



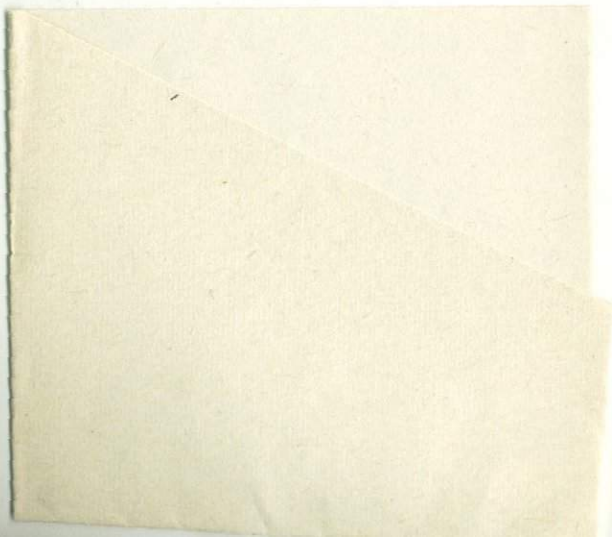
**ХІ СЪЕЗД  
МЕЖДУНАРОДНОЙ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ  
АССОЦИАЦИИ**

**Том III**

**НОВОСИБИРСК-1978**

B. Sedgwick  
with

M. Casman



МЕЖДУНАРОДНАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ  
АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ СО АН СССР

2668

ХІ СЪЕЗД  
МЕЖДУНАРОДНОЙ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ  
АССОЦИАЦИИ

Тезисы докладов

Том III

НОВОСИБИРСК-1978



В книге помещены тезисы докладов XI съезда Международной Минералогической Ассоциации (ММА), представленных на симпозиумы комиссий: физики минералов; роста кристаллов; рудной микроскопии; космической минералогии.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов в области минералогии, геохимии, физики минералов.

Редакция:

Балицкий В.С., Григорьев Д.П., Марфунин А.С., Оболенская Р.В., Птицын А.Б., Соболев Н.В. (отв. редактор), Сотников В.И. (зам. отв. редактора), Шадлун Т.Н., Щербакова М.Я.

Печатается по решению секции минералогии, петрографии, геохимии и рудных месторождений Ученого совета Института геологии и геофизики СО АН

СССР

© Институт геологии  
и геофизики СО АН  
СССР  
1978

**ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ**

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОАТОМОВ  
В СТРУКТУРАХ СИЛИКАТОВ

Дебольский Е.И., Диков Ю.П., Долин С.П.

Москва, СССР

Методом МО ЛКАО (приближение ПДП/2) проведен квантовохимический расчет кремнекислородных кластеров:  $SiO_4^{4-}$ ,  $Si_2O_7^{6-}$ ,  $Si_3O_{10}^{8-}$ ,  $Si_4O_{12}^{8-}$ ,  $Si_6O_{18}^{12-}$  и  $Si_{10}O_{30}^{20-}$ , а также кластеров смешанного состава:  $SiAlO_7^-$ ,  $Si_2Al_2O_{13}^{12-}$ ,  $Si_4AlO_{13}^{13-}$ ,  $SiPO_7^{5-}$ ,  $Si_4PO_{16}^{11-}$ ,  $BeSi_4O_{16}^{14-}$  и  $BSi_4O_{16}^{13-}$ . В процессе расчета установлено, что заряд на атоме кремния зависит от числа мостиковых атомов кислорода ( $O_M$ ), при этом он варьирует от +0,5 е для случая, когда мостиковые атомы кислорода отсутствуют, до +1,2е, когда все атомы кислорода - мостиковые.

Эффективный заряд на мостиковом атоме кислорода  $\approx 0,8e$ , в то время как концевые атомы кислорода ( $O_K$ ) имеют заряд  $\approx 1,0e$ . Сила связи, определяемая в данном случае из парциальных заселенностей, всегда меньше для  $Si-O_M$ , чем  $Si-O_K$ .

Присоединение к тетраэдру  $[SiO_4]^{4-}$  группы  $[AlO_4]^{5-}$  очень мало отражается на заряде Si и окружающих его кислородов, но сила связи  $Si-O_M$  увеличивается и приближается к силе связи  $Si-O_K$ . Сила связи  $Al-O_M$ , напротив, уменьшается и становится ниже, чем  $Al-O_K$  и  $Si-O_M$ . Вместе с тем, различное число мостиковых кислородов не изменяет заряда на атоме Al.

Присоединение к тетраэдру  $[SiO_4]^{4-}$  тетраэдрического оксианиона  $[PO_4]^{3-}$  приводит к обратному эффекту, т.е. ослабляется связь  $Si-O_M$ , а сила связи  $P-O_M$  практически уравнивается с силой связи  $P-O_K$ . Заряд на мостиковом атоме кислорода при этом становится равным  $\sim 0,7$  эв.

Взаимодействие тетраэдра  $[BeO_4]^{6-}$  с кремнекислородным тетраэдром аналогично случаю взаимодействия  $[SiO_4]^{4-}$  и  $[AlO_4]^{5-}$ , но заряд на бериллии уменьшается значительно резче и становится близким к нулю. Несколько аномальное положение занимает бор: в группировке  $SiBO_7$  силы связи  $B-O_M$  и  $Si-O_M$  практически одина-

ковы и лишь немногим меньше, чем сила связи  $Si-O_K$ . Заряд же на атоме бора оказывается в два раза меньшим, чем на атоме кремния.

Полученные данные хорошо согласуются с рентгеновскими эмиссионными и рентгеновскими фотоэлектронными спектрами различных силикатов.

### СВЯЗЬ МЕЖДУ РЕНТГЕНОВСКИМИ $Al K_{\alpha}$ И $Si K_{\alpha}$ СПЕКТРАМИ ЭМИССИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ И КРИСТАЛЛО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТРУКТУР

Брытов И.А., Конашенков К.И., Ромашенко Ю.Н.

Ленинград, СССР

Изучен эффект влияния кристалло-химического состава силикатов на формирование электронной структуры  $Al$  и  $Si$  оксианионов. Для этой цели исследовались рентгеновские  $K$  спектры эмиссии и поглощения более чем у 20 силикатов и алюмосиликатов.

Эмиссионные спектры возбуждались вторичным методом. Для получения информации о вакантных состояниях исследовались спектры квантового выхода, возбуждаемые тормозным излучением материала анода рентгеновской трубки.

Анализ изменений рентгеновских спектров показал, что химическая связь атомов кремния определяется не только типом кремнекислородного радикала, но также и природой окружающих катионов, т.е. атомами второй координационной сферы.

В каркасных силикатах наблюдается синхронное изменение химической связи  $Al-O$  и  $Si-O$  с изменением содержания менее электроотрицательных щелочных катионов ( $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$ ). В островных силикатах в серии силлиманит, андалузит, дистен и топаз наблюдалось уменьшение степени ионности связи  $Si-O$  и увеличение ионности связи  $Al-O$ , обусловленное ростом положительного заряда на атомах  $Al$  в указанной серии минералов.

Степень ионности связей  $Si-O$  падает с последующим снижением в концентрационной степени кремнекислородных тетраэдров; эта тенденция сопровождается увеличением степени ионности  $Al-O$  связи при переходе от каркасных к островным силикатам, что вызвано ростом среднего координационного числа.

Полученные результаты показывают, что по рентгеновским спектрам можно определять природу химической связи атомов Al и Si, а также оценивать длину связей Al-O и Si-O в стеклообразных силикатах.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОГО ЗАРЯДА АТОМА  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ МИНЕРАЛОВ  
ОТ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ

Баринский Р.Л., Куликова И.М.

Москва, СССР

Состояние атома в кристаллической решетке минерала характеризуется его эффективным зарядом ( $q$ ). В данной работе эффективный заряд определяется из рентгеновских спектров поглощения и эмиссии. Эффективный заряд находится из спектров поглощения по площади линий дискретного спектра, а из эмиссионных спектров — по сдвигу внутренних линий.

Во всех исследованных минералах помимо известного результата, что с увеличением координационного числа (КЧ) увеличивается эффективный заряд атома, обнаружена также зависимость  $q$  от межатомных расстояний в пределах координационного полиэдра при сохранении неизменным формального КЧ. Так, заряд ниобия в фергусоните с КЧ = 4 равен +1,5, а в фергусоните с КЧ = 6  $q = +2,6$ . В этот промежуток попадают заряды ниобия в эвксените и эшините с КЧ = 6, но со значительным разбросом межатомных расстояний (от 1,84 Å до 2,3 Å) ( $q$  эвксенита равен +1,7,  $q$  эшинита равен +2,3).

Аналогичная картина наблюдается для алюминия в алюмосиликатах: при КЧ=4 величина  $q \approx +0,4$ , а при КЧ=6  $q \approx +0,9$ . В ряде минералов с КЧ=6 и со значительным разбросом межатомных расстояний (1,77 Å + 2,23 Å) величина  $q$  оказывается в этом интервале зарядов.

В силикатах кремний имеет КЧ=4, но увеличение расстояний Si-O от 1,2 Å до 1,8 Å приводит к уменьшению эффективного заряда от +1,0 до +0,9. Для Si с КЧ=5 величина  $q$  возрастает до +1,48.

Таким образом, анализ большого экспериментального материала показывает, что понятие формального КЧ является недостаточно точным. В работе показано, что состояние атома в кристаллической решетке (мерой которого является эффективный заряд) и энергия его внутренних уровней зависит от конкретного строения координационного полиэдра и определяется некоторым "эффективным" координационным числом, которое включает в себя также величины межатомных расстояний, углов между связями и степень изолированности полиэдров.

### СОБСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И РАСЧЕТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ КУПРИТА И КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ГАЛЕНИТА

Соболев В.В., Алексеева С.А., Донецких В.И.,  
Загайнов Е.Ф., Кройтору С.Г.

Кишинев, СССР

Исследованы спектры отражения куприта, тенорита, галенита и  $PbSe$ ,  $PbTe$  в области  $I-5$  эВ при  $80$  и  $293^{\circ}K$  на прецизионной установке УДФС-12 и в области  $5-12,5$  эВ при  $293^{\circ}K$  на спектрометре ВМР-2. Образцы представляли зеркальные пластинки искусственно выращенных монокристаллов  $Zn_2O$ ,  $CuO$ ,  $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$  при помощи различных методов.

В спектрах отражения куприта в области синей и голубой экситонных серий обнаружены новые особенности и влияние состояния поверхности образцов на спектры. Спектр тенорита ( $CuO$ ) оказался совершенно бесструктурным в виде одной-двух очень широких полос в области  $I-5$  эВ, что составляет единственное известное исключение из правил: спектр любого кристалла  $E_g$  2 эВ в области энергии  $2-5$  эВ обязательно содержит собственные электронные полосы.

Получены прецизионные спектры  $Cu_2O$ ,  $PbTe$ ,  $PbSe$ ,  $PbS$ ; определено влияние температуры на положение основных структур. Рассчитаны десять оптических функций рассматриваемых кристаллов в широкой области энергии  $I-20$  эВ.

ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В МАГНИЕВЫХ ПОЗИЦИЯХ  
В МИНЕРАЛАХ: ОЛИВИН

Хафнер С.С.

Марбург, ФРГ

Магний, один из важнейших катионов в структурах многих минералов, находится в восьмерной координации в гранитах, в шестерной — в щелочных силикатах и оливинах, и в четверной — в шпинелях. Тензор градиента электрического поля в Mg позиции, однако, не был определен, поскольку ядерный магнитный резонанс  $^{25}\text{Mg}$  трудно наблюдать: естественное содержание  $^{25}\text{Mg}$  всего 10,05% и магнитный момент изотопа мал ( $\gamma/2\pi = 0,2606$  МГц/кГ). До настоящего времени резонанс  $^{25}\text{Mg}$  наблюдался только в металлическом магнии.

Нам удалось наблюдать резонанс  $^{25}\text{Mg}$  в синтетических монокристаллах оливина  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  с динамической ядерной поляризацией при 4,2°К. Отсюда могли быть определены значения тензора квадрупольного взаимодействия  $^{25}\text{Mg}$ , равные для кристаллографических положений M1 и M2:

$$\text{M1: } e q Q/h = 4,996 \pm 0,004 \text{ МГц; } \eta = 0,963 \pm 0,003.$$

$$\text{M2: } e q Q/h = 4,313 \pm 0,008 \text{ МГц; } \eta = 0,396 \pm 0,002.$$

Значения собственных векторов также могут быть определены с точностью не менее 0,5°. Знак тензора  $^{25}\text{Mg}$  не определяется, так как спиновая температура динамической ядерной поляризации недостаточно низка. Тензоры градиента электрического поля в M1 и M2 могут быть получены, принимая  $Q(^{25}\text{Mg}) = 0,22$  б и соответствующие значения Штернгеймеровского фактора  $\text{Mg}^{2+}$ .

Тензоры квадрупольного взаимодействия  $^{25}\text{Mg}$  могут быть сопоставлены с квадрупольным расщеплением  $^{57}\text{Fe}$ , полученным из мессбауэровских спектров. Данные для  $^{57}\text{Fe}$  менее точны вследствие довольно значительной естественной ширины мессбауэровских линий (в оливинах: 0,22–0,25 мм/сек = 25–29 МГц). Поэтому при температурах ниже 550°К расщепление  $^{57}\text{Fe}$  иона  $\text{Fe}^{2+}$  в M1 и M2 не может быть различено.

Сопоставление данных для  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{57}\text{Fe}$  указывает, что "решеточный" градиент электрического поля в позиции  $\text{Fe}^{2+}$  составляет примерно 22% общего ("решеточный + валентный") градиента; знак градиента в позиции  $\text{Mg}^{2+}$  может быть предсказан как отрицательный.

ДИНАМИКА "ГОСТЕВЫХ" МОЛЕКУЛ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ СИЛ  
СПЕЛЛЕНИЯ ИХ С КАРКАСОМ "ХОЗЯИНА" В МИНЕРАЛАХ  
ТИПА СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ

Габуца С.П., Белицкий И.А., Шербаков В.Н.

