	64,14	91,67
7545	8,589	12,970	7,214	90,74	115,79	87,69	723,0	0,12940	0,07717	0,15400	90,30	64,22	92,21
7060	8,589	12,965	7,209	89,77	115,84	88,16	722,0	0,12946	0,07717	0,15416	90,14	64,13	92,15
7215	8,583	12,969	7,220	90,33	115,94	89,00	722,5	0,12961	0,07714	0,15401	90,15	64,07	90,96
7811	8,578	12,967	7,222	89,94	115,96	89,86	722,3	0,12966	0,07712	0,15400	90,14	64,04	90,18
7688	8,574	12,971	7,218	90,95	116,05	87,68	720,6	0,12991	0,07716	0,15421	90,08	63,97	92,12
7608	8,568	12,968	7,208	89,88	115,73	88,43	721,2	0,12962	0,07715	0,15402	90,89	64,26	91,80
7807	8,578	12,969	7,208	89,91	115,90	90,17	721,4	0,12959	0,07711	0,15422	90,02	64,10	89,86
7087	8,574	12,968	7,209	89,94	115,91	90,00	721,0	0,12966	0,07712	0,15422	90,06	64,09	89,70
7726	8,573	12,964	7,216	89,98	115,92	89,92	721,0	0,12976	0,07714	0,15416	90,11	64,01	90,09
7674	8,570	12,969	7,217	89,90	115,93	90,09	721,4	0,12975	0,07710	9,15407	90,07	64,07	89,95
7530	8,563	12,969	7,211	89,84	115,92	90,23	720,3	0,12963	0,07711	0,15418	90,07	64,08	89,82
7535	8,582	12,976	7,208	89,86	115,88	90,22	722,2	0,12950	0,07707	0,15402	90,04	64,12	89,81
7708	8,576	12,968	7,214	89,82	115,90	90,11	721,0	0,12963	0,07712	0,15408	90,05	64,10	89,74
6082	8,561	12,976	7,213	89,89	115,98	90,28	720,3	0,12994	0,07707	0,15423	89,99	64,02	89,74
7787	8,575	12,979	7,204	90,00	115,92	90,00	721,1	0,12965	0,07705	0,15434	89,98	64,08	89,96
7096	8,569	12,975	7,205	89,92	115,93	90,12	720,4	0,12977	0,07707	0,15433	90,02	64,07	89,90
6358	8,560	12,969	7,206	89,92	115,92	90,16	719,6	0,12989	0,07711	0,15430	90,00	64,07	89,91
7412	8,557	12,979	7,203	89,93	115,90	90,12	719,5	0,12991	0,07705	0,15433	90,03	64,10	89,86
7142	8,571	12,978	7,201	90,06	115,94	89,96	720,3	0,12974	0,07705	0,15443	89,95	64,06	90,00
6215	8,572	12,974	7,204	89,95	115,88	90,12	720,9	0,12966	0,07707	0,15429	90,00	64,13	89,89
Гиалофан	8,555	12,994	7,204	90,00	115,94	90,01	720,2	0,12998	0,07696	0,15435	89,99	64,06	89,98
Точность измерений	0,006	0,002	0,006	0,1	0,1	0,1	0,7	0,00002	0,00001	0,00002	0,07	0,07	0,07

Положение некоторых линий (2θ) КПШ (Fe излучение)

№ образца	$\bar{2}01$	002	131	041	060	$\bar{2}04$	$\bar{1}32$
7560	26,525	34,711	—	38,957	53,292	64,895	—
7337	26,526	34,724	—	38,800	53,268	64,888	—
7612	26,506	34,734	—	38,974	53,300	64,912	—
7555	26,519	—	—	—	53,277	64,930	41,023
7361	26,508	34,720	—	38,962	53,263	64,933	—
7085	26,496	34,733	—	—	53,271	64,996	40,859
7545	26,508	34,707	37,247	—	53,291	64,988	—
7060	26,496	34,753	—	—	53,308	65,033	—
7215	26,501	34,718	—	38,985	53,271	64,921	—
7811	26,503	34,715	—	38,980	53,255	64,900	40,885
7688	26,530	34,764	—	39,022	53,288	64,955	—
7608	26,523	34,730	—	—	53,260	65,068	—
7807	26,512	34,766	—	39,020	53,250	65,040	40,934
7087	26,524	34,766	—	—	53,254	65,036	—
7726	26,516	34,754	—	39,018	53,270	64,962	40,938
7674	26,530	34,732	—	38,997	53,246	64,951	40,912
7530	26,526	34,758	—	39,004	53,248	65,012	—
7535	26,503	34,762	37,996	38,996	53,217	65,046	—
7708	26,517	34,735	37,716	39,010	53,255	64,976	—
6082	26,553	34,780	—	39,013	53,217	64,998	40,904
7787	26,521	34,795	37,762	39,012	53,204	65,089	40,922
7096	26,538	34,794	37,780	39,011	53,223	65,079	40,911
6358	26,561	34,785	—	39,020	53,247	65,063	40,945
7412	26,574	34,793	37,793	39,007	53,206	65,093	40,936
7142	26,531	34,815	37,778	39,080	53,209	65,115	40,975
6215	26,533	34,783	37,779	39,017	53,224	65,089	40,960
Гиалофан	26,576	34,798	37,761	38,974	53,138	65,082	40,931

Результаты анализа дифрактограмм КПШ и данных микроанализа свидетельствуют о том, что в изученных нами образцах Na выделился в пертиты распада и входит в самостоятельную фазу — альбит; барий входит только в КПШ, в котором он распределяется равномерно.

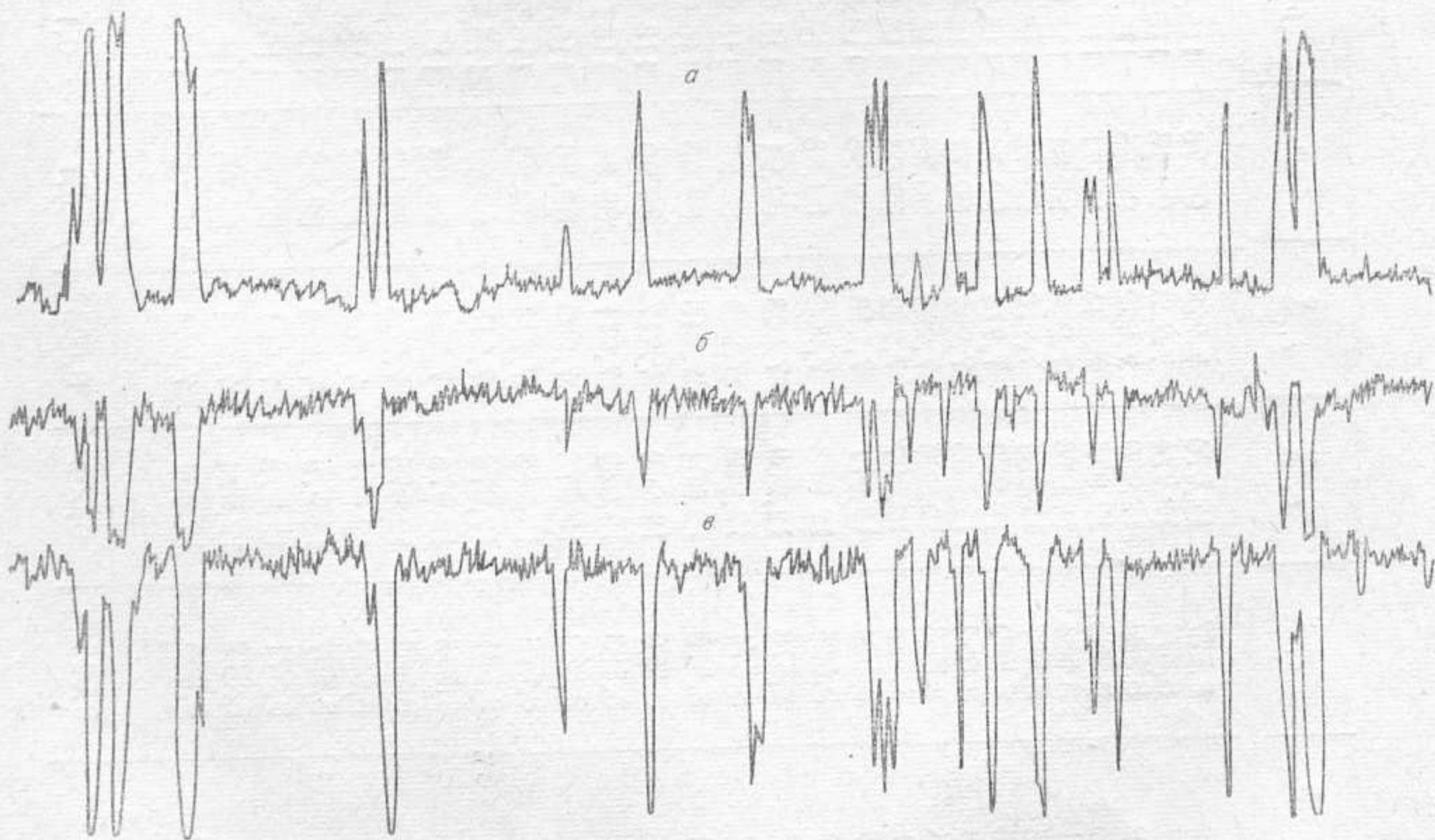


Рис. 33. Распределение Na (а), К (б) и Ва (в) в образце полевого шпата (3,6% Ва). Интенсивность показана в произвольных единицах. Диаметр луча — 1 мкм. Аналитик Л. А. Соломонова.

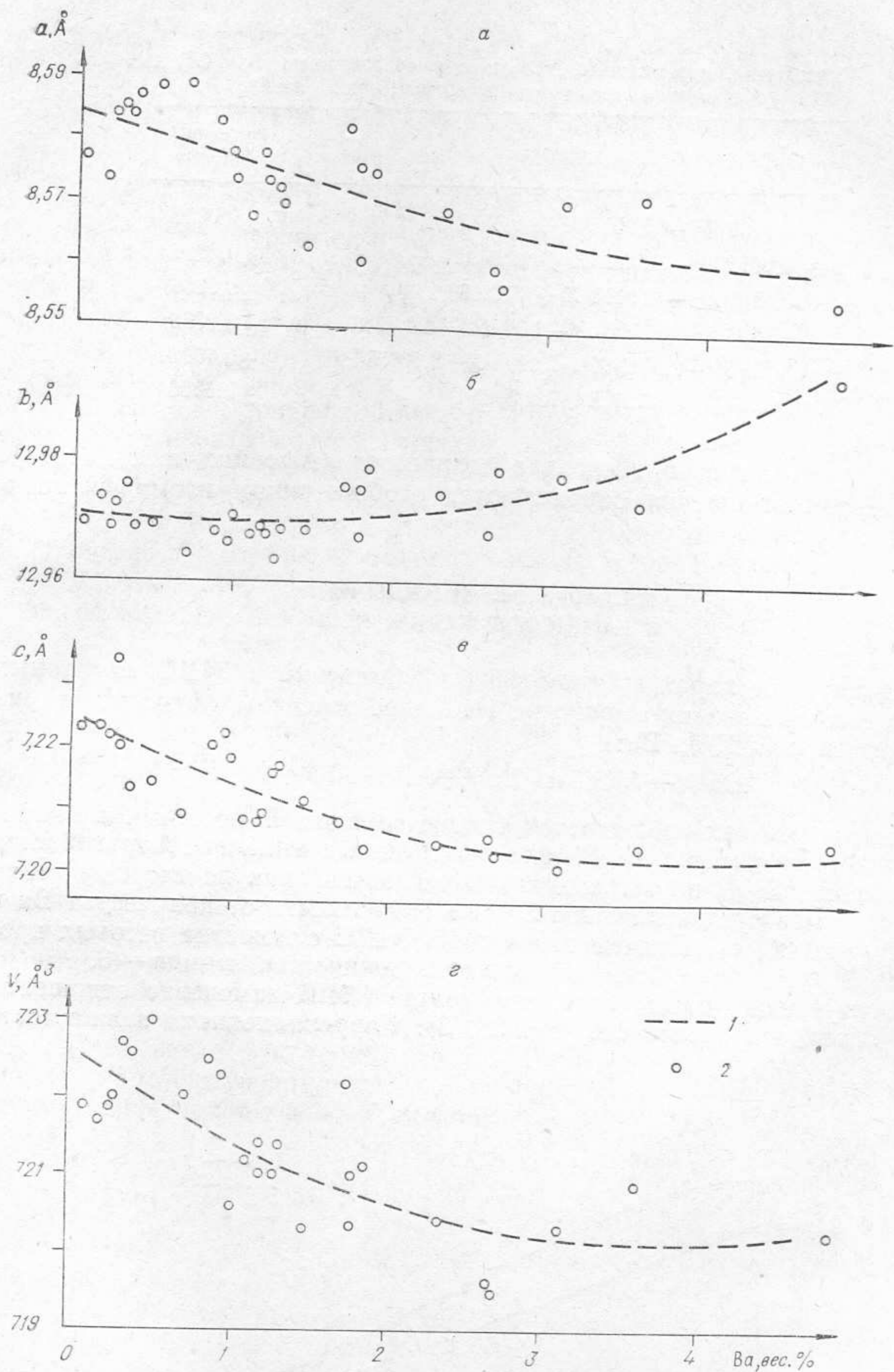


Рис. 34. Изменение линейных параметров a (а), b (б), c (в) и объема элементарных ячеек V (г) в зависимости от содержания Ва в КШП.
 1 — линии зависимости параметров и объема элементарных ячеек от содержания Ва, 2 — положение изученных образцов.

Кривые на графиках (рис. 34) проведены согласно корреляционным уравнениям, рассчитанным по способу Чебышева для малых количеств экспериментальных данных (Митропольский, 1961). Корреляционные уравнения и их ошибки представлены в табл. 19.

Вхождение Ва в структуру КШП в количестве до 2% вызывает уменьшение объема элементарной ячейки, параметров a и c . При более высоких содержаниях элемента эти величины остаются неизменными,

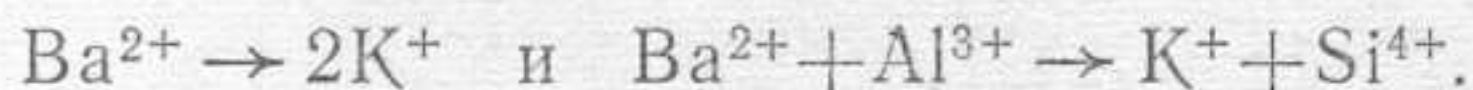
Уравнения, отражающие связь между содержанием Ва (X) в образцах и параметрами элементарной ячейки

Вид уравнения	Основная ошибка σ_{21}
$a = 0,0007 X^2 - 0,0088 X + 8,5848$	$\pm 0,0064$
$b = 0,0015 X^2 - 0,0029 X + 12,9712$	$\pm 0,0036$
$c = 0,0015 X^2 - 0,0113 X + 7,2243$	$\pm 0,0046$
$\alpha = -0,348 X^3 + 0,3295 X^2 - 0,9291 X + 90,7143$	$\pm 0,2898$
$\gamma = 0,0839 X^3 - 0,9018 X^2 + 2,9914 X + 87,0878$	$\pm 0,4993$
$V = 0,1626 X^2 - 1,2727 X + 722,5965$	$\pm 0,5986$

тогда как параметр b несколько возрастает (Афоница и др., 1973). Такие взаимоотношения определяются особым типом изоморфизма в изученных КПШ.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ КПШ

Рассмотрим характер изоморфных замещений в КПШ, связанных с вхождением Ва в их структуру. Наиболее вероятны следующие варианты замещения К на Ва:



В обоих вариантах соблюдается баланс зарядов. В первом типе замещения происходит только обмен крупными катионами и не затрагивается соотношение Si/Al в тетраэдрах. При замещении по второму типу должно изменяться отношение Si/Al в зависимости от количества Ва в КПШ (рис. 35, 1). Причем для чистых КПШ отношение весовых процентов Si к Al равно 3,12, а отношение количества атомов — 3.

В изученных нами барийсодержащих КПШ изменение отношения Si/Al оказалось иным (см. рис. 35, 2). Корреляционная зависимость

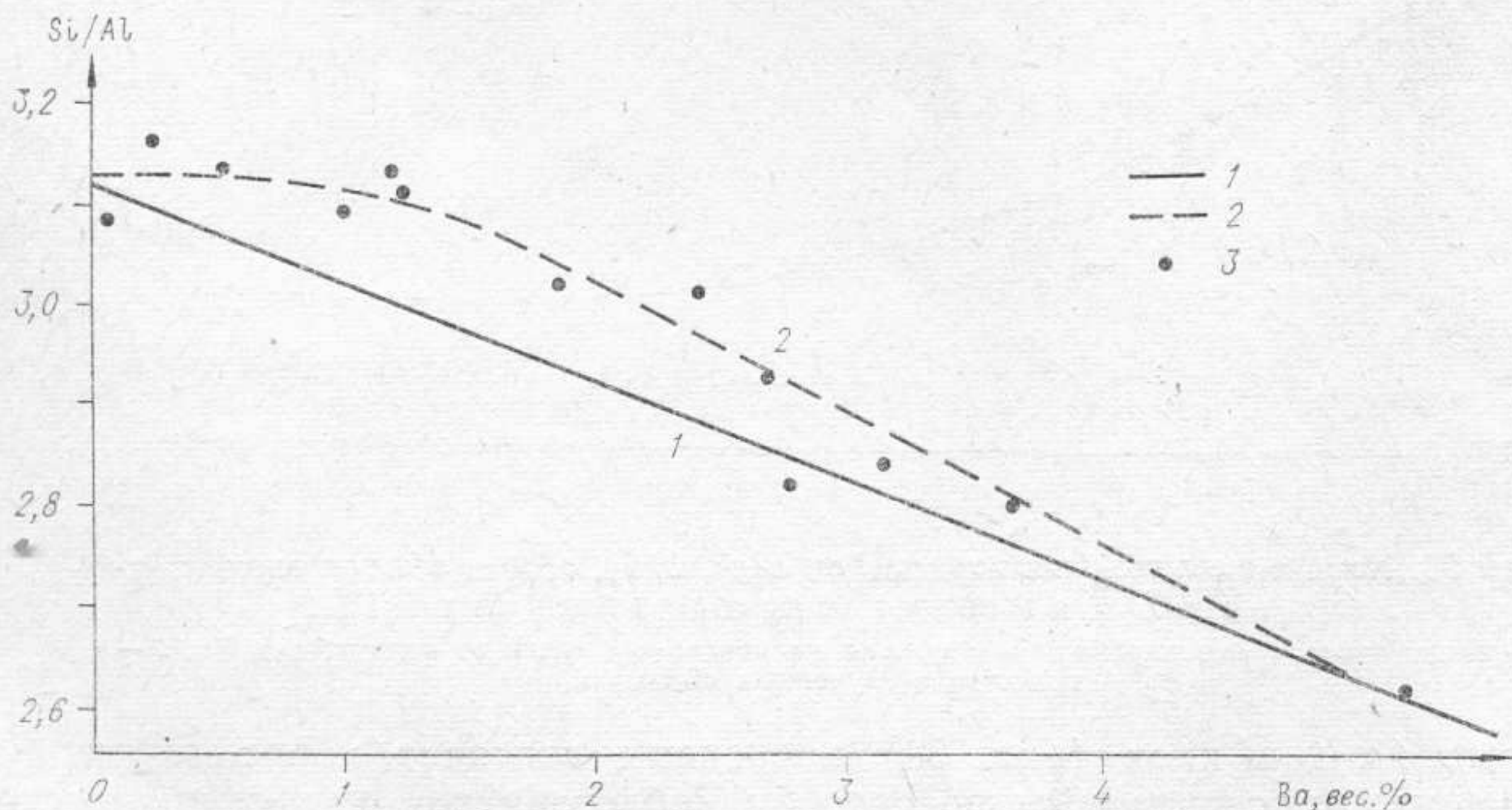


Рис. 35. Изменение отношения весовых процентов Si/Al при увеличении содержания Ва в КПШ Мамского района.

1 — теоретическая кривая отношения Si/Al для полевых шпатов, в которых осуществляется изоморфное замещение $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$; 2 — Si/Al для КПШ Мамского района; 3 — положение изученных образцов.

между отношением $\text{Si}/\text{Al}(X_2)$ и $\text{Ba}(X_1)$ выражается уравнением третьего порядка:

$$X_2 = 0,0097 X_1^3 - 0,0829 X_1^2 - 0,0751 X_1 + 3,1186$$

с основной ошибкой $\sigma_{21} = \pm 0,0360$.

Отношение Si/Al при низких содержаниях Ba (примерно до 1,5%) не изменяется и, вероятно, в этих полевых шпатах замещение K барием происходит по первому типу, т. е. без замещения Si на Al . При содержаниях Ba , превышающих 1,5%, наблюдается уменьшение отношения Si/Al , что служит указанием на вхождение Ba в структуру КПШ по второй схеме. Штриховая кривая (см. рис. 35, 2) сливается со сплошной только при содержании Ba в КПШ около 4%. Из этого можно предположить, что в интервале составов от 1,5 до 4% Ba действуют оба типа механизмов изоморфного замещения, однако роль первого типа уменьшается с увеличением содержания Ba в образцах. Можно предположить, что роль первого типа изоморфного замещения наиболее существенна до 2% Ba , так как в этой области экспериментальная кривая (см. рис. 35, 1) больше всего отклоняется от теоретической.

Как отмечалось выше (см. рис. 34), замещение барием K , а тем более замещение одним ионом Ba двух ионов K , приводит к уменьшению размеров элементарных ячеек. Напротив, замещение $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$ из-за большего расстояния $\text{Al}-\text{O}$ по сравнению с $\text{Si}-\text{O}$, вызывает увеличение размеров элементарных ячеек КПШ. Следовательно, параметры элементарных ячеек серии калий-бариевых полевых шпатов будут зависеть от соотношения I и II типа изоморфных замещений.

На кривой объемов элементарных ячеек в серии КПШ — цельзиан (рис. 36), обобщающей данные о КПШ из гранитов и пегматитов Мамского района для области содержаний цельзиана 0—10% и данные П. Гэя и Н. Роя (Gay, Roy, 1968) для содержаний цельзиана 10—100%, наблюдается закономерное изменение объема, обусловленное указанными выше причинами. Вначале, при содержаниях Ba от 0 до 2% (цельзиан — до 5,5%), когда преобладает I тип изоморфизма, объем элементарных ячеек уменьшается; если же имеют место одновременно два типа изоморфных замещений, происходит выполаживание кривой; и, наконец, когда осуществляется изоморфное замещение только II типа, объем элементарной ячейки увеличивается.

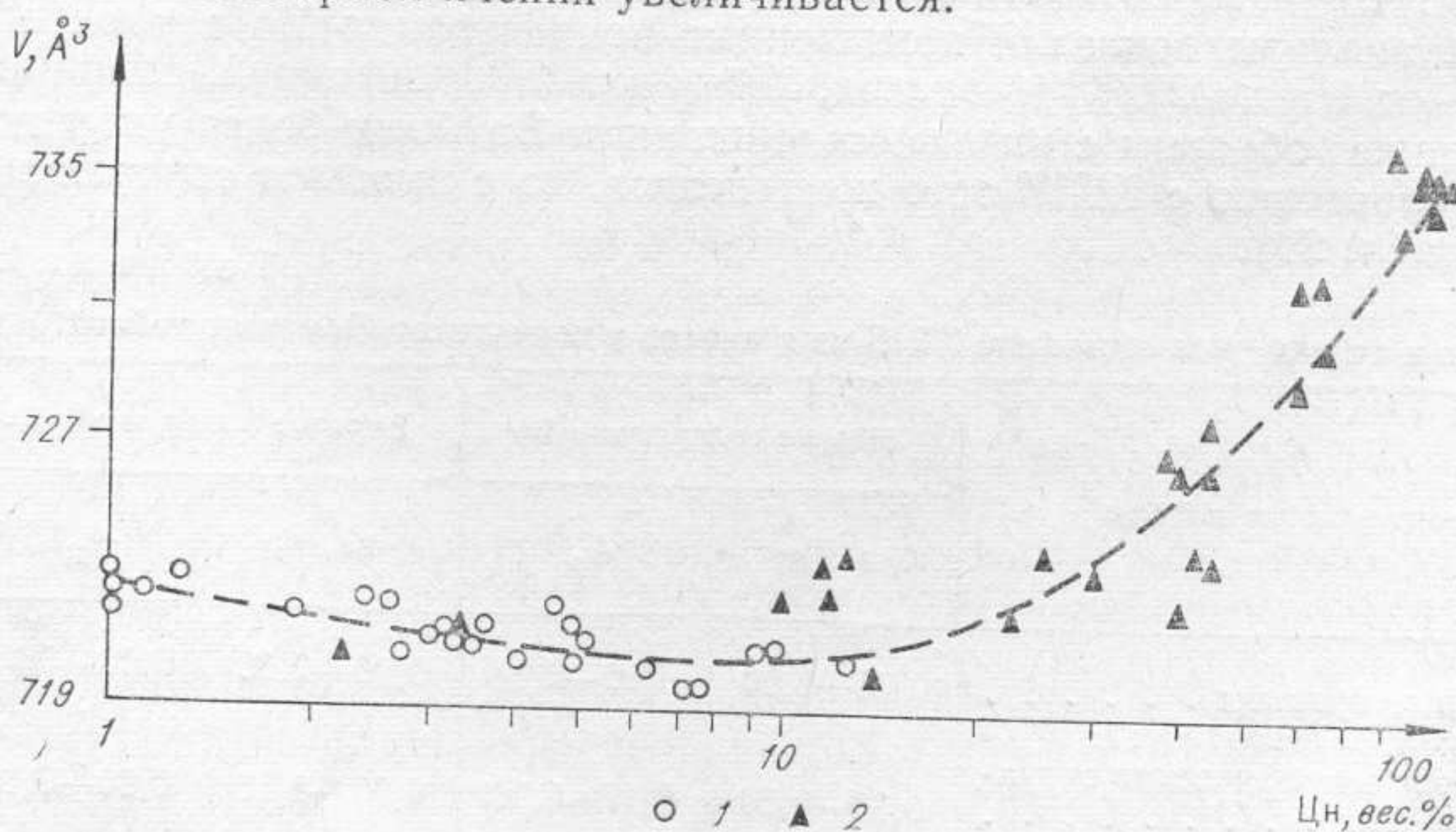


Рис. 36. Изменение объема элементарных ячеек полевых шпатов в ряду $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.
1 — КПШ Мамского района (Афонина и др., 1973), 2 — данные П. Гэя и Н. Роя (Gay, Roy, 1968).

Корреляционная зависимость между объемом элементарной ячейки и содержанием цельзиановой молекулы в природных полевых шпатах всей серии КПШ — цельзиан выражается уравнением $X_2 = -0,0001X_1^3 + 0,0074X_1^2 - 0,1334X_1 + 721,8161$, с основной ошибкой $\sigma_{21} = 1,2380$, где X_2 — объем элементарной ячейки, X_1 — количество цельзиановой молекулы в полевом шпате. Максимальное уменьшение объема элементарной ячейки при 2% Ва достигает примерно 3 \AA^3 , в то время как замещение $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$ в искусственных образцах при таком же содержании Ва вызывает увеличение объема элементарной ячейки примерно на 1 \AA^3 , т. е. для данного состава объем элементарной ячейки примерно на 4 \AA^3 меньше, чем следует ожидать при изоморфном замещении II типа. Такое уменьшение не может быть вызвано вхождением Na, так как для этого его необходимо около 1%, или больше половины из имеющегося в образце по данным химического анализа. Результаты изучения распределения Na в исследованных КПШ с помощью рентгеновского микроанализатора и определение их состава по дифрактометрическим данным показывают, что в КПШ не может быть растворено больше 0,1—0,2% Na, так как этот элемент находится в составе пертитовых вростков.