Новосибирск, СССР

Соединения включения широко представлены среди минералов самых различных классов (цеолиты, фельдшпатиты, клатраты и другие). Одной из общих проблем физики соединений включения является вопрос о взаимодействии двух компонентов системы: "хозяина", представленного обычно жестким каркасом (например, алюмокремнекислородным) и "гостевых" молекул (например, молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ). Главную трудность при этом представляет объяснение "склонности" многих минералов к образованию соединений включения, несмотря на относительно очень малую величину энергии прямого взаимодействия молекул "гостей" с атомами "хозяина".

Комплексное исследование (термохимия, ЯМР- и ИК-спектроскопия, рентгенография) позволило выявить существенные особенности соединений включения, вскрывающие некоторые детали интимного механизма сил сцепления "гостевых" молекул с каркасом. Этими особенностями являются следующие:

1. Присутствие фазового перехода второго рода в области отрицательных температур. 2. Нарушение закона плотной упаковки атомов каркаса и молекул "гостей" при комнатной температуре. 3. Аномальные для твердого тела амплитуды трансляционных колебаний "гостевых" молекул в области фазового перехода и выше его.

Особенности 1-3 прослежены для ряда цеолитов и фельдшпатитов, а также для некоторых синтетических клатратов. Эти экспериментальные закономерности удается объяснить на основе общих представлений о возникновении особой квазилокализованной низко-

частотной колебательной моды в кристалле, связанной с колебаниями слабо взаимодействующих с каркасом молекул "гостей". В рамках существующих представлений о динамике кристаллов, содержащих подобные колебательные моды, проблема устойчивости минералов типа соединений включения находит неожиданное освещение, заключающееся во взаимосвязи между динамикой молекул "гостей" и динамикой всего кристалла. Появление квазилокализованных мод (колебаний аномально большой амплитуды) приводит к уменьшению амплитуды колебаний атомов каркаса, в итоге к сближению частиц каркаса и к понижению его энергии. Стабилизирующее влияние колебаний "гостевых" молекул на кристалл имеет место во всей области положительных и отрицательных температур вплоть до температуры фазового перехода, где происходит Бозе-конденсация локализованной моды и превращение ее в мягкую моду.

#### НОВЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ

$Fe^{3+}$  И  $Cr^{3+}$  В  $Mg_2SiO_4$

Рагер Х.

Марбург, ФРГ

Сверхтонкое взаимодействие между ядерным спином  $I = 3/2$  и эффективным электронным спином  $S = 3/2$   $^{53}Cr^{3+}$  в синтетическом монокристалле форстерита изучалось при комнатной температуре и 9.52 ГГц. Четыре сверхтонких линии хорошо разрешены, и их расщепление зависит от ориентации кристалла относительно приложенного магнитного поля. Сверхтонкое взаимодействие дает информацию о ковалентности связи ионов Cr в соответствующих позициях. Ковалентность  $Cr^{3+}$  в M1 и M2 найдена небольшой, но она больше для M1, чем для M2, в соответствии с особенностями кислородных октаэдров.

Более того, наблюдался набор из шести равно расположенных ЭПР линий. Они проявляют ту же самую зависимость от ориентации кристалла по отношению к приложенному магнитному полю, что и тонкая структура линий  $Cr^{3+}$  в позициях M1 и M2. Интенсивность этого набора увеличивается с увеличением содержания Cr. Таким образом, этот набор может быть обусловлен взаимодействием эффек-

тивного электронного спина Cr с ядром лиганда, преимущественно  $^{25}\text{Mg}$  ( $I=5/2$ ), расположенного в ближайшем соседстве с M1 и M2.

Детальное исследование  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  ЭПР спектра в форстерите, обогащенном Fe и Cr соответственно, показало, что как M1 и M2 позиции, так и другие замещенные или промежуточные позиции также могут занимать очень малым количеством ( $< 10$  ppm) ионов этих переходных металлов. Симметрия новых позиций, ромбические и аксиальные спиновые параметры Гамильтона  $\rho$  и  $E$ , так же, как и направление главных осей, очень близки к тем же в положении M1. Это может быть объяснено предположением, что ионы переходного металла расположены в промежуточных позициях  $M^1$ , в пространственной группе  $F_{3h}$  которых имеются те же элементы симметрии, что и в M1. Эксперименты по облучению рентгеновскими лучами указывают на процессы зарядового обмена Fe и, возможно, Cr. Из увеличения интенсивности как линий  $\text{Fe}^{3+}$  ЭПР, так и ЭПР линий центра окраски, следует, что реакция зарядового обмена имеет вид:



По крайней мере, интенсивность измеренных ЭПР линий  $\text{Cr}^{3+}$  не исключает возможность такой реакции зарядового обмена:



но это будет доказано будущими экспериментами.

Вопрос, существуют ли ионы  $\text{Cr}^{2+}$  в форстерите, также исследовался по поляризационным УФ спектрам поглощения на обогащенном монокристалле при 77 К. Полученные спектры очень сложны. Однако их предварительная интерпретация не исключает возможности существования  $\text{Cr}^{2+}$  в форстерите.

ВАКАНСИОННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В  $\alpha$ -КВАРЦЕ  
И ИХ СВЯЗЬ С ПРИМЕСЯМИ

Щербакова М.Я., Машковцев Р.И., Солнцев В.П.

Новосибирск, СССР

Для каркасной структуры  $\alpha$ -кварца характерны вакансионные дефекты ростового, радиационного либо дислокационного происхождения, которыми могут быть: 1) зарядовоскомпенсированные "вакансионные полости", не содержащие немостиковых кислородов ( $\overline{\text{SiO}}_4$  с заполнением двух разорванных связей кремния -  $\text{Si} \uparrow \downarrow \text{Si}$ ;  $\overline{\text{SiO}}_4$  с двумя  $\text{Si} \uparrow \downarrow \text{Si}$ ;  $\overline{\text{Si}_2\text{O}_7}$  с тремя  $\text{Si} \uparrow \downarrow \text{Si}$  и т.д.); 2) "вакансионные полости" с немостиковыми кислородами, имеющие дефицит по положительному заряду  $\overline{\text{SiO}}_2$ , либо  $\overline{\text{Si}_2\text{O}_5}$  с заполнением  $\text{Si} \uparrow \downarrow \text{Si}$ , двумя немостиковыми кислородами и дефицитом  $2e^+$  и др.).

Рассматриваются "полости" второго типа, которые могут ассоциировать с примесными, преимущественно подвижными катионами  $\text{H}^+$ ,  $\text{Me}^+$ ... Образующиеся при этом парамагнитные состояния дефектов (центры) с электронным спином  $S=1/2$  ( $S=1$ ) могут по спектру ЭПР выявлять формы вхождения указанных примесей. Рассматриваются модели индуцируемых облучением  $\gamma$ , электронами либо нейтронами электронных центров  $\text{Si}_2\text{O}_6^-/\text{H}_1\text{OH}_2$ , многовакансионных  $E_1$ ,  $E_2'$ ..., дырочных центров  $O_2^{3-}$ ...  $\text{Me}^+$ ,  $O_2^{3-}$ ...  $\text{H}^+$ , а также особенности их образования в кварцах различных типов.

Показывается, что для аметистов, а также неокрашивающихся в дымчатый цвет природных и синтезированных кварцев наиболее характерными являются водородсодержащие  $\text{Si}_2\text{O}_6^-/\text{H}_1\text{OH}_2$  и  $E_2'$ , а вакансионные дырочные центры малоинтенсивны. В окрашивающихся же природных кварцах  $E_2'$  и  $\text{Si}_2\text{O}_6^-/\text{H}_1\text{OH}_2$  менее интенсивны, другие электронные и дырочные центры более многочисленны, а вакансионный  $O_2^{3-}$ ...  $\text{Me}^+$  наблюдается с высокой интенсивностью в образцах с повышенным содержанием  $\text{Al}$  и щелочей. Обсуждаются некоторые приложения ЭПР данных для  $\alpha$ -кварца по вакансионным электронным и дырочным центрам.

## НОВЫЕ ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Матяш И.В., Багмут Н.Н., Литовченко А.С., Прошко В.Я.

Киев, СССР

Ранее (А.С.Марфуни, Л.В.Бершов, 1970) были описаны наиболее распространенные парамагнитные центры в полевых шпатах. Нами в этих минералах обнаружен ряд новых из них.

Исследованные образцы представляли собой щелочные полевые шпаты из пегматитов, сиенитов и метасоматитов Украинского кристаллического щита. Методом рентгеновского фазового анализа в них установлено от 50 до 70% калиевой, от 50 до 30% натриевой и до нескольких процентов кальциевой фаз. Исследования центров проведены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Катион-радикал  $\text{NH}_3^+$  изоморфно замещает  $\text{K}^+$ , имеет слабоанизотропный  $g$ -тензор со средним значением  $g = 2,003$  и анизотропные тензоры сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядром азота:  $A_x = 42,0$ ;  $A_y = 11,3$ ;  $A_z = 5,9$ , с протонами  $A_x = -28,0$ ;  $A_y = 23,5$ ;  $A_z = -22,5$  (главные значения тензоров СТВ здесь и далее даны в эрстедах). Характерной особенностью полевых шпатов, содержащих  $\text{NH}_3^+$ , является отсутствие в их решетке ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Некоторые из этих шпатов дают сигнал ЭПР от центра  $\text{N}^{2-}(\text{Si-N-Si})$ , занимающего позицию кислорода  $0_{\text{д(м)}}$ . Его параметры при  $T = 300^\circ\text{K}$ :  $g_x = 2,006$ ;  $g_y = 2,007$ ;  $g_z = 1,994$ ;  $A_x = 64,8$ ;  $A_y = 59,4$ ;  $A_z = 51,1$ . При  $T = 77^\circ\text{K}$  оба тензора становятся существенно трехосными, сохраняя неизменными значения  $g_z$  и  $A_z$ . Представляется, что  $\text{N}^{2-}$  при  $T = 300^\circ\text{K}$  осуществляет заторможенное движение в плоскости, перпендикулярной к оси  $g_z$ .

Обычно в щелочных полевых шпатах наблюдаются дырочные центры  $0^-$ , взаимодействующие с двумя ядрами  $\text{Al}^{27}$  ( $I = 5/2$ ). Наряду с этими центрами нами обнаружен центр  $0^-$ , взаимодействующий с одним ядром  $\text{Al}^{27}$ , причем сигнал от  $\text{Al-O}^--\text{Al}$  в этих шпатах слабее сигнала  $\text{Al-O}^-$ . Локализован этот центр на кислороде  $0_{\text{A(I)}}$ . Параметры при  $T = 77^\circ\text{K}$  следующие:  $g_x = 2,023$ ;  $g_y = 1,991$ ;  $g_z = 2,051$ . СТВ-тензор слабоанизотропный со средним значением  $A = 10,3$ .

В некоторых образцах при  $T = 300^\circ\text{K}$  наблюдается шестикомпонентный ЭПР спектр, обусловленный взаимодействием неспаренного

спина  $S=1/2$  со спином ядра  $Al^{27}$ , со следующими параметрами:  $g_x = 2,006$ ;  $g_y = 2,003$ ;  $g_z = 2,006$ . Тензор СТВ, как и для  $Al-O^-$ , слабоанизотропный со средним значением  $A=10,7$ . Центр идентифицирован нами как  $E_T$ -центр, т.е. как электрон, захваченный кислородной вакансией в позиции  $O_{B(O)}$ . Малая плотность электрона на ядре алюминия, по-видимому, обусловлена смещением электрона в направлении кремний-кислородного тетраэдра с образованием 25-электронного радикала  $SiO_3^{3-}$ .

### ТИПОМОРФНЫЕ СПЕКТРЫ ЭПР АПАТИТОВ ИЗ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ ПОРОД

Гилянская Л.Г., Герасимов Е.К., Суховерхова М.В.,  
Поспелова Л.Н.

Новосибирск, СССР

Апатит —  $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$  — является полигенным минералом. Часто общепринятые методы минералогического и химического изучения апатита оказываются недостаточными для решения вопроса о его происхождении, особенно, в районах развития метаморфических комплексов. Обоснование метода генетической диагностики апатита является важной научной и практической проблемой, решение которой может способствовать: а) выяснению геологической истории района; б) выбору направлений геолого-поисковых работ на фосфатное сырье. Физические методы исследования минералов, в частности, ЭПР-спектроскопия, открывают новые возможности в установлении диагностических критериев.

Авторами проведено изучение апатитов метаморфогенных месторождений Алданского щита и Юго-Западного Прибайкалья. При исследовании использованы методы: ЭПР, рентгеноспектральный микроанализ для определения химического состава, минералого-петрографический, спектральный.

В изученных апатитах регистрируются следующие парамагнитные центры (ИЩ): 1) ионы  $Mn^{2+}$  изоморфно замещают катионы  $Ca^{2+}$  I (симметрия  $C_3$ , координационные комплексы  $CaO_9$ ) и  $Ca^{2+}$  II (симметрия  $C_{1h}$ , координационные комплексы  $CaO_6F(Cl, OH)$ ); 2) на оси  $6_3$  регистрируются комплексы  $F^-O^-F^-$ ,  $F^-O^-Cl^-$ ,  $Cl^-O^-Cl^-$ ,  $Cl^-O^-$ ,

$\text{OH}^- - \text{O}^-$ , которые образуются при вхождении кислорода в форме  $\text{O}^-$  ( $s = I/2$ ) в цепочку галогена и являются индикаторами замещения ионов-галогенов; 3) в  $\text{PO}_4^{3-}$  - анионной части при замещении ( $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$ ) и нарушении ( $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3^-$ ) образуются ионные радикалы  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_2^-$ . Определены параметры спектров ЭПР, установлена природа ранее не изученных ЦЦ.

Рассмотрены физико-химические и минералогические особенности апатитов из пород разной степени метаморфизованности. Изучены корреляции: 1) тип центра ЭПР - количество и качество примеси - степень метаморфизованности (на примере кислородсодержащих комплексов на оси  $6_z$ ); 2) концентрация ЭПР-центров - количество примеси - наложенные процессы (гидротермально-метасоматические, гипергенные преобразования).

Наблюдаемый набор ЦЦ, закономерности их поведения использованы при выяснении осадочного генезиса Селигдарского апатитового месторождения Алданского щита, происхождение которого широко дискутируется. При этом проведен сравнительный анализ физико-химических особенностей апатитов различного генезиса, которые отличаются между собой набором ЦЦ, их концентрациями, спецификой химического состава.

Проведенные исследования показали, что спектры ЭПР могут служить надежными классификационными, т.е. типоморфными признаками и могут быть использованы наряду с другими критериями при определении генетической принадлежности апатитов.

## ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРИРОДА ОКРАСКИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛОВ

Платонов А.Н., Таран М.Н., Минько О.Е., Польшин Э.В.

Киев, СССР

На основе комплексного исследования оптических, мессбауэровских, ЭПР- и ПМР-спектров природных образцов бериллов изучена природа полос оптического поглощения и, соответственно, природа окраски цветных разновидностей железосодержащих бериллов. Параллельно были изучены причины изменения окраски бериллов (гелиодоров, золотистых и зеленых бериллов) при термической обработке кристаллов в интервале температур 350-500°C.

Установлено, что окраска железосодержащих бериллов зависит от распределения разновалентных ионов железа по октаэдрическим (Al), тетраэдрическим (Be) и интерстиционным (пустоты между Al-октаэдрами) позициям и характера их взаимодействия.

Основными полосами в оптических спектрах поглощения железосодержащих бериллов являются:

1.  $\sigma$ -поляризованная полоса поглощения  $\sim 810$  нм ( $\sim 12350$  см $^{-1}$ ), обусловленная взаимодействием (переносом заряда)  $Fe_{Be}^{2+} \rightarrow Fe_{Al}^{3+}$ .

Интенсивность этой полосы находится в прямой зависимости от концентрации  $Fe_{Be}^{2+}$ , четко фиксируемых с помощью мессбауэровских спектров.

2.  $\pi$ -поляризованная расщепленная вследствие эффекта Яна-Теллера полоса 830 и 950 нм ( $\sim 12100$  и  $10500$  см $^{-1}$ ), обусловленная спин-разрешенными d-d-переходами ( ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ ) в ионах  $Fe_{Al}^{2+}$  (локальная симметрия кристаллического поля в Al-позиции -  $D_3$ ).

3.  $\pi$ -поляризованная полоса  $\sim 690$  и  $700$  нм ( $14300$ – $14500$  см $^{-1}$ ), идентифицированная как полоса переноса заряда между ионами  $Fe_{Al}^{2+}$  и  $Fe_{Al}^{3+}$ .

4. Слабо поляризованная ( $\xi \parallel c$ ) полоса  $\sim 610$  нм ( $16400$  см $^{-1}$ ), связанная, по данным Parkin K.M. et al (1977), с электронным взаимодействием ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , находящихся в ближайших (вдоль оси c) Al-октаэдрах.

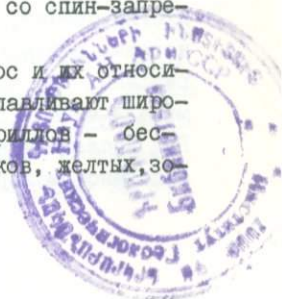
5. Полоса поглощения в области 2080 нм ( $4800$  см $^{-1}$ ), приписанная спин-разрешенным d-d-переходам в ионах  $Fe_4^{2+}$ .

6.  $\pi$ -поляризованные интенсивные полосы поглощения в УФ-области спектра - 225 и 255 нм ( $30300$  и  $46000$  см $^{-1}$ ), связанные с процессом переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe_{Al}^{3+}$  и  $O^{2-} \rightarrow Fe_{Al}^{3+}$ .

7. Широкая слабо поляризованная полоса поглощения в области 280–350 нм ( $28000$ – $36000$  см $^{-1}$ ), обусловленная переносом заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe_{Be}^{3+}$ .

8. Серия слабых и узких полос поглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра, связанных со спин-запрещенными переходами в ионах  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Различные комбинации перечисленных выше полос и их относительная интенсивность в оптических спектрах обуславливают широкую цветовую гамму природных железосодержащих бериллов - бесцветных, голубых, синих, зеленых различных оттенков, желтых, зо-



лотистых, оранжевых. Окраску конкретных образцов бериллов можно объективно выражать путем выявления характерных для них центров окраски — хромофорных комплексов железа, которые являются также типоморфными признаками и генетическими индикаторами бериллов из различных типов месторождений.

Показано, что изменение цвета бериллов при нагревании связано с процессами восстановления ионов  $Fe^{3+}$  до двухвалентного состояния в различных позициях берилловой структуры (в зависимости от типа изоморфных замещений в конкретных образцах бериллов — t, to, ot или o). Методом ПМР установлено, что существенную роль в процессах восстановления ионов железа играют ионы гидрида  $H^-$ , присутствующие в полых структурных каналах в виде изолированных ионов или в виде гидридных молекул  $RH$  ( $R=Na, K$  и т.д.). Ионы гидрида выступают в роли компенсаторов при гетеровалентном изоморфизме  $Be^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , а также являются донорами электронов в процессе восстановления ионов железа.

#### ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ ПАР В ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТАХ

Бахтин А.И., Винокуров В.М.

Казань, СССР

В оптических спектрах многих железосодержащих минералов (пироксенов, амфиболов, слоистых силикатов и др.) часто присутствует широкая и интенсивная полоса поглощения в области  $13000-18000 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса характеризуется рядом своеобразных особенностей. Она обнаруживается лишь при совместном присутствии в минерале ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и притом только в тех минералах, в структуре которых ионы железа располагаются в соседних друг с другом полиэдрах, имеющих либо общее ребро, либо общую грань, и отсутствует, если ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  разобщены в структуре минерала. Интенсивность полосы сравнима с интенсивностью спин-разрешенных d-d полос и она сильно поляризована вдоль направления металл-металл соседних полиэдров, занятых ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Ряд исследователей связывают эту полосу в области  $13000-18000 \text{ см}^{-1}$  с переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ .

По положению в спектре указанная полоса близка к полосе перехода  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_2(G)$  ионов  $Fe^{3+}$ . Однако перечисленные выше особенности этой полосы не позволяют относить ее к обычным полосам  $d-d$  переходов в кристаллическом поле. Большую интенсивность этой полосы нельзя объяснить ни низкой симметрией локального кристаллического поля, ни электронно-колебательными, ни спин-орбитальными взаимодействиями, так как отсутствует прямая линейная зависимость интенсивности полосы от концентрации  $Fe^{3+}$ . Эта связь более сложная. Интенсивность зависит и от общего содержания железа в образце, и от соотношения концентраций ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  и от их структурного положения друг относительно друга в минерале.

Многие особенности широкой интенсивной полосы поглощения в области  $13000-18000 \text{ см}^{-1}$  в спектрах указанных минералов могут быть объяснены с позиций обменных взаимодействий ионов группы железа в кристаллах. В основе обменного взаимодействия лежит перекрывание волновых функций электронов, участвующих в обмене атомов, и выражается в корреляции орбитального и спинового движения электронов обменной пары и делокализации электронной плотности вокруг участвующих в обмене ионов, сопровождаемой переносом электрона от одного катиона к другому либо через посредство лигандных орбиталей, либо при той или иной доле их участия. Интеграл электронного переноса действует дважды, возвращая пару к основному состоянию. Действие интегралов электронного переноса приводит к тому, что вектор электрического дипольного момента пары ориентируется вдоль направления металл-металл, и с этим связана поляризация полосы поглощения в области  $13000-18000 \text{ см}^{-1}$ .

В условиях обменного взаимодействия спин отдельного иона уже не является хорошим квантовым числом, и ему на смену приходит полный спин пары, действие которого приводит к тому, что запрещенные по спину электронные переходы в изолированных ионах обычно становятся спин-разрешенными в парах. Это обстоятельство является предпосылкой большой интенсивности полосы  $13000-18000 \text{ см}^{-1}$ , а главной же причиной является "заимствование" интенсивности от разрешенной по четности полосы переноса заряда лиганд  $\rightarrow$  металл одного из ионов обменной пары. Механизм заимствования заключается в примешивании к  $3d$ -функциям электронов металла волновых функций противоположной четности ( $2p$ -функций кислорода) за счет

обменного взаимодействия. Некоторый длинноволновый сдвиг полосы обменного взаимодействия в области 13000–18000  $\text{см}^{-1}$ , в сравнении с соответствующей полосой изолированных ионов, связан, главным образом, с увеличением ковалентности в парах в сравнении с изолированными ионами.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ $\text{Mn}^{2+}$ И $\text{Cr}^{3+}$ В ПРИРОДНЫХ СПОДУМЕНАХ

Тарашан А.Н., Кузнецов Г.В.

Киев, СССР

Изучены люминесцентные свойства ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в бесцветных и зеленоватых кристаллах сподумена из редкометалльных пегматитов. При фотовозбуждении спектр излучения  $\text{Mn}^{2+}$  представлен одной широкой асимметричной полосой с  $\lambda_{\text{max}} = 610$  нм,  $\text{Cr}^{3+}$ -интенсивными R-линиями ( $\nu_{R1} = 14507$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{R2} = 14592$   $\text{см}^{-1}$ ) и более длинноволновыми слабыми линиями, связанными с электронно-колебательным взаимодействием. При понижении температуры до 77°K интенсивность люминесценции марганца остается практически неизменной, в то время как линейчатого излучения хрома возрастает более чем на порядок, что позволяет фиксировать его при очень низких концентрациях хрома в образцах. Установлено, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  расположены в существенно искаженных (деформированных) Al-октаэдрах, свидетельством низкой симметрии которых является большая величина расщепления термина  ${}^2E(t_2^3)(R_2-R_1 = 85$   $\text{см}^{-1}$ ). Сложность спектра возбуждения люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (при 77°K наблюдается 12 полос с  $\lambda_{\text{max}} = 332, 351, 360, 365, 374, 408, 409, 415, 452, 472, 520$  нм) и явно выраженная асимметрия длинноволнового края полосы излучения, меняющаяся от образца к образцу, позволили сделать вывод о существовании в решетке сподумена, по крайней мере, двух структурно неэквивалентных позиций марганца, что объясняет вариации хромоформных и люминесцентных свойств сподумена. На основе расчетов построены схемы энергетических уровней и обсуждаются особенности люминесценции  $\text{Mn}^{2+}$  при различном возбуждении, механизмы передачи энергии возбуждения между центрами  $\text{Mn}_I^{2+}$  и  $\text{Mn}_{II}^{2+}$  и роль ионов марганца в процессах окрашивания и термовысвечивания.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НА МИКРОКРИСТАЛЛАХ  
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ  
В ИНТЕРВАЛЕ  $5000-40000 \text{ см}^{-1}$  ( $250-2000 \text{ нм}$ ):  
МЕТОДЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

К.Лангер

Бонн, ФРГ

Для измерения поляризованных спектров поглощения на микрокристаллах силикатных минералов, содержащих  $3d^n$ -ионы, разработаны микроскопически-фотометрические методы, обеспечивающие высокую точность измерения поглощения,  $\log(I_0/I) \tilde{\nu}$ , (ближний УФ и видимая область:  $0,004$  к  $0,002$ ;  $\text{NIR}$   $0,010$  к  $0,004$ ) и относительно малые ширины спектральных полос, так что спин запрещенные  $dd$ -полосы  $3d^n$ -ионов могут быть обнаружены вблизи спин разрешенных  $dd$ -переходов, а искусственное уширение (при конечном разрешении) тех полос, которые наблюдаются в УФ и  $\text{NIR}$  областях избегалось.

Самая малая площадь, от которой могут быть сняты спектры поглощения, равна  $8 \mu\text{м}$  в диаметре. Таким образом могут быть измерены спектры монокристалльных минералов, которые синтезировались в обычных экспериментах с высоким давлением и высокой температурой и которые имеют размеры главным образом  $10-50 \mu\text{м}$ . Если опыты по выращиванию проводятся так, что синтезированные минералы действительно содержат только один вид  $3d^n$ -ионов, измеряемые спектры могут быть использованы для решения проблемы отнесения полос в случае химически сложных природных минералов. В качестве примеров представлены спектры синтетических  $\text{Mn}^{3+}$ -андалузитов (сравни Эбс - Вурмбах и др., этот том) и  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ -андалузитов или спектры синтетических  $\text{Mn}^{2+}$ -спессартинов в природном  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -( $\text{Fe}^{3+}$ ) спессартине.

Когда известна зависимость коэффициентов поглощения полос,  $3d^n$ -ионов от концентрации этих ионов в минерале, тогда неизвестные концентрации этих ионов в других образцах того же самого минерала могут быть определены по площади с диаметром  $8 \mu\text{м}$ . Эти применения иллюстрируются определением  $\text{Mn}^{2+}$  в спессартине. Из измеренных спектров для  $3d^n$ -ионов можно определить энергии стабилизации кристаллическим полем и CFSE. Из срав-

нения CFSE одного и того же иона в сосуществующих минералах может быть понято качественно межкристаллическое для него распределение, например, распределения Cr в парагенезисе Cr-содержащих гроспидитов из Якутии (Соболев и др., 1968), кианит > гранат > клинопироксен, по CFSE  $Cr^{3+}$  в Cr-кианите, уваровите и космохлорите, которые определены как 19800, 18840, 18480  $cm^{-1}$ , соответственно.

Так как спектральные измерения выполнены методом одиночного луча, оптическое прохождение в  $I_{0,\nu}$  и  $I_{\nu}$  - измерениях в точности одинаковы. Это позволяет расширить измерения поглощения  $\log(I_0/I)_{\nu}$  на ячейки с высокими давлениями со вставленными алмазными окнами до УФ ( $\nu > 25000 \text{ cm}^{-1}$ ), где используемые алмазные наковальни начинают поглощать. В качестве примера показаны УФ спектры монокристаллов фаялита при высоких давлениях.

#### ПРОБЛЕМА ОКСОНИЯ В МИНЕРАЛАХ ПО ДАННЫМ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Д.К.Архипенко, Г.Б.Бокий, А.М.Бондарь, Е.А.Самсонова

Москва, Новосибирск, СССР

Определение оксония в минералах с помощью рентгеноструктурного анализа осложняется не только из-за обычных трудностей определения координат легких атомов, но, главным образом, из-за неупорядоченности и высокой подвижности протонов.