Нельзя объяснить уменьшение объема элементарных ячеек КПШ и изменением структурного состояния, ибо в данных образцах происходит (как будет показано далее) повышение симметрии элементарной ячейки, что должно вызывать увеличение ее размеров. Таким образом, изменение параметров элементарных ячеек барийсодержащих КПШ позволяет предполагать, что в полевых шпатах этой серии кроме замещения $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$ наблюдается вхождение Ва вместо 2К. Последнее замещение преобладает в КПШ, в которых содержится менее 2% Ва.

ВЛИЯНИЕ Ва НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ КПШ

Изучая триклинность КПШ для решения вопросов генезиса пегматитов и гранитов, авторы данной работы обнаружили, что в гранитах и пегматитах Мамского района имеются КПШ различного генезиса, рентгеновская триклинность (Δ_p) которых не превышает 0,4 и обычно составляет 0,0—0,2, независимо от генетической позиции КПШ. Спектральные анализы показали повышенные концентрации Ва в этих образцах — от 0,7 до 2,6% (Макагон, Шмакин, 1970; Афонина, Шмакин, 1970), причем образцы с низким содержанием Ва были более упорядочены по сравнению с КПШ того же генезиса, но с высоким содержанием Ва (табл. 20).

Т а б л и ц а 20

Состав и структурное состояние КПШ из гранитов и пегматитов Мамского района

Характеристика породы	Низкое содержание Ва		Высокое содержание Ва	
	Ва, %	Δ_p	Ва, %	Δ_p
Пегматоидные граниты	0,26—0,60	0,48—0,64	0,96—2,65	0,00—0,35
Пегматиты:				
Аплитовая и графическая структуры	0,32—0,59	0,47—0,79	0,89—1,80	0,10—0,30
Зона кварц-мусковитового замещения	0,01—0,06	0,77—0,98	0,71—1,20	0,15—0,40
Зона кварцевого замещения	0,01—0,07	0,88—1,00	—	—

Угол оптических осей ($2V$), степени моноклинной упорядоченности (Δ_z) и рентгеновской триклинности (Δ_p) барийсодержащих КПШ, распределение Al по тетраэдрическим положениям

№ образца	Ba, %	$-2V^\circ$	Δ_p	Δ_z	$Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}$	$Al_{T_{1o}}$	$Al_{T_{1m}}$	$Al_{T_{2o}} \approx Al_{T_{2m}}$
7560	0,055	86	0,95	0,96	0,97	0,97	0,0	0,01
7337	0,18	88	0,72	0,94	0,96	0,85	0,11	0,02
7612	0,22	81	0,80	0,95	0,98	0,88	0,10	0,01
7555	0,26	84	0,79	0,91	0,96	0,87	0,09	0,02
7361	0,31	88	0,86	0,89	0,94	0,90	0,04	0,03
7085	0,37	87	0,47	0,83	0,94	0,69	0,25	0,03
7545	0,50	86	0,92	0,86	0,94	0,93	0,01	0,03
7060	0,70	83	0,59	0,83	0,95	0,75	0,20	0,03
7215	0,89	80	0,81	0,91	0,97	0,89	0,08	0,02
7811	1,00	78	0,28	0,92	0,98	0,62	0,36	0,01
7688	1,10	69	0,35	0,89	0,97	0,65	0,32	0,02
7608	1,10	72	0,38	0,74	0,93	0,63	0,30	0,03
7807	1,18	70	0,10	0,76	0,93	0,50	0,43	0,03
7087	1,20	70	0,10	0,77	0,93	0,50	0,43	0,03
7726	1,26	He опр.	0,30	0,87	0,97	0,62	0,35	—
7674	1,30	73	0,30	0,85	0,96	0,62	0,34	—
7530	1,45	72	0,25	0,78	0,93	0,58	0,36	0,08
7535	1,70	He опр.	0,20	0,71	0,90	0,54	0,36	—
7708	1,80	78	0,18	0,83	0,96	0,56	0,40	0,03
6082	1,80	73	0,29	0,77	0,92	0,60	0,32	—
7787	1,86	74	0,00	0,65	0,85	0,43	0,42	—
7096	2,33	66	0,07	0,68	0,86	0,43	0,43	0,08
6358	2,65	70	0,00	0,73	0,90	0,45	0,45	0,08
7412	2,70	75	0,00	0,65	0,85	0,43	0,42	0,12
7142	3,10	75	0,00	0,63	0,85	0,43	0,42	0,12
6215	3,60	75	0,00	0,68	0,88	0,44	0,44	0,12
Гиалофан	4,83	He опр.	0,00	0,59	0,80	0,40	0,40	0,18

Примечание. Угол оптических осей КПШ измерялся на универсальном столике Федорова. Определения производились в зернах, где удавалось наблюдать оба выхода оптических осей непосредственно под микроскопом. При работе с мелкозернистыми образцами в шлифах проводился статистический отбор наиболее подходящих для измерения зерен.

Прочерк в графе $Al_{T_{2o}} \approx Al_{T_{2m}}$ обусловлен отсутствием определений содержания Al в образцах.

Наиболее детально было изучено структурное состояние описанной выше серии КПШ из гранитов и пегматитов Мамского района. Для этих полевых шпатов определены угол оптических осей $2V$, степень триклинности Δ_p , степень моноклинной упорядоченности Δ_z , распределение Al по тетраэдрическим положениям с использованием параметров и разности углов отражений 060 и $\bar{2}04$ (табл. 21). Все характеристики структурного состояния КПШ изменяются в зависимости от содержаний Ba (рис. 37). Степень триклинности уменьшается от 0,98 до 0 (при 2% Ba и более), а степень моноклинной упорядоченности — от 0,96 до 0,59 и изменяется монотонно во всем интервале изученных составов. Угол γ увеличивается от 87,7 до 90° (при 1,2% Ba и более). Характер распределения ионов Al по тетраэдрическим позициям (см. табл. 21, рис. 38) также указывает на снижение упорядоченности с увеличением содержания Ba.

Триклинные КПШ, содержащие Ba в количестве ниже 1%, обычно характеризуются высокой величиной Δ_p (0,7—1,0) и Δ_z (0,83—0,96), угол γ в них 88° и ниже. Данные по распределению Al в тетраэдрических позициях показывают, что Al находится в основном в положении T_{1o} . В группе образцов КПШ с содержанием Ba от 1 до 2% Δ_p изменяется от 0,4 до 0,1, а Δ_z — от 0,92 до 0,70; угол γ колеблется от 88 до 90°. Количество Al в положениях T_1 превышает 0,9, а распределение его

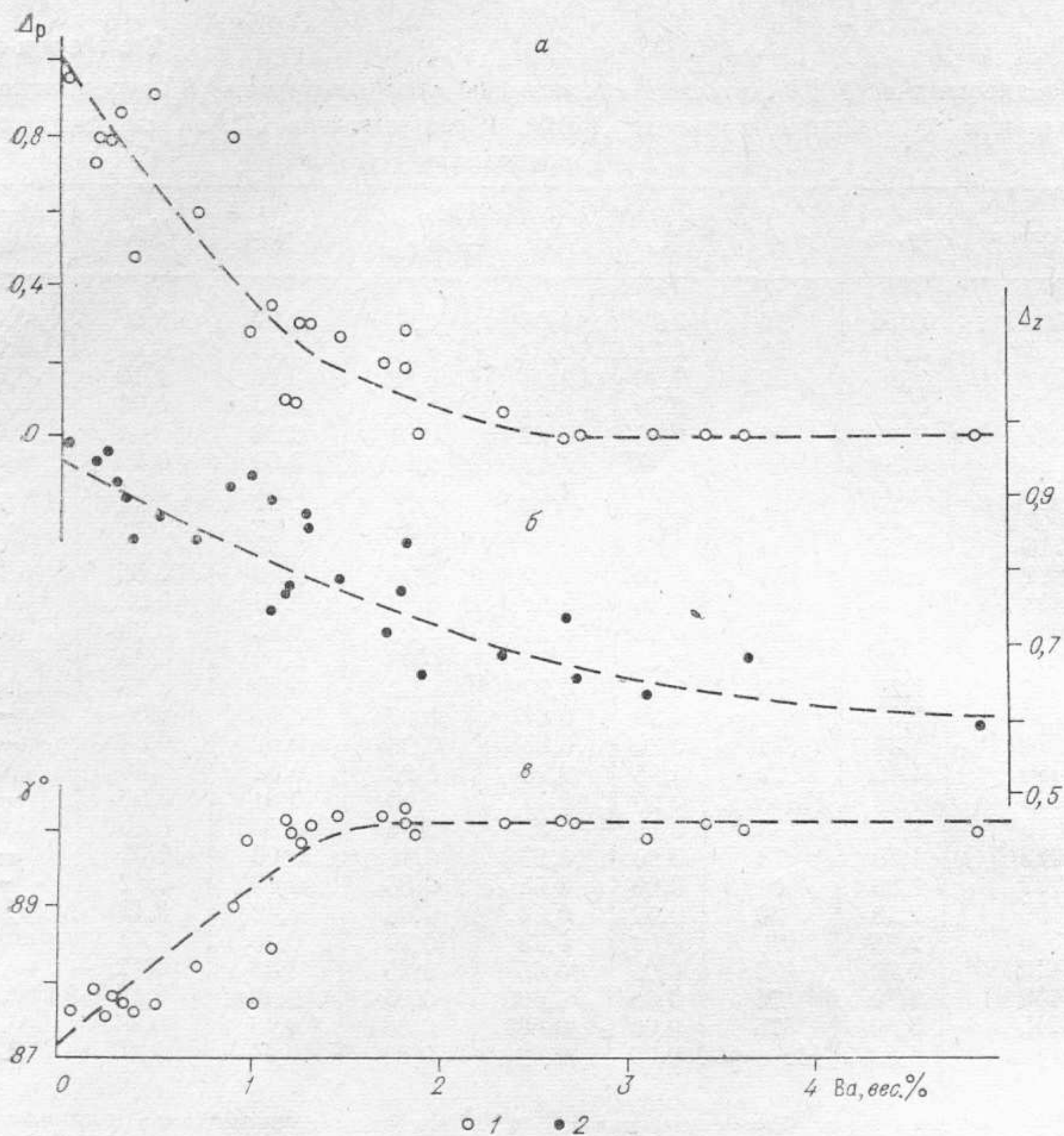


Рис. 37. Изменение степени триклинности Δ_p (а), моноклинной упорядоченности Δ_z (б), угла γ (в) элементарных ячеек КПШ Мамских пегматитов в зависимости от содержания в них Ва.
1 — Δ_p и γ° ; 2 — Δ_z .

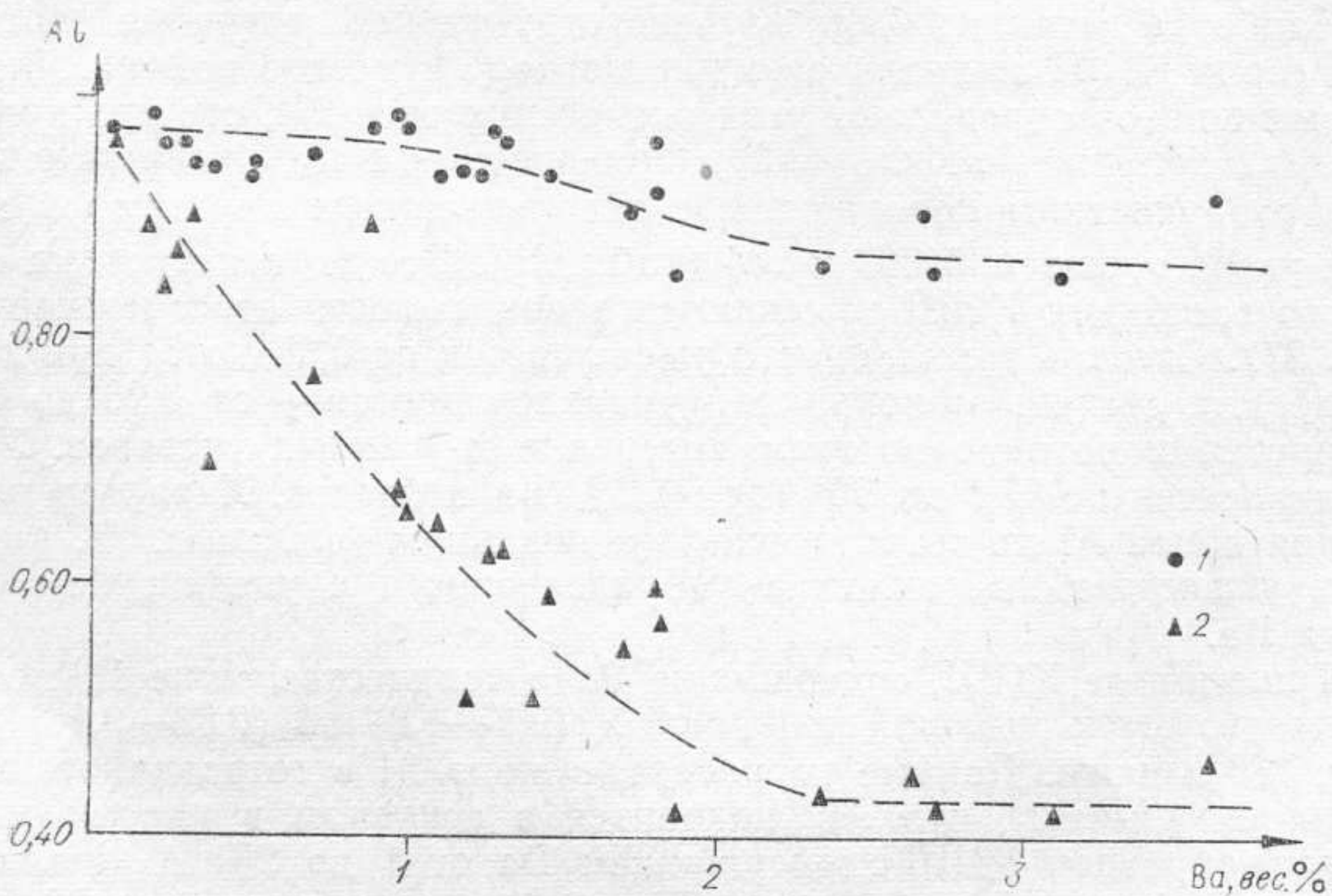


Рис. 38. Количество Al в положениях $T_{1O}+T_{1m}$ (1) и T_{1O} (2) в зависимости от содержания Ва в образцах.

между положениями T_{10} и T_{1m} неравномерно, так что в T_{10} количество Al выше, а в T_{1m} ниже 0,5. Полевые шпаты, которые содержат более 2% Ba, имеют Δ_p , близкое к нулю, а Δ_z в них меньше 0,75, угол γ равен 90° . Количество Al в положениях T_{10} и T_{1m} близко и составляет 0,42—0,45, а в T_2 оно равно 0,16—0,24.

Таким образом, с возрастанием содержания Ba в КПШ в изученном интервале состава количество Al в тетраэдрических положениях T_{10} резко уменьшается от 0,97 до 0,43, а в T_{1m} возрастает от 0 до 0,45, так что общее количество Al в положениях T_1 понижается незначительно. Необходимо также подчеркнуть, что понижение количества Al в положениях T_1 и, особенно, T_{10} происходит при повышении общего количества Al в КПШ.

В соответствии с этим на диаграмме структурного состояния (рис. 39) полевые шпаты, содержащие менее 1% Ba, располагаются в поле максимального микроклина; полевые шпаты, в которых 1—2% Ba, находятся в поле высокого микроклина. Точки КПШ, в которых количество Ba больше 2%, лежат на оси Δ_z в области, соответствующей максимальным значениям Δ_z для промежуточного ортоклаза и минимальным — низкого.

Моноклинные гиалофаны, согласно данным, приводимым У. А. Диром и др. (1966), имеют $2V$ от 48 до -79° . По диаграмме Винчелла (Winchell, 1949), угол оптических осей барийсодержащих полевых шпатов всегда превышает -60° . Н. Рой (Roy, 1965), детально изучавший изменение угла оптических осей в серии ортоклаз — цельзиан, проводит плавную зависимость угла $2V$ от содержания цельзиана в полевом шпате в области 0—10% цельзиановой составляющей и значений $2V = -40$ — 60° . Однако он при этом игнорирует свои же опре-

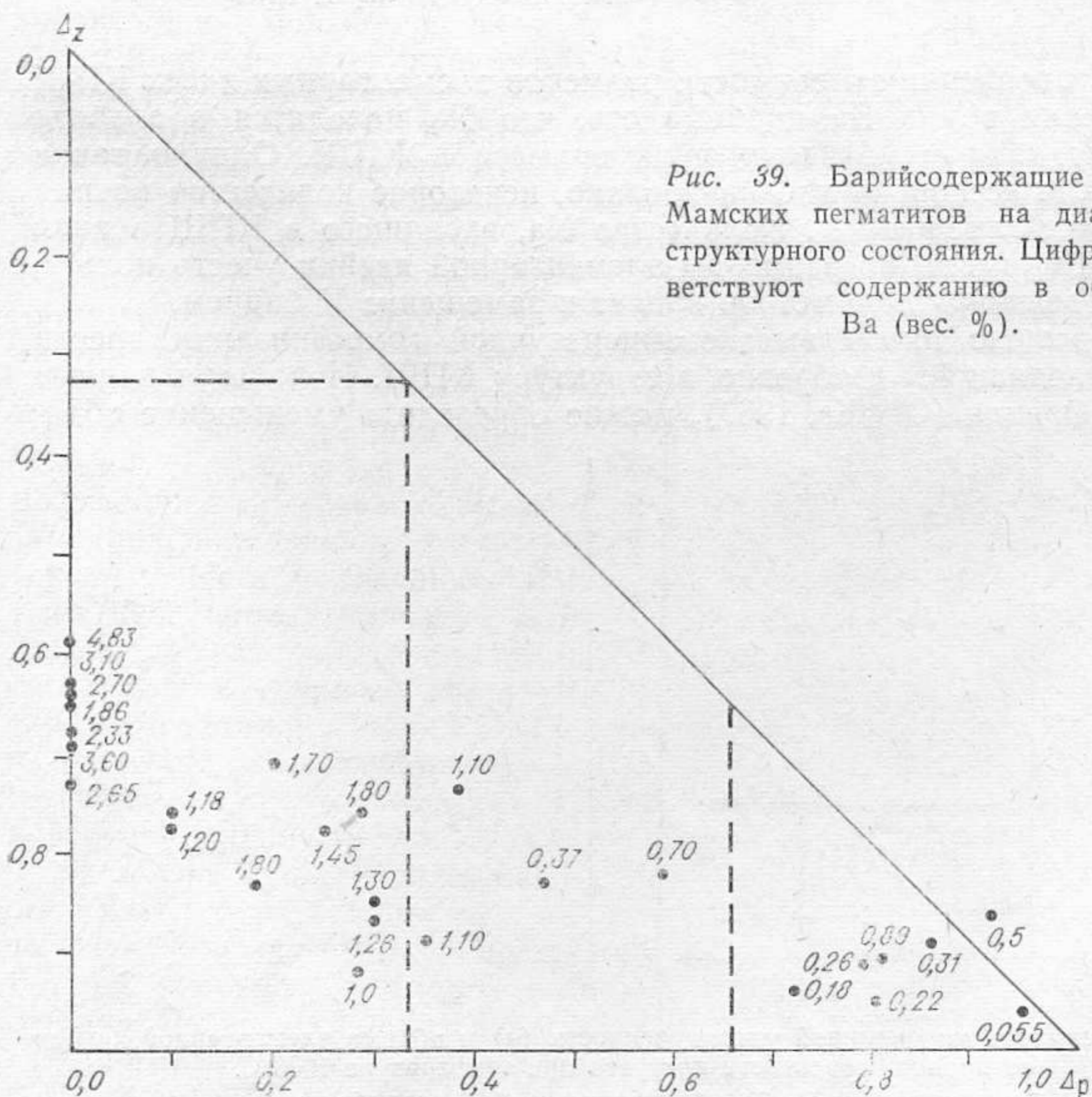


Рис. 39. Барийсодержащие КПШ Мамских пегматитов на диаграмме структурного состояния. Цифры соответствуют содержанию в образцах Ba (вес. %).

деления угла оптических осей в барийсодержащих ортоклазах и гиалофанах, минимальные значения для которых составляют $(-)-62,6-(-)-66^\circ$. Эти данные, а также полученные нами значения угла $2V$ указывают, что более правильной является диаграмма Винчелла, а угол оптических осей ниже -60° встречается, видимо, только в калиевых полевых шпатах с очень малыми количествами Ва.

На упорядоченность КПШ, как уже указывалось, влияют различные факторы. Изученные КПШ из пегматоидных гранитов и пегматитов Мамского слюдоносного района образовались при разных физико-химических условиях (см. табл. 13), однако в дальнейшем многие пегматитовые тела подвергались процессам послемагматического замещения, сопровождавшимся сильным влиянием упорядочивающих факторов (воздействие водных растворов при $400-500^\circ\text{C}$), которое особенно сильно в зонах пегматитовых тел, формирующихся на послемагматическом этапе. В случаях, когда эти зоны содержат КПШ с низкой концентрацией Ва, последние характеризуются наиболее упорядоченным структурным состоянием. Однако КПШ с высоким содержанием Ва в зонах интенсивного послемагматического замещения и, следовательно, сильного воздействия упорядочивающих факторов имеют низкую степень триклинности или моноклинны. Главным различием между образцами КПШ является разное содержание Ва. Именно оно сказывается на структурном состоянии КПШ. Присутствие катионов Ва мешает миграции Al из положения T_{1m} в положение T_{1o} . Степень триклинности равна нулю, если содержание Ва в КПШ достигает 2%. При этом степень моноклинной упорядоченности может быть достаточно высокой.

ОПЫТЫ ПО ГОМОГЕНИЗАЦИИ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ КПШ

При установлении зависимости размеров элементарных ячеек КПШ от содержания в них Ва принималось, что Na находится в альбите и не входит в качестве изоморфной примеси в КПШ. Однако такое представление несколько идеализировано, некоторое количество натрия все же может замещать К. Количество Na, входящего в КПШ в виде изоморфной примеси, по размерам элементарной ячейки учесть нельзя, так как на величину параметров влияет и замещение К барием.

Было решено путем высокотемпературной гомогенизации ввести весь Na, находящийся в образце, в структуру КПШ. Используя данные работы Ф. Орвиля (Orville, 1967), можно определить уменьшение объе-

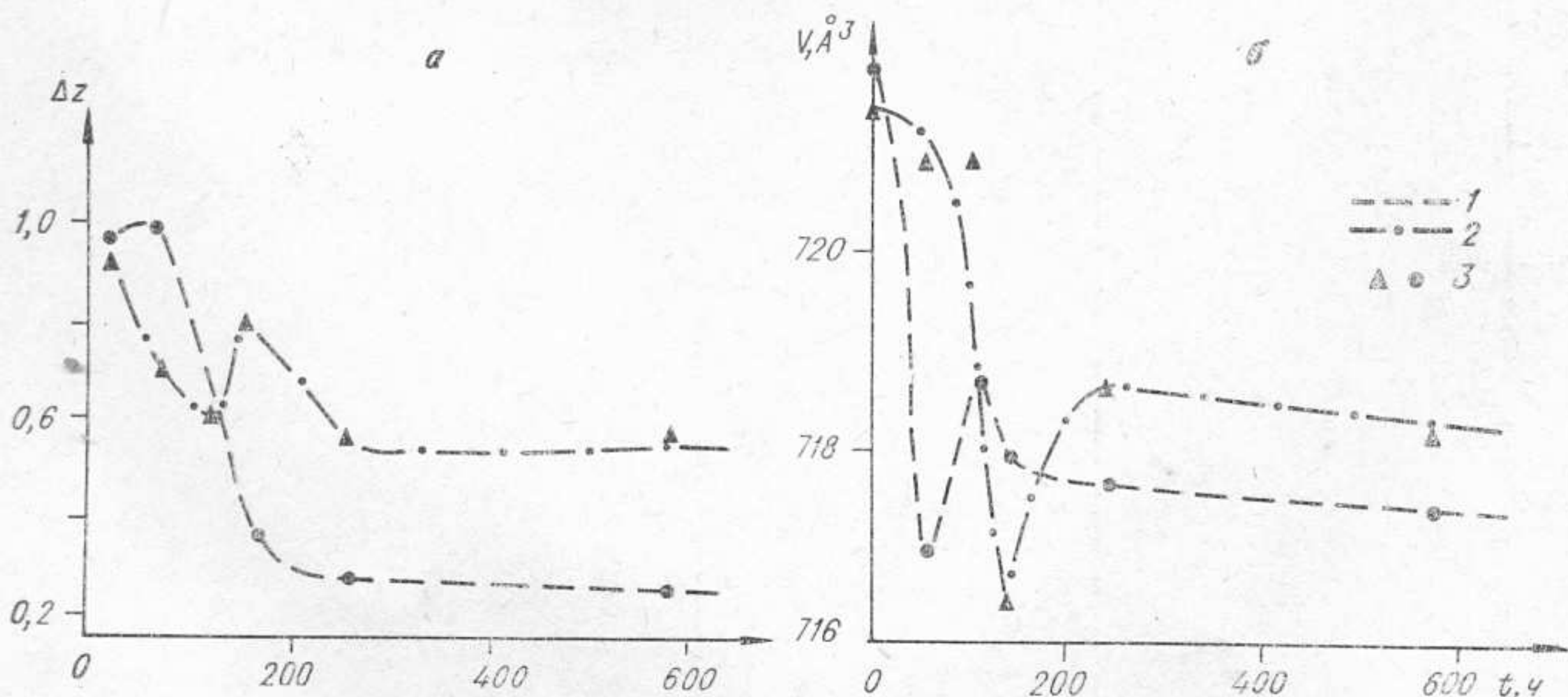


Рис. 40. Зависимость моноклинной упорядоченности (а) и объема элементарной ячейки (б) от продолжительности прогрева при температуре 1050°C .

Образцы: 1 — 7560; 2 — 7811; 3 — положение изученных образцов.