Ион оксония  $H_3O^+$  в минералах может иметь различную геометрию (угол, длину связи), симметрию ( $C_{3v}$  и ее подгруппы). Оксонийсодержащие минералы кристаллизуются, как правило, в кислой среде и связаны также с различным числом молекул воды (от 1 до 6). В гидратированных ионах оксония, как правило, происходит миграция протона вдоль водородных связей, причем энергия активации такого процесса невелика, что определяется коллективными когерентными перестройками водородных связей, поэтому необходимо применять низкотемпературные съемки для локализации протонов в таких динамических группировках. Кроме того, ЯМР, ИКС и КР методы имеют определенные ограничения при диагностике оксония в

минералах, содержащих несколько различных  $\text{OH}_n$ -группировок. Поэтому не существует единого спектроскопического критерия, который можно использовать для определения оксония в любом минерале.

Для определения оксония в различных минералах необходимо использовать комплекс физико-химических методов с учетом кристаллохимических особенностей структуры. Этот комплекс может включать следующие методы:

химический анализ, в том числе метод направленных обменных реакций и дейтерирование;

термогравиметрический анализ, спектроскопические и дифрактометрические исследования при температурах, соответствующих экстремальным точкам;

последовательный спектроскопический анализ различных  $\text{OH}_n$ -группировок;

модельные расчеты спектров.

Такое комплексное исследование позволило определить оксоний в вермикулите и лабунцовите.

#### МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ

Д.Фонткуберта, Р.Родригез, Д.Таяда, М.Фонт-Алтаба

Барселона, Испания

Несколько шпинелей, содержащих Fe как составную часть или примесь, синтезировались при различных температурах,  $\text{P O}_2$  и скоростях охлаждения. Образцы анализировались с помощью рентгена, Мессбауэровской микроскопии и измерений проводимости. Установлены корреляции между условиями синтеза и структурными характеристиками. Также исследовалось распределение катионов между двумя подрешетками шпинелевой структуры (тетраэдрическими и октаэдрическими координационными позициями) и распределение вакансий. С помощью описанных выше экспериментальных методов на основе первых результатов анализировались природные шпинели, главным образом магнетиты из Каталонии (северо-вост. Испания), для того, чтобы получить информацию об условиях образования месторождений шпинелей.

## ТИПОМОРФИЗМ ЛУМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КВАРЦА И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Матросов И.И.

Томск, СССР

Количественные исследования концентрации примесных центров люминесценции с привлечением известных геохимических закономерностей могут дать ценную информацию об условиях образования минералов.

В кварце соотношение концентраций  $AlOH$ -связей и  $AlOli$ -связей является функцией кислотности среды минералообразования. ИК-спектроскопия позволяет оценить плотность  $AlOH$ -связей (полосы поглощения около 3318, 3383, 3432  $cm^{-1}$ ), а светосумма термолюминесценции кварца, облученного до насыщения, пропорциональна плотности  $AlOli$ -связей. Данным способом установлено, что в ходе пегматитового процесса происходит прогрессивное нарастание щелочности.

В полевых шпатах в качестве показателя кислотности среды может быть использована интенсивность рентгенолюминесценции  $Mn^{2+}$ , концентрация которого должна возрастать с ростом кислотности среды. Интенсивность свечения  $Fe^{3+}$  в гидротермально-метасоматических полевых шпатах является функцией окислительного потенциала среды. Исследование полевых шпатов пегматитов подтвердило нарастание щелочности в ходе процесса и показало, что обычно при этом падает окислительный потенциал среды.

Установлено, что в кварце интенсивность ультрафиолетовой (300–400 нм) рентгенолюминесценции и термолюминесценции пика 110–120°C (наведенного искусственным облучением) являются функцией концентрации ионов межузельного кислорода, зависящей от радиационной предыстории образца и окислительного потенциала среды. Люминесцентные свойства кварцев, прокаленных до 500°C, что приводит к уничтожению основных радиационных дефектов, позволяют судить об окислительном потенциале среды.

СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ  
В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ (1000-2500 нм)

Никольская Л.В., Самойлович М.И.

Александров, СССР

Предложена методика, позволяющая по спектрам первых обертонов основных валентных колебаний OH-групп ( $\nu_{OH}$ ) и их составных частот с деформационными колебаниями ( $\delta_{OH}$ ) или основными колебаниями решетки кристалла ( $\nu_{Si-O}$ ) детально предсказывать спектры основных частот гидроксидов и других форм протон-кислородных группировок (например, молекул воды -  $H_2O$ ) в минералах.

Особенности расшифровки в рамках теоретико-группового метода и интерпретации спектров в этой области рассматриваются на примере топазов, турмалинов, бериллов, сердоликов и других скротокристаллических разновидностей кремнезема и обсуждаются вхождение в них протонов, форма кислород-протонных группировок и их структурное положение с учетом кристаллохимических факторов в каждом конкретном случае. Полученные данные информативнее и полнее, чем обычно получаемые только из ИК-спектров в области валентных колебаний OH-групп ( $3000-3800 \text{ см}^{-1}$ ).

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В МИНЕРАЛОГИИ

Архиленко Д.К., Пальчик Н.А., Орехов Б.А.,  
Ковалева Л.Т.

Новосибирск, СССР

Предложена методика уточнения пространственной группы минералов среди моделей, характеризующихся единичными законами погашения, основанная на сравнении результатов фактор-группового анализа и экспериментальных спектроскопических данных.<sup>1)</sup>

Уточнение пространственной группы с применением указанной методики проведено для синтезированных нами порошковых минера-

1) Д.К.Архиленко, Г.Б.Бокий. Кристаллография, 22, 6, 1176, 1977.

лов из группы двойных сульфатов:  $K_2Ca [SO_4]_2 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2Ca [SO_4]_2 \cdot H_2O$ ,  $K_2Ca [SO_4]_2 \cdot D_2O$ ,  $(NH_4)_2Ca [SO_4]_2 \cdot D_2O$ . Установлено, что их пространственная группа  $C_{2h}^2(P2_1/m)$ ,  $z=2$ .

Наиболее детально методами рентгеноструктурного анализа и колебательной спектроскопии исследовался сингенит.

Прецизионные рентгеноструктурные измерения подтвердили в сингените пространственную группу  $C_{2h}^2(P2_1/m)$ ,  $z=2$ .

Сравнение сингенита и его дейтероаналога позволило интерпретировать полосу поглощения  $\nu = 740 \text{ см}^{-1}$  как либрационное колебание молекул  $H_2O$ , выявить взаимодействие ионов  $SO_4$  и молекул  $H_2O$ .

Проведен модельный расчет колебательного спектра молекул  $H_2O$ , входящих в структуру сингенита.

Таким образом, на примере сингенита показано, что методы колебательной спектроскопии могут существенно дополнить наши знания о структуре минералов.

#### $^{57}\text{Fe}$ Мессбауэровское изучение магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4$ при высоком давлении и температуре $298^\circ\text{K}$

Еванс Б.Дж., Амтхауер Г.

Марбург, ФРГ

$^{57}\text{Fe}$  Мессбауэровские измерения проводились на образце магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $298^\circ\text{K}$  и давлении до 50 Кбар. Образец магнетита, примененный в этом исследовании, использовался в более ранних Мессбауэровских и теплоемкостных изучениях Вервей перехода, является однофазовым и высокостехиометрическим и проявляет резкие аномалии в теплоемкости и изменении в Мессбауэровских спектрах при температуре Вервей перехода  $123^\circ\text{K}$ . Мессбауэровские спектры не показывают существенных изменений при давлении от 0 до 50 Кбар. Основное изменение состоит в уширении В-полосы с соответствующим понижением интенсивности относительно А-полосы, особенно, для линий между  $-8$  и  $-6 \text{ мм сек}^{-1}$ . Различия в величине сверхтонких магнитных полей и изомерных сдвигов для положений А и В не меняются в зависимости от давления и составляют  $30 \text{ кГ}$  и  $0,4 \text{ мм} \cdot \text{сек}^{-1}$  соответственно. Уширение

при увеличении давления В-положения полосы является асимметричным и приводит к появлению плеча на линии при экстремально отрицательных скоростях. Это начинающееся расщепление В-положения полосы обусловлено главным образом различиями в электрическом квадрупольном взаимодействии. Различное квадрупольное взаимодействие проявляется на В-положениях уже при окружающем давлении, но оно приводит только к деструктивированию линии уширения в поликристаллических образцах. В единичном кристалле два В-положения полосы могут наблюдаться с относительными интенсивностями 3:1 и они отличаются только значениями параметров квадрупольного взаимодействия. Два начинающиеся расщепления В-полосы, наблюдаемые в этом исследовании при высоком давлении, также имеют интенсивности приблизительно 3:1. Таким образом, основным эффектом увеличения давления на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 50 Кбар, по-видимому, является увеличение электрического квадрупольного взаимодействия в В-положении. Это, вероятно, является результатом изменений в кислородном параметре и связанных со сжатием решетки. В противном случае, электронная структура  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не проявляет никаких количественных изменений в области 0-50 Кбар, и делокализация блуждающих электронов на В-положении также является независимой. В отличие от более ранних сообщений, не найдено никаких доказательств для двух положений В-полосы, подтверждающих их отличие в изомерном сдвиге или сверхтонких магнитных полях в исследованной области давлений.

БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК В СТРУКТУРАХ СИЛИКАТОВ  
И ГЕРМАНАТОВ (ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ)

Ошерович Э.З., Никитина Л.П., Бабушкина М.С.,  
Екимов С.П.

Ленинград, СССР

1. Существование дальнего и ближнего порядка в структурах твердых растворов обусловлено особенностями электронных конфигураций и спинового состояния смешивающихся катионов в структурах. Исследование характера распределения компонентов в растворах имеет значение не только для описания их структуры, но и при рассмотрении термодинамических задач, так как известно, что существует тесная связь между термодинамическими свойствами раствора и степенью его упорядоченности.

2. Методы инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии дают информацию о локальном окружении атома или группы атомов, имеющих  $J$ -резонансный или колебательный спектр. Тонкая структура ЯГР-спектров отражает не только заселенность неэквивалентных кристаллографических позиций атомами железа, но и состав, по крайней мере, первой катионной координационной сферы вокруг ядер  $Fe^{2+}$  в данной позиции. Мультиплетность полосы поглощения  $OH^- (\nu_{OH^-})$  в спектрах гидроксилсодержащих минералов обусловлена различием в составе группировок из трех катионов, координированных  $OH^-$  и образующих основание псевдотригональной пирамиды, в вершине которой находится ион  $OH^-$ . Интенсивности полос поглощения  $\nu_{OH^-}$  и дублетов квадрупольного расщепления в ЯГР-спектрах, соотносимых с определенной комбинацией катионов ( $J_1^{эксп}$ ), отражают количество этих комбинаций в структуре минералов.

3. Сравнение  $J_1^{эксп}$  с вероятностями возникновения соответствующих катионных группировок при статистическом ( $R_1^{СТ}$ ) и различных типах упорядоченного ( $R_1^{УП}$ ) распределении дает возможность судить о характере распределения этих группировок в структуре твердого раствора.

4. Методом инфракрасной спектроскопии показано:

а) В структурах актинолитов и актинолитовых роговых обманок: 1)  $Fe^{2+}$  предпочтительно заселяет позиции  $M_1$  и  $M_3$ , координи-

рованные ионом  $\text{OH}^-$ ; распределение  $\text{Fe}^{2+}$  между позициями  $\text{M}_1$  и  $\text{M}_2$  близко к статистическому; 2) в лентах  $2\text{M}_1+\text{M}_3$  количество группировок одноименных катионов  $\text{MgMgMg}$  и  $\text{FeFeFe}$  превышает количество этих группировок при статистическом распределении ( $J_{\text{MgMgMg}}^{\text{эксп}} > P_{\text{MgMgMg}}^{\text{ст}}$ ,  $J_{\text{FeFeFe}}^{\text{эксп}} > P_{\text{FeFeFe}}^{\text{ст}}$ ); 3) преобладающим типом распределения катионов в лентах  $2\text{M}_1+\text{M}_3$  является образование изолированных группировок  $\text{Fe}_{\text{M}_1}\text{Fe}_{\text{M}_3}\text{Fe}_{\text{M}_1}$  в области магнезиальных составов ( $X_{\text{Fe}} < 0,5$ ) и группировок  $\text{Mg}_{\text{M}_1}\text{Mg}_{\text{M}_3}\text{Mg}_{\text{M}_1}$  в области железистых составов ( $X_{\text{Fe}} > 0,5$ ). При составах, близких к эквимолярному, группировки  $\text{Mg}_{\text{M}_1}\text{Mg}_{\text{M}_3}\text{Mg}_{\text{M}_1}$  и  $\text{Fe}_{\text{M}_1}\text{Fe}_{\text{M}_3}\text{Fe}_{\text{M}_1}$  располагаются правильным чередованием, что приводит к возникновению упорядоченного расположения катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  в пределах  $\text{M}_1$  и  $\text{M}_3$  (упорядоченность II типа); 4) количество парных комбинаций одноименных атомов  $\text{Mg-Mg}$  и  $\text{Fe-Fe}$  в лентах  $2\text{M}_1+\text{M}_3$  значительно превышает таковое при статистическом распределении, что указывает на явления ближнего расслоения в структурах кальциевых амфиболов исследованных изоморфных рядов.