Параметры полевых шпатов, прогретых в течение различного времени

№ образ-	Время прогрева, ч	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α°	β°	γ°	$V, \text{Å}^3$	$a^*, \text{Å}^{-1}$	$b^*, \text{Å}^{-1}$	$c^*, \text{Å}^{-1}$	$\alpha^{* \circ}$	$\beta^{* \circ}$	$\gamma^{* \circ}$	Δ_z
7560	0	8,577	12,970	7,223	90,78	115,96	87,63	721,9	0,12977	0,07717	0,15398	90,29	64,05	92,25	0,95
	54	8,528	12,975	7,208	90,86	115,91	87,82	716,9	0,13045	0,07713	0,15423	90,10	64,10	92,00	1,00
	110	8,534	12,995	7,207	90,94	115,86	87,82	718,7	0,13029	0,07701	0,15418	90,02	64,16	91,97	0,63
	143	8,533	13,010	7,191	90,55	115,91	89,04	717,9	0,13030	0,07688	0,15461	89,85	64,09	90,79	0,36
	239	8,535	13,015	7,187	89,98	116,00	89,96	717,6	0,13036	0,07683	0,15480	90,04	64,00	90,06	0,28
	576	8,533	13,016	7,190	90,02	115,98	89,75	717,3	0,13038	0,07680	0,15474	90,10	64,01	90,26	0,29
7811	0	8,571	12,970	7,220	89,92	116,00	90,20	721,4	0,12981	0,07710	0,15409	89,99	64,00	89,82	0,92
	54	8,563	12,974	7,208	89,94	115,84	89,96	720,9	0,12975	0,07706	0,15414	90,09	64,16	90,07	0,70
	110	8,563	12,985	7,204	89,97	115,86	90,02	720,9	0,12977	0,07701	0,15425	90,03	64,14	90,00	0,62
	143	8,537	12,959	7,211	90,10	116,11	89,46	716,4	0,13045	0,07717	0,15443	90,16	63,89	90,54	0,81
	239	8,549	12,970	7,199	90,06	115,90	89,99	718,6	0,13002	0,07704	0,15442	89,93	64,10	89,98	0,57
	576	8,544	12,978	7,200	90,03	115,93	89,89	718,1	0,13013	0,07705	0,15443	89,99	64,07	90,13	0,59

ма элементарной ячейки, обусловленное влиянием присутствующего в образце Na, количество которого определено химическим путем, и ввести поправку на эту величину в значения объема элементарной ячейки, полученные для прогретых образцов. Кроме того, удобно сравнивать размеры элементарных ячеек КПШ одинакового структурного состояния.

Для установления времени, необходимого для прогревания КПШ, образцы 7560 (0,055% Ва) и 7811 (0,96% Ва) были прогреты при 1050°C в течение различного времени: от 54 до 576 ч (табл. 22, рис. 40).

При прогревании одновременно идут два процесса: гомогенизация полевых шпатов и их разупорядочение. Гомогенность чистого КПШ была достигнута за 54 ч, а образца 7811 — за 143 ч. За это время объем элементарной ячейки значительно уменьшился из-за вхождения в элементарную ячейку Na, ионный радиус которого меньше, чем K (см. табл. 22). Вхождение Na в решетку КПШ вызывает увеличение ее моноклинной упорядоченности, поэтому на рис. 40 минимальному значению объема при прогреве 54 ч (для 7560) и 143 ч (для 7811) соответствует повышение степени моноклинной упорядоченности. Дальнейшее прогревание вызывает разупорядочение элементарной ячейки и связанное с этим некоторое увеличение ее размеров. Для получения стабильного структурного состояния элементарной ячейки КПШ в процессе гомогенизации их необходимо прогревать при температуре 1050° не менее 400 ч.

Образцы барийсодержащих КПШ с известным количеством Na в них были прогреты при температуре 1050°C в течение 480 ч. Дифрактограммы прогретых образцов свидетельствовали об их гомогенно-

№ образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α°	β°	γ°	$V, \text{Å}^3$
7560	8,533	13,026	7,190	90,02	115,98	89,75	718,2
7612	8,552	13,012	7,189	90,08	115,72	90,17	720,7
7555	8,564	13,033	7,189	90,05	116,04	89,89	720,9
7361	8,531	13,008	7,169	90,00	115,70	90,00	717,1
7060	8,546	13,035	7,183	90,06	116,06	89,96	718,8
7811	8,544	12,978	7,200	90,05	115,93	89,90	718,1
7688	8,542	13,022	7,183	90,07	116,06	89,85	717,8
7807	8,518	12,999	7,185	90,00	116,02	90,00	715,0
7674	8,531	13,006	7,192	89,95	116,04	89,93	717,0
7530	8,540	13,027	7,176	89,99	116,05	90,14	717,2
6082	8,541	13,027	7,177	90,05	116,04	89,93	717,5
7708	8,528	13,013	7,169	90,00	115,87	90,00	715,9
7096	8,521	13,045	7,182	89,98	115,94	90,00	717,8
7142	8,539	13,021	7,176	90,06	116,06	89,92	716,8

сти. Наблюдается значительное уменьшение объема элементарной ячейки КПШ после их прогревания, которое объясняется вхождением в структуру КПШ всего имеющегося в образце Na. Используя график зависимости объема элементарной ячейки от содержания Na в полевых шпатах (Orville, 1967), была введена поправка на уменьшение объема элементарной ячейки КПШ из-за вошедшего в нее Na (табл. 23). В группе образцов с содержаниями Ba до 1% его увеличение сопровождается уменьшением рассчитанного таким способом объема элементарной ячейки (рис. 41), что обусловлено особенностями вхождения Ba на позиции K без компенсации алюминием (I тип изоморфизма). При содержаниях Ba в данной серии КПШ более 1%, наряду с первым типом изоморфного замещения, вхождение Ba в структуру КПШ сопровождается замещением Si алюминием. Присутствие обоих типов изоморфизма ведет к выполаживанию кривой зависимости объема элементарной ячейки от содержания Ba в ней. Установленная ранее на природных образцах зависимость размера параметров и объема элементарной ячейки от содержания Ba и характера его изоморфизма в КПШ подтвердилась при исследовании образцов, гомогенизированных путем высокотемпературного прогревания.

Таким образом, сопоставляя рентгеновские данные, полученные для природных и гомогенизированных образцов, с их составом, мы убедились, что в КПШ Ba может замещать K как с одновременным

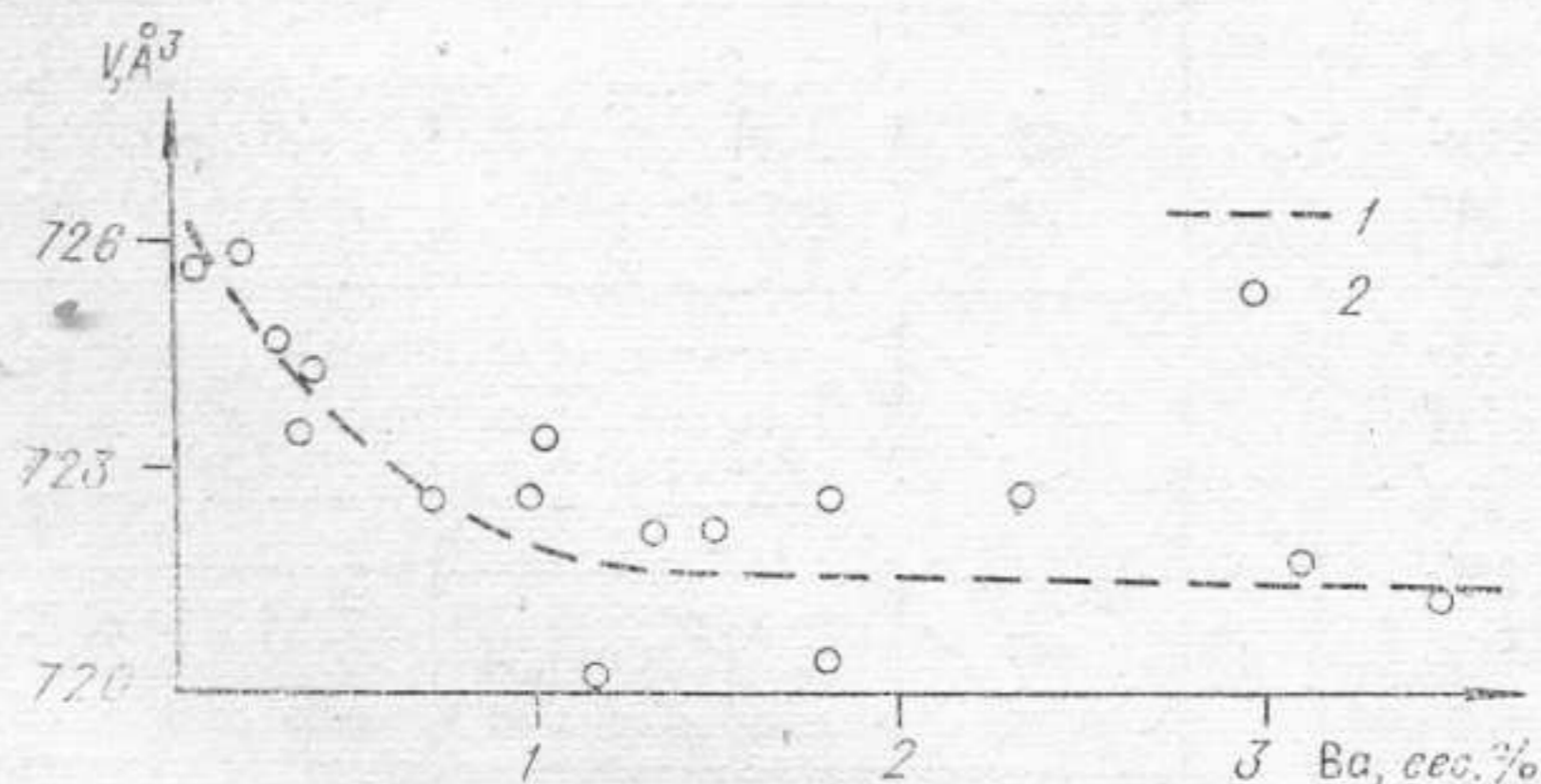


Рис. 41. Изменение $V_{\text{испр}} \text{Å}^3 = V_{\text{прогр}} - V_{\text{расщ.}}$ на Na прогретых при 1050° в течение 480 ч КПШ Мамских пегматитов в зависимости от содержания в них Ba. 1 — кривая зависимости; 2 — положение изученных образцов.

замещением Si на Al, так и без такового. Было сделано предположение, что в последнем случае ион Ba^{2+} замещает 2K^+ . Кроме того, вхождение Ba в решетку КПШ влияет на процесс упорядочения. Однако механизм явления остался невыясненным. Кроме того, не доказано, что Ba замещает 2K , а не компенсирует заряд каким-либо другим способом. Дополнительные сведения для

прогретых КПШ

$V, \text{Å}^3,$ испр. на Na	Δ_z	$a^*, \text{Å}^{-1}$	$b^*, \text{Å}^{-1}$	$c^*, \text{Å}^{-1}$	α°	β°	γ°
723,5	0,19	0,13038	0,07677	0,15474	89,80	64,01	90,01
726,0	0,33	0,12980	0,07685	0,15440	89,85	64,28	89,97
724,8	0,22	0,12997	0,07673	0,15482	90,00	63,96	90,11
723,5	0,32	0,13054	0,07687	0,15477	90,00	64,03	90,00
722,7	0,15	0,13026	0,07671	0,15498	89,95	63,93	90,01
722,6	0,59	0,13013	0,07705	0,15443	89,99	64,07	90,13
723,5	0,20	0,13031	0,07679	0,15495	90,00	63,95	90,14
720,1	0,38	0,13072	0,07693	0,15486	90,00	63,93	90,00
722,3	0,39	0,13046	0,07689	0,15475	90,03	63,96	90,18
722,5	0,11	0,13033	0,07676	0,15511	89,96	63,95	89,86
722,7	0,12	0,13030	0,07677	0,15508	89,94	63,96	90,10
720,4	0,18	0,13033	0,07684	0,15502	90,00	64,13	90,00
722,8	0,10	0,13051	0,07666	0,15485	90,02	64,06	90,01
721,8	0,15	0,13036	0,07680	0,15512	89,97	63,94	90,06

ответа на эти вопросы можно получить из данных по термолюминесценции КПШ и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в его кристаллах.

**СВЯЗЬ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
И ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ КПШ С ИХ СОСТАВОМ
И СТРУКТУРОЙ**

В последнее время возрос интерес к изучению термостимулированной люминесценции (ТСЛ) полевых шпатов, который обусловлен возможностью получения путем исследования ТСЛ новых данных о структурных особенностях этой группы минералов (Иоффе, Янчевская, 1968; Марфунин, Бершов, 1970; Щербаков и др., 1971) или использования ТСЛ как типоморфного признака КПШ для разделения различных гранитоидов и пегматитов.

Исследования ТСЛ проводились в Институте геохимии и физики минералов (ИГФМ) АН УССР из навески 100 мг порошка КПШ, фракция 0,15—0,50 мм, со скоростью нагрева —20 град/мин. Полученные кривые ТСЛ сопоставлялись по температурному положению максимумов и величине их интенсивности (I).

Наиболее важным пиком, представленным на кривых ТСЛ всех КПШ, является пик с максимумом при температуре 190—235°. Как указано в работе А. С. Марфунина и Л. В. Бершова (1970), пик ТСЛ с максимумом около 220° обусловлен электронно-дырочным центром, возникающим при вхождении Al^{3+} на позиции Si^{4+} в тетраэдрах полевых шпатов. Положительная дырка локализуется на ионе кислорода. Механизм образования дырочных центров в каркасных алюмосиликатах изучен В. А. Иоффе и И. С. Янчевской (1968) на примере упорядоченного альбита. Если структура альбита упорядочена, отрыв электрона и образование дырочного центра происходят при облучении рентгеновскими лучами. В неупорядоченных структурах полевых шпатов ионы Al не занимают определенных положений и могут находиться в тетраэдрах, в которых для ионов кислорода невозможна прочная связь со щелочными ионами из-за большого расстояния между ними. В этом случае щелочные ионы выступают в роли ловушки электронов и стабилизируют положение электронно-дырочного центра, что вызывает в дальнейшем ТСЛ без облучения.

Изучение ТСЛ с максимумом при температурах 190—235°, а также особенностей состава и структурного состояния КПШ из гранитов мусковитовых пегматитов показало, что между ними существует закономерная связь. Увеличение содержания Ва, входящего в КПШ без участия Al, приводит к изменению структурного состояния; при этом I пика ТСЛ, обусловленного дырочными центрами, возрастает (рис. 42), так как ион Ва, замещая два иона К, образует прочную связь с ионами кислорода из ближайшего окружения и выступает в роли ловушки (для некомпенсированных электронов вокруг вакансии), чем способствует образованию дырочного центра в алюмокислородном тетраэдре. Между степенью рентгеновской триклинности (Δ_p) и I в таких КПШ существует четкая обратная корреляционная связь (см. рис. 42, а), на наличие которой указывается в работе И. Б. Щербакова и др. (1971). Эта связь обусловлена тем, что обе величины отражают структурное состояние КПШ, определяемое в изученной серии образцов количеством Ва, вошедшего в решетку минерала.

Вхождение Al вместе с Ва в решетку полевого шпата ведет к перестройке структуры из ортоклазовой в гиалофановую, в которой Ва образует две связи и теряет способность стабилизировать дырочные центры в алюмокислородных тетраэдрах. Поэтому с увеличением количества Ва в таких КПШ происходит понижение не только Δ_p , но и I (см. рис. 42), причем уменьшение последней происходит в группе образцов с $\Delta_p = 0$, указывая на дальнейшее изменение структуры в этих полевых шпатах. Важно отметить, что бариевый ортоклаз, по данным А. С. Марфунина и Л. В. Бершова (1970), характеризуется отсутствием изученных дырочных центров в его решетке. Переход от изоморфизма $Ba^{++} \rightarrow 2K^+$ к изоморфизму $(Ba^{2+}Al^{3+}) \rightarrow (K^+Si^{4+})$ выражается в наличии экстремума на кривых, отражающих зависимость I исследуемого пика ТСЛ от количества Ва и связь между Δ_p полевых шпатов и I .

Таким образом, анализ изменения пика ТСЛ подтверждает высказанное выше предположение: с увеличением количества Ва, входящего в решетку КПШ, происходит изменение структурного состояния от упорядоченных микроклинов к разупорядоченным бариевым ортоклазам и затем переход от ортоклазовой структуры к гиалофановой.

Полученные данные позволяют считать, что при малых содержаниях Ва (до 1%) в КПШ Мамских гранитов и пегматитов изоморфное замещение осуществляется не компенсационным путем $(Ba^{2+} + Al^{3+}) \rightarrow (K^+ + Si^{4+})$, а за счет дырочных вакансий $(Ba^{2+} + \square) \rightarrow (K^+ + K^+)$. Эта гипотеза находит свое подтверждение в уменьшении размеров эле-

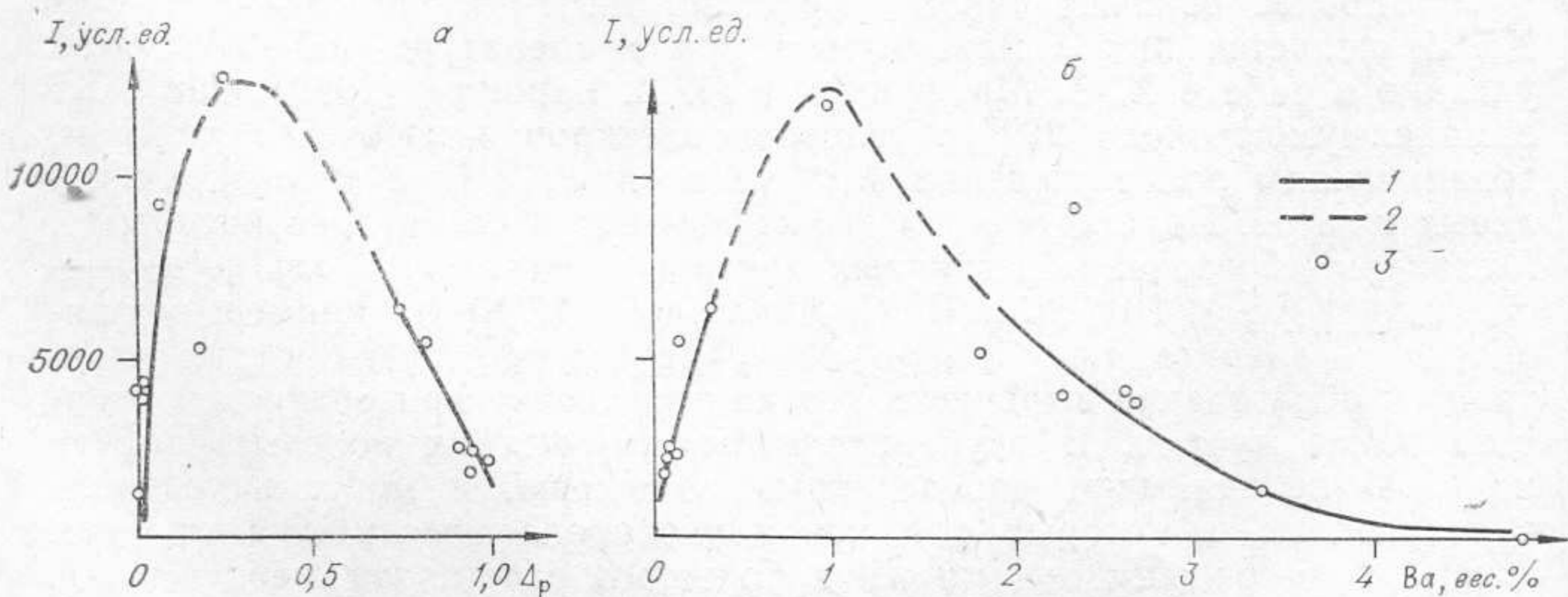


Рис. 42. Зависимость интенсивности I пика ТСЛ при 220°C в барийсодержащих КПШ от степени их рентгеновской триклинности (а) и количества Ва в образцах (б).

1 — достоверная зависимость; 2 — предполагаемая зависимость; 3 — положение изученных образцов.

ментарной ячейки, постоянстве отношения Si/Al и увеличении интенсивности термолюминесценции, обусловленной возникновением дырочных центров в алюмоокислородных тетраэдрах. Изоморфное замещение II типа $(\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{Si}^{4+})$ вызывает увеличение размеров элементарной ячейки, уменьшение отношения Si/Al и отсутствие термолюминесценции при увеличении количества Ba в образцах.

Предположение о существовании дефектов в позиции M для природных полевых шпатов выдвигается нами впервые. Но для искусственных образцов это уже было установлено. Х. Гранди и И. Ито (Grundy, Ito, 1974) синтезировали стронциевый полевой шпат, а Е. Бруно и А. Фачинелли (Bruno, Facchinelli, 1974) — кальциевый полевой шпат, формула которых может быть представлена в виде $M_{1-2z}^{2+} \square_z \text{Al}_{2-2z} \text{Si}_{2+2z} \text{O}_8$, где M — Sr или Ca.

В калиевых полевых шпатах место вакансии может занимать какая-либо группа атомов, имеющая размеры, сопоставимые с размерами иона K^+ . Изучение наших образцов КПШ методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), выполненное И. В. Матяшем с сотрудниками (ИГФМ АН УССР), показало наличие в образцах с I типом изоморфизма радикала NH_3^+ . В КПШ, где Ba входит по II типу, $\text{BaAl} \rightarrow \text{KSi}$, этот радикал не обнаружен (табл. 24).

Недавно Н. Н. Багмут и др. (1975) показали, что при рентгеновском облучении образцов КПШ происходит рост интенсивности сигнала от NH_3^+ . Этот радикал стабилен до температуры 200°C , при которой он исчезает. Радикал планарен и строго ориентирован в пространстве. Поскольку сигнал NH_3^+ обнаружен только в образцах глубинных КПШ, авторами было предположено, что в условиях больших давлений ион NH_3^+ может замещать ион K^+ .

Однако возможность такого замещения вызывает сомнение из-за нереальности существования радикала в свободном состоянии и диффузии его в решетке КПШ. В связи с этим предлагается следующий механизм возникновения радикала NH_3^+ . В КПШ наряду с Ba входит нейтральная группа атомов, т. е. осуществляется изоморфное замещение $(\text{Ba}^{2+} + \text{NH}_3) \rightarrow (\text{K}^+ + \text{K}^+)$. Ba занимает место одного иона K, а NH_3 — другого. Находясь в электрическом поле, молекула NH_3 становится диполем (рис. 43), который планарен, ориентирован в пространстве и анизотропен. Один из двух несвязанных электронов этого диполя может перейти к Ba^{2+} , т. е. возникает радикал NH_3^+ . Такой переход электрона облегчается при нагревании и облучении образца, при этом увеличивается количество радикалов NH_3^+ , растет интенсивность сигналов ЭПР. При нагревании КПШ до температуры 200°C происходит переход электрона алюмоокислородного тетраэдра на радикал NH_3^+ , при этом количество центров ЭПР уменьшается.

Предложенное объяснение носит частный характер. Однако из него следует, что радикал NH_3^+ должен наблюдаться в тех случаях, когда группа NH_3 заполняет вакансию в структуре КПШ.

Т а б л и ц а 24

Радикал NH_3^+ в КПШ, по данным ЭПР

КПШ	P , кбар	Содержание Ba, %	Тип изоморфизма K и Ba	Присутствие радикала NH_3^+
Ортоклаз-гиалофан . . .	8—6	1,8—3,6	$\text{BaAl} \rightarrow \text{KSi}$	Нет
Микроклин	6—3	0,05—1,3	$\text{Ba} + \square \rightarrow 2\text{K}$	Есть

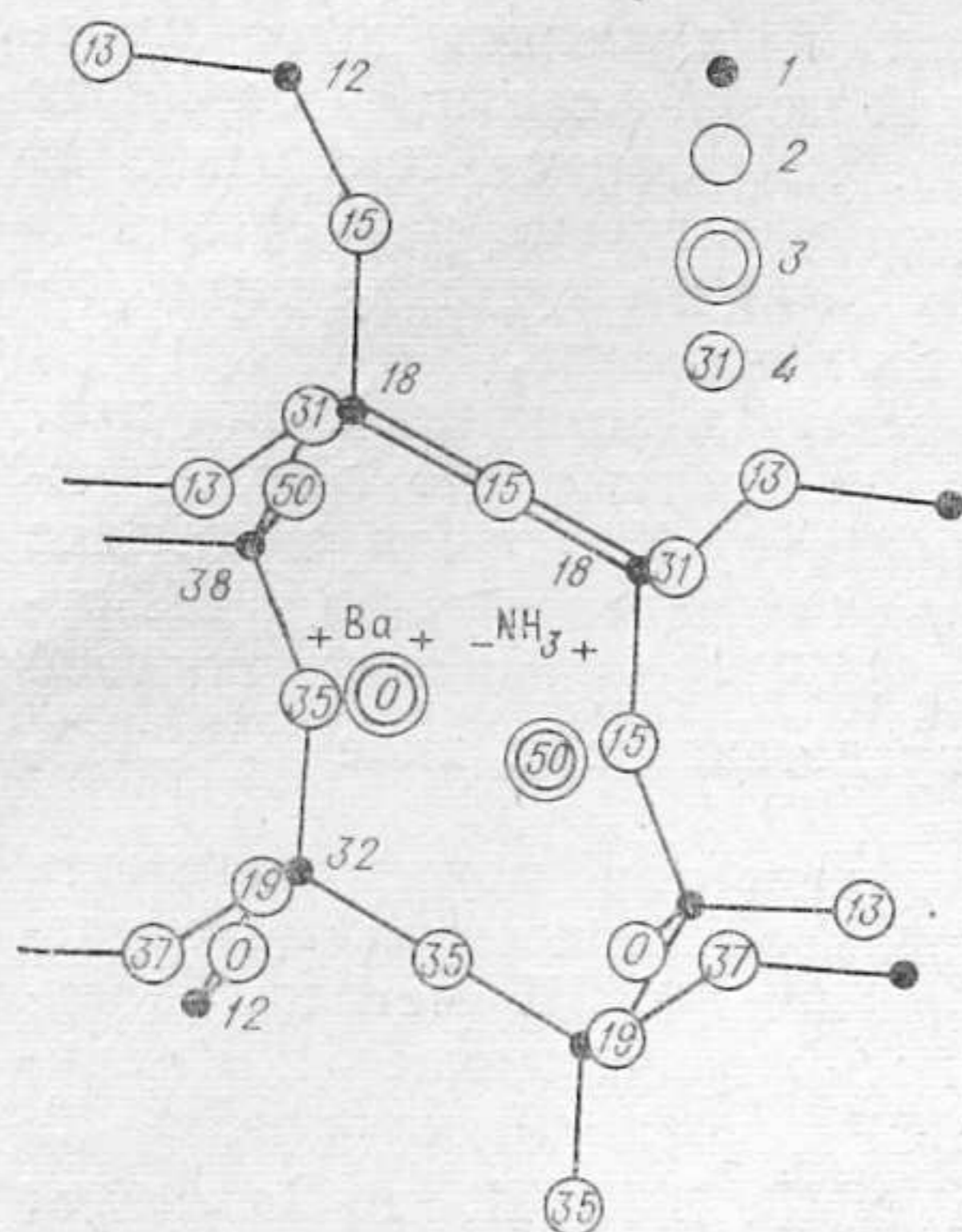


Рис. 43. Схема части структуры КПШ, содержащего Ва и NH_3^+ в проекции на плоскость (010).

1 — центры тетраэдров; 2 — ионы кислорода; 3 — ион Ва и радикал NH_3^+ , занимающие место K^+ ; 4 — высота положения ионов над плоскостью (010). Показаны атомы нижней половины части структуры.

что высокое давление является не единственным фактором наличия радикала NH_3^+ в КПШ. Его присутствие в кристаллической структуре КПШ определяется также составом и структурными особенностями последних.

Таким образом, данные по термолюминесценции и ЭПР КПШ указывают на различные типы изоморфизма Ва в этих полевых шпатах при разных его содержаниях.

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ Ва НА ПРОЦЕСС УПОРЯДОЧЕНИЯ КПШ

Как мы видели выше, влияние Ва на угловые параметры элементарной ячейки КПШ наиболее ярко проявляется в изученной серии при содержаниях более 1% Ва, т. е. когда этот элемент занимает позиции К полностью или частично в соответствии со вторым типом изоморфизма Ва, $\text{Al} \rightarrow \text{K}, \text{Si}$. Поскольку замещение К барием сопровождается замещением Si на Al, содержание последнего элемента в этом случае становится больше 1/4 общего количества Al и Si (в КПШ без примесей Al составляет 1/4 от общего числа тетраэдрических ионов). В процессе упорядочения Al концентрируется в положении T_{10} , но в нем могут разместиться только 1/4 ионов от суммы Al и Si. Остальные ионы Al могут располагаться в положении T_{1m} . Однако, согласно правилу Ловенштейна, в упорядоченных полевых шпатах тетраэдры, содержащие Al, не должны иметь общих ионов кислорода. Поэтому при упорядочении Al распределяется вокруг ионов Ва, как и в структуре целльзиана (рис. 44). Такое упорядоченное распределение отличается от упорядоченного размещения тетраэдрических ионов вокруг атома К. Таким образом, замещение Ва, $\text{Al} \rightarrow \text{K}, \text{Si}$ приводит к нарушению дальнего порядка в КПШ. Изменение характера распре-

Установив по данным ЭПР наличие в КПШ радикала NH_3^+ , Н. Н. Багмут и др. (1975) предположили, что важнейшим фактором, определяющим его вхождение в этот полевой шпат, является большая глубинность образования пород. Данные, полученные при изучении серии образцов КПШ из пегматоидных гранитов и мусковитовых пегматитов Мамского слюдоносного района, подтверждают и уточняют этот вывод. Граниты и пегматиты, из которых взяты КПШ, действительно образовались в условиях высокого давления, составляющего 3—8 кбар.

Радикал NH_3^+ обнаружен в микроклинах из мелкозернистых, графических, апографических и пегматоидных зон жил мусковитовых пегматитов, формировавшихся при давлении 3—6 кбар (см. табл. 24). Однако в ортоклазах пегматоидных гранитов и пегматитов, формировавшихся при наиболее высоких давлениях (максимальная глубинность), радикал NH_3^+ отсутствует. Этот факт указывает на то,

деления Al вокруг Ba по отношению к его распределению в КПШ оказывает влияние и на распределение Al в тетраэдрах, окружающих ионы K, соседние с Ba (Афонина, Шмакин, 1970).

Необходимо отметить, что при изоморфном замещении Ba, $Al \rightarrow K, Si$ сильно упорядочивающие факторы не могут понизить симметрию элементарной ячейки КПШ до триклинной, так как в этом случае достигается высокое упорядочение и вокруг K, и вокруг Ba, но оно имеет разный характер, т. е. в процессе упорядочения может достигаться высокий локальный порядок распределения Al и Si, но дальний порядок остается низким.

Изученные структурные и оптические особенности барийсодержащих КПШ характеризуют их современное структурное состояние. Оно может существенно отличаться от первоначального. Известно, что из расплава кристаллизуется моноклинная модификация КПШ (Белов, 1965). Под влиянием различных упорядочивающих агентов КПШ превращается в устойчивую при обычных условиях триклинную модификацию — микроклин. Однако высокие давления и температуры, при которых кристаллизовались мусковитовые пегматиты на магматическом этапе их формирования, способствовали вхождению ионов Ba на позиции K, а ионов Al — на позиции Si в кристаллической решетке моноклинных КПШ. Процессы упорядочения не изменили симметрии элементарной ячейки; она осталась моноклинной, но моноклинное упорядочение имело место.

Для КПШ, образовавшихся из расплава в условиях более низких давлений и температур, характерно уже пониженное (менее 1%) количество Ba, входящего в кристаллическую решетку без замещения Si на Al. Структурное состояние этих полевых шпатов существенно изменялось под влиянием упорядочивающих факторов, их триклинность и упорядоченность значительно выше тех, которые характеризовали эти КПШ при первичном образовании (образцы 7337, 7361, 7545, 7612).

Если при изоморфном замещении первого типа ($Ba^{2+} + \square$) $\rightarrow 2K^+$ вакансия заполняется группой нейтральных атомов, не взаимодействующих с Ba, то вокруг бария Al располагается в процессе упорядочения подобно тому, как и при изоморфном замещении II типа. Если же вакансия заполняется группой нейтральных атомов, взаимодействующей с Ba, то на линии $O_{A_2} - M - M - O_{A_2}$ между атомами M—M возникают силы притяжения вместо сил отталкивания, как в чистом КПШ. При этом меняется форма координационных многогранников вокруг Ba и группы нейтральных атомов, что вызывает изменение местного порядка в распределении Al.

Следовательно, при содержаниях Ba менее 1—1,5% может проявляться тормозящее воздействие этого элемента-примеси на процессы упорядочения кристаллической решетки КПШ.

В КПШ, кристаллизовавшихся на послемагматическом этапе формирования пегматитов, содержание Ba всегда ниже 1%. Упорядочение

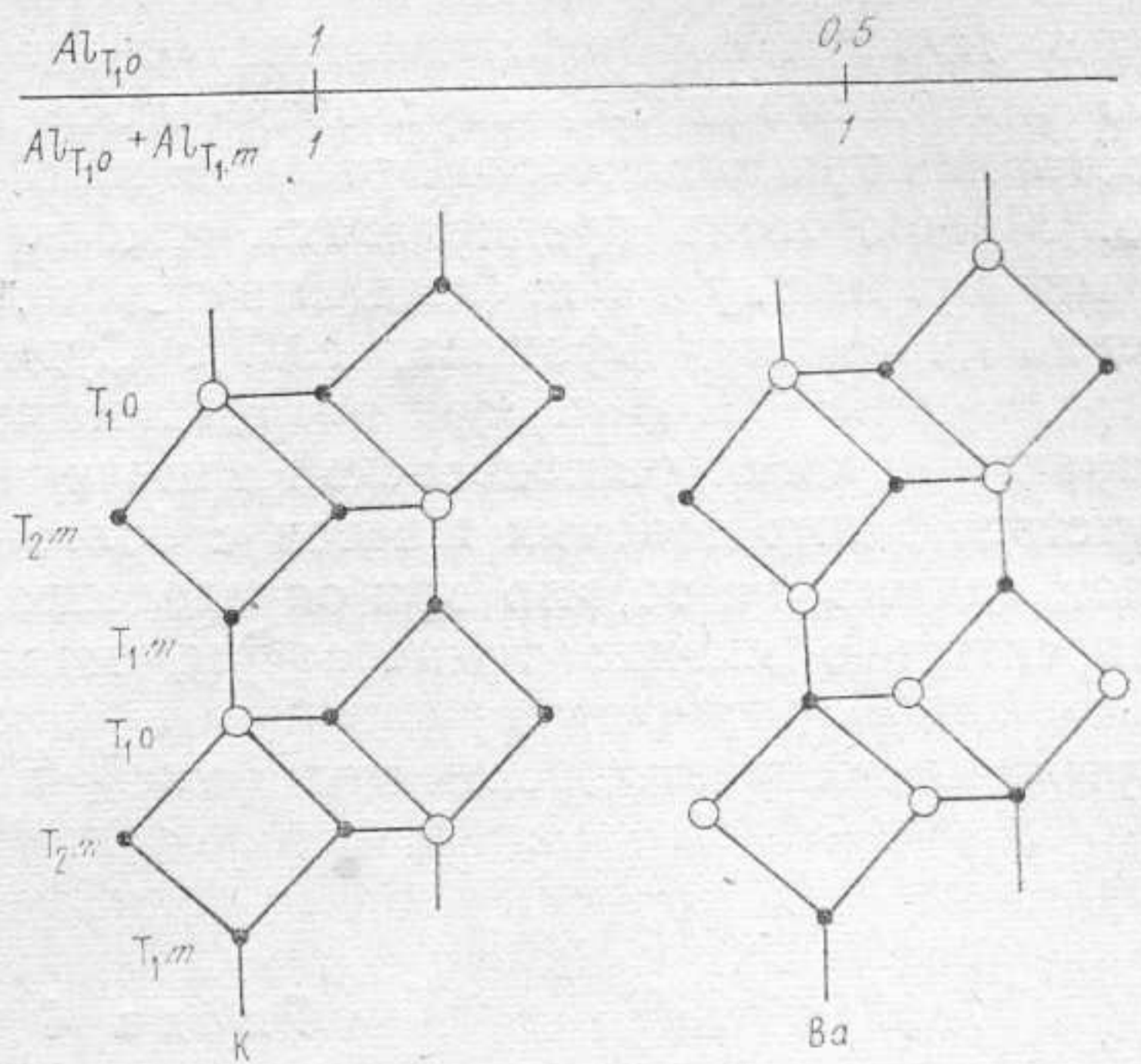


Рис. 44. Схематическое распределение Al в тетраэдрах каркаса упорядоченных полевых шпатов; проекция фрагмента каркаса на (010). Светлыми кружками обозначен Al.

их в дальнейшем не отличается от этого процесса в КПШ с таким же содержанием Ва, образовавшегося из расплава. Первоначальное состояние кристаллической решетки этих полевых шпатов нам неизвестно. Можно лишь предполагать, что их триклинность была близкой к минимальному из наблюдаемых для данной структурной зоны значений (Шмакин, Афолина, 1967). Судя по данным многочисленных определений, КПШ из зон послемагматического минералообразования характеризуются рентгеновской триклинностью, превышающей 0,3. Отсутствие в них полевых шпатов с более низкой триклинностью указывает, видимо, на то, что при определенных условиях (наличие летучих, относительно низкие температуры, малая скорость кристаллизации) возможно первичное образование из раствора не моноклинной, а промежуточных по триклинности модификаций КПШ.

Глава 4

РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАЛИЕВЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Под этим названием мы описываем КПШ, содержащие значительное количество примесей Rb (от 0,0n до 4%) и всегда сопутствующего ему Cs (от 0,00n до 0,5%). В подавляющем большинстве случаев содержание Rb в образцах КПШ примерно на порядок превышает содержание Cs.

Первые сведения о высоких концентрациях Rb и Cs в КПШ получены еще в начале нашего столетия В. И. Вернадским (1908, 1909). Он же предложил название «рубидиевый микроклин» для амазонита из Ильменских гор на Урале, содержавшего 3,12% Rb₂O (Wernadsky, 1913). Наиболее высокие концентрации Rb и Cs отмечаются в КПШ редкометальных пегматитов (Боровик-Романова, Соседко, 1957; Учакин и др., 1962; Солодов, 1969; Филиппова, 1970; Шмакин и др., 1975; Adamson, 1942), редкометальных гранитов (Беус, Ситнин, 1967; Коваленко и др., 1971; Ляхович, 1963; Фельдман и др., 1967), а также некоторых пегматитов с акцессорными минералами типа тантало-ниобатов редких земель (Капустин, 1939; Толмачев, Филиппов, 1936; Шмакин и др., 1973) и щелочных пегматитов (Семенов, 1960).

Особый интерес представляют данные о структурном состоянии рубидийсодержащих КПШ. Уже давно было установлено, что среди них имеются как моноклинные, так и триклинные разновидности. В связи с этим появились различные мнения о влиянии ионов Rb и Cs на структурное состояние КПШ. В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев (1967) при изучении КПШ пегматитов одного из полей европейской части СССР установили, что Rb и Cs концентрируются в неупорядоченной моноклинной модификации, в то время как в микроклине изученных пегматитов содержания этих элементов низкие. Считая условия образования и последующего изменения всех изученных КПШ благоприятными для возникновения их триклинной модификации, эти исследователи сделали вывод, что вхождение Rb и Cs в структуру КПШ способствует кристаллизации их неупорядоченной моноклинной модификации и препятствует упорядочению в твердом состоянии.

С другой стороны, амазониты с их постоянно высокими содержаниями Rb и Cs (Марин и др., 1974) всегда являются микроклинами. КПШ редкометальных пегматитов Сибири (Шмакин и др., 1975) могут быть триклинными, независимо от количества Rb и Cs в них. Моноклинная неупорядоченная модификация чисто рубидиевого полевого

шпата была многократно синтезирована различными исследователями (Bagger, McCollum, 1953; Gasperin, 1971; и др.). Путем ионного замещения K и Na на Rb в природных образцах микроклина и низкого альбита В. Л. Боруцкая (1975) экспериментально получила триклинную модификацию рубидиевого полевого шпата. Основываясь на этом факте, она полагает, что структурное состояние КПШ не зависит от содержания в них крупных катионов Rb и Cs.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ КПШ

Для комплексного изучения состава и структуры рубидийсодержащих КПШ нами были взяты их образцы из редкометальных гранитных пегматитов протерозойского возраста, сформировавшихся в различной геологической обстановке (табл. 25). Они группируются в три серии, одна из которых относится к пегматитовому полю из европейской части СССР, а две — к пегматитовым полям Сибири. Среди вмещающих пегматиты пород преобладают амфиболиты, встречаются гнейсы и сланцы с амфиболом и биотитом.

Серия 1. Пегматитовые жилы изученного пегматитового поля в европейской части СССР формировались в относительно спокойных тектонических условиях и представлены преимущественно одиночными телами с хорошо проявленной первичной зональностью.

В пределах поля известны следующие широко развитые типы пегматитовых жил.

1. Безрудные микроклин-альбитовые⁵ тела анхиэвтектического состава. Они обычно зональные: от контактов к центру аплитовидная зона сменяется графической и блоковой структурами. В центре иногда имеется кварцевое ядро.

2. Микроклин-альбитовые жилы со сподуменом, нередко с тантал-ниобиевой минерализацией. Зональность аналогична приведенной выше, но она осложняется наложенными зонами альбитизации.

3. Альбит-лепидолитовые жилы с подчиненным количеством микроклина. Последний характерен только для блоковой структуры, занимающей центральную часть жил. Краевые зоны — мелкозернистые, с явным преобладанием альбита и лепидолита.

4. Микроклин-альбитовые жилы с преобладанием графических сростаний кварца с КПШ в первичных структурах, с явным наложением процессов образования альбита, сподумена и поллуцита (последний — в мелких выделениях).

5. Калишпат-сподумен-альбитовые жилы, в которых преобладает блоковый КПШ (как будет видно из дальнейшего изложения, это всегда ортоклаз), хорошо выражено кварцевое ядро, к которому обычно приурочены крупные выделения поллуцита.

Кроме КПШ, из всех пяти типов жил (см. табл. 25), изучен микроклин из метакристаллов в пегматоидных гранитах («гранит-пегматитах»), с которыми обычно связывают генезис пегматитовых жил.

Серия 2. Сибирское пегматитовое поле, из которого отобраны образцы КПШ этой серии, формировалось также в относительно устойчивой тектонической обстановке. Даже в наиболее дифференцированных жилах здесь нет поллуцита; благодаря избытку F происходила ликвация пегматитового расплава, а Cs выносился за пределы жил и концентрировался в экзоконтактовых слюдитах (Глебов и др., 1974).

⁵ Следуя традиции, мы в большинстве случаев применяем термин «микроклин» в названиях жил как синоним термина «калиевый полевой шпат».

Краткая характеристика состава пегматитов и зон, на которых взяты изученные образцы
КПШ

№ образца	Состав пегматитов	Зона, ее положение в жиле
<i>Серия 1. Европейская часть СССР</i>		
В-257	Калишпат-альбитовый, со сподуменом, поллуцитом, танталитом	Блоковая, лежащий контакт
В-258	То же	» » »
В-259	»	» » »
М-5/1А	»	Блоковая, висячий контакт
М-6/2Б	»	» » »
7Г	»	» » »
М-15/1	»	» » »
П-6/7	»	» » »
П-9/8	Микроклин-альбитовый со сподуменом и зонами замещения	Поллуцитсодержащая
П-15/14	То же	»
С-724	»	»
Т-352	Альбит-лепидолитовый	Блоковая, висячий контакт
В-509	Микроклиновый, со сподуменом и альбитом	» центральная часть
В-512	То же	» участок выклинивания
В-274	Микроклин-альбитовый, безрудный	» центральная часть
В-54	Пегматоидный гранит («гранит-пегматит») с мусковитом и турмалином	Метакристаллы микроклина
<i>Серия 2. Сибирь</i>		
Т-870	Альбит-калишпатовый, с танталовой минерализацией	Блоковая, центральная часть
Т-829	То же	» » »
Т-773	»	» » »
Т-852	»	» » »
Т-847	»	» висячий контакт
Т-832	»	Реликты КПШ в зоне альбитизации
Т-838	»	» » » »
Т-842	»	» » » »
Т-780	Существенно альбитовый, с танталовой минерализацией	Реликты КПШ в центральной части
Т-810	То же	Мелкоблоковая, лежащий контакт
С-371	Микроклин-альбит-лепидолитовый, с танталовой минерализацией	Блоковая, центральная часть
Т-758	То же	» » »
С-377	»	» лежащий контакт
М-2175	Микроклин-альбитовый с амблигонитом и танталовой минерализацией	» центральная часть
М-2176	То же	Апографическая
Т-729	Микроклин-альбитовый, с мусковитом и касситеритом	Блоковая, центральная часть
Т-911	Микроклиновый, безрудный	» лежащий контакт
Т-710	То же	Мелкоблоковая, центральная часть
Т-888	»	Графическая
<i>Серия 3. Сибирь</i>		
М-2409	Альбит-микроклиновый со сподуменом, поллуцитом, танталовой минерализацией	Мелкоблоковая, эндоконтакт
М-2411А	То же	Реликты КПШ в альбите
М-3185	»	» » »
М-2435	»	» » »
С-136	»	» » »
М-2718	»	Блоки КПШ в сподумен-поллуцитовом агрегате
М-2720	»	То же

№ образца	Состав пегматитов	Зона, ее положение в жиле
М-2426	»	Блоки КПШ в сподуменсодержащей зоне
М-2727	Альбит-микроклиновый, со сподуменом, поллуцитом, амблигонитом	То же
М-2532	То же	»
М-3251	»	»
М-1557	Альбит-микроклиновый, со сподуменом, танталовой минерализацией	Блоковая, центральная часть жилы
М-3038	Альбит-микроклиновый, со сподуменом	Блоки КПШ в сподуменсодержащей зоне
М-3044	То же	То же
М-3285	»	»
М-3281	Микроклиновый безрудный	Графическая
М-3375	Плагиоклаз-микроклиновый, безрудный	»

Примечание. Кварц является одним из главных минералов во всех разновидностях пегматитов.

В порядке возрастания степени редкометальной специализации в пегматитовом поле можно выделить жилы следующих типов.

1. Безрудные, существенно микроклиновые, в которых преобладает графическая структура, а в центральной части тел выделяется блоковая зона, иногда кварцевое ядро.

2. Альбит-микроклиновые, близкие по строению к первым; имеется касситеритовая минерализация.

3. Микроклин-альбитовые, с хорошо выраженным кварцевым ядром, к которому приурочены крупные выделения амблигонита. Развиты процессы альбитизации, наблюдается танталовая минерализация.

4. Микроклин-альбитовые; литиевая минерализация представлена лепидолитом, а зональность проявлена плохо.

5. Существенно альбитовые, с танталовой минерализацией. Интенсивно развиты процессы альбитизации КПШ.

6. Альбит-калишпатовые, также с танталовой минерализацией. Процессы альбитизации затушевывают первичную зональность, но преобладание блоковых структур в центральных частях жил сохраняется.

Серия 3. Пегматиты другого пегматитового поля Сибири характеризуются отсутствием зональности. Кристаллизация первичных парагенезисов происходила здесь в условиях активной тектонической деятельности. Преобладают не отдельные жилы, а их сближенные серии, часто соединяющиеся друг с другом. Интенсивно проявлены и процессы наложенной альбитизации.

В пределах поля выделяются пять типов пегматитовых жил, из которых отобраны изученные образцы КПШ.

1. Безрудные плагиоклаз-микроклиновые.

2. Альбит-микроклиновые со сподуменом, но без танталовой и цезиевой минерализации; широко развита блоковая структура.

3. Альбит-микроклиновые, со сподуменом и танталовой минерализацией, альбитизация интенсивная.

4. Альбит-микроклиновые, в которых наряду со сподуменом встречаются амблигонит и поллуцит.

5. Альбит-микроклиновые со сподуменом, поллуцитом и танталовой минерализацией (наиболее полно развиты, интенсивно альбитизированные).

Состав некоторых изученных образцов приведен в табл. 26.

Содержание щелочных элементов (вес. %), величина $2\Theta_{201}$ (Fe излучение), триклинность (Δ_p) и моноклинная упорядоченность (Δ_z) калиевых полевых шпатов

№ образца	K	Na	Rb	Cs	$2\Theta_{201}$	Δ_p	Δ_z
<i>Серия 1</i>							
T-352	9,95	1,05	3,52	0,40	26,310	0,00	0,47
M-15/1	9,50	1,50	3,32	0,30	He опр.	0,00	0,54
7Г	8,75	1,27	2,88	0,31	26,354	0,00	He опр.
B-257	9,6	1,45	2,55	0,20	26,384	0,00	0,51
B-258	9,30	1,90	2,37	0,24	26,34	0,00	0,57
П-6/7	9,39	1,28	2,19	0,28	26,338	0,20	0,50
M-5/1A	9,7	1,35	2,02	0,14	26,400	0,00	0,59
M-6/2 Б	8,55	2,20	1,92	0,15	26,39	0,00	0,63
M-5/1 Б	9,30	1,90	1,80	0,15	26,42	0,00	0,56
B-259	9,70	1,70	1,77	0,09	26,389	0,30	0,68
П-9/8	10,5	0,52	0,95	0,05	26,477	0,92	0,94
B-509	10,50	1,75	0,58	0,04	26,46	0,88	0,95
B-512	10,50	1,60	0,52	0,01	He опр.	0,90	0,92
П-15/14	9,51	1,85	0,41	0,04	26,479	0,91	0,93
C-724	11,50	0,92	0,37	0,02	26,48	0,95	0,97
B-274	11,40	1,35	0,30	0,01	26,50	0,95	0,91
B-54	10,00	1,90	0,08	0,01	He опр.	1,00	0,98
<i>Серия 2</i>							
T-870	10,25	0,70	2,50	0,28	26,398	0,46	0,60
T-829	10,00	1,08	2,30	0,23	26,398	0,25	0,70
T-773	9,80	1,22	2,18	0,17	26,353	0,20	0,76
T-852	10,12	1,20	1,91	0,17	26,401	0,10	0,65
T-847	10,30	1,25	1,79	0,15	26,398	0,00	0,76
T-780	10,50	0,90	1,77	0,14	26,414	0,64	0,80
T-838	10,12	1,12	1,69	0,10	26,418	0,78	0,86
C-371	10,48	1,15	1,68	0,11	26,42	0,76	0,78
T-810	10,18	0,95	1,66	0,11	26,403	0,10	0,72
T-842	11,32	0,74	1,54	0,04	26,458	0,86	0,87
T-758	10,30	1,30	1,05	0,02	26,467	0,87	0,92
T-832	10,58	0,26	1,02	0,03	26,460	0,86	0,94
C-377	9,68	1,30	0,89	0,06	26,468	0,94	0,90
M-2175	11,60	1,00	0,70	0,05	He опр.	0,91	0,87
M-2176	11,65	0,84	0,59	0,02	»	0,96	0,94
T-729	10,58	1,30	0,42	0,01	26,498	0,90	0,91
T-911	10,80	1,68	0,19	0,01	26,50	0,96	0,96
T-710	11,05	1,00	0,05	0,01	26,518	0,98	He опр.
T-888	11,38	1,08	0,01	<0,01	26,50	0,95	0,97
<i>Серия 3</i>							
M-2409	10,00	0,97	2,60	0,24	26,385	0,86	0,95
M-2411 A	9,80	1,20	2,43	0,28	26,388	0,83	0,94
M-3185	11,30	0,70	2,00	0,41	26,413	0,85	0,90
M-2435	10,20	0,76	1,82	0,41	26,410	0,75	0,88
C-136	10,50	0,95	1,81	0,25	26,416	0,85	0,86
M-2720	9,80	0,65	1,70	0,20	He опр.	0,88	0,94
M-2718	9,80	0,85	1,64	0,26	26,398	0,80	0,89
M-2426	10,55	0,90	1,53	0,13	26,418	0,91	0,91
M-2727	10,00	1,60	1,32	0,17	26,414	0,80	0,94
M-3251	10,40	0,67	1,25	0,26	26,403	0,96	0,94
M-2532	10,40	1,00	0,94	0,18	26,448	0,85	0,89
M-3044	9,80	1,16	0,85	0,06	26,450	0,87	0,89
M-1557	11,50	0,80	0,63	0,07	26,47	0,93	0,92
M-3038	10,30	1,34	0,56	0,08	26,470	0,90	0,90
M-3285	10,90	1,32	0,39	0,02	26,471	0,93	0,95
M-3281	11,00	1,58	0,18	0,01	26,483	0,94	0,96
M-3375	11,00	1,88	0,05	<0,01	26,496	0,94	0,96

Примечание. Образцы в сериях расположены в порядке убывания содержаний Rb.

Как видно из табл. 26, изученные нами образцы КПШ содержат различное количество Rb и Cs. В каждой серии имеются образцы с почти полным отсутствием обоих элементов, взятые из так называемых безрудных пегматитовых жил. В КПШ сподуменсодержащих (или амблигонитсодержащих) жил обнаруживаются десятые доли процента Rb и сотые — Cs. Наиболее высокие концентрации Rb и Cs встречаются в КПШ жил с поллуцитом и танталовой минерализацией, а также лепидолит-альбитовых жил, содержащих танталовую минерализацию.