б) В структурах железо-магнезиальных слюд: I) распределение изоморфных катионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{R}^{3+}$  отличается от статистического: в области магнезиальных составов наблюдается преимущественное образование группировок  $\text{MgMgFe}$  и  $\text{MgMgR}^{3+}$  ( $J_{\text{MgMgFe}}^{\text{эксп}} > P_{\text{MgMgFe}}^{\text{ст}}$ ,  $J_{\text{MgMgR}^{3+}}^{\text{эксп}} > P_{\text{MgMgR}^{3+}}^{\text{ст}}$ ), в средне- и высокожелезистой области - группировок  $\text{MgFeFe}$ ,  $\text{MgFeR}^{3+}$  и  $\text{FeFeR}^{3+}$  ( $J_{\text{MgFeFe}}^{\text{эксп}} > P_{\text{MgFeFe}}^{\text{ст}}$ ,  $J_{\text{MgFeR}^{3+}}^{\text{эксп}} > P_{\text{MgFeR}^{3+}}^{\text{ст}}$ ,  $J_{\text{FeFeR}^{3+}}^{\text{эксп}} > P_{\text{FeFeR}^{3+}}^{\text{ст}}$ ); 2) количества парных комбинаций разноименных атомов  $\text{Mg-Fe}$ ,  $\text{Mg-R}^{3+}$ ,  $\text{Fe-R}^{3+}$  превышают соответствующие количества при статистическом распределении, что свидетельствует о проявлении ближнего порядка в структурах железо-магнезиальных слюд.

б. На основе ЯГР-метода показано, что в структурах германатов состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeO}_3$  распределение  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ca}$  в позиции  $\text{M}_2$  зависит от их содержания. При значениях  $X_{\text{Fe}} \leq 0,2$  распределение  $\text{Ca}$  и  $\text{Fe}$  близко к статистическому, с увеличением  $X_{\text{Fe}}$  ( $0,2 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,5$ ) наблюдается ближний порядок ( $J_{\text{Ca-Fe}}^{\text{эксп}} > P_{\text{Ca-Fe}}^{\text{ст}}$ ) и при высоких значениях  $X_{\text{Fe}}$  ( $0,5 \leq X_{\text{Fe}} \leq 0,7$ ) - ближнее расслоение ( $J_{\text{Ca-Fe}}^{\text{эксп}} < P_{\text{Ca-Fe}}^{\text{ст}}$ ).

ВЫЯВЛЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО  $Fe^{3+}$  ПО ЯГР-СПЕКТРАМ  
В ПРИРОДНЫХ КЛИНОПИРОКСЕНАХ

Ксендзов С.Я., Порошин Е.Е.

Ленинград, СССР

Проблема нахождения  $Fe^{3+}$  в клинопироксенах имеет два аспекта: определение истинного отношения  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и распределение  $Fe^{3+}$  по различным узлам структуры минерала. Использование ЯГР-спектроскопии позволяет решать первый вопрос с более высокой правильностью, чем традиционный химический анализ, обычно завышающий концентрации  $Fe^{3+}$ . Решение второго вопроса наталкивается на методические сложности, связанные с обычно малыми концентрациями  $Fe^{3+}$  в исследуемых минералах, несмотря на уже проведенную Хафнером идентификацию линий ЯГР-спектра и определение параметров тетраэдрического (Т) и октаэдрического (О)  $Fe^{3+}$  для синтетического образца клинопироксена, не содержащего  $Fe^{2+}$ .

Используемая в настоящей работе методика анализа ЯГР-спектров клинопироксенов опирается на более точный учет свойств дублетов  $Fe^{2+}$ , а именно, их асимметрию. В основу ее положено раздельное разложение (М.Н.К.) высокоэнергетической части спектра с последующим переносом информации о  $Fe^{2+}$  дублетах в низкоэнергетическую, где линии  $Fe^{2+}$  перекрывают дублеты  $Fe^{3+}$ .

Исследование природных клинопироксенов диопсид-авгитового ряда, выделенных из вкрапленников и основной массы вулканогенных пород различного состава, методом ЯГР-спектроскопии показало наличие  $Fe_T^{3+}$  и  $Fe_O^{3+}$  во всех образцах. Коэффициент распределения  $Fe_T^{3+}/Fe_O^{3+}$  меняется от 0,5 до 1,8. Вхождение  $Fe^{3+}$  в тетраэдрическую позицию клинопироксенов — вне прямой зависимости от достаточности количества  $Al^{3+}$  для заполнения дефицита кремния. Это вызывает необходимость пересмотра традиционной кристаллохимической формулы минерала, основанной на предпочтительном заполнении дефицита кремния в тетраэдре элементами с наиболее близкими ионными радиусами и электроотрицательностью.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ХРОМШПИНЕЛИДОВ  
МЕТОДОМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Башкиров Ш.Ш., Пеньков И.Н., Яковлев В.В.,  
Григорьева И.И., Павлов Н.В.

Москва, Казань, СССР

Методом ЯГР исследован ряд специально подобранных образцов природных хромитов, состав которых изменяется в широких пределах.

Основной особенностью полученных ЯГР-спектров является изменение величины квадрупольного расщепления (от 0 до 1,6 мм/сек) иона  $Fe^{2+}$  в тетраэдрической (А) координации в зависимости от относительного количества ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в 12 ближайших октаэдрических (В) позициях структуры шпинели. Расщепление максимально, когда В-позиции занимают разные катионы и минимально — в образцах, где большая часть октаэдрических позиций занята одинаковыми катионами ( $Cr^{3+}$ , либо  $Al^{3+}$ ).

ЯГР-спектры природных хромитов состоят из линий  $Fe^{3+}$  и нескольких перекрывающихся дублетов  $Fe^{2+}$ . Предполагается, что кристаллохимически неэквивалентные положения  $Fe_A^{2+}$  отличаются различными комбинациями окружающих их В-катионов.

С целью более надежной идентификации этих положений изучена температурная зависимость величины квадрупольного расщепления  $Fe^{2+}$  в различном окружении.

Проведенные исследования позволяют по ЯГР-спектрам рассчитать не только распределение  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , но и количество и распределение ионов  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$ .

КАТИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В РИХТЕРИТАХ.  
МОДЕЛЬ ДЛЯ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Липидес И.Л., Валетов Т.А.

Иркутск, СССР

В последнее время была показана возможность использования данных по внутрифазовому катионному распределению для целей геотермобарометрии. В связи с этим известны исследования распределения катионов по энергетически неэквивалентным позициям в структурах пироксенов, слюд, амфиболов и ряда других минералов. Для этих целей применяется метод мессбауэровской и ИК-спектроскопии, а также прецизионные рентгеноструктурные исследования. Все эти методы требуют согласования результатов для получения более достоверной модели явления.

Метод ИК-спектроскопии основан на анализе тонкой структуры полосы колебаний гидроксильных групп. Широко используется модель Барнса-Стренса для соотнесения индивидуальных полос валентных колебаний OH-групп с комбинациями катионов, координирующих гидроксил. Модель позволяет на основании расчета нормализованных интенсивностей полос получить значения заселенностей позиций  $M_1$  и  $M_3$ , а также, при известном катионном составе, заселенность позиций  $M_2$  и  $M_4$ .

Однако для некоторых групп минералов модель не свободна от противоречий, а для рихтеритов — полностью неприменима. Если учесть, что магнизиальные маложелезистые разности минералов крайне трудны для исследования их методами ЯГР-спектроскопии, то представляется важным создание модели для анализа ИК-спектров.

Предлагаемая в настоящей работе модель основана на замеченном Руботамом и Фармером сдвиге на  $30 \text{ см}^{-1}$  полос гидроксильных колебаний в синтетических Na-тремолите и рихтерите, что они связали с влиянием заселенности позиции А.

Анализ оригинальных и литературных данных показывает, что ИК-спектры амфиболов с вакантной позицией А (по классическим структурным моделям) либо не имеют полос вблизи  $3700 \text{ см}^{-1}$ , либо интенсивность их мала (в модели Барнса-Стренса они не учитываются).

На основании этого предлагается модель соотношения полос, предполагающая существование в рихтеритах ячеек двух сортов — с занятой и вакантной позициями А, позволяющая рассчитать заселенность  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  — позиций катионами в этих ячейках.

Малое количество железа в анализированных рихтеритах не позволило разделить  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Соотношение имеет вид:

$\nu$ , $cm^{-1}$	$M_1 M_2 M_3$	Позиция А
3649 — 3651	MgMgFe	Вакантна
3669 — 3671	MgMgMg	—"
3702 — 3704	MgMgFe	Заселена
3724 — 3726	MgMgMg	—"

Показано, что с увеличением магния в составе рихтерита увеличивается доля ячеек с заполненной позицией А. Позиции  $M_1$  и  $M_3$  в основном заняты магнием.

В предлагаемой модели нашли объяснение и ряд особенностей полос в ИК-спектрах рибекитов, арфведсонитов, Na-тремолитов.

Природа отмеченного явления требует дальнейшего анализа. Альтернативой модели существования двух видов ячеек в амфиболах может быть модель распада твердого раствора. В этом случае анализ тонкой структуры гидроксильных полос в ИК-спектре может явиться наиболее чувствительным и оперативным методом, позволяющим определять заселенность октаэдрических позиций в фазах распада.

#### МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

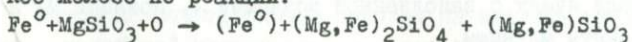
Т.В.Мальшева

Москва, СССР

Методом ЯГР изучено распределение железа по минеральным фазам и характеристики отдельных фаз при термическом отжиге слоистых силикатов в инертной атмосфере в интервале температур 250—

850°C. Показано, что изменение параметров мессбауэровских спектров при дегидратации характерно для каждого типа минералов и может быть использовано для их идентификации и определения термической истории.

Исследование кинетики восстановления конечного продукта дегидратации – оливина – при температурах 900°C и 1100°C и парциальном давлении кислорода  $10^{-32}$  –  $10^{-28}$  атм показало, что промежуточными продуктами реакции являются металлическое железо, безжелезистый энстатит и оливин. Изоморфного обмена (Fe, Mg) между энстатитом и оливином не происходит, так как энергия активации диффузии железа в этих силикатах на порядок больше энергии активации восстановления железа. Конечными продуктами реакции являются энстатит и металлическое железо. Равномерное распределение железа между оливином и пироксеном легко достигается в обратном процессе – окислении ассоциации энстатит + металлическое железо по реакции:



Применение полученных закономерностей к вопросам происхождения метеоритов позволило предложить новую генетическую последовательность эволюции вещества хондритов: углистые → энстатитовые → обыкновенные.

### МОНОКРИСТАЛЛЬНЫЕ МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $\text{Fe}^{57}$ В ИЛЬВАИТЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И 298°K

Г.Амтхауэр, Дж.Эванс

В ильваите  $\text{CaFe}_2\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7 | \text{O} | \text{OH}]$  ионы железа находятся в двух катионных положениях пространственной группы  $D_{2h}^{16} - P_{b2m}$ ; 1) общее положение 8d с симметрией  $\bar{1}$  неупорядоченно заселено  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда как 2) частное положение 4c с симметрией  $m$  заселено преимущественно  $\text{Fe}^{2+}$ . Оба положения представлены октаэдрической координацией (ионами кислорода). Мессбауэровские спектры при комнатной и повышенных температурах указывают на су-

ществование переноса электронов между  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

Полированный шлиф химически анализированного ильваита толщиной 30 мкм исследован с помощью мессбауэровской спектроскопии  $Fe^{57}$  при 298° К и давлениях до 60 кбар. Были приготовлены сечения по (100), (010) и (001), тщательно ориентированные под различными углами к направлению прохождения гамма-излучения. Монокристалльные спектры лучше разрешены, чем спектры порошка, в особенности в области высоких скоростей, и позволяют определить ориентировку градиента электрического поля. Спектры при высоких давлениях были получены с помощью аппаратуры, в которой гамма-излучение проходит через  $V_4C$  параллельно приложенной силе. Можно показать, что "линия захвата" увеличивает интенсивность с возрастанием давления. Этот процесс обратим и может быть объяснен возрастающим перекрыванием орбиталей вследствие уменьшения расстояний катионов при повышенных давлениях.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ И РЕАЛЬНАЯ СИММЕТРИЯ  
В КАРКАСНЫХ СИЛИКАТАХ

Глауко Готтарди

Модена, Италия

Топологическая симметрия каркасных силикатов может быть понижена за счет упорядоченного распределения тетраэдрических катионов; другие возможные понижения симметрии могут быть обусловлены одной из четырех следующих причин: 1) упорядоченное распределение катионов, занимающих нететраэдрические положения (внекаркасных катионов); 2) положение внекаркасных катионов; 3) искажения каркаса; 4) взаимное отталкивание внекаркасных катионов.

МНОГООБРАЗИЕ МЕХАНИЗМОВ ПИРОКСЕНО-АМФИБОЛОВЫХ РЕАКЦИЙ

Давид Р. Вэблен, Питер Р. Басак

Аризона, США

Недавние результаты высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгеновских исследований монокристаллов показывают, что существует несколько механизмов трансформационных реакций, встречающихся среди пироксенов, амфиболов и слюд (включая тальк).

Честер, Вермонт (США) провели частичную реакцию антофиллита и кумминктонита в метаморфизованных ультраосновных породах до талька  $((\text{IOO})_{\text{An}} / (\text{OOI})_{\text{Tc}})$ , сначала трансформируя до честерита и его моноклинового аналога  $((\text{Mg, Fe})_{17}\text{Si}_{20}\text{O}_{54}(\text{OH})_6)$ , который

содержит строго чередующиеся удвоенные и утроенные цепи, а затем в джимсонит и клиноджимсонит  $((Mg, Fe)_{10}Si_{12}O_{32}(OH)_4)$ , которые имеют только утроенные цепи. Эти реакции имеют место при росте структурно-неупорядоченных разновидностей, имеющих различие в ширине цепи; эти неупорядоченные цепи силикатов переупорядочиваются в структуре в направлении "с" с множественными дефектами, имеющих вектора смещения  $\sim 4,5 A$ , кратные в любом "а" или "в" направлениях.

Другой важный механизм перехода антофиллита в тальк в этом окружении включает простую замену ( $2IO_{An}/OOI_{Tc}$ ); в этом случае тальк, очевидно, растет увеличением по длине, имея высоту один или более T-O-T слоев.

Пироксено-амфиболовые реакции замещения имеют место или при росте двойных, тройных или более широких цепей, которые позднее упорядочиваются в амфиболы, или при ориентированном объемном замещении амфибола на пироксены среди фронта реакций неопределенных структур. Амфибол, полученный таким образом, может дальше реагировать в направлении слюдяной композиции любыми двумя механизмами, отмеченными выше для антофиллита в тальк. Подчеркнем, что пироксен может также трансформироваться непосредственно в слюдяную структуру или слюдяную структуру промежуточного типа с утроенной цепью.