Как известно, с увеличением концентраций Rb и Cs в КПШ закономерно увеличивается его удельный вес (рис. 45) (Гордиенко, Каменцев, 1967). Однако увеличение удельного веса будет наблюдаться в обоих случаях: когда Rb равномерно размещается в КПШ и когда концентрируется в какой-либо его модификации. В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев (1967) для КПШ из пегматитов различного типа европейской части СССР по дифрактограммам установили наличие двух фаз — моноклинной и триклинной (табл. 27). При этом в исследованных ими образцах содержание моноклинной фазы КПШ находится в прямой зависимости от концентрации Rb и Cs. Для КПШ из редкометальных пегматитов, изученных авторами настоящей работы, такой закономерности не наблюдается. Дифрактограммы этих полевых шпатов соответствуют КПШ и альбиту. В триклинных КПШ с большим содержанием Rb и Cs наблюдается четкое разрешение рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}1$; отражений от моноклинной фазы, о которых сообщают В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев, не обнаружено. На дифрактограммах моноклинных КПШ отсутствуют рефлексы триклинной модификации. Кро-

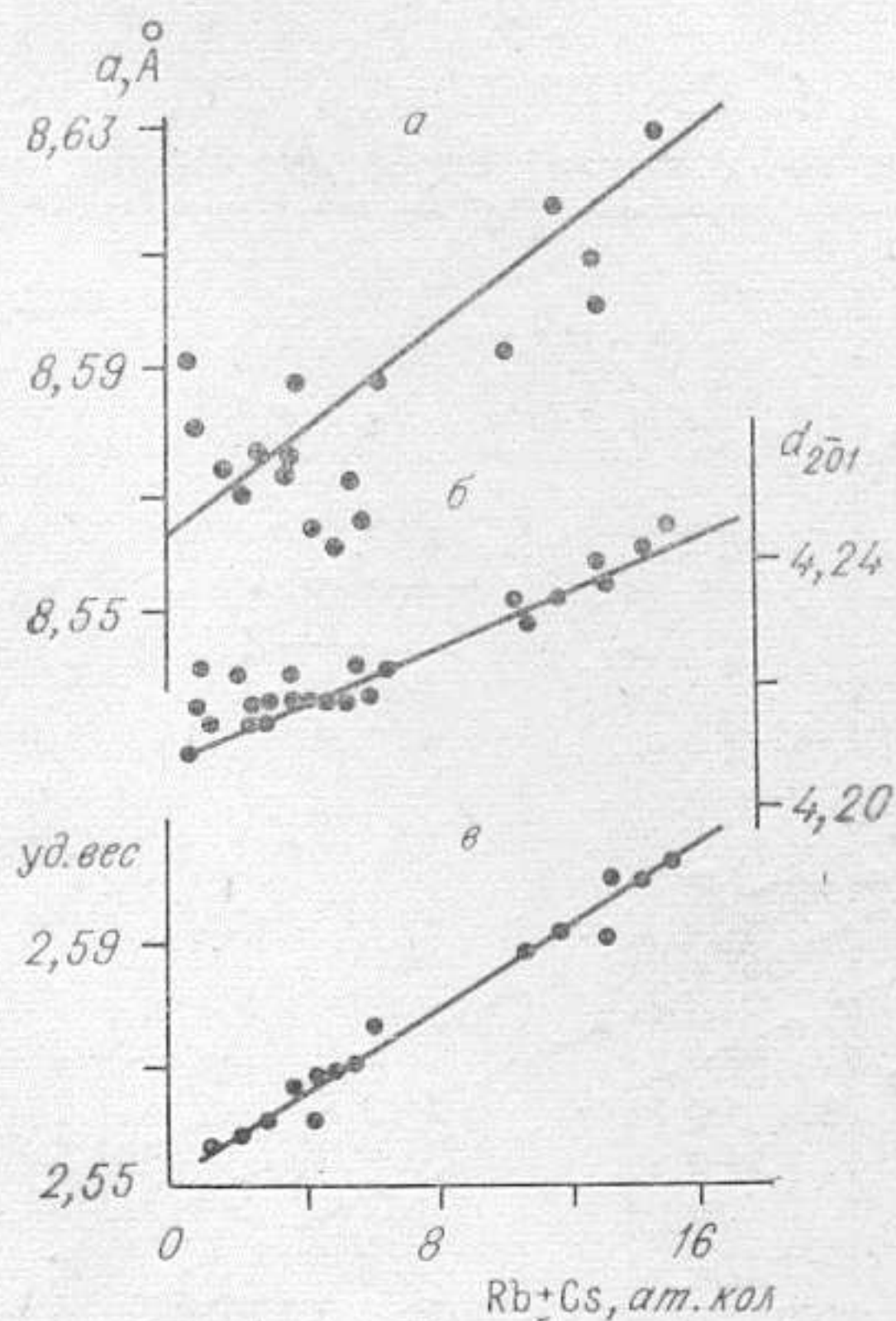


Рис. 45. Зависимость параметра a (а), межплоскостного расстояния 201 (б) и удельного веса моноклинных КПШ (в) от содержания в них рубидиевого и цезиевого компонентов (Гордиенко, Каменцев, 1967).

Таблица 27

Химический состав и сингония КПШ одного из полей редкометальных пегматитов (Гордиенко, Каменцев, 1967)

№ образца	K ₂ O	Na ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Li ₂ O
<i>Моноклинная сингония</i>					
3005	11,90	1,73	4,10	0,46	0,055
3019	12,30	1,61	3,84	0,41	0,043
40	11,70	1,75	3,75	0,465	0,090
32	12,10	1,72	2,85	0,281	0,040
610	10,95	1,99	2,74	0,236	0,056
38	11,20	1,80	2,46	0,215	0,050
<i>Триклинная + моноклинная сингония</i>					
1/61	12,06	1,69	1,55	0,212	0,067
1634	12,60	1,00	1,50	не опр.	0,10
1033	12,96	1,96	1,33	0,077	0,033
231/62	11,50	1,35	1,30	0,091	0,110
1780	13,20	1,12	1,17	не опр.	<0,001
52-Т	11,64	1,48	1,00	0,170	0,47
1011	14,20	0,48	1,00	0,030	0,030
52-К	12,40	2,15	0,89	0,170	0,034
50-6/61	10,88	3,06	0,77	0,104	0,015
3-И	13,94	1,92	0,76	0,023	<0,001
1038-6	14,45	0,91	0,70	0,020	0,022
51/61	11,08	3,36	0,58	0,11	0,015
15/61	11,68	3,23	0,514	0,038	0,011
<i>Триклинная сингония</i>					
1607	14,60	0,75	0,50	0,025	0,026
1575	13,00	2,70	0,24	<0,001	<0,001
271-в	14,48	2,00	0,24	<0,033	<0,001
1552	12,08	3,12	0,121	0,009	0,004
101/62	13,96	1,36	0,093	0,011	<0,001

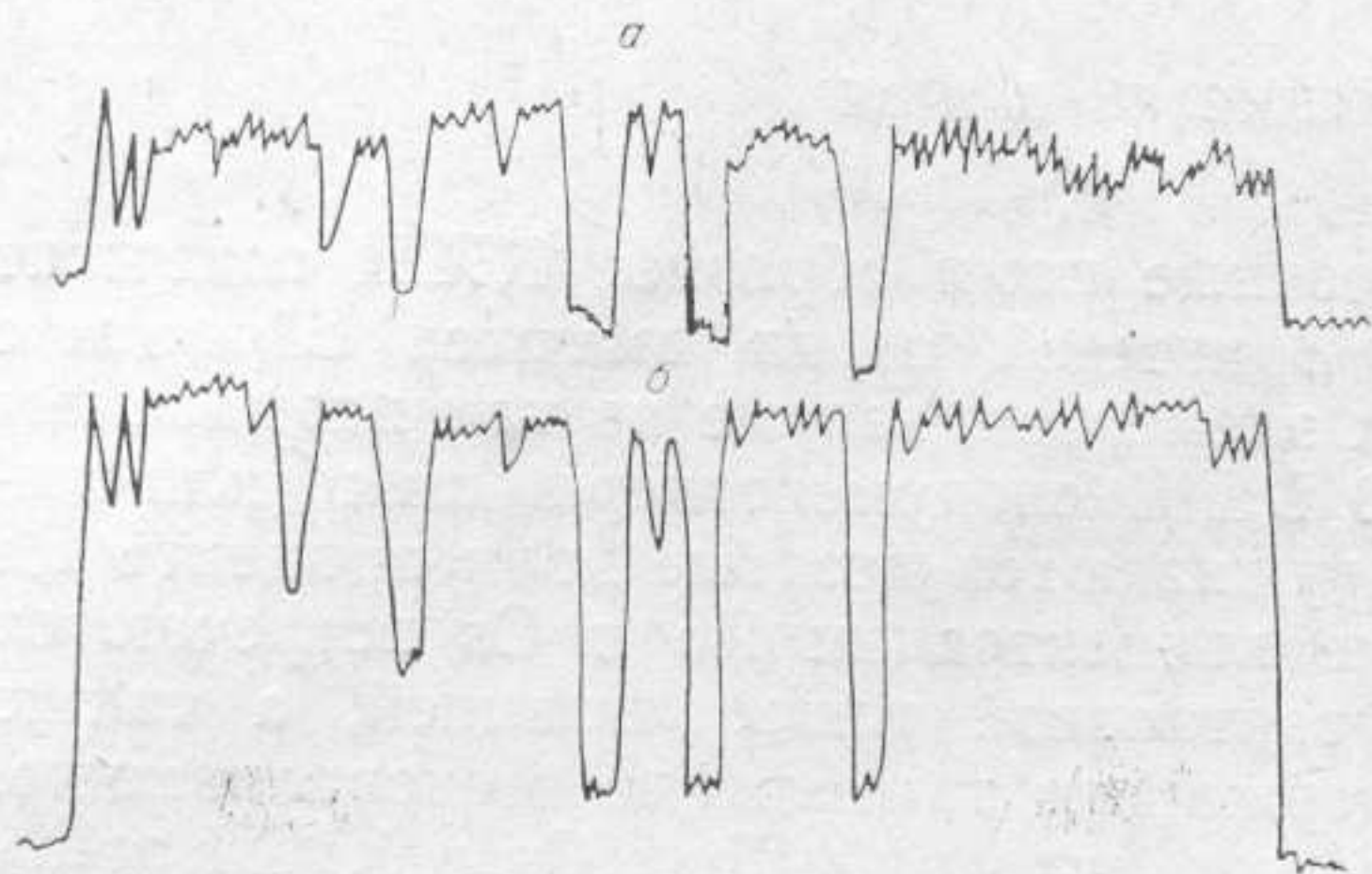


Рис. 46. Распределение Rb (а) и К (б) в образцах КПШ по данным электронного микрозондирования.

ме того, распределение Rb, Na и К в изученных КПШ, полученное на рентгеновских микроанализаторах MS-46 фирмы «Сатеса» (ИГиГ СО АН СССР, аналитик Ю. Г. Лаврентьев) и JXA-5A фирмы «Jeol» (ДВГИДВНЦ АН СССР, аналитик И. М. Романенко) свидетельствует, что Rb концентрируется в них и распределяется равномерно (рис. 46).

Известно, что положение рефлекса $20\bar{1}$ на дифрактограмме, величины параметра a и объема элементарной ячейки КПШ зависят от сорта и количества катионов, изоморфно замещающих К. В моноклинных КПШ В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев (1967) наблюдали

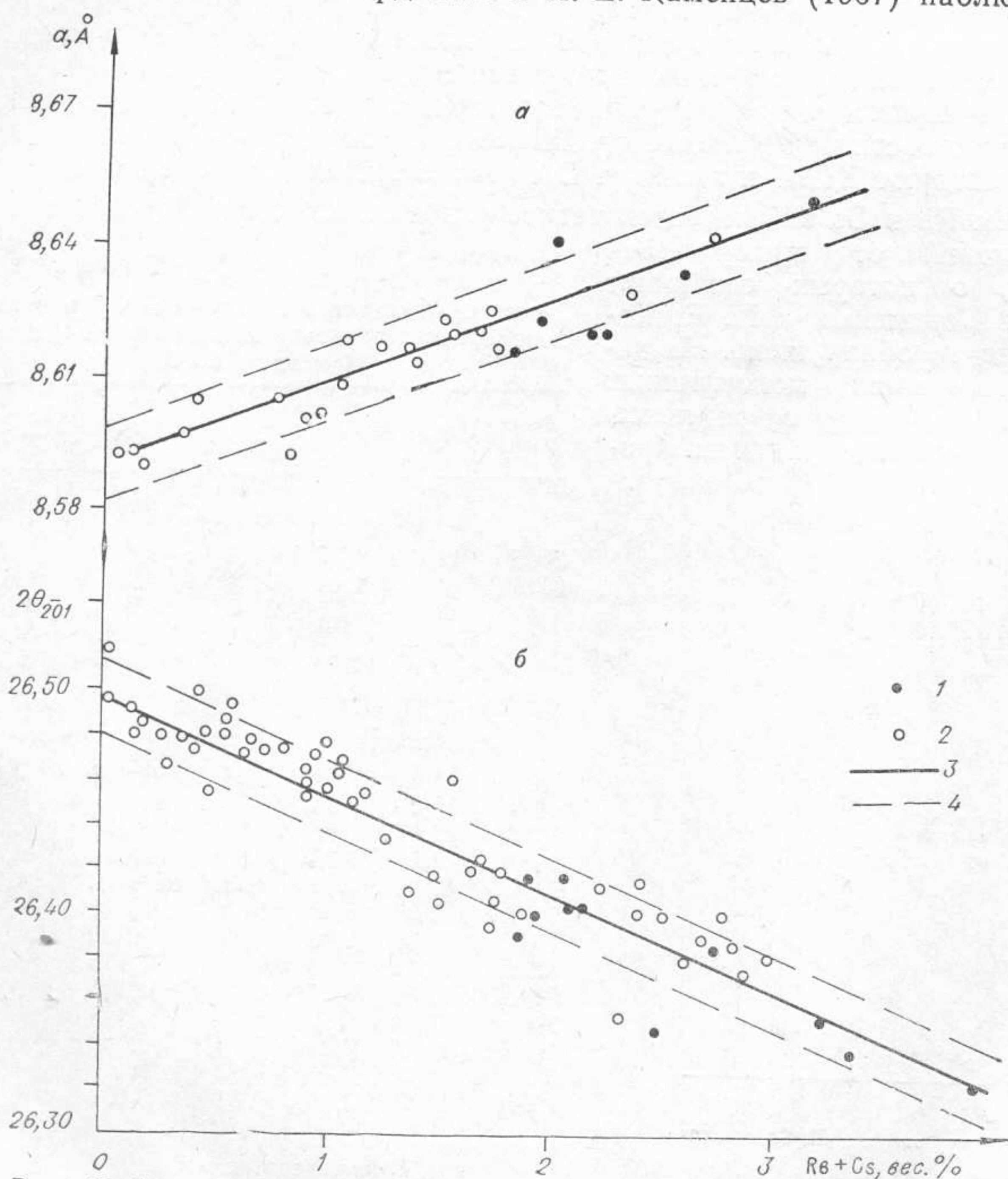


Рис. 47. Изменение величины параметра a элементарной ячейки КПШ (а) и положение рефлекса $20\bar{1}$ (б) в зависимости от суммарного количества Rb и Cs в образцах.

1 — моноклинные КПШ; 2 — триклинные КПШ; 3 — линии зависимости; 4 — доверительные интервалы. Углы $2\theta_{20\bar{1}}$ приведены для Fe излучения.

увеличение длины параметра a и межплоскостного расстояния d_{201} в зависимости от содержания рубидиевого и цезиевого компонентов (см. рис. 45). Авторами настоящей работы получены аналогичные зависимости не только для моноклинных, но и для триклинных КПШ (рис. 47). Более того, установлено, что величины параметра a элементарных ячеек КПШ и положение рефлекса $\bar{2}01$ на дифрактограмме связаны с количеством Rb и Cs независимо от симметрии кристаллической решетки. Соотношение между углом отражения $2\theta_{\bar{2}01}$ и содержанием Rb и Cs для КПШ любой симметрии выражается корреляционным уравнением

$$(Rb + Cs)\% = 613,329 - 23,148 \cdot 2\theta_{\bar{2}01Fe}$$

с основной ошибкой 0,32%; коэффициент корреляции $r = -0,92$. Это уравнение можно использовать для приближенного определения суммарного количества Rb и Cs в образцах. Разброс точек на рис. 47 объясняется, вероятно, различным структурным состоянием КПШ и вхождением в их решетку, кроме Rb и Cs, некоторого количества Na.

ВЛИЯНИЕ Rb И Cs НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ КПШ

Увеличение количества моноклинной фазы КПШ, понижение степени их триклинности и повышение угла оптических осей с увеличением содержания Rb и Cs в образцах (рис. 48, табл. 28), изученных В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцевым, позволили им сделать заключение, что Rb и Cs стабилизируют моноклинную модификацию КПШ и тормозят процессы ее упорядочения.

Во всех трех сериях КПШ, изученных авторами настоящей работы, степени триклинности и моноклинной упорядоченности также изменяются в зависимости от содержания Rb и Cs (рис. 49, см. табл. 26),

Таблица 28

Параметры элементарных ячеек моноклинных КПШ (Гордиенко, Каменцев, 1967)

№ образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β°	Монокл. фаза, %	$\Delta_{\text{р три- клин. фазы}}$	$-2V^\circ$
40	8,629	12,951	7,198	115,76	100	0	46—50
32	8,609	12,958	7,1856	116,07	100	0	41—45
610	8,616	12,951	7,180	115,51	100	0	—
38	8,593	12,955	7,198	116,23	100	0	50—56
1/61	8,588	12,947	7,198	115,43	38	0,85	50—76
1634	8,566	12,937	7,207	115,89	30	0,87	—
1033	8,562	12,940	7,199	115,02	47	0,72	61—70
231/62	8,572	12,932	7,198	115,99	34	0,80	—
1780	8,570	12,940	—	115,71	16	0,87	—
52-Т	8,565	12,929	7,207	115,89	12	0,91	—
1011	—	12,932	—	—	10	0,90	—
52-К	8,576	12,932	7,202	115,50	24	0,85	—
506/61	8,876	12,937	7,205	115,99	23	0,89	74—77
3-И	—	12,929	—	—	—	0,87	—
10386	—	12,937	—	—	10	0,91	75—77
51/61	8,578	12,937	7,205	115,4	18	0,90	—
1607	8,575	12,929	7,206	115,67	12	0,97	—
15/61	8,572	12,932	7,2055	115,31	24	0,84	78—81
1575	8,581	12,937	7,1946	115,68	14	0,95	77—79
271b	—	12,932	—	—	10	0,92	—
1552	8,593	12,929	7,206	114,76	14	0,90	79
101/62	—	12,929	—	—	—	0,92	—

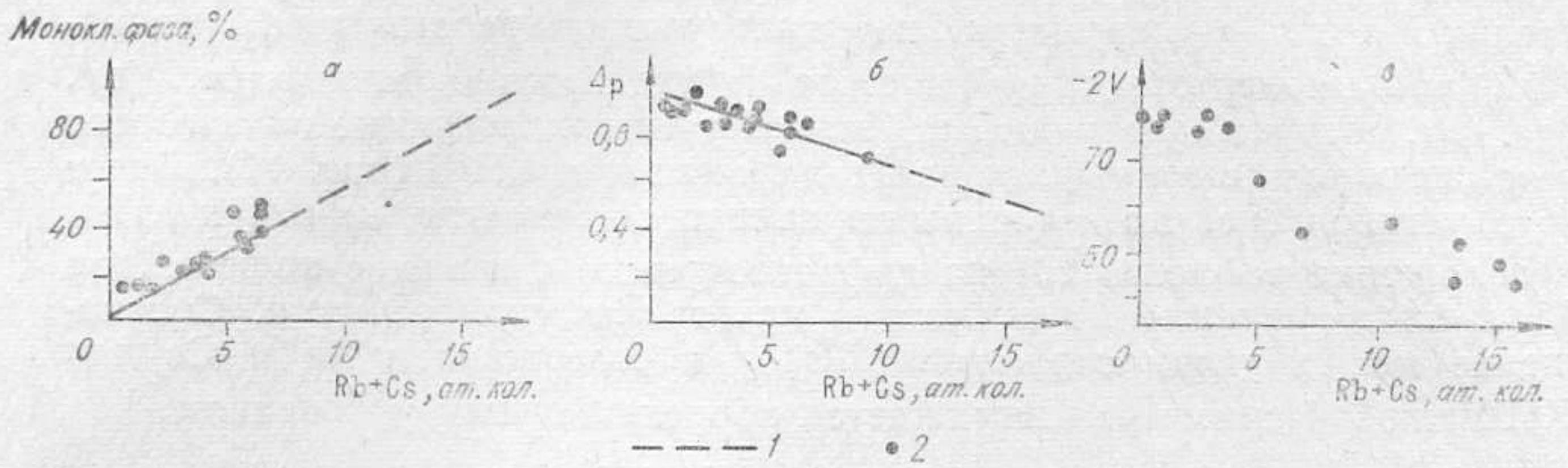


Рис. 48. Зависимость процентного содержания моноклинной фазы (а), степени триклинности (Δ_p) триклинной фазы (б), угла оптических осей ($2V$) (в) от количества рубидиевого и цезиевого компонентов в полевых шпатах (Гордиенко, Каменцев, 1967).
1 — линии зависимости; 2 — положение изученных образцов.

но в разных сериях образцов это изменение имеет различный характер. Увеличение суммарного количества Rb и Cs до 1,2% сопровождается во всех трех сериях слабым понижением степеней триклинности Δ_p (в среднем от 0,98 до 0,88) и моноклинной упорядоченности Δ_z (в среднем от 0,95 до 0,90). На диаграмме структурного состояния (рис. 50) эти образцы располагаются в поле максимального микроклина. При дальнейшем увеличении содержаний Rb и Cs в КПШ 1-й серии Δ_p понижается до 0, а Δ_z до 0,5—0,6, что соответствует промежуточному ортоклазу на нашей диаграмме структурного состояния КПШ. Во 2-й серии Δ_p и Δ_z понижаются соответственно до 0—0,4 и 0,6—0,8 при суммарном содержании Rb и Cs более 1,6%. На диаграмме структурного состояния эти образцы соответствуют в основном низкому ортоклазу и высокому микроклину (рис. 51).

В КПШ 3-й серии отсутствуют значительные колебания степеней триклинности и моноклинной упорядоченности. Все образцы этой серии на диаграмме структурного состояния располагаются в поле максимального микроклина.

Для образцов всех трех серий характерен большой разброс значений Δ_z при содержаниях Rb и Cs, превышающих в сумме 1,2%, по сравнению с КПШ, содержащими меньшие количества этих элементов.

Параметры элементарных ячеек b , c , α и γ изменяются в соответствии со структурным состоянием КПШ (табл. 29). В 1-й серии образцов с увеличением количества Rb и Cs параметр b возрастает на 0,3 Å, c уменьшается на 0,02 Å, угол α уменьшается на 0,5°, а γ увеличивается на 3°. В 3-й серии образцов величины параметров b , c , α и γ остаются постоянными в пределах ошибок их измерений.

Суммарное количество Al в позициях T_{10} и T_{1m} (см. рис. 50, а) уменьшается с увеличением количества Rb и Cs в образцах 1-й и 2-й серий при содержаниях этих элементов, превышающих примерно 1,6%, а в 3-й серии КПШ количество Al остается высоким. Но в позиции T_{10} количество Al уменьшается с возрастанием содержания Rb и Cs в КПШ всех серий (см. рис. 51, б). Наиболее значительно уменьшается количество $Al_{T_{10}}$ в КПШ 1-й и 2-й серий, но и для 3-й серии уменьшение $Al_{T_{10}}$ заметно превышает погрешность определения.

Во время кристаллизации КПШ и после их образования могут одновременно действовать факторы как способствующие упорядочению элементарной ячейки, так и препятствующие этому процессу. Как известно, при быстрой кристаллизации расплавов с низким содержанием летучих компонентов, происходящей при высоких температурах и низких давлениях, образуются моноклинные неупорядоченные КПШ. Относительно низкая температура кристаллизации, медленное охлаждение, высокое содержание летучих компонентов в расплаве и высокое

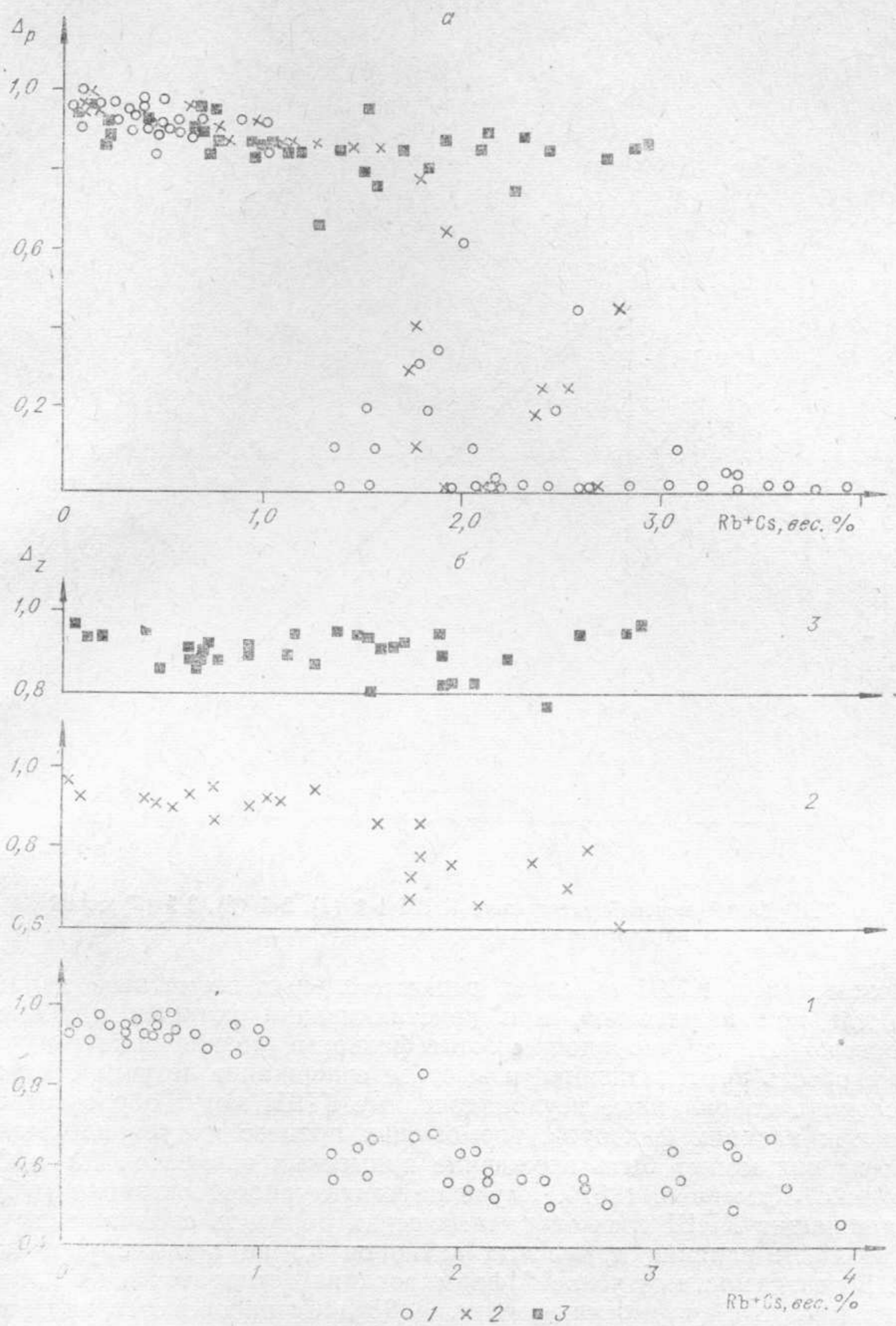


Рис. 49. Изменение степени триклинности Δ_p (а) и степени моноклинной упорядоченности Δ_z (б) в 1, 2 и 3-й сериях образцов в зависимости от суммарного содержания Rb и Cs в КПШ.

1, 2, 3 — положение изученных образцов КПШ соответственно 1, 2 и 3-й серий.

давление способствуют образованию триклинных упорядоченных КПШ. Переход от моноклинных КПШ к триклинным может происходить и в результате упорядочения их структуры в твердом состоянии.

Так как при формировании пегматитовых тел, как правило, воздействует ряд факторов, благоприятствующих упорядочению КПШ, то в них обычно наблюдается микроклин. В изученных нами сериях КПШ с малыми содержаниями Rb и Cs (менее 0,2%) всегда триклинны и упорядочены, несмотря на различия парагенетических ассоциаций, в которых они встречаются.

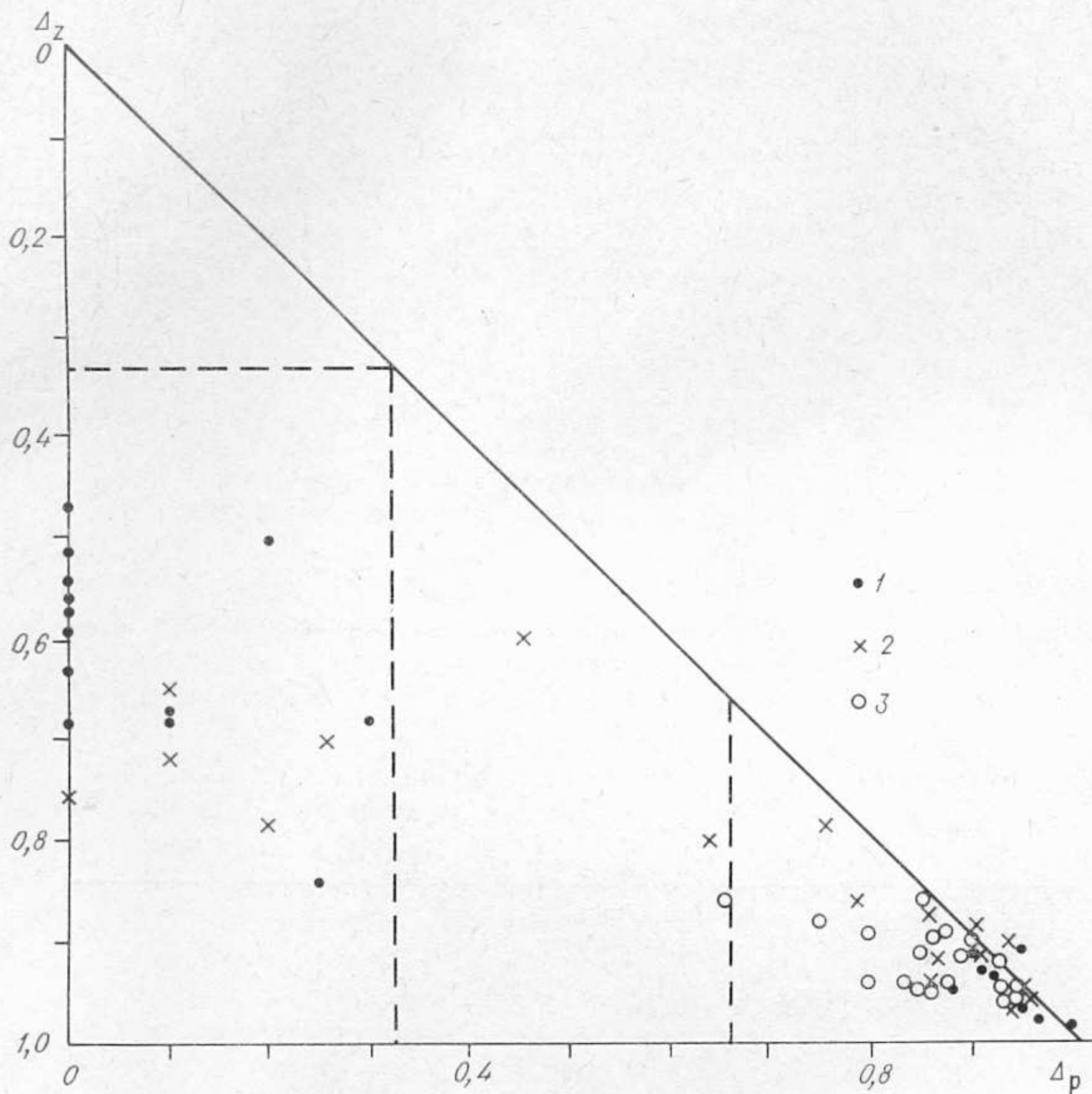


Рис. 50. Рубидий- и цезийсодержащие КПШ 1-й (1), 2-й (2), 3-й (3) серий на диаграмме структурного состояния.

Моноклинные КПШ в жилах редкометальных пегматитов характерны для зон и участков, при кристаллизации которых наиболее сильно воздействуют упорядочивающие факторы (низкая температура, малая скорость кристаллизации и высокое содержание летучих). В таких условиях моноклинные неупорядоченные КПШ могут образоваться только при влиянии факторов, тормозящих процесс их упорядочения. Одним из них может быть вхождение примесных элементов Rb и Cs (Гордиенко, Каменцев, 1967). Изучение структурного состояния рубидийсодержащих КПШ трех описанных серий образцов свидетельствует о тормозящем влиянии примесных катионов Rb на процесс упорядочения. В зависимости от условий формирования пегматитов и их последующих изменений тормозящее влияние Rb и Cs проявляется при разных концентрациях. Так, например, в КПШ 1-й серии неупорядоченное состояние структуры сохраняется при содержаниях $(Rb+Cs)$, превышающих 1,2%, а во 2-й серии — при содержаниях более 1,6%. В 3-й серии наблюдается незначительное изменение структурного состояния КПШ во всем интервале имеющихся концентраций Rb и Cs.

Выше отмечалось, что характерной особенностью пегматитовых жил, из которых взяты образцы КПШ 3-й серии, является отсутствие зональности в их строении, обусловленное тем, что кристаллизация первичных парагенезисов происходила в условиях активной тектонической деятельности. Изучение термодинамических параметров кристаллизации этих пегматитов показало, что парагенезисы с микроклином, содержащие высокие концентрации Rb и Cs, образовались при начальных температурах около 550° и достаточно высоком давлении, дости-

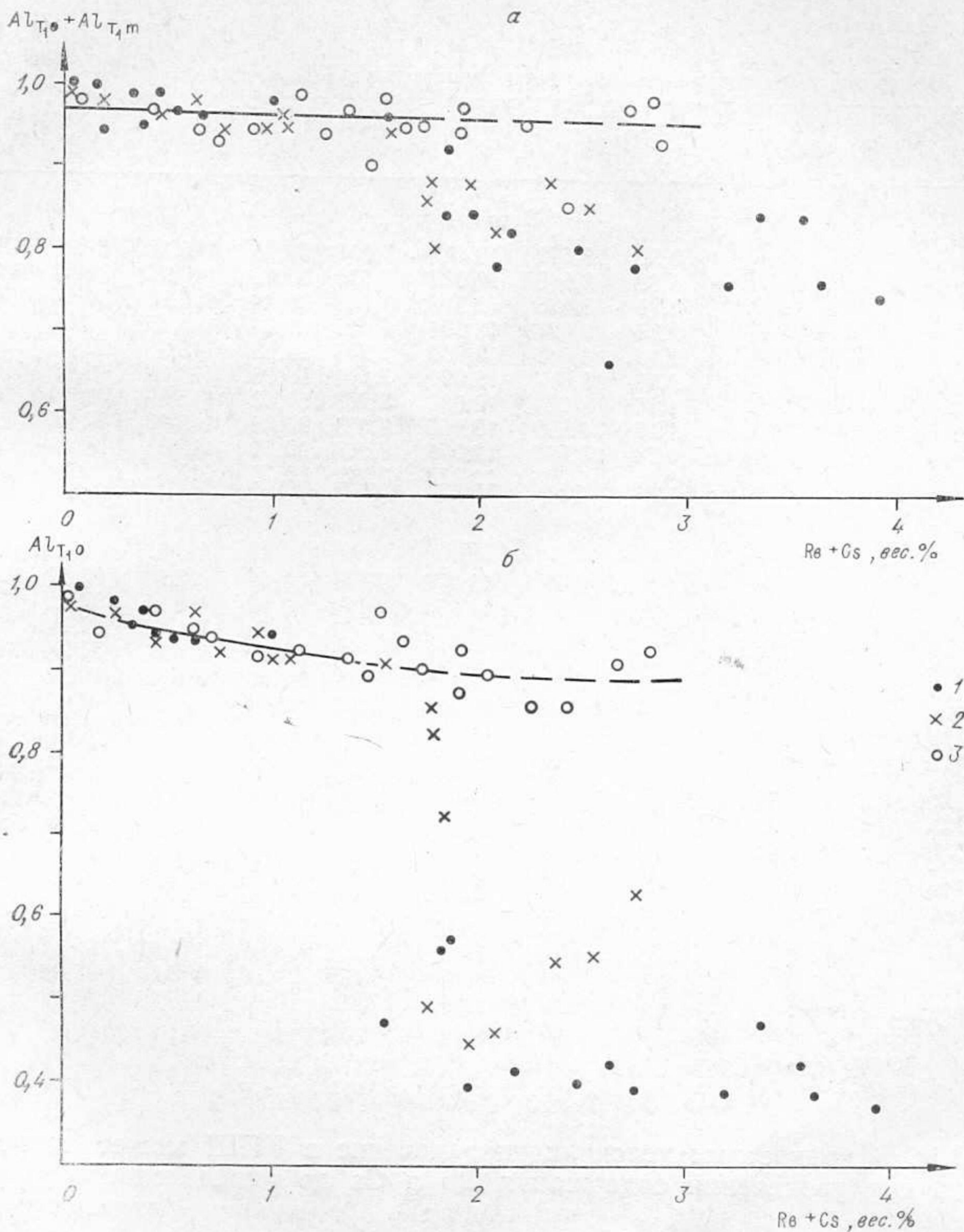


Рис. 51. Количество Al в позициях $T_{10} + T_{1m}$ (а) и T_{10} (б) в КПШ 1-й (1), 2-й (2), и 3-й (3) серий с разными содержаниями Rb и Cs.

гавшем 4—4,5 кбар (Макагон, 1974). Видимо, упорядочивающие факторы, какими, в частности, и служит тектоническое воздействие в присутствии летучих, явились определяющими для структурного состояния КПШ этой серии. Роль Rb и Cs как факторов, тормозящих процессы упорядочения, здесь проявлена гораздо слабее и выразилась только в том, что в КПШ с высокими содержаниями Rb и Cs не достигаются максимальные значения степеней триклинности и моноклинной упорядоченности.

Таким образом, ионы Rb и Cs оказывают тормозящее действие на процесс упорядочения КПШ, хотя не всегда являются главным фактором, определяющим их структурное состояние. В зависимости от условий образования необходимо разное количество Rb и Cs для стабилизации неупорядоченной модификации КПШ.

Увеличение количества Rb и Cs не вызывает плавного изменения упорядоченности КПШ, как это наблюдалось в барийсодержащих

Размеры элементарных ячеек некоторых изученных КПШ, содержащих Rb и Cs

№ образца	Rb+Cs вес. %	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	V, Å ³
<i>Серия 1</i>								
T-352	3,92	8,652	13,010	7,204	90,00	115,89	89,99	729,5
M-7/2B	3,35	8,643	12,987	7,209	89,93	115,90	90,03	727,9
7Г	3,19	8,635	12,995	7,204	90,04	115,95	90,06	726,9
B-257	2,75	8,621	13,008	7,205	90,34	116,05	89,60	725,8
П-6/7	2,47	8,642	13,009	7,206	90,03	115,88	90,03	728,9
M-5/1A	2,16	8,617	12,990	7,204	90,15	115,98	89,92	724,8
B-259	1,86	8,624	12,983	7,208	90,43	115,89	89,16	726,0
П-9/8	1,00	8,592	12,966	7,221	90,42	115,98	87,97	722,6
П-9/17	0,74	8,597	12,975	7,220	90,52	115,84	88,03	724,4
П-15/14	0,42	8,596	12,973	7,222	90,70	115,87	87,75	724,1
<i>Серия 3</i>								
M-2410	2,90	8,631	12,976	7,225	90,64	115,90	87,89	727,5
M-2409	2,84	8,626	12,971	7,224	90,58	115,95	87,92	726,3
M-2411A	2,71	8,621	12,974	7,228	90,75	116,11	87,94	725,5
M-3185	2,41	8,625	12,976	7,204	90,78	115,74	87,94	725,7
M-2435	2,24	8,617	12,976	7,220	90,57	115,95	88,14	725,5
C-136	2,06	8,621	12,979	7,216	90,41	115,69	88,33	727,3
M-2718	1,90	8,621	12,978	7,221	90,62	115,99	87,96	725,7
M-2426	1,66	8,617	12,976	7,223	90,67	115,87	87,83	726,2
M-2727	1,48	8,617	12,971	7,222	90,82	115,92	87,86	725,5
M-2491	1,26	8,609	12,977	7,219	90,73	115,93	88,23	725,0
M-3077	1,16	8,601	12,973	7,224	90,87	115,98	87,88	724,1
M-2532	1,12	8,601	12,982	7,223	90,43	116,01	88,01	724,4
M-3044	0,91	8,605	12,972	7,219	90,67	115,87	87,99	724,6
M-3300	0,47	8,605	12,978	7,218	90,60	115,86	88,08	724,9
M-3285	0,41	8,597	12,972	7,224	90,67	115,92	87,69	724,0
M-3281	0,19	8,590	12,977	7,226	90,69	115,97	87,94	723,8
M-3375	0,05	8,592	12,966	7,222	90,76	115,81	87,66	723,6
Ортоклаз (Spencer C.) (Jones, Taylor, 1961)	0,00	8,562	12,996	7,193	90,00	116,00	90,00	
Микроклин (Pontiskalk) (Finney, Bailey, 1964)	0,00	8,573	12,962	7,219	90,57	115,92	87,75	

КПШ. В конкретных условиях упорядочение в КПШ может происходить при увеличении содержания Rb и Cs до определенного уровня (до 1,2% — в 1-й, до 1,6% — во 2-й серии). Превышение концентрации Rb и Cs над уровнем, предельным для данных условий образования, приводит к сохранению неупорядоченного состояния структуры при действии тех же самых упорядочивающих факторов.

Объяснить влияние Rb и Cs на структурное состояние КПШ можно следующим. Выбор алюминием тетраэдра T_{10} в максимальном микроклине обусловлен, по-видимому, его наибольшим искажением. Замещение К меньшим по размеру ионом Na вызывает еще большее искажение тетраэдра T_{10} . Поэтому процесс упорядочения в альбите идет при таких высоких температурах и скоростях охлаждения (роста) кристаллов, при которых КПШ остается разупорядоченным.

Вхождение большего по размерам иона Rb или Cs вместо К, наоборот, раздвигает координационный многогранник из ионов кислорода. При этом уменьшается возможность искажения тетраэдра T_{10} и заполнения его ионом Al. В процессе упорядочения Al все же мигрирует в это положение, но факторы, обуславливающие миграцию Al в рубидий-содержащих КПШ, должны быть более сильными по сравнению с таковыми в чистых КПШ.

Можно сказать, что вхождение Rb (и Cs) в структуру КПШ повышает потенциальный барьер, который необходимо преодолеть ионам

Al при их миграции в позицию T_{10} . Чем больше количество примеси крупных катионов в структуре КПШ, тем выше потенциальный барьер. Ион алюминия преодолевает потенциальный барьер до тех пор, пока энергия его, определяемая условиями, при которых находится полевой шпат, выше потенциального барьера. Если концентрация Rb (и Cs) достигает значений, при которых потенциальный барьер становится выше энергии ионов Al, процесс упорядочения тормозится и для его продолжения необходимы дополнительные факторы, которые обеспечат миграцию Al в положение T_{10} .

В изученных нами образцах различие в величинах Δ_p и Δ_z трех серий КПШ при сопоставимых содержаниях Rb и Cs объясняется именно разными по интенсивности упорядочивающими факторами на этапах их первичной кристаллизации и последующего изменения.

Данные, полученные В. Л. Боруцкой (1975), не противоречат выводам настоящей работы. Она синтезировала триклинные рубидиевые полевые шпаты путем ионного обмена соли RbCl и максимального микроклина в сухих условиях при температуре 850° . В этих условиях не могло произойти перемещение катионов Al и Si в тетраэдрах и сохранилось такое же их распределение, как и в исходном максимальном микроклине, т. е. искусственный рубидиевый полевой шпат унаследовал структурный мотив максимального микроклина. Результаты наших исследований показывают, что при действии упорядочивающих факторов на первоначально неупорядоченный КПШ ионы Rb и Cs тормозят процесс упорядочения, а не вызывают неупорядоченное размещение Al и Si в первоначально упорядоченных КПШ, как это предполагает М. Г. Петрова с соавторами (1974) для рубидийсодержащих КПШ.

Глава 5

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ И ВАЛЕНТНОСТИ КАТИОНОВ НА ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ КПШ

Результаты изучения рубидий- и барийсодержащих КПШ подтверждают сделанный при анализе особенностей структуры полевых шпатов вывод о важной роли крупных катионов М, занимающих пустоты алюмокремнекислородного каркаса. Эти катионы обуславливают в первую очередь мотив расположения Al и Si в упорядоченных конечных членах изоморфных серий полевых шпатов. Они же определяют физико-химические условия, при которых возможно упорядочение Al и Si в полевых шпатах.

Наиболее существенные различия в характере распределения Al и Si проявляются при сравнении полевых шпатов с катионами М разной валентности. В природных упорядоченных полевых шпатах с одновалентным катионом М (K^+ , Na^+) на формульную единицу приходится один ион Al, который располагается в позиции T_{10} , длина ребра с элементарной ячейки этих полевых шпатов равняется приблизительно 7 \AA . В упорядоченных полевых шпатах с двухвалентным катионом М (Ba^{2+} , Ca^{2+}) на формульную единицу приходится два иона Al, которые расположены, как это было показано в главах 1 и 3, в иных тетраэдрических

позициях, чем в полевых шпатах с одновалентным катионом. Это приводит к удвоению длины ребра c элементарной ячейки. Естественно, что вхождение двухвалентных ионов вместо одновалентных (Ba^{2+} вместо K^+ в барийсодержащих КПШ) должно приводить к различному расположению Al по тетраэдрическим позициям около каждого из этих катионов в упорядоченных полевых шпатах. В упорядоченных барийсодержащих КПШ в той части структуры, где позицию M занимает K^+ , Al находится в позиции T_{10} , а там, где ее занимает Ba^{2+} , большая часть Al принадлежит позициям T_{10} и T_{1m} . Причем в тетраэдрах, окружающих ионы K^+ , соседние с Ba^{2+} , также должно наблюдаться нарушение порядка размещения Al по отношению к чистым КПШ. При равномерном распределении в полевом шпате достаточно высокого количества Ba (более 2 вес. %) и изоморфном замещении $(Ba, Al) \longleftrightarrow (K, Si)$ упорядоченные барийсодержащие КПШ следует относить к гиалофану, которые дают дифракционную картину, аналогичную моноклинным КПШ. В КПШ с низким содержанием Ba этот элемент входит, замещая 2 иона K, и заметно не влияет на распределение Al по тетраэдрическим позициям в упорядоченных КПШ, хотя и тормозит процесс упорядочения.

Вполне возможно, что в некоторых случаях Ba распределяется в КПШ неравномерно, образуя домены и блоки с повышенной концентрацией этого элемента.

Замещение K на Ba в структуре КПШ изменяет энергию ее элементарной ячейки, поэтому следует ожидать, что присутствие ионов Ba^{2+} в КПШ требует иных физико-химических условий для достижения упорядоченного распределения Al и Si, по сравнению с чистым КПШ. Однако этот вопрос требует специального рассмотрения.

Размеры катионов в позициях M имеют большое значение для развития процессов упорядочения в полевых шпатах. Во всех упорядоченных полевых шпатах с одновалентным катионом M алюминий занимает положение T_{10} , но в зависимости от размеров этого катиона упорядочение имеет различный механизм, а упорядоченное состояние достигается при разных физико-химических условиях. Если упорядочение в альбите происходит путем одновременной миграции Al из всех тетраэдрических позиций элементарной ячейки в позицию T_{10} , то для КПШ характерна двухступенчатая схема упорядочения с перемещением Al из позиций T_2 в T_1 , а затем из T_{1m} в T_{10} . Упорядоченный низкий альбит может образовываться при более высокой температуре и большей скорости кристаллизации и остывания пород, чем максимальный микроклин. Замещение части катионов Na на K в натриевом полевом шпате должно тормозить его упорядочение по сравнению с этим процессом у чистого альбита. Однако проверка данного вывода затруднена из-за малого количества K в природном альбите. Трудно выявить на природных образцах и роль Na в упорядочении калиевых полевых шпатов, так как описываемому процессу предшествует распад на калиевую и натриевую фазы (с образованием пертитов).

Существование нераспавшихся калий-натриевых полевых шпатов наблюдается обычно в породах, образующихся в условиях высокой температуры и большой скорости кристаллизации, при которых невозможны процессы упорядочения. Для КПШ характерна более медленная скорость упорядочения по сравнению с альбитом (Сендеров, Яськин, 1976), что является основной причиной сохранности его промежуточных модификаций.

КПШ, содержащие Rb или Cs в позиции M, должны упорядочиваться при иных физико-химических условиях, чем чистые КПШ. Невозможность непосредственного синтеза упорядоченных модификаций рубидиевых полевых шпатов свидетельствует, вероятно, об очень низкой температуре поля их устойчивости. Этот вывод подтверждается и

тем фактом, что при физико-химических условиях поля устойчивости упорядоченных чистых КПШ образуются моноклинные рубидийсодержащие КПШ. Однако в ряде случаев при наличии сильнодействующих упорядочивающих факторов (например, тектоническое воздействие в присутствии воды и др. летучих) процесс упорядочения может происходить и в рубидийсодержащих КПШ. При этом следует иметь в виду, что часть рубидийсодержащих КПШ образовалась при вторичных процессах замещения К на Rb в упорядоченных КПШ при относительно низкой температуре и сохранила первоначальную структуру.

КОРРЕЛЯЦИЯ СОСТАВА КПШ С УСЛОВИЯМИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Вопрос о связи состава КПШ с условиями образования в минералогии и геохимии освещен более подробно, чем вопрос о структурном состоянии КПШ. Имеется немало работ, выявивших значение состава минералов как типоморфного (типохимического) признака происхождения и геохимической специализации пород. В применении к полевым шпатам гранитов и пегматитов эта проблема наиболее детально разрабатывалась Ж. Жедвабом (1958), Н. А. Солодовым (1959), Н. Г. Срепенской (1964), С. Тэйлором и К. Хейером (1963), Г. Г. Родионовым и А. И. Гинзбургом (1972), а также авторами данной монографии.

Было показано, что содержание целого ряда элементов-примесей в КПШ, прежде всего щелочных (Na, Rb, Cs, иногда Li) и щелочноземельных (Ca, Ba, Sr), определяется условиями образования, специализацией (редкометальной) пегматитов и гранитов и концентрацией в них полезных компонентов. Сопоставление КПШ из пегматитов различных разновозрастных регионов (Шмакин, 1976) показывает стабильность геохимических характеристик минерала и надежность ряда индикаторных элементов и их отношений.

Поскольку состав КПШ определяет параметры элементарной ячейки минерала, важно проследить, какова взаимосвязь явлений в цепи генезис — состав — свойства, прежде всего у барий- и рубидийсодержащих КПШ.

Как было показано в главе 3, в барийсодержащих КПШ наблюдается четкая взаимосвязь между составом и параметрами кристаллической решетки. При этом объем элементарной ячейки уменьшается (а плотность соответственно растет) с вхождением в КПШ примеси Ba без компенсации алюминием (изоморфизм I типа) или с одновременным осуществлением изоморфизма I и II типов и является минимальным в КПШ со II типом изоморфизма или резким преобладанием последнего. Геологические данные свидетельствуют о том, что барийсодержащие КПШ характерны для образующихся при высоком давлении комплексов пород — редкоземельных и мусковитовых пегматитов, глубинных метаморфических комплексов, флогопитовых месторождений. В связи с этим мы склонны считать, что высокое давление способствует вхождению Ba в кристаллическую решетку КПШ.

При осуществлении изоморфизма I типа, когда объем элементарной ячейки явно уменьшается, причинная связь событий могла быть такой: повышенное давление способствует кристаллизации более плотной решетки КПШ, что при прочих равных условиях создает предпосылку предпочтительного вхождения в решетку ионов Ba^{2+} по сравнению с ионами K^{+} . При компенсирующем вхождении ионов Al^{3+} на позиции Si^{4+} (изоморфизм II типа) плотность решетки не возрастает. Однако и здесь определяющим может быть то обстоятельство, что связь Ba—O короче, чем связь K—O. Поскольку при первичной кристаллизации силикатов их структура обусловлена прежде всего катионами (Белов,

1961) (т. е. в процессе кристаллизации в первую очередь устанавливаются связи $M-O$), такое различие в длине связи также может способствовать при высоком давлении преимущественному вхождению в решетку ионов Ba^{2+} , а не K^{+} .

В рубидийсодержащих КПШ (см. главу 4) ситуация обратная: вхождение ионов Rb^{+} вместо K^{+} явно увеличивает параметры и объем элементарной ячейки. Не случайно богатые рубидием КПШ распространены преимущественно в менее глубоких гранитах и пегматитах, в метасоматитах, развивающихся в условиях более низких давлений.

Явно противоположные тенденции в поведении Ba , с одной стороны, и Rb — с другой, в горных породах кислого состава были обнаружены эмпирическим путем (Heier, Adams, 1964). Связав различное поведение этих двух элементов с противоположным влиянием их на кристаллическую решетку минерала-концентратора обоих элементов КПШ, мы предложили использовать отношение Ba/Rb как индикатор давления при образовании гранитов и пегматитов (Шмакин, 1971). Следует подчеркнуть, что давление может влиять двояким образом: 1) различия в давлении при первичной кристаллизации создают предпосылку для геохимической специализации гранитов и пегматитов; 2) снижение давления во времени (по мере естественного охлаждения пород) обязательно приводит к уменьшению роли Ba (и Sr) и возрастанию роли Rb (и Cs) в калиевых минералах, независимо от первичной специализации, так что поздние их генерации обычно богаче Rb и Cs и беднее Ba и Sr , чем ранние.

Естественно, что влияние температуры может осуществляться не только через давление в системе, но и непосредственно, благодаря изменению изоморфной смесимости минералов и коэффициентов распределения элементов между кристаллом и средой. Для рубидиевых КПШ непосредственное влияние температуры по направленности противоположно влиянию давления: с понижением температуры во времени смесимость Rb с K и Cs с K должна была уменьшаться. Здесь большее значение принадлежит влиянию понижающегося давления и изменению коэффициента распределения Rb , который накапливается в остаточном расплаве (растворе). В бариевых КПШ понижение давления и температуры дает одинаковый результат: уменьшение содержания Ba в последовательных генерациях минерала.

Указанные различия между генерациями КПШ по составу элементов-примесей приводят к преобладанию неупорядоченных моноклинных разностей среди ранних генераций барийсодержащих КПШ (в мусковитовых пегматитах и материнских пегматоидных гранитах) и поздних генераций рубидийсодержащих КПШ (в редкометальных пегматитах).

Дополнительным фактором, влияющим на структурное состояние КПШ, является динамометаморфизм, т. е. воздействие тектонических нагрузок вдоль зон разрывных нарушений. Нередко следствием такого воздействия бывает перекристаллизация минералов с образованием новых генераций или замещение одних минералов другими. Однако в данном случае мы говорим о влиянии механического воздействия — в сочетании с гидротермальной проработкой — на уже сформировавшиеся кристаллы. Как действуют растворы на упорядочение распределения Si и Al в кристаллической решетке КПШ, было показано экспериментально (Сендеров и др., 1975). Непосредственное воздействие механических напряжений на распределение Si и Al в кристаллической решетке не изучено, но в природных условиях, по-видимому, невозможно допущение чисто механической деформации без гидротермальной переработки пород.

При изучении редкоземельных пегматитов Юго-Западного Прибайкалья было установлено, что КПШ пегматитов, попавших в зоны тектонической переработки палеозойского возраста (а возможно, и более

позднего), претерпевают глубокие изменения. В результате этого содержание в них ряда элементов, моноклинная упорядоченность и триклинность резко отличаются от таковых в КПШ аналогичных пегматитов за пределами тектонических зон.