Плоские амфиболовые слои параллельные (OIO) являются обычными в пироксенах, образованных в условиях высокого давления. Они могут возникать при реакциях гидратации. Следовательно, они могут получаться при растворении метастабильных оксиамфиболов из пироксенов, богатых вакансиями в M-позициях или при комбинациях растворения и гидратации.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В FeS ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Х.Е.Кинг, Ч.Т.Превитт

FeS существует при комнатных температуре и давлении в троилитовой кристаллической структуре и, как было показано ранее, претерпевает несколько фазовых переходов как при высоких температурах, так и при высоких давлениях. Ни одна из этих фаз не закаливается при комнатных условиях, следовательно, информация о них ограничена. Мы провели исследование этих фаз, используя методику наблюдения *in situ*: монокристалльную рентгеновскую дифракцию, измерение электропроводности и мессбауэровскую спектроскопию.

Первый переход (часто обозначаемый как  $\alpha$ -переход) при повышении температуры наблюдается примерно при 150°C. Прецезсионные рентгенограммы показывают, что при этом осуществляется переход от троилитовой структуры к структуре типа MnP. Дифракционная картина этой новой фазы представляется гексагональной, но систематическое отсутствие отражений с гексагональной симметрией приводит к заключению о том, что это многократно сдвоенная орторомбическая элементарная ячейка.

Хотя более высокотемпературный переход в структуру типа NiAs не изучался детально, постепенное уменьшение при повышении температуры интенсивности запрещенных отражений в дифракционной картине до пределов ниже регистрируемого уровня указывает на переход второго рода.

В экспериментах при высоких давлениях при комнатной температуре наблюдались две полиморфные модификации.

Первый переход при повышении давления происходит при 34±2 кбар. Прецезсионные рентгенограммы монокристаллов в установке с алмазными пуансонами представляют дифракционную картину, также соответствующую структуре типа MnO и, таким образом, этот переход, по-видимому, является тем же, что и при 150°C. Изменение электропроводности в этом переходе от полупроводникового типа к слабо металлической проводимости также подобны наблюдаемым при

150°C. Осуществление  $\alpha$  -перехода при 25°C и 34 кбар указывает на моновариантную фазовую область, что согласуется с предыдущими данными по ДТА. Однако наклон этой линии не согласуется с  $dt/dP$   $\alpha$  -перехода, вычисленным из объема элементарной ячейки при низком давлении. Наши измерения элементарной ячейки при высоком давлении дают вычисленное изменение объема - 1,8% (или -0,316 ккал/моль при 25°C и 94 кбар), объемный модуль для тропилита и фазы высокого давления 750 $\pm$ 50 и 670 $\pm$ 90 кбар соответственно.

Следующий переход при высоких давлениях установлен при 67 $\pm$  2 кбар с помощью мессбауэровских спектров. Этот переход приводит к исчезновению магнитного порядка в фазе высокого давления и небольшому уменьшению изомерного сдвига. Величина изомерного сдвига (относительно железа) равна 0,54 мм/сек при 64 кбар и 0,50 мм/сек при 69 кбар. Поскольку температура Нееля для FeS (310°C) имеет  $dt/dP$  +3,2 $\pm$ 0,1 град/кбар, утрата магнитной упорядоченности, по-видимому, связана с изменением кристаллической структуры. Pichulo и др. установили наличие изменения структуры, но новая структура остается не исследованной. Для определения этой структуры проводятся монокристалльные исследования.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА САПФИРИНА-ITc И САПФИРИНА-2M С ОЗЕРА ВИЛЬСОН (КАНАДА)

С. Мерлино

Пиза, Италия

Обе полиморфные модификации сапфирина, а именно сапфирина-2M и сапфирина-ITc, были найдены в гранулитах близ озера Вильсон (Лабрадор). Оба минерала могут быть описаны как состоящие из эквивалентных слоев моноклинной симметрии с периодами трансляции  $a = 9,78$ ,  $c = 9,93$  Å,  $\beta = 110,2^\circ$  и шириной слоя  $v_0 = 7,20$  Å. Слои строятся октаэдрическими стенками, связанными тетраэдрическими цепочками. Смежные слои соотносятся векторами трансляции  $t_1 = a/2 + v_0 - c/4$  или  $t_2 = a/2 + v_0 + c/4$ . Сапфирин-ITc соответствует последовательности  $t_1 t_1 t_1 \dots$  (или  $t_2 t_2 t_2 \dots$ ), тогда как сапфирин-2M соответствует последовательности  $t_1 t_1 t_2 t_2 \dots$

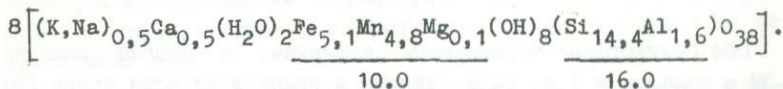
Две структурные полиморфные модификации с озера Вильсон были выделены с целью нахождения распределения катионов магния (или железа) и алюминия в октаэдрических позициях и катионов алюминия и кремния в тетраэдрических позициях. Для обеих полиморфных модификаций структурные данные показывают существенно одинаковые распределения, которые соответствуют распределениям, полученным П.Б.Муром в его исследованиях сапфирина из Фискенессет.

## ЖЕЛЕЗИСТЫЙ БАННИСТЕРИТ — НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРЫ СЛОИСТОГО СИЛИКАТА

Я.М.Тредголд

Сидней, Австралия

Железистый баннистерит из Брокен Хилл, Новый Южный Уэльс, Австралия, моноклинный, имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 22,317 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,397 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,687 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 21'$ , пространственная группа  $A2/a$ . Для минерала характерно наличие субячеек с параметрами  $a' = a/4$ ,  $b' = b/5$ ,  $c' = c$ ,  $\beta = 94^\circ 21'$ , пространственная группа  $A2/a$ . Формула частично дегидратированного минерала, вычисленная по данным микроанализа и полученная из рентгеновских исследований монокристаллов на дифрактометре (уточнение методом наименьших квадратов, вплоть до  $R = 0,031$ ), оказалась близкой к следующей:



В структурном отношении железистый баннистерит является двухслойным, 2:1 триоктаэдрическим слоистым силикатом, единственный тетраэдрический слой которого содержит 5, 6 или 7-мичленные кольца (Si, Al)-O тетраэдров. Четвертая часть тетраэдров инвертирована так, что они направлены от октаэдрического слоя и их апикальные атомы кислорода являются общими с точно также инвертированными тетраэдрами из соседних слоев, образуя жесткие мосты каркаса в межслоевом промежутке. Алюминий концентрируется в

трех из четырех инвертированных тетраэдрах, а баланс заряда осуществляется с помощью больших межслоевых катионов. Калий координируется шестью тетраэдрическими атомами кислорода и обнаруживает заметное позиционное разупорядочение. Са менее разупорядочен и окружен семичленными кольцами молекул воды. Три атома водорода, принадлежащих октаэдрическим ионам гидроксила связаны с базальными атомами кислорода, являющимися общими для двух инвертированных тетраэдров. Оставшиеся ионы водорода из гидроксильных групп оказываются вблизи центров шести- и семичленных колец и направлены от октаэдрического слоя под большим углом к плоскости спайности  $\{001\}$ . В деформированном октаэдрическом слое катионы распределяются беспорядочно.

СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАГИОКЛАЗОВ  
An<sub>28</sub>, An<sub>52</sub>, An<sub>69</sub> И ОПРЕДЕЛЕНИЕ Al, Si-УПОРЯДОЧЕНИЯ  
ПО ПАРАМЕТРАМ РЕШЕТКИ

Кроль Х.

Мюнстер, ФРГ

Проведено рентгенографическое определение структур высоко-температурных плагиоклазов An<sub>28</sub> (R = 3,1%), An<sub>52</sub> (R = 4,1%) и An<sub>69</sub> (R = 4,3%), полученных нагреванием природных низкотемпературных плагиоклазов при температурах, близких к температуре солидуса. Стандартные отклонения отдельных T - O расстояний в пределах 0,001-0,002 Å.

Результаты представлены в таблице:

Состав	An <sub>27,8</sub> Or <sub>2,3</sub>	An <sub>52</sub> Or <sub>2,5</sub>	An <sub>58,7</sub> Or <sub>0,2</sub>
Пр.гр.	cI	cI	cI
Условия обработки	1160 <sup>0</sup> ,22 дня	1255 <sup>0</sup> ,29 дней	1365 <sup>0</sup> ,42 дня
Параметры решеток			
a	8,1733(6)	8,1739(7)	8,1748(6)
b	12,8818(5)	12,8752(9)	12,8687(7)
c	7,1103(6)	7,1032(7)	7,0964(5)
$\alpha$	93,314(6)	93,407(7)	93,428(5)
$\beta$	116,282(4)	116,133(5)	115,986(4)
$\gamma$	90,275(4)	90,394(6)	90,602(5)
Средние расстояния T - O			
T <sub>10</sub> - O	1,662	1,675	1,679
T <sub>1ш</sub> - O	1,649	1,656	1,663
T <sub>20</sub> - O	1,649	1,658	1,663
T <sub>2ш</sub> - O	1,649	1,656	1,662
Содержание Al в положениях T			
t <sub>10</sub>	0,395	0,485	0,52
t <sub>1ш</sub> =			
= 1/3(t <sub>1ш</sub> +t <sub>20</sub> +t <sub>2ш</sub> )	0,295	0,345	0,39

Распределение Al по тетраэдрическим положениям свидетельствует о том, что отклонение от полностью разупорядоченного

Al/Si распределения в сторону упорядоченного распределения, характерного для природных низкотемпературных плагиоклазов, является довольно значительным, хотя изученные образцы представляют структурные состояния для температур чуть ниже температуры солдуса. Данные по параметрам решеток ограниченных серий высоко- и низкотемпературных плагиоклазов и содержание Al в положениях T, определенное по данным структурного уточнения с использованием метода Риббе, послужили основой для построения приведенной калибровочной диаграммы, позволяющей определять концентрацию в положениях T, т.е.  $t_{10}, t_{1m}$  и  $t_{10}-t_{1m}$  в усредненной структуре с симметрией  $C\bar{1}$ . Как параметры, наиболее чувствительные к изменениям  $t_{10}$  и  $t_{1m}$  выбраны трансляции  $[I\bar{1}0] = 1/2(a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma)^{1/2}$  и  $[I\bar{1}0] = 1/2(a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma)^{1/2}$  (Кроль, 1973); для определения  $t_{10}-t_{1m}$  использовался угол решетки  $\delta$  и разность  $2\theta - 2\theta(131) - 2\theta(1\bar{3}1)$  (см. рис.).

Рис. 1. Диаграмма для определения  $t_{10}$  - содержания Al в тетраэдрическом положении  $T_{10}$  по величине трансляции  $[I\bar{1}0] = 1/2(a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma)^{1/2}$  для плагиоклазов. Пунктирной линией показано примерное расположение полностью разупорядоченных структур, что дает возможность оценить степень частичного упорядочения в высокотемпературных плагиоклазах.

#### ПОВТОРНЫЙ АНАЛИЗ ПЕРЕХОДА АНАЛЬБИТ-МОНАЛЬБИТ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНАЛЬБИТА ПРИ 980° И 1060°С

Уинтер Дж.К., Окамура Ф.Г., Гоз С.

Вашингтон, США

С тех пор, как в 1952 году Лейвс и тогда же Мак Кензи предсказали наличие перехода анальбит-мональбит при 980°С, ряд исследователей обнаружили переход от триклинной симметрии к моноклинной в температурном диапазоне 930-1100°С. В опытах пользовались методикой порошковой дифракции и монокристаллической прецессии. Основываясь на определениях кристаллической структуры синтетического анальбита при высоких температурах (анальбит был отожжен при 1040°С в течение 960 часов), Превитт Суэно и Палике

(1976) пришли к заключению, что моноклинная симметрия была почти достигнута при  $1105^{\circ}\text{C}$  или ниже этой температуры. С другой стороны, Окамура и Гоз (1975 а, в) показали, что альбит "Амелия", отожженный при  $1080^{\circ}\text{C}$  в течение 3200 часов, демонстрировал повсеместное двойникование или частичное плавление, а при  $930^{\circ}\text{C}$  становился моноклинным как с метрической, так и с структурной точек зрения. Авторы исследовали альбит "Тибьхрон", отожженный при  $1080^{\circ}\text{C}$  с течением 1440 часов. Исследования преследовали цель проверки результатов, полученных двумя упомянутыми группами исследователей. Опыты проведены при 25, 500, 750, 980 и  $1040^{\circ}\text{C}$ , основываясь на трехмерных данных интенсивностей. Экстраполяция результатов для углов  $\alpha$  и  $\beta$ , расстояний Na-O, а также для различий в псевдо-зеркальных эквивалентных позициях указала на приближение к истинно моноклинной симметрии при  $\sim 1060^{\circ}\text{C}$ . Результаты подобных анализов у Превитта и др. дают температуру перехода ( $T_c$ )  $\approx 1110^{\circ}\text{C}$ . Авторы настоящего реферата пришли к заключению, что  $T_c$  строго зависит от остаточного порядка Al/Si в альбите.

Атом Na в альбите весьма анизотропен. В диапазоне  $500-980^{\circ}\text{C}$  "термальный" эллипсоид изменяется от сильно удлиненного до сильно сплюснутого сфероида. Температурно изотропный коэффициент  $B(\text{\AA}^2)$  для модели  $1\text{Na}$ , экстраполированный к случаю  $0^{\circ}\text{K}$ , равен 5,85 ( $\bar{u} = 0,27 \text{\AA}^x$ ), что говорит о значительной неупорядоченности в позициях. Такого "термальную" анизотропию не объясняют ни двойная расщепленная, ни четверная модель Na.

При 980 и  $1060^{\circ}\text{C}$  размеры ячеек мональбита (Амелия) равны соответственно:  $a = 8,280(2), 8,297(2)$ ;  $b = 12,989(3), 12,994(3)$ ;  $c = 7,150(2), 7,144(2) \text{\AA}$ ;  $\beta = 116,10(\cdot), 116,01(1)^{\circ}$ , пространственная группа  $C 2/m$ .

Средние значения  $B(\text{\AA}^2)$  для отдельных Na, T-катионов и атомов кислорода при 980 и  $1060^{\circ}\text{C}$  равны 12,6(2), 15,8(8), 2,48(1), 4,51(5) и 5,5(5) соответственно. Положения атомов мональбита (Амелия) при  $980^{\circ}\text{C}$  почти идентичны положениям в альбите (Тибьхрон), экстраполированным к случаю  $T_c \sim 1060^{\circ}\text{C}$ .

Таблица

Расстояние Na-O и T-O (в Å) в мональбите (Амелия) при 980°C и 1060°C и в анальбите (Тибьюрон). Экстраполяция для TC ~ 1060°C (стандартные отклонения даны в скобках)

	Амелия 980°C	Амелия 1060°C	Тибьюрон 1060°C		Амелия 980°C	Амелия 1060°C	Тибьюрон 1060°C
Na-O <sub>A(I)</sub> (x <sup>2</sup> )	2,755(4)	2,764(II)	2,750(5)	T <sub>I</sub> -O <sub>Д</sub>	1,655(2)	1,645(3)	1,651(3)
Na-O <sub>A(2)</sub>	2,436(5)	2,505(18)	2,431(4)	Среднее	1,647	1,645	1,643
Na-O <sub>B</sub> (x <sup>2</sup> )	2,930(6)	2,946(II)	2,927(5)	T <sub>2</sub> -O <sub>A</sub>	1,653(1)	1,645(5)	1,650(3)
Na-O <sub>C</sub> (x <sup>2</sup> )	3,132(4)	3,156(II)	3,133(5)	T <sub>2</sub> -O <sub>B</sub>	1,626(4)	1,617(12)	1,633(3)
Na-O <sub>Д</sub> (x <sup>2</sup> )	2,832(6)	2,825(14)	2,837(5)	T <sub>2</sub> -O <sub>C</sub>	1,635(1)	1,616(8)	1,640(3)
Среднее	2,859	2,876	2,858	T <sub>2</sub> -O <sub>Д</sub>	1,634(2)	1,638(4)	1,636(3)
T <sub>I</sub> -O <sub>A</sub>	1,648(1)	1,642(3)	1,650(3)	Среднее	1,637	1,629	1,640
T <sub>I</sub> -O <sub>B</sub>	1,636(3)	1,638(12)	1,630(3)				
T <sub>I</sub> -O <sub>C</sub>	1,648(1)	1,654(4)	1,641(3)				

a - отражения 1054; R-фактор = 0,049 (пространственная группа C2/m)

b - отражения 430; R-фактор = 0,044 (пространственная группа C2/m)

c - отражения 2018; R-фактор = 0,039 (пространственная группа C $\bar{1}$ ).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ ОБОГАЩЕННЫХ НАТРИЕМ  
ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Бамбауер Н.У., Кроль Х., Ширмер У.

Михен, ФРГ

Разупорядоченные моноклинные щелочные полевые шпаты ( $\text{Na}_x\text{K}$ )  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$  с высоким содержанием натрия в процессе быстрого охлаждения претерпевают фазовое превращение с понижением симметрии от моноклинной до триклинной. При медленном охлаждении процесс проходит через равновесное состояние, с определенной степенью упорядочения Si и Al, а понижение симметрии осуществляется в результате диффузии тетраэдрических катионов (Laves, 1952). Прослежен ход этого процесса в зависимости от температуры и состава для щелочных полевых шпатов, содержащих 0,5, 10, 20 и 30 мол.%. Образцы получены гидротермальной кристаллизацией из гелей в диапазоне температуры между  $1000^\circ$  и  $750^\circ$  с интервалом в  $50^\circ\text{C}$ . Отжиг продолжался в течение 70 дней, что давало гарантию достижения равновесного или, по крайней мере, достаточно устойчивого состояния. Диагностика конечных фаз проводилась методом высокотемпературной порошковой рентгенографии с использованием камеры Гинье-Ягодинского и монохроматического излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . Проведено определение параметров решеток образцов состава Or 0 и Or 5 при температурах равновесного состояния и проанализирована зависимость степени расщепления  $\Delta III = 2\Theta(III) - 2\Theta(III)$  от температуры. Установлено, что зависимость характеристик  $\cos^2(\Delta III)$  и  $\cos^2\alpha$  от температуры является линейной (Thompson et al., 1974; Waldbaum, 1974). Экстраполяция соответствующих прямых до нулевых значений позволяет определить температуры перехода от триклинной к моноклинной симметрии. С использованием этого метода температуры диффузионных превращений для образцов состава Or 0, Or 5 и Or 10 определены, соответственно, равными  $980$ ,  $885$  и  $780^\circ$ . В тех случаях, когда образцы достигают равновесного состояния при температурах более высоких, чем температуры диффузионных превращений, температуры последующих превращений, связанных со смещениями атомов, падают с уменьшением температур равновесия со скоростью примерно  $10-30^\circ\text{C}/100^\circ\text{C}$ . Если же равновесное состояние

достигается до температур диффузионного перехода, фазовое превращение триклинной модификации в моноклинную происходит при соответственно более высоких температурах.

Поскольку температура фазового превращения, связанного со смещениями атомов, зависит от температуры равновесия, то наблюдается последовательное изменение критических составов, для которых это превращение осуществляется уже при комнатной температуре; при этом содержание ортоклазовой компоненты уменьшается от  $Or_{36}$  до  $Or_{34}$  с уменьшением температуры равновесия от  $950$  до  $750^{\circ}$ . Подсчет коэффициентов термического расширения  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и  $\alpha_4$  показал, что  $\alpha_2$  и  $\alpha_4$  не претерпевают существенных изменений в процессе фазового перехода вне зависимости от того, является ли он переходом диффузионного типа или типа смещения, в то время как  $\alpha_1$  увеличивается, а  $\alpha_3$  уменьшается, причем в обоих случаях эти изменения носят  $\lambda$ -образный характер (сравни Willaime et al., 1974).

#### УДАРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ОЛИВИНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Шнейдер Г.

Бонн, ФРГ

Хотя оливин относится к одним из самых важных минералов земных, лунных и метеоритных пород и имеется большое число экспериментальных работ по исследованию фазового разнообразия этого минерала в условиях ультравысоких статических напряжений, все же к настоящему моменту очень мало известно о поведении этого минерала под действием удара. Предварительное исследование этого вопроса показало, что образование рентгеноаморфной оливиноподобной фазы (стекла) начинается под действием ударных напряжений  $50,0$  ГПа (1,2), полное преобразование в аморфную фазу происходит при  $57,5$  ГПа (2). На основе интерпретации данных ИК-спектроскопии мы пришли к выводу (2), что подвергнутый удару материал состоит из смеси фазы  $SiO_2 \cdot MgO$  характеризующейся близким порядком, и кремнезема, обогащенного Mg, однако не содержит ни одного собственно силиката магния. Эта точка зрения подтверждается следующими обстоятельствами:

1) соотношение интенсивностей на ИК-спектрах, свидетельствующее о том, что кривая поглощения конечного материала (57,5 ГПа) представляет собой наложение кривых от вышеупомянутых фаз;

2) рентгенограммы порошка от образцов оливина, подвергнутых удару (57,5 ГПа) и отжигу при  $830^{\circ}$  (8 дней), показывают наличие кварца, кристобалита и фаз с предполагаемой периклазо- и рингвудитоподобной структурой.

Мы предполагаем, что наблюдаемые фазовые превращения обусловлены главным образом ударным сжатием, но не являются следствием температуры при ударе. Это следует из того, что средняя температура удара в 57,5 ГПа составляет  $750^{\circ}\text{C}$ , в то время как температура плавления оливина  $1730^{\circ}$ . Эксперименты по отжигу подвергнутых удару оливинов подтверждают эту точку зрения, поскольку конечные фазы претерпевают частичное разложение при примерно  $830^{\circ}\text{C}$ .

Хотя имеется определенный прогресс в исследовании природы конечных фаз, образующихся в подвергнутом удару оливине, все же остается неясным, являются ли изученные конечные фазы следствием преобразования под действием давления: а) периклаза и стшовита, б) перовскита и стшовита или же в) только одной фазы высокого давления со структурой плкмбата стронция.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  $\text{Mg/Fe}$  В ПРИРОДНЫХ ОЛИВИНАХ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Вилл Г., Новер Г.

Бонн, ФРГ

Кристаллы оливина первыми из группы силикатов кристаллизуются из жидкой магмы, в связи с чем особый интерес представляет характер распределения Fe и Mg по двум октаэдрическим положениям M(1) и M(2). Это распределение определяется в первую очередь физико-химическими условиями кристаллизации. Нами проведено исследование двух природных оливинов из вулканических пород Эйфель с целью выявления влияния летучести кислорода. В общей сложности были определены структуры шести кристаллов по данным

монокристалльной съемки на дифрактометре. Состав этих кристаллов включал от II до I3 мол.% файилитовой компоненты. Обработка кристаллов в условиях различного парциального давления кислорода ( $10^{-21}$ ,  $10^{-16}$  бар) приводит к существенным изменениям в распределении катионов  $Fe^{2+}$  по положениям M(1) и M(2) ( $K=I, 20, K=0, 80$ ). Для кристаллов, подвергнутых обработке в условиях повышенной летучести кислорода ( $10^{-16}$  бар), установлена преимущественная концентрация  $Fe^{2+}$  в положениях M(2), в то время как обработка в условиях низкой летучести кислорода приводит к концентрации этих катионов в положениях M(1). Средние межзатомные расстояния M-O и объемы элементарных ячеек не обнаруживают существенных изменений при различных в отношении летучести кислорода условиях, в то время как степень искажения октаэдров уменьшается в прямопропорциональной зависимости от  $pO_2$ , причем степень искажения октаэдров M(2) уменьшается с гораздо большей скоростью, чем степень искажения октаэдров M(1).

#### ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДУНИТОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СПРЕССОВАННЫХ В НАГРЕТОМ СОСТОЯНИИ ОЛИВИНОВ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Шульен С., Хорнеман У., Штеффлер Д.

Мюнстер, ФРГ

Электропроводность дунитов и синтетических оливинов измерена при давлениях от 0 до 45 ГПа с использованием методики ударных волн. Эксперименты проводились с помощью газовой пушки для давлений до 9 ГПа и с помощью взрывной установки для давлений выше 12 ГПа. Электропроводность при нулевом давлении для различных дунитов колеблется между  $1,5 \cdot 10^{-9}$  и  $6 \cdot 10^{-6}$  в зависимости от молярной доли  $Fe^{2+}$  в оливинах, размера зерен, и от содержания  $Fe_2O_3$  и рудных компонентов в дунитах. Электропроводность увеличивается до примерно  $2,5 \cdot 10^{-2}$  и  $5,8 \cdot 10^{-3}$  при 45 ГПа. В синтетических поликристаллических оливинах она возрастает от  $10^{-11}$  для  $Mg_2SiO_4$ ,  $7 \cdot 10^{-9}$  для  $(Mg_{80}Fe_{20})_2SiO_4$  и  $10^{-8}$  для  $(Mg_{50}Fe_{50})_2SiO_4$  при нулевом давлении до  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$  и  $4 \cdot 10^{-4}$  при 32 ГПа для различных оливинов. Это увеличение, приближающее

эти образцы к полупроводникам, является следствием содержания  $Fe^{2+}$ , влияния температуры и давления. В области давлений 20–30 ГПа данные обнаруживают небольшое отклонение от кривых проводимости, полученных расчетным путем с использованием полиномиального приближения методом наименьших квадратов к экспериментальным данным. Последнее может указывать на начинающееся фазовое превращение оливинов в фазу высокого давления, отмеченное Аресом и др. (1976).

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭМЕЛЮЗИТА – НОВЫЙ ПРИМЕР ШЕСТЕРНЫХ СДВОЕННЫХ ЦЕПЕЙ

Джонсен О.

Копенгаген, Дания

Эмелюзит ( $Na_2MgFe^{3+}Si_6O_{15}$ ) характеризуется ромбической решеткой с параметрами:  $a$  10,072,  $b$  17,337,  $c$  24,004 Å,  $z = 8$ , ф. гр. Аса. Структура содержит гофрированные двойные силикатные цепочки с периодом повторяемости вдоль цепи в шесть тетраэдров (шестерные двойные цепи). Между двойными силикатными цепями проходят связывающие их цепи из многогранников вокруг  $Na(2)$  и цепи из чередующихся тетраэдров вокруг  $Li$  и октаэдров вокруг  $Fe$ .  $Na(1)$  располагается на плоскости зеркального отражения и находится в окружении из девяти атомов  $O$ . Эмелюзит изоструктурен с тухуалитом, цектцеритом и синтетическим  $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ . По псевдогексагональной симметрии и тенденции атомов располагаться в структуре слоями эмелюзит обнаруживает сходство с минералами группы милларита.

## УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГРАНАТОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Бабушка В., Фиала Ю., Кумадзава М., Оно И., Сумино И.

Прага,  
Чехословакия

Нагойя,  
Япония

Упругие свойства 16 образцов гранатов, состав которых широко варьирует, определены с помощью резонансного метода прямоугольного параллелепипеда. Зависимость упругих свойств от состава рассмотрена на основе полученных данных, а также опубликованных результатов для 7 других гранатов. Свойство  $X_1$  гранатового твердого раствора  $i$  выражается линейной аддитивной зависимостью через молярные доли  $n_{1j}$  компонента  $j$ ;  $X_i = \sum_j n_{1j} X_{ij}$ , где  $X_{ij}$  представляют свойства конечных членов  $j$  ( $j$  = пироп, алмадин, спессартин, гроссуляр, андрадит). Значение  $X_{ij}$  определены через  $\rho$ , объемные модули  $K$  и  $C_B = (C_{11} - C_{12})/2$  и  $C_{44}$ . Не наблюдалось систематического отклонения от линейной аддитивной зависимости ни для модулей упругости, ни для других величин, например, скоростей упругих волн. Экстраполированные значения модулей упругости (Мбар) для конечных членов равны:

	алмадин	пироп	спессартин
$K$	$1,779 \pm 0,008$	$1,730 \pm 0,009$	$1,742 \pm 0,009$
$C_B$	$0,981 \pm 0,004$	$0,925 \pm 0,004$	$0,964 \pm 0,004$
$C_{44}$	$0,958 \pm 0,005$	$0,919 \pm 0,005$	$0,937 \pm 0,005$
	гроссуляр	андрадит	
$K$	$1,691 \pm 0,008$	$1,379 \pm 0,017$	
$C_B$	$1,106 \pm 0,004$	$0,979 \pm 0,007$	
$C_{44}$	$1,017 \pm 0,006$	$0,827 \pm 0,010$	

Систематики упругости по Бергу, Андерсону-Андерсону и их модификации выдерживаются для гранатовых твердых растворов лишь приближенно. Оценка упругих параметров гранатов в верхней мантии дает следующие данные:  $V_p \approx 8,9$  км/сек и  $V_B \approx 5,0$  км/сек для алмадин-пироповых гранатов в верхней мантии и  $V_p \approx 8,9$  км/сек и  $V_B = 5,1$  км/сек для гранатов в глубоких частях верхней мантии.

СТРУКТУРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СЛОИСТЫМИ  
СИЛИКАТАМИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Котов Н.В.

Ленинград, СССР

Новое важное направление в современной кристаллохимии слоистых силикатов связано с внедрением в эту область знания методов экспериментального моделирования фазовых преобразований при высоких температурах и давлениях в гидротермальных условиях. Использование этих методов позволило получить большой фактический материал о генетических связях между различными типами слоистых структур, выявленных к настоящему времени методами структурного анализа. Наиболее значительными результатами здесь являются синтезы по различным каолиновым минералам (каолиниту, диккиту, метагаллуазиту, накриту) мусковитов  $1M$ ,  $2M_1$  и  $2M_2$ , парагонитов и аммониевых слюд  $1M$  и  $2M_1$ , а также  $(Mg, Al)$ -серпентинов структурных типов В и Д (по Б.Б.Звягину). Изучены переходы от мусковитов  $1M$  и  $2M_1$  к флогопитам тех же политипных модификаций. Выявлена важная роль промежуточного монтмориллонитового этапа при переходах от каолиновых минералов к упорядоченным и частично упорядоченным смешаннослойным фазам типа тосудита (с  $Mg$ ), ректорита (с  $Ca$ ) и слюда-монтмориллонитов (с  $K$  и  $Na$ ) и пр. Общей чертой этих переходов является сохранение в новообразованиях характера наложения и разворота смежных слоев, свойственных структуре исходных фаз. Это указывает на трехмерную структурную преемственность при переходах от одних типов слоистых структур к другим. Прямым указанием на топотактический характер фазовых преобразований в гидротермальных условиях являются модельные эксперименты с мечеными атомами калия и кислорода. Выявлено значительное сохранение  $K^{39}/K^{41}$  - изотопного отношения при преобразованиях метастабильной  $1M$  К-слюды в стабильный мусковит  $2M_1$ , диоктаэдрических К-слюд во флогопиты и др. Изотопными методами удастся установить реальные соотношения процессов, проходящих твердофазовым путем и с растворением материала в  $H_2O$  - паровой фазе. Исследования в этом направлении имеют большое научное и практическое значение для подбора условий направленного синтеза слоистых фаз и интерпретации их генетических взаимосвязей в природе.

## МИКРОСТРУКТУРЫ ОМФАЦИТА КАК ВРЕМЕННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНДИКАТОРЫ МЕТАМОРФИЗМА

Карпентер М.А.

Кэмбридж, Англия

Методом просвечивающей электронной микроскопии проведено исследование омфацитов из различных геологических источников. Установлено, что образцы, как правило, содержат антифазовые домены, обусловленные понижением базоцентрированной (С-центрировка) симметрии до примитивной за счет упорядочения катионов. Во многих случаях присутствуют также структуры распада твердых растворов с размером доменов менее 500 Å, что является следствием тонкого прорастания первичной и упорядоченной фаз.

Предварительное изучение процесса разупорядочения природного упорядоченного омфацита показало, что температура катионного упорядочения, по-видимому, является довольно высокой, порядка 750–800°C. Это превышает температуру кристаллизации большинства изученных образцов, а присутствие в них антифазовых доменов свидетельствует о метастабильном образовании этих образцов с разупорядоченным распределением катионов. Последующие преобразования носили твердофазовый характер и контролировались кинетическими факторами, что привело к образованию конечных продуктов, сохранившихся в метастабильном состоянии.

Микроструктуры омфацитов одного из изученных месторождений обнаружили некоторые особенности, определяемые их составом. Однако общий охват образцов из различных месторождений еще является недостаточным для суждения о ходе температурной истории. Исследованию подвергались омфациты из голубых сланцев Сирии, Калифорнии и Турции, из альпийских эклогитов и жадеитовых пород Гватемалы.

ОРИЕНТАЦИЯ ГИДРОКСИЛА В МУСКОВИТЕ 1М И СРАВНЕНИЕ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МУСКОВИТОВ 1М И 2М<sub>I</sub>

Звягин Б.Б., Минева Р.М., Соболева С.В.

Москва, СССР

Вопрос об энергетической предпочтительности различных политипов слюд может быть разрешен с применением уравнения Эвальда к подсчету значений электростатической энергии, однако достоверные результаты могут быть получены лишь при обсчете моделей уточненных структур с известным положением протона. В свете различного распределения в природе политипов мусковита 1М и 2М<sub>I</sub> интересно сравнить энергетические характеристики этих слюд. Однако, если для мусковита 2М<sub>I</sub> положение протона было ранее определено прямым путем при нейтронографическом уточнении структуры, то в электронографически определенной структуре 1М положение протона было неизвестно.

Для его определения проведен поиск минимума электростатической энергии при различных ориентациях групп OH и в предположении ионных зарядов на атомах. Были охвачены следующие пределы углов  $\theta$  с плоскостью (001) и углов  $\alpha$  с проекцией оси на плоскость (001):  $0^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$ , и  $-30^\circ \leq \alpha \leq 15^\circ$ . Установлено, что угол  $\theta$  равен  $17^\circ$  и угол  $\alpha$  —  $6,5^\circ$ . Подобная ориентация групп OH в структуре мусковита 1М полностью согласуется с характером упорядоченного распределения катионов внутри слоя: гидроксил направлен в сторону Al, Mg-октаэдра, характеризующегося дефицитом положительного заряда. Меньший угол  $\theta$  в мусковите 2М<sub>I</sub> ( $12^\circ$ ) обусловлен дефицитом межслоевых катионов в структуре 1М.

Подсчитанные значения электростатической энергии для мусковитов 1М ( $115,425 \text{ e}^2/\text{\AA}$ ) и 2М<sub>I</sub> ( $112,544$ ) выявили однозначную энергетическую предпочтительность политипа 1М. Этот факт может быть объяснен выгодным распределением внутрислоевых катионов: два Si, Al-тетраэдра в структуре 1М примыкают к неразделенному ребру 1-октаэдра, в то время как два Si-тетраэдра примыкают к неразделенному ребру Al, Mg-октаэдра.

Упорядоченное распределение катионов в структуре мусковита 1М, очевидно, определяет реализацию этого политипа в предпочтении перед обычным мусковитом 1М при кристаллизации из низкотемпературных растворов в условиях медленного падения температуры.

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Букин А.С., Дайняк Л.Г., Дриц В.А.

Москва, СССР

1. Экспериментальные мессбауэровские спектры  $Fe^{3+}$ -содержащих слоистых силикатов, например, селадонитов и глауконитов, представляют собой суперпозицию нескольких дублетов квадрупольного расщепления, отвечающих иону  $Fe^{3+}$ . До настоящего времени этот факт не получил удовлетворительного объяснения.

2. Детальное рассмотрение структур  $Fe^{3+}$ -содержащих слоистых силикатов показывает, что для иона железа, находящегося в одной и той же октаэдрической цис-позиции, ближайшее окружение может быть разным. Во-первых, это окружение может различаться зарядами катионов, ближайших к рассматриваемому иону железа. Во-вторых, соседние катионы разного сорта по-разному влияют на искажения кислородного октаэдра, внутри которого расположен ион  $Fe^{3+}$ . В-третьих, разнозаряженные катионы и соответственно искаженные кислородные октаэдры изменяют ориентацию протона гидроксильных групп. Таким образом, точечная группа симметрии, полученная на основе дифракционных данных, справедлива только для усредненной структуры. Поэтому при интерпретации мессбауэровских спектров следует учитывать все возможные конкретные варианты, по крайней мере, ближайшего катионного окружения иона железа.

3. Высказанные выше предположения могут быть использованы при расчетах градиентов электрических полей (ГЭП), действующих на ион  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{3+}$ -содержащих слоистых силикатах. В настоящей работе задача была поставлена таким образом, чтобы на примере селадонита изучить, насколько существенно различаются значения ГЭП для каждого конкретного окружения иона  $Fe^{3+}$  изоморфными катионами, выявить факторы, наиболее сильно влияющие на величину ГЭП, и использовать расчетные значения ГЭП при интерпретации мессбауэровских спектров. Расчет компонентов ГЭП проводился в рамках ионной модели прямым суммированием по всем атомам в области радиусом  $20 \text{ \AA}$ . В этой области координаты и заряды атомов полагались равными значениям, полученным для средней структуры из дифракционных данных.

4. Для строго диоктаэдрической структуры, какой является селадонит, существует шесть конфигураций расположения разнозарядных катионов в окта-слое относительно иона  $Fe^{3+}$ . Это обстоятельство приводит к возникновению шести возможных дублетов квадрупольного расщепления, различающихся и по абсолютной величине, и по знаку. Для каждой конкретной катионной конфигурации анионы, ближайшие к центральному иону  $Fe^{3+}$ , были смещены из положений, предсказанных для средней ячейки, в положения, определенные на основе структурного моделирования (Дриц, 1971, 1975; Baur, 1971; Brawn, 1973). Наибольшей неопределенностью характеризуется положение протона OH-группы. В рассматриваемой модели ориентация протона для каждой катионной конфигурации задавалась такой, которая отвечает минимальной электростатической энергии.

5. В качестве примера рассмотрен селадонит состава  $Ca_{0.1}K_{0.89}(Si_{3.96}Al_{0.04})(Al_{0.05}Fe^{3+}_{0.90}Fe^{2+}_{0.32}Mg_{0.73})O_{10}(OH)_2$ .

При использовании фактора антиэкранирования, равного 9.14, был получен набор шести квадрупольных расщеплений, абсолютные величины которых лежат в пределах от 0.30 до 1.20 мм/сек. С их помощью удалось успешно аппроксимировать экспериментальный спектр селадонита. Интенсивности компонент парциальных спектров свидетельствуют о том, что в структуре рассматриваемого селадонита распределение Mg и  $Fe^{3+}$  по цис-октаэдрическим позициям не является беспорядочным.

#### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАННОГО КАОЛИНИТА

Е.С.Лапухова, М.Я.Щербакова, Т.С.Ксупов

Новосибирск, СССР

Комплексом физических методов, рентгенографией, ИКС, ДТА и ЭПР изучались структурные изменения каолинита, возникающие в процессе тонкого измельчения.

Установлено, что тонкое диспергирование приводит к уменьшению размеров блоков когерентного рассеяния, увеличению микроскопических и разупорядочиванию кристаллической решетки минерала по оси "в".

Важнейшим фактором, определяющим механизм разрушения минерала, является среда измельчения. Если после диспергирования в воде основной мотив слоистой структуры каолинита сохраняется, то в воздушной среде имеет место образование аморфной фазы.

Различный характер структурных преобразований минерала в зависимости от среды измельчения объясняет изменение физико-химических свойств, в частности, повышение реакционной способности и особенности фазовых переходов при термической обработке тонкодисперсных продуктов. Измельчение в воздушной среде и последующий обжиг приводит к образованию муллита в области экзотермического эффекта при  $960^{\circ}\text{C}$ . Если диспергирование проводилось в водной среде, то при этой температуре кристаллизуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, появляется новый экзотермический эффект с максимумом при  $860^{\circ}\text{C}$ , обусловленный образованием  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В спектре ЭПР исходного каолинита, облуженного на источнике  $^{60}\text{Co}$  при  $77^{\circ}\text{K}$ , фиксируются интенсивные линии двух центров — дырочного (захват "дырки" на кислород) и электронного (захват электрона дефектным кремнекислородным тетраэдром). С возрастанием степени дисперсности указанные центры исчезают постепенно, причем скорость их гибели не определяется средой измельчения.

В спектре ЭПР необлуженного каолинита обнаружен эффект сорбции молекулярного кислорода в форме  $\text{O}_2^-$  на поверхности, возрастающий с увеличением удельной поверхности, которая контролировалась хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Удельная поверхность при диспергировании в водной среде непрерывно растет, а в воздушной — после определенного роста начинает падать ввиду агрегации частиц, что коррелирует с интенсивностью линий  $\text{O}_2^-$  в спектре ЭПР.

Таким образом, на примере каолинита показано, что подбор условий диспергирования позволяет направленно изменять свойства минералов.

## УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В АМЕЗИТЕ

Холл С.Х., Бейли С.В.

Висконсин-Медисон, США

Истинная симметрия амезита-2Н из Антарктики понижается вследствие упорядоченного распределения катионов от идеальной гексагональной  $R\bar{6}_3$  до триклинной  $R\bar{1}$ . Все кристаллы обнаруживают шестикратное двойникование по плоскости (001), в связи с чем на дифракционных картинах проступает усредненная гексагональная псевдосимметрия. Отдельные двойниковые индивиды, отделенные от больших агрегатов, характеризуются углом оптических осей примерно  $20^\circ$ , триклинной элементарной ячейкой и триклинной дифракционной симметрией. Структурное уточнение монокристалла в подгруппе симметрии  $R\bar{1}$  позволяло установить почти полное упорядочение катионов Si и Al по тетраэдрическим положениям и Mg, Al по октаэдрическим положениям.

В рамках триклинной симметрии два слоя, приходящихся на элементарную ячейку, не являются больше эквивалентными. Тетраэдры, лежащие на винтовых псевдоосях