Как было видно на примере рубидийсодержащих КПШ, в редкометалльных пегматитах одного из полей Сибири все образцы КПШ обнаруживают высокую степень упорядоченности — независимо от содержания Rb и Cs. В этом случае упорядочивающие факторы оказались более сильными, чем тормозящие (Шмакин и др., 1975). Любопытно, что при наиболее высоких содержаниях Rb и Cs (в сумме 1% и более) триклинность упорядоченных образцов все же не превышает 0,90. По-видимому, крупные ионы Rb и Cs «не позволяют» кристаллической решетке достичь максимально упорядоченного распределения ионов Al по тетрадрам. Но все же использование Δ_p и Δ_z в качестве типоморфного признака в этом случае затруднительно. Нужен обязательный учет тектонических и физико-химических особенностей формирования пегматитов и других горных пород.

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ КПШ КАК ТИПОМОРФНЫЙ ПРИЗНАК

Как указывалось выше, структурное состояние КПШ определяется многими факторами, среди которых главными являются физико-химические условия их образования или изменения и состав минерала. Выше была показана зависимость состава КПШ от условий их образования. Именно последние определяют в конечном счете структурное состояние полевых шпатов в качестве основного типоморфного признака.

Опыт изучения различных комплексов пород, содержащих КПШ, показал, что даже измерение одной степени триклинности дает важную научную и практическую информацию. Стало уже традиционным использование этой характеристики структурного состояния КПШ при изучении процессов образования и эволюции гранитоидов (Седова, Котов, 1967; Кумеев, 1974; Антипин и др., 1975) и щелочных пород (Боруцкий, 1971; Кумеев, 1975). Остановимся лишь на отдельных примерах.

В. С. Антипиным, З. И. Петровой и М. И. Кузьминым (1975) при изучении щелочных полевых шпатов различного генезиса показаны различия степени триклинности КПШ из гранитоидов разных геохимических типов и разной глубинности: степень триклинности возрастает в гипабиссальных и приповерхностных интрузиях по сравнению с их глубинными аналогами и зонами ультраметаморфизма, а также в поздних гранитоидных фазах по сравнению с ранними.

Б. Е. Боруцкий (1971), изучая щелочные полевые шпаты в нефелиновых сиенитах Хибинского массива, установил существенные различия в структурном состоянии щелочных полевых шпатов в разных породах массива. Наиболее резко выделяются высокая степень триклинности и неоднородность структурного состояния у КПШ нефелиновых сиенитов, подвергшихся постмагматическому преобразованию. Показано также, что щелочные полевые шпаты пегматитов нефелиновых сиенитов, кристаллизуясь в моноклинной форме, имеют сейчас различную триклинность в зависимости от парагенетических ассоциаций.

Анализ структурного состояния КПШ важен и как источник информации о рудоносности тех или иных пород, и как поисково-оценочный признак (Кудряшов, 1961; Павлишин, Вовк, 1970; Беспалько и др.,

1974; Герасимовский, Залашкова, 1976). Так, В. И. Павлишиным и П. К. Вовком (1970) при изучении КПШ камерных пегматитов и вмещающих их гранитов установлено четкое изменение Δ_p КПШ в гранитах по мере приближения к контактам продуктивных полнодифференцированных пегматитовых тел, а также различный характер изменения Δ_p в высокопродуктивных и непродуктивных пегматитах. Эти данные предложено использовать при поисках продуктивных камерных пегматитов.

Введение второй характеристики структурного состояния — степени моноклинной упорядоченности Δ_z расширяет границы использования этого типоморфного признака КПШ при широких петрологических и прикладных геологических исследованиях, так как, во-первых, позволяет дифференцировать КПШ с $\Delta_p = 0$ и, во-вторых, КПШ, Δ_p которых одинаковы. Приведем несколько примеров, показывающих информативность коэффициента Δ_z . Они отражают опыт работы с КПШ из различных комплексов пород, накопленный в Институте геохимии СО АН СССР после внедрения разработанной методики (Афони́на и др., 1976).

В образцах КПШ (коллекция В. С. Антипина), отобранных из гранитоидов различной глубины становления и щелочных оливиновых базальтоидов на большой территории Монголо-Охотского пояса и его обрамления, обнаружено значительное разнообразие структурных типов. Многие образцы имеют нулевую триклинность, но величина их моноклинной упорядоченности Δ_z изменяется от 0,1 (санидины мегакристов в щелочных оливиновых базальтоидах) через 0,5 (мезоабиссальные граниты Станового хребта) до 0,7 (ультраметаморфические граниты Забайкалья и палингенные граниты МНР). Часть образцов относится к высокому микроклину с Δ_z от 0,65 до 0,75 и Δ_p от 0,2 до 0,35 (в основном ультраметаморфические и палингенные граниты разных районов). КПШ из редкометальных гранитов являются, как правило, максимальными ($\Delta_z > 0,85$ и $\Delta_p > 0,75$) и промежуточными микроклинами ($\Delta_z = 0,7-0,9$, $\Delta_p = 0,4-0,7$). На диаграмме структурного состояния (см. рис. 28) точки КПШ гранитоидов Монголо-Охотского пояса протягиваются полосой вдоль оси Δ_z и далее по диагонали к максимальным микроклинам.

КПШ из многих других пород и месторождений также разделяются по величинам Δ_z и Δ_p . В большинстве случаев степень упорядоченности КПШ хорошо коррелируется с генетической позицией образцов и может использоваться как типоморфный признак. Для комплексов пород можно составить своеобразные «ряды упорядочения». Последние не должны рассматриваться как эволюционные, где один член имеет тенденцию переходить в другой. Это скорее статическая картина, каждая точка которой отражает конкретную историю отдельного образца — с условиями его первичной кристаллизации и последующим воздействием упорядочивающих и разупорядочивающих факторов.

«Ряды упорядочения» рассмотрены ранее на примерах КПШ с высокими содержаниями Ва и Rb — из пегматоидных гранитов, мусковитовых и редкометальных пегматитов. Для изучения КПШ с высокими содержаниями Ва и Rb большое значение имели детальные исследования мусковитовых и редкометальных пегматитов. В ходе этих исследований было показано типоморфное значение структуры КПШ для пегматитов (Гордиенко, Каменцев, 1967; Шмакин, Афони́на, 1967; Макагон, Шмакин, 1970; Афони́на и др., 1973; Петрова и др., 1974; Шмакин и др., 1975; Макрыгин и др., 1976). Однако не во всех случаях интерпретация данных о структурном состоянии могла быть однозначной. Выявилась необходимость обязательного учета состава минерала, поскольку высокие содержания элементов-примесей могут исказить обыч-

ные связи между физико-химическими условиями образования пород и структурой КПШ. Использование коэффициента Δ_z позволило наглядно показать особенности структурного состояния КПШ с разными катионами в пустотах алюмокремнекислородного каркаса, различия в структурном состоянии барий- и рубидийсодержащих КПШ, особенности распределения Al в тетраэдрических позициях решетки КПШ в зависимости от состава. На диаграмме структурного состояния отчетливо видно, что КПШ с Rb и Ba, Δ_p которых равно нулю, различаются по их моноклинной упорядоченности Δ_z . Благодаря варьированию величины Δ_z в КПШ с Ba и Rb, имеющих одинаковую величину Δ_p , наблюдается резкое обособление «рядов упорядочения» этих КПШ, обусловленное различными механизмами влияния Ba и Rb на процесс упорядочения.

К элементам, влияющим на структурное состояние КПШ, кроме упомянутых выше, относится Fe, занимающий позиции Al или Si в тетраэдрах. Примесь Fe присутствует в КПШ постоянно (Белянкин, 1926). Его тормозящим влиянием Д. Кумбс (1954) объяснил устойчивость моноклинной решетки железистого ортоклаза в древних породах Мадагаскара. С помощью эффекта Мессбауэра было показано (Brown, Pritchard, 1968), что Fe в тетраэдрах этого КПШ трехвалентен.

Основное значение влияния элементов-примесей на структурное состояние КПШ состоит в том, что они позволяют выяснить первоначальную структуру полевых шпатов и, следовательно, дают информацию об условиях кристаллизации породы. Так, моноклинное состояние решетки характерно для первичномагматических КПШ, кристаллизующихся из расплава. В гранитах и пегматитах, подвергшихся интенсивному многократному воздействию высоко- и низкотемпературных растворов, полевые шпаты обычно упорядочиваются. В связи с этим бывает трудно судить о первичной степени упорядоченности и магматическом либо ином способе образования пород. КПШ мусковитовых и редкометальных пегматитов, содержащие много Ba и Rb, сохраняют моноклинную симметрию кристаллической решетки и позволяют говорить о магматическом происхождении пород.

Другой аспект использования влияния примесных элементов на структурное состояние КПШ — возможность определения абсолютного возраста по этому минералу K—Ag методом. При упорядочении кристаллической решетки КПШ в твердом состоянии Ag удаляется из нее, поэтому определение возраста K—Ag методом по КПШ дает искаженные результаты (Блюман, 1975). Присутствие Rb, Ba, Fe и других элементов может привести к сохранению моноклинной симметрии решетки, сохранности Ag и правильности цифр возрастных определений. Видимо, у целого ряда объектов возможно определить возраст K—Ag методом по КПШ после контрольного определения их упорядоченности рентгеновским методом. Необходимо лишь иметь данные о концентрациях элементов в полевых шпатах.

В уже упоминавшихся выше редкоземельных пегматитах Юго-Западного Прибайкалья часть КПШ содержит высокие концентрации Ba — от 0,4 до 1,5%. Рентгеноструктурное изучение образцов показало, что это либо ортоклазы, либо высокие микроклины с $\Delta_p = 0—0,3$ и $\Delta_z = 0,62—0,75$. Определение абсолютного возраста по КПШ K—Ag методом дало величину в среднем около 300 млн. лет. Эти данные очень близки к полученным U—Pb методом (Жирова и др., 1957) по ортиту и фергюсониту из тех же пегматитов. Полагаем, что изученные КПШ содержат неизменное количество Ag. Видимо, и здесь, как и в мусковитовых пегматитах, повышенные содержания Ba препятствовали процессам перехода в триклинную сингонию.

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДАННЫХ
ПО СТРУКТУРНОМУ СОСТОЯНИЮ И СОСТАВУ КПШ
В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ**

Изучение состава и структуры КПШ важно, в первую очередь, при использовании содержаний Ba, Sr, Rb, Cs и их отношений в КПШ в качестве геохимических индикаторов специализации пегматитов. Известны трудности, с которыми часто сталкиваются геологи-съемщики и поисковики при оценке промышленной ценности пегматитов. Плохая обнаженность, неравномерное распределение полезной минерализации в пегматитовых телах, затруднения с диагностикой минералов редких элементов,— все это мешает быстрой и правильной оценке пегматитовых выходов. Отбор мономинеральных проб КПШ не представляет затруднений. Нередко удается гарантировать даже относительный возраст генерации КПШ (графическая структура, эндоконтактовая оторочка и т. п.). В этом случае высокие содержания Ba в начальных генерациях КПШ или высокие содержания Rb (и Cs) в конечных его генерациях могут быть надежными индикаторами соответственно мусковитовой и редкометальной специализации пегматитов. Весьма контрастным является отношение Ba/Rb. Даже при экспрессном спектральном (полуколичественном) определении содержаний элементов это отношение уверенно помогает отделять мусковитовые и редкометальные пегматиты от остальных, обычно не представляющих практического интереса.

При детальных поисковых и разведочных работах на пегматитовых полях, а также при минералогическом и петрографическом изучении пегматитов необходимы данные и по составу, и по структурному состоянию КПШ. Те и другие в настоящее время могут быть получены достаточно быстро. Они позволят уточнить размеры мусковитовой или редкометальной минерализации, избежать ошибок при определении названий зон, структур и текстур пород. Кроме того, сведения о структурном состоянии КПШ дают возможность отбраковать пробы для определений абсолютного возраста. Не следует забывать и о том, что полученные рентгеновским методом сведения об упорядоченности КПШ, в том числе и моноклинной, надежнее полученных оптическими методами. **Особенно важно это для недоступных оптическому исследованию решетчатых микроклинов.**

К сожалению, и в современных минералогических работах наблюдаются случаи отсутствия или игнорирования данных по составу КПШ либо их структуре. Между тем сведения о содержаниях изученных нами элементов-примесей позволяют объяснить случаи отклонения от «нормы» при определении упорядоченности КПШ. Так, наблюдающаяся на некоторых жилах редкометальных пегматитов «обратная» зональность (Петрова и др., 1974), когда в периферических частях жил КПШ триклинный, а в центре — относительно низкотемпературный моноклинный, объясняется «прямой» зональностью в распределении Rb (Солодов, 1959). Содержания этого элемента в КПШ центральной зоны велики, и они препятствуют процессам упорядочения. Не имеющий такого «тормоза» КПШ периферийной зоны в процессах послемагматического изменения пегматитов упорядочивается до промежуточного и максимального микроклина.

В архейских пегматитах Алданского флогопитоносного района, подвергнутых диопсидизации, часто встречаются ортоклазы. Эти наблюдения противоречили стандартным ситуациям: обычно в древних породах, тем более в зонах метасоматических изменений, КПШ упорядочены. Химическое изучение ортоклаза показало, что он содержит около 1% Ba. Очевидно, именно этим объясняется устойчивость моноклинной кристаллической решетки КПШ алданских и других флогопитовых месторож-

дений (Шмакин, 1967). Возможно, аналогичное объяснение может быть получено при химическом изучении КПШ из ультраметаморфических пород юго-западного Памира, где обнаружена «обратная картина» (Кузнецова, Хорева, 1972): древние КПШ разупорядочены, а молодые — триклинны. Судя по составу изученных нами КПШ из аналогичной ассоциации повышенные содержания Ва в части из них — обычное явление.

Наконец, данные о структурном состоянии и составе КПШ могут широко использоваться для трассировки зон разломов, для выделения зон гидротермальной переработки пород, для оконтуривания ореолов «слепых» рудных тел, если применение других методов затруднено. В частности, при локализации пегматитовых тел или рудных жил с редкометальной минерализацией в пределах крупных гранитных массивов, КПШ иногда могут быть наиболее надежными индикаторами изменений. Подчеркнем, что на ранних этапах желательно совместное изучение геохимической и рентгеноструктурной характеристики КПШ. Лишь после получения надежной корреляции параметров возможно использование единственного поискового признака.

Анализ особенностей структуры полевых шпатов выявляет важную роль катионов, располагающихся в пустотах алюмокремнекислородного каркаса. Эти катионы определяют не только размеры элементарной ячейки, характер размещения Al по тетраэдрическим позициям упорядоченных модификаций полевых шпатов, но и механизм процесса упорядочения.

Известно, что величина параметра a элементарной ячейки зависит от состава полевых шпатов, а размеры угловых параметров α и γ и линейных b и c — от характера размещения Al и Si по тетраэдрическим позициям. В изученных барий- и рубидийсодержащих КПШ наблюдаются закономерности изменения размеров элементарных ячеек в зависимости от состава и структурного состояния. Изменение размеров элементарной ячейки вызывает смещение дифракционных максимумов на дифрактограммах полевых шпатов. Изучение положения рефлексов на дифрактограммах позволило установить и использовать ряд закономерных изменений дифракционной картины, связанных с составом и структурным состоянием КПШ.

1. Определение количества Na и Ba или Rb+Cs в КПШ, когда один из этих элементов изоморфно замещает K, можно достаточно быстро произвести по положению рефлекса $\bar{2}01$. В ряде случаев достигается высокая точность таких определений.

2. Разность углов скольжения рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}1$, которая определяет степень рентгеновской триклинности Δ_p , обусловлена разностью количества Al в позициях T_{1o} и T_{1m} так, что $\Delta_p = Al_{T_{1o}} - Al_{T_{1m}}$. Применение математических методов при исследовании закономерностей наложения плохо разрешающихся рефлексов 131 и $\bar{1}\bar{3}1$ дало возможность вычислять величину Δ_p с одинаковой точностью при любых ее значениях.

3. Разность углов скольжения рефлексов $\bar{2}04$ и 060 зависит от разности количества Al в позициях T_1 и T_2 и определяет степень моноклинной упорядоченности КПШ Δ_z , т. е. $\Delta_z = 2Al_{T_1} - 2Al_{T_2}$ или $\Delta_z = (Al_{T_{1o}} + Al_{T_{1m}}) - (Al_{T_{2o}} + Al_{T_{2m}})$.

Изучение нескольких сотен образцов КПШ разного генезиса показало, что положение точек на диаграмме структурного состояния КПШ в координатах $\Delta_p - \Delta_z$ связано с условиями образования полевых шпатов. При этом основная часть образцов КПШ располагается вдоль оси Δ_z от 0 до 0,6, а затем вдоль прямой, соединяющей точку с координатами $\Delta_p = 0, \Delta_z = 0,6$ с точкой, соответствующей максимальному микроклину $\Delta_p = \Delta_z = 1$. Такое расположение рентгеновских данных на диаграмме структурного состояния говорит в пользу гипотезы о том, что процесс упорядочения КПШ имеет двухступенчатый характер. На первой ступени наблюдается равномерное концентрирование Al в тетраэдрических позициях T_{1o} и T_{1m} с сохранением моноклинной симметрии элементарной ячейки. На второй ступени Al концентрируется в положениях T_{1o} , что сопровождается повышением триклинности кристаллической решетки. Таким образом, коэффициенты Δ_z и Δ_p , являясь показателями структурного состояния КПШ, отражают характер процесса

упорядочения и позволяют рассчитывать количество Al в тетраэдрических позициях с более высокой экспрессностью, чем это возможно по параметрам элементарных ячеек.

Работа с КПШ из различных природных комплексов требует широкого использования достаточно простой и четкой классификации полевых шпатов, в основу которой должен быть положен экспрессный рентгеновский метод определения структурного состояния. По нашему мнению, необходим новый вариант номенклатуры КПШ — разделение по величинам Δ_z и Δ_p на шесть структурных разновидностей: санидин (высокий ортоклаз), промежуточный ортоклаз и низкий ортоклаз — для моноклинных КПШ; высокий микроклин, промежуточный микроклин и максимальный микроклин — для триклинных КПШ.

Вероятно, что наряду с известным типом изоморфного замещения $(Ba^{2+} + Al^{3+}) \rightarrow (K^+ + Si^{4+})$ существует другой тип изоморфизма — $(Ba^{2+} + \square) \rightarrow (K^+ + K^+)$. На это указывает детальное рентгенографическое и химическое изучение серий барийсодержащих КПШ Мамского мусковитоносного района. Замещение второго типа наиболее характерно для изученных полевых шпатов с содержанием Ba < 1 вес. %. Замещение первого типа наблюдается в изученных полевых шпатах с содержанием Ba > 1 вес. %.

Наблюдаемое структурное состояние КПШ является результатом суммарного воздействия упорядочивающих и тормозящих упорядочивающих факторов. На процесс упорядочения КПШ влияют различные физико-химические факторы. Особая роль отводится в этом процессе элементам, входящим в КПШ изоморфно к K. Вхождение Ba в КПШ одновременно с замещением Si алюминием препятствует образованию триклинной кристаллической решетки.

В процессе упорядочения такое замещение K барием приводит к иному упорядоченному размещению Al, чем это наблюдается в чистых КПШ — в результате образуется моноклинная гиалофановая структура.

Барий, входящий изоморфно к K по схеме $(Ba^{2+} + \square) \rightarrow (K^+ + K^+)$, не препятствует образованию триклинной кристаллической решетки КПШ, но тормозит процесс ее упорядочения, причем влияние Ba прямо пропорционально его количеству — отсюда КПШ с содержанием Ba около 1—1,2% являются обычно высокими микроклинами.

Вхождение Rb и Cs на позиции K в КПШ оказывает тормозящее влияние на процесс их упорядочения, однако реализация этого влияния зависит от физико-химических условий образования КПШ и интенсивности воздействия упорядочивающих факторов. При этом в природных образцах рубидийсодержащих КПШ наблюдается как неупорядоченное, так и упорядоченное структурное состояние.

Структурное состояние КПШ — признак типоморфный. Использование коэффициента моноклинной упорядоченности в дополнение к ранее использовавшемуся показателю степени триклинности Δ_p значительно расширяет границы применения рентгеновской характеристики КПШ в качестве их типоморфного признака. При этом в минералогических и петрографических исследованиях необходимо учитывать многообразие упорядочивающих и тормозящих факторов. Дальнейшая задача исследователей в этой области — выявить «ряды упорядочения», характерные для различных пород, образовавшихся или измененных при разных физико-химических условиях.

Предлагаемые методы определения структурного состояния КПШ могут широко применяться в научных исследованиях и поисково-разведочных работах. Обнаруженное влияние примесных катионов на структуру КПШ может быть учтено, а в некоторых случаях и использовано для получения дополнительной информации. Выявятся новые типоморфные признаки для решения вопросов происхождения горных пород и месторождений полезных ископаемых.

- Абрамов В. А., Афолина Г. Г., Берестенникова Н. Ю., Берестенников Н. И. Кинетическое исследование гомогенизации микроклин-пертита.— «Геохимия», 1973, № 5, с. 643—652.
- Антипин В. С., Петрова З. И., Кузьмин М. И. Щелочные полевые шпаты гранитоидов различного генезиса.— «Геохимия», 1975, № 9, с. 1317—1328.
- Афанасьев Г. Д. К проблеме гранита.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1953, № 1, с. 63—65.
- Афолина Г. Г., Берестенникова Н. Ю., Сухорукова Е. А. О рентгеновском определении альбитовой составляющей полевых шпатов.— В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ, 1970. Иркутск, 1971, с. 394—398.
- Афолина Г. Г., Макагон В. М., Шмакин Б. М. Барийсодержащие калиевые полевые шпаты мусковитовых пегматитов.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1973, № 7, с. 87—94.
- Афолина Г. Г., Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А. Выбор отражений для определения параметров ячейки любой симметрии по дебаеграмме.— «Кристаллография», 1972, т. 17, № 1, с. 214—216.
- Афолина Г. Г., Шмакин Б. М. О тормозящем влиянии ионов бария на процессы упорядочения структуры калиевого полевого шпата.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 195, № 4, с. 929—931.
- Афолина Г. Г., Шмакин Б. М., Макагон В. М. Экспрессный метод определения упорядоченности моноклинных и триклинных калиевых полевых шпатов.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 231, № 2, с. 449—452.
- Багмут Н. Н., Беспалько Н. А., Брик А. Б., Матяш И. В., Федотов Ю. В. ЭПР ион-радикала NH_3^+ в полевых шпатах.— «Геохимия», 1975, № 10, с. 1568—1571.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961. 68 с.
- Белов Н. В. Кристаллохимия в магматическом сотворении мира породобразующих.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 309—311.
- Белянкин Д. С. К определению понятия к практике анортоклазов.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1937, № 2, с. 225—233.
- Беспалько Н. А., Рокачук Т. А., Петрусь А. Ф., Свердлова С. А., Терец Г. Я. Состав и свойства полевых шпатов как критерий рудоносности.— В кн.: Вопросы прикладной геохимии. Киев, Изд-во Киевск. гос. ун-та, 1974, с. 62—70.
- Беус А. А., Ситнин А. А. Геохимические особенности гранитоидов кукульбейского интрузивного комплекса в Восточном Забайкалье.— «Сов. геол.», 1967, № 9, с. 104—109.
- Блюман Б. А. О сохранности радиогенного аргона в КПШ различной упорядоченности.— «Докл. АН СССР», 1975, т. 223, № 1, с. 189—191.
- Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф. Содержание редких щелочей в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по спектральным анализам.— «Геохимия», 1957, № 5, с. 368—379.
- Боруцкий Б. Е. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива.— В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971, с. 141—173.
- Боруцкая В. Л. Синтез рубидиевых и цезиевых полевых шпатов различного структурного состояния.— «Докл. АН СССР», 1975, с. 222, № 4, с. 924—927.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллохимическая структура минералов. М., «Мир», 1967. 370 с.
- Вернадский В. И. О воробьевите и химическом составе бериллов.— «Труды геол. музея. Имп. Акад. наук», Спб., 1908, т. I, II, с. 81—102.
- Вернадский В. И. О цезии в полевых шпатах.— «Изв. Имп. Акад. наук», Спб., 1909, т. VI, № 3, с. 163—164.
- Гаранин А. В., Бычков А. М., Тобелко К. И., Сендеров Э. Э. Комплекс программ для уточнения параметров элементарной ячейки кристаллов любых сингоний.— «Геохимия», 1976, № 5, с. 772—778.
- Герасимовский В. В., Залашкова Н. Е. Геохимические особенности калиевых полевых шпатов из редкометальных гранитов.— «Геохимия», 1976, № 4, с. 520—526.
- Глебов М. П., Глюк Д. С., Собаченко В. Н., Шмакин Б. М. Геохимические особенности процесса образования цезиевых слюдитов в амфиболитах.— «Геохимия», 1974, № 9, с. 1342—1348.

Гольдсмит Ю. Р., Лавес Ф. Соотношение устойчивости микроклина и санидина.— В кн.: Полевые шпаты. Вып. 2. М., ИЛ, 1956, с. 204—230.

Гордиенко В. В., Каменцев И. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочения структуры калиевого полевого шпата.— В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1967, с. 52—70.

Гордиенко В. В., Кухаренко А. А. Методика исследования структурного состояния щелочных полевых шпатов и их рациональная номенклатура.— В кн.: Минералогия и геохимия. Вып. 5. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, с. 41—56.

Дворкин-Самарский В. А., Каперская Ю. Н., Козулина И. М. Ранняя микроклинизация в гранитоидах Забайкалья.— В кн.: Материалы по минералогии, геохимии и петрографии Забайкалья. Вып. 3. Улан-Удэ, 1971, с. 27—33.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Д. Породообразующие минералы. Т. 4. М., «Мир», 1966. 482 с.

Дистанова А. Н. Об изменениях оптических свойств калиевых полевых шпатов в породах контактовых ореолов гранитных интрузий.— «Геол. и геофиз.», 1962, № 5, с. 130—132.

Жедваб Ж. Изучение элементов-примесей в минералах пегматитов.— В кн.: Пегматиты Центральной Африки. М., ИЛ, 1958, с. 111—258.

Жирова В. В., Зыков С. И., Тугаринов А. И. О возрасте пегматитов Слюдянского района.— «Геохимия», 1957, № 7, с. 592—599.

Зырянов В. Н. Определение составов щелочных полевых шпатов по отражению 201.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1974, ч. 103, вып. 5, с. 535—543.

Зырянов В. Н., Хаджи В. Е. Гидротермальный синтез монокристаллов щелочного полевого шпата.— В кн.: Экспериментальное и теоретическое исследование минеральных равновесий. М., «Наука», 1968, с. 105—112.

Иоффе В. А., Янчевская И. С. Исследование электронного парамагнитного резонанса и термолюминесценции облученных монокристаллов алюмосиликатов $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и LiAlSiO_4 .— «Физика твердого тела», 1968, т. 10, вып. 2, с. 472—477.

Кашинин П. В. Гиалофан с реки Слюдянки.— «Докл. АН СССР. Новая серия», 1939, т. 23, № 2, с. 167—169.

Каменцев И. Е. Рентгеновское определение количественного содержания моноклинного и триклинного калиевого полевого шпата.— В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1973, с. 68—69.

Капустин Н. П. Зависимость окраски амазонита от содержания в нем рубидия.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1939, № 3, с. 111—115.

Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Зоненшайн Л. П., Нагибина М. С., Павленко А. С., Владыкин Н. В., Цэдэн Ц., Гундсамбуу Ц., Горегляд А. В. Редкометальные гранитоиды Монголии (петрология, распределение редких элементов и генезис).— В кн.: Труды Советско-Монгольской научно-исследовательской геологической экспедиции. Вып. 5. М., «Наука», 1971. 236 с.

Косой А. Л. Возможный механизм образования калиевого полевого шпата промежуточной упорядоченности.— «Труды ВСЕГЕИ», 1968, с. 153—167.

Кривоглаз А. Г., Смирнов А. А. Теория порядка — беспорядка в сплавах. М., «Наука», 1964. 520 с.

Кудряшов А. В. Преобразования в кали-натровых полевых шпатах интрузивных пород Центрального Казахстана.— «Труды Ин-та геол. наук АН КазССР», 1961, т. 4, с. 23—36.

Кузнецова Л. Г., Хорева Б. Я. Структурные превращения в калиевых шпатах разновозрастных ультраметаморфических пород Юго-Западного Памира по данным ИК спектроскопии.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1972, ч. 101, вып. 4, с. 486—489.

Кумбс Д. С. Железистый ортоклаз с Мадагаскара.— В кн.: Полевые шпаты. Ч. 2. М., ИЛ., 1956, с. 298—317.

Кумеев С. С. Полевые шпаты гранитоидов. Элиста, Калмыцк. книж. изд-во, 1974, 230 с.

Кумеев С. С. Некоторые вопросы состава и упорядоченности полевых шпатов Ловозерского массива.— В кн.: Магматические формации складчатых регионов. Элиста, изд. Калмыцк. гос. ун-та, 1975.

Куфтырева В. А. Петрография и геохимические особенности экзоконтактовых изменений пегматитов Мамского слюдоносного района.— В кн.: Геохимия редких элементов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964, с. 99—123.

Лопатин Б. Г., Герасимов В. Н. О структурнооптических типах калиевых шпатов из гранитоидов Анабарского щита.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1968, ч. 97, вып. 1, с. 99—104.

Ляхович В. В. Петрографо-минералогические особенности амблигонит- и сподумен-содержащих гранитов.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1963, № 3, с. 63—82.

Макагон В. М. О температурах образования и послемагматического изменения слюдоносных пегматитов Мамского района.— В кн.: Геохимия пегматитов Восточной Сибири. М., «Наука», 1971, с. 48—71.

Макагон В. М. Влияние физико-химических условий формирования редкометальных пегматитов на их геохимические особенности.— «Докл. АН СССР», 1974, т. 217, № 3, с. 693—696.

- Макагон В. М., Шмакин Б. М. Триклинность калиевых полевых шпатов мусковитовых пегматитов и содержание в них бария.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1970, ч. 99, вып. 4, с. 442—449.
- Макрыгин А. И., Макагон В. М., Афонина Г. Г. Состав и структурное состояние калиевых полевых шпатов в редкометалльных пегматитах одного из районов Сибири.— В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ-1974. Новосибирск, «Наука», 1976, с. 121—126.
- Марин Ю. Б., Вохменцев А. Я., Остроумов М. Н. Амазонит пород гранитоидных формаций.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1974, ч. 103, вып. 1, с. 15—33.
- Марфуни А. С. Фазовая природа кали-натровых полевых шпатов.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1960, ч. 89, вып. 6, с. 623—639.
- Марфуни А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., «Наука», 1962. 275 с. (Труды ИГЕМ, вып. 78).
- Марфуни А. С., Бершов Л. В. Парамагнитные центры в полевых шпатах и их возможное кристаллохимическое и петрографическое значение.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 2, с. 412—414.
- Махлаев Л. В., Короткевич А. Ф. Триклинность и упорядоченность калиевых полевых шпатов в докембрийских гранитах Таймыра.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 3, с. 702—705.
- Махлаев Л. В., Короткевич А. Ф. О триклинности калиевых полевых шпатов в гранитоидах различного генезиса.— «Труды СНИИГГиМСа (Красноярское отделение)», 1970, вып. 105. 62 с.
- Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М., Физматгиз, 1961, 479 с.
- Павлишин В. И., Вовк П. К. Рентгеновская триклинность калиевых полевых шпатов занорышевых (камерных) пегматитов, вмещающих гранитов и ее поисково-оценочное значение.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, № 6, с. 1438—1439.
- Панов Е. Н. Структурно-оптические типы калиевых полевых шпатов в гранитоидах Северо-Восточного Забайкалья.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1968, № 10, с. 73—87.
- Петрова М. Г., Каупинен И. И., Глебов М. П., Пажина Е. А., Небольсин А. А. Типохимические и структурные особенности калиевых полевых шпатов как критерий цезиенности редкометалльных пегматитов.— «Изв. вузов. Геол. и развед.», 1974, № 9, с. 177—178.
- Родионов Г. Г., Гинзбург А. И. Типоморфизм минералов пегматитов.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972, с. 186—189.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л., «Недра», 1975. 376 с.
- Сафронова Г. П. Особенности распределения некоторых аксессуарных элементов в карельском мусковите.— В кн.: Вопросы геологии и закономерности размещения полезных ископаемых Карелии. Петрозаводск, 1966, с. 356—369.
- Седова И. С., Котов Н. В. Структурное состояние калиевых полевых шпатов в гранитоидах различных генетических типов.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1967, № 8, с. 49—65.
- Семенов Е. И. О содержании лития и рубидия в минералах из щелочных пегматитов Ловозерского массива.— «Труды ИМГРЭ», 1960, вып. 4, с. 20—24.
- Сендеров Э. Э., Яськин Г. М. О превращении санидина в микроклин в гидротермальных условиях.— «Геохимия», 1975, № 6, с. 822—827.
- Сендеров Э. Э., Яськин Г. М. О стабильности моноклинных калиевых полевых шпатов.— «Геохимия», 1976, № 7, с. 1038—1054.
- Сендеров Э. Э., Яськин Г. М., Бычков А. И. Влияние щелочного раствора на упорядочение Si — Al в калиевом полево шпате.— «Геохимия», 1975, № 12, с. 1816—1826.
- Солодов Н. А. Некоторые закономерности распределения редких элементов в отчетливо зональных гранитах и пегматитах.— «Геохимия», 1959, № 4, с. 316—327.
- Солодов Н. А. Кларки щелочных и редких элементов в гранитных пегматитах.— В кн.: Особенности распределения редких элементов в пегматитах. М., «Наука», 1969, с. 185—194.
- Соседко Т. А. Рентгеновский экспресс-метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов.— В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., Изд-во ЛГУ, 1974, с. 115—118.
- Соседко Т. А. Определение упорядоченности и распределения алюминия в структуре калиевого полевого шпата по данным рентгеновской дифрактометрии.— «Докл. АН СССР», 1976, т. 228, № 6, с. 1438—1440.
- Соседко Т. А., Кузнецова Л. Г. Соотношение рентгеновского и ИКС методов определения структурной упорядоченности калиевых шпатов.— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1976, ч. 105, вып. 3, с. 377—384.
- Спенсер Э. Калиево-натриевые полевые шпаты. Термическая устойчивость.— В кн.: Полевые шпаты. Ч. I. М., ИЛ, 1952а, с. 205—247.
- Спенсер Э. Калиево-натриевые шпаты. Некоторые петрогенетические выводы.— В кн.: Полевые шпаты. Ч. I, М., ИЛ, 1952б, с. 248—280.
- Сретенская Н. Г. Распределение элементов-примесей в разных генерациях микроклина из пегматитов Восточного Казахстана.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 154, № 3, с. 621—623.
- Тейлор С. Р., Хейер К. С. Петрологическое значение изменения содержания элементов-примесей в щелочных полевых шпатах.— «Труды XXI сессии МГК. Тектон. и петрограф.», М., 1963, вып. 2, с. 227—249.

Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. О нахождении Li, Rb и Cs в базальтах, гранитах, полевых шпатах и глинистых сланцах.— В кн.: Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1936, с. 203—221.

Учакин Ю. М., Шиманский А. А., Пауллер Т. И. Содержание редких щелочей в полевых шпатах из пегматитов Саяна.— «Геохимия», 1962, № 8, с. 673—680.

Фельдман Л. Г., Бугаец А. Н., Матиас В. В., Нарсеев В. А., Ставров О. Д., Тимофеев И. Н. Амазонитизация гранитов в связи с проблемой их рудоносности.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 31. М., «Недра», 1967. 62 с.

Ферсман А. Е. К вопросу о генезисе минералов и их взаимных превращениях.— В кн.: Избранные труды. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 739—750.

Ферсман А. Е. Пегматиты.— В кн.: Избранные труды. Т. VI. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 5—489.

Филиппова Ю. И. Новый парагенетический тип тантал-цезиевых пегматитов.— «Докл. АН СССР», 1970, т. 192, № 5, с. 1123—1126.

Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах. Л., Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.

Чернышев Л. В., Афонина Г. Г., Берестенников Н. И. Параметр кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов, синтезированных в гидротермальных условиях.— «Геол. рудн. месторожд.», 1969, т. 11, № 6, с. 85—89.

Шмакин Б. М. О бариевом ортоклазе из Южной Якутии и значении бария как элемента-индикатора.— «Изв. вузов. Геол. и развед.», 1967, № 4, с. 39—43.

Шмакин Б. М. О роли давления в геохимической специализации гранитов и пегматитов.— «Геохимия», 1971, № 12, с. 1494—1500.

Шмакин Б. М. Мусковитовые и редкометалльно-мусковитовые пегматиты (минерало-геохимическая и генетическая характеристика пегматитов Восточной Сибири и Индии). Новосибирск, «Наука», 1976. 367 с.

Шмакин Б. М., Афонина Г. Г. О методике рентгеновского определения триклинности калиевых полевых шпатов для решения вопросов генезиса горных пород.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 173, № 2, с. 417—420.

Шмакин Б. М., Глебов М. П., Афонина Г. Г., Петрова М. Г. О некоторых особенностях состава и структурного состояния калиевых полевых шпатов из редкометалльных пегматитов.— «Геохимия», 1975, № 11, с. 1645—1653.

Шмакин Б. М., Костюкова Е. С. Геохимия бария и стронция в мусковитовых пегматитах Восточной Сибири и Индии.— «Геохимия», 1969, № 10, с. 1224—1237.

Шмакин Б. М., Макагон В. М. Физико-химические условия процессов формирования мусковитовых пегматитов.— В кн.: Доклады I Международного геохимического конгресса. Т. III. Кн. 2. М., ИЛ, 1972, с. 410—419.

Шмакин Б. М., Макагон В. М., Конев А. А., Иванов А. Н. Амазонитовые пегматиты Приольхонья (Зап. Прибайкалье).— «Зап. Всесоюз. минералог. об-ва», 1973, т. 102, вып. 5, с. 591—599.

Шмакин Б. М., Макрыгина В. А. Геохимические особенности мусковитовых пегматитов и их контактовых ореолов. М., «Наука», 1969. 279 с.

Щербаков Н. Б., Платонов А. Н., Таращан А. Н., Поваренных А. С. Термолюминесценция калишпатов из некоторых гранитоидов Украинского щита.— «Геол. журн.», 1971, т. 31, вып. 4, с. 20—27.

Adamson O. I. Minerals of the Varuträsk Pegmatite. The Feldspar Group.— «Geol. Fören. Stockholm förhandl.», 1942, v. 64, N 1, N 428, S. 19—54.

Alling H. L. The mineralogy of the feldspars. Pt. 2.— «J. Geol.», 1923, v. 31, p. 282—375.

Bailey S. W. Refinement of an intermediate microcline structure.— «Amer. Mineral.», 1969, v. 54, N 11—12, p. 1540—1545.

Bailey S. W., Taylor W. H. The structure of a triclinic potassium feldspar.— «Acta Crystall.», 1955, N 8, p. 621—632.

Barrer R. M., McCallum N. Hydrothermal chemistry of silicates. Pt. IV. Rubidium and caesium.— «J. Chem. Soc.», 1953, N 12, p. 4029—4035.

Barth T. F. W. Feldspars. N. Y., 1969. 260 p.

Barth T. F. W. The interrelations of the structural variants on the potash feldspars.— «Zeitschr. Kristall.», 1959, Bd 112, S. 263—274.

Bordet P., Chauris L. Triclinisme lie a une zone d'ecrasement dans les feldspaths potassiques du granite de l'Aber-Ildut (Finistere).— «Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristall.», 1965, t. 88, N 3, p. 527—528.

Borg I. Y., Smith D. K. Calculated powder patterns. Pt. 1. Five plagioclases.— «Amer. Mineral.», 1968, v. 53, N 9—10, p. 1709—1723.

Borg I. Y., Smith D. K. Calculated powder patterns. Pt. 2. Six potassium feldspars and barium feldspar.— «Amer. Mineral.», 1969, v. 54, N 1—2, p. 163—181.

Bowen N. L., Tuttle O. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$.— «J. Geol.», 1950, v. 58, N 5, p. 489—511.

Brown B. E., Bailey S. W. The structure of maximum-microcline.— «Acta Crystall.», 1964, v. 17, pt. 11, p. 1391—1400.

Brown F. F., Pritchard A. M. The Mossbauer spectrum of iron orthoclase.— «Earth Planet Sci. Lett.», 1968, N 5, p. 259.

- Bruno E., Facchinelli A.** Experimental studies on anorthite crystallization along the ion $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$.—*Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristall.*, 1974, t. 97, N 3, p. 422—432.
- Bruno E., Pentinghaus H.** Substitution of cations in natural and synthetic feldspars.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972. Manchester, 1974*, p. 574—609.
- Burnham C. W.** Water and magmas: a mixing model.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, N 8, p. 1077—1084.
- Christian J. W.** The theory of transformation in metals and alloys. Oxford, Pergamon Press, 1965, 973 p.
- Cole W. F., Sërum H., Kennard V.** The crystal structures of orthoclase and sanidinized orthoclase.—*Acta Crystall.*, 1949, v. 2, N 1, p. 280—287.
- Colville A. A., Ribbe P. H.** The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase.—*Amer. Mineral.*, 1968, v. 53, N 1-2, p. 25—37.
- Feldspar Mineralogy.** Blacksburg, South. Print. Co., 1975, 233 p.
- Finney J. J., Bailey S. W.** Crystal structure of an authigenic maximum microcline.—*Zeitschr. Kristall.*, 1964, Bd 119, S. 413—436.
- Gasperin M.** Structure cristalline de $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$.—*Acta Crystall.*, 1971, v. B27, N 4, p. 854—855.
- Gay P.** An X-ray powder method for the estimation of (K, Ba) feldspars.—*Mineral. Mag.*, 1965, v. 34, N 268, p. 204—213.
- Gay P., Roy N. N.** The mineralogy of the potassium-barium feldspar series. III. Subsolidus relationships.—*Mineral. Mag.*, 1968, v. 36, N 283, p. 914—933.
- Grosby P.** Composition and structural state of alkali feldspars from charnockitic rocks on Whiteface Mountain. N. Y.—*Amer. Mineral.*, 1971, v. 56, N 9—10, p. 1788—1811.
- Grundy H. D., Ito I.** The refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Sr-feldspar.—*Amer. Mineral.*, 1974, v. 59, N 11—12, p. 1319—1326.
- Hall D. A.** The alkali feldspars of the Ardara pluton.—*Mineral. Mag.*, 1966, v. 35, N 273, p. 693—703.
- Hafner S., Laves F.** Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen vor Feldspäten zur Struktur von Orthoklas und Adular.—*Zeitschr. Kristall.*, 1957, Bd 109, H. 3—4, S. 204—225.
- Heier K. S., Taylor S. R.** Distribution of Ca, Sr and Ba in southern Norwegian Pre-Cambrian alkali feldspars.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 1959, v. 17, N 3/4, p. 286—304.
- Jones J. B.** Order in alkali feldspars.—*Nature*, 1966, v. 210, N 5043, p. 1352—1353.
- Jones J. B., Taylor W. H.** The structure of orthoclase.—*Acta Crystall.*, 1961, v. 14, N 5, p. 443—456.
- Kempe D. R. C.** A note on the $\bar{2}01$ spacing of some lime-rich alkali feldspars from Kangerdlugssuaq, East Greenland.—*Mineral. Mag.*, 1966, v. 35, N 273, p. 704—714.
- Kuellermer F. I.** X-ray intensity measurements on perthitic materials. II. Data from natural alkali feldspars.—*J. Geol.*, 1960, v. 68, N 3, p. 307—323.
- Laves F.** The lattice and twinning of microcline and other potash feldspars.—*J. Geol.*, 1950, v. 58, N 5, p. 548—571.
- Laves F.** Al/Si-Verteilungen Phasen—Transformation und Namen der Alkalifeldspate.—*Zeitschr. Kristall.*, 1960, Bd 113, S. 265—296.
- Laves F., Viswanathan K.** Relations between optic axial angle and triclinicity of potash feldspars, and their significance for the definition of "stable" and "unstable" states of alkali feldspars.—*Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 1967, Bd 47, S. 147—162.
- Loewenstein W.** The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates.—*Amer. Mineral.*, 1954, v. 39, N 1—2, p. 92—96.
- Luth W. C.** Analysis of experimental data on alkali feldspars; unit cell parameters and solvi.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972. Manchester, 1974*, p. 249—296.
- Machatschki F.** Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate.—*Centr. Mineral.*, Abt. A, 1928, Bd 3, S. 97—104.
- MacKenzie W. S.** The orthoclase—microcline inversion.—*Mineral. Mag.*, 1954, v. 30, N 225, p. 354—366.
- MacKenzie W. S.** The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.—*Amer. J. Sci.*, 1957, v. 255, N 7, p. 481—516.
- MacKenzie W. S., Smith J. V.** The alkali feldspars: 1. Orthoclase-microperthites.—*Amer. Mineral.*, 1955, v. 40, N 11—12, p. 707—732.
- Marmo V.** The problem of the late-kinematic granites.—*Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 1958a, Bd 38, S. 19.
- Marmo V.** Orthoclase and microcline granites.—*Amer. J. Sci.*, 1958b, v. 256, N 5, p. 360—364.
- Martin R. F.** Hydrothermal synthesis of low albite, orthoclase, and non-stoichiometric albite. Ph. D. dissertation, 1968, Stanford Univ.
- Martin R. F.** The hydrothermal synthesis of low albite.—*Contr. Mineral. Petrol.*, 1969, v. 23, N 4, p. 323—339.

- Martin R. F.** Controls of ordering and subsolidus phase relations in the alkali feldspars.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972. Manchester, 1974, p. 313—316.*
- Megaw H. D.** Notation for feldspar structures.—“*Acta Crystall.*”, 1956, v. 9, N 1, p. 56—60.
- Megaw H. D.** Order and disorder. I. Theory of stacking faults and diffraction maxima.—“*Proc. Roy. Soc.*”, 1960, London, v. 259A, N 246, p. 59—78.
- Megaw H. D.** The architecture of the feldspars.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972. Manchester, 1974, p. 2—24.*
- Newnham R. E., Megaw H. D.** The crystal structure of celsian.—“*Acta Crystall.*”, 1960, v. 13, pt. 4, p. 303—313.
- Oftedal I.** Remarks on the variable contents of Ba and Sr in microcline from a single pegmatites body.—“*Norsk. geol. tidsskr.*”, 1961, v. 41, N 2/4, p. 271—277.
- Orville P. M.** Unit-cell parameters of the microcline—low albite and the sanidine—high albite solid solution series.—“*Amer. Mineral.*”, 1967, v. 52, N 1—2, p. 55—86.
- Orville P. M.** Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz.—“*Amer. J. Sci.*”, 1972, v. 272, N 2, p. 234—272.
- Parsons I.** Homogeneity in alkali feldspars.—“*Mineral. Mag.*”, 1968, v. 36, N 282, p. 797—804.
- Parsons I.** An experimental study of ordering in sodium-rich alkali feldspars.—“*Mineral. Mag.*”, 1968, v. 36, N 284, p. 1061—1077.
- Ragland P. C.** Composition and structural state of the potassic phase in perthites as related to petrogenesis of a granite pluton.—“*Lithos*”, 1970, v. 3, p. 167—189.
- Ribbe P. H.** A refinement of the crystal structure of sanidinized orthoclase.—“*Acta Crystall.*”, 1963, v. 16, pt. 5, p. 426—427.
- Ribbe P. H.** The chemistry, structure, and nomenclature of feldspars.—In: *Feldspar Mineralogy. V. 2. Blacksburg, Virginia, 1975, p. R-1-51.*
- Ribbe P. H., Gibbs G. V.** Statistical analysis of Al/Si distribution in feldspars.—“*Trans. Amer. Geophys. Union*”, 1969, v. 48, p. 229—230.
- Ribbe P. H., Phillips M. W., Gibbs G. V.** Tetrahedral bond length variations in feldspars.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972, Manchester, 1974, p. 25—48.*
- Roy N. N.** The mineralogy of the potassium-barium feldspar series: I. The determination of the optical properties of natural members.—“*Mineral. Mag.*”, 1965, v. 35, N 271, p. 508—518.
- Rohdes I. M.** On the chemistry of potassium feldspars in granitic rocks.—“*Chem. Geol.*”, 1969, v. 4, p. 373.
- Segnit E. R.** Barium-feldspars from Broken-Hill.—“*Mineral. Mag.*”, 1946, v. 27, N 192, p. 166—174.
- Scott R. B., Bächinski S. W., Nesbitt R. W., Scott M. R.** Rate of Al—Si ordering in sanidines from an ignimbrite cooling unit.—“*Amer. Mineral.*”, 1971, v. 56, N 7-8, p. 1208—1221.
- Smith J. V.** A review of the Al—O and Si—O distances.—“*Acta Crystall.*”, 1954, v. 7, p. 479—483.
- Smith J. V.** The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars. I. The soda-rich plagioclases.—“*Mineral Mag.*”, 1956, v. 31, N 232, p. 46—47.
- Smith J. V.** *Feldspar Minerals. V. 1. Crystal structure and physical properties. Berlin, 1974, 627 p.*
- Smith J. V., Bailey S. W.** Second review of Al—O and Si—O tetrahedral distances.—“*Acta Crystall.*”, 1963, v. 16, pt. 8, p. 801—811.
- Smith J. V., MacKenzie W. S.** Atomic, chemical and physical factors that control the stability of alkali feldspars.—“*Cursillosoy Conf. del Inst. Lucas Mallada*”, 1961, v. 8, p. 53—69.
- Smith J. V., Ribbe P. H.** X-Ray emission microanalysis of rockforming minerals. III. Alkali feldspars.—“*J. Geol.*”, 1966, v. 76, N 2, p. 197—216.
- Steiner A.** Genesis of hydrothermal K-feldspar (adularia) in an active geothermal environment at Wairakei, New Zealand.—“*Mineral. Mag.*”, 1970, v. 37, N 292, p. 916—999.
- Stewart D. B.** Optic axial angle and extinction angles of alkali feldspars related by cell parameters to Al/Si order and composition.—In: *Feldspars. Proc. NATO Adv. Study Inst. Manchester, 1972. Manchester, 1974, p. 145—161.*
- Stewart D. B.** Lattice parameters, composition, and Al/Si order in alkali feldspars.—In: *Feldspar Mineralogy. V. 2, 1975, St. 1—30.*
- Stewart D. B., Ribbe P. H.** Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si-ordering.—“*Amer. J. Sci.*”, 1969, v. 267-A, p. 444—462.
- Stewart D. B., Wright T. L.** Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition.—“*Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristall.*”, 1974, t. 97, p. 356—377.
- Taylor W. H.** The structure of sanidine and other feldspar.—“*Zeitschr. Kristall.*”, 1933, Bd 85, S. 425—442.
- Thompson J. B.** Chemical reactions in crystals.—“*Amer. Mineral.*”, 1969, v. 54, N 3—4, p. 341—375.

Tuttle O. F., Bowen N. L. High temperature albite and contiguous feldspars.—
"J. Geol.", 1950, v. 58, N 5, p. 572—583.

Vermaas F. H. A new occurrence of barium-feldspar at Otjosondu, Southwest Africa, and an X-ray method for determining the composition of hyalophane.—"Amer. Mineral.", 1953, v. 38, N 9—10, p. 845—858.

Wernadsky W. Sur le microcline a rubidium.—"Bull. Soc. Franc. Mineral.", 1913, t. 36, p. 258—259.

Wilson A. F. Some unusual alkali feldspars in Central Australian charnockitic rocks.—
"Mineral. Mag.", 1950, v. 29, N 210, p. 215—224.

Winchell A. N. Elements of optical mineralogy. Pt 2, N. Y., 1949. 263 p.

Wright T. L. X-Ray and optical study of alkaly feldspar. II. An X-ray method for determining the composition and structure state from measurement of 2θ values for three reflections.—"Amer. Mineral.", 1968, v. 53, N 1—2, p. 88—104.

Wright T. L., Stewart D. B. X-ray and optical study of alkaly feldspar state from refined unit-cell parameters and $2V$.—"Amer. Mineral.", 1968, v. 53, N 1-2, p. 38—87.

Wyart I., Sabatier G. Mobilite des ions alcalins et alcalinoterreux dans les feldspaths.—"Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristall.", 1956, t. 39, p. 444—448.

Yosimura T. Studies on the minerals from the manganese deposit of the Kaso mine, Japan.—"J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.", 1939, ser. 4, p. 313—451.

20964



СОДЕРЖАНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
Глава 1. Структура и упорядоченность полевых шпатов	5
Структура полевых шпатов	—
Математическое описание упорядоченности Si и Al в полевых шпатах	12
Факторы, влияющие на структурное состояние полевых шпатов . . .	16
Глава 2. Рентгенометрические методы изучения калиевых полевых шпатов	23
Дифрактограммы полевых шпатов	—
Определение параметров элементарных ячеек КПШ	28
Методика измерений положений рефлексов	31
Определение состава КПШ	33
Определение степени триклинности КПШ	36
Определение количества Al в тетраэдрических позициях КПШ по размерам элементарных ячеек	40
Экспрессный метод определения упорядоченности и содержания Al в тетраэдрических позициях КПШ	43
Диаграмма структурного состояния и номенклатура КПШ	49
Глава 3. Барийсодержащие калиевые полевые шпаты	54
КПШ гранитов и пегматитов Мамского пояса	55
Серия ортоклаз — целъзиан	57
Состав изученных образцов и параметры элементарных ячеек	61
Изоморфные замещения в барийсодержащих КПШ	66
Влияние Ba на структурное состояние КПШ	68
Опыты по гомогенизации барийсодержащих КПШ	72
Связь термолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса барийсодержащих КПШ с их составом и структурой	75
О механизме влияния Ba на процесс упорядочения КПШ	78
Глава 4. Рубидийсодержащие калиевые полевые шпаты	80
Характеристика изученных КПШ	81
Распределение Rb в КПШ	85
Влияние Rb и Cs на структурное состояние КПШ	87
Глава 5. Кристаллохимические закономерности процессов упорядочения и их использование в геологических исследованиях	93
Влияние размеров и валентности катионов на процессы упорядочения КПШ	—
Корреляция состава КПШ с условиями их образования	95
Структурное состояние КПШ как типоморфный признак	97
Об использовании данных по структурному состоянию и составу КПШ в геологической и минералогической практике	100
Заключение	102
Литература	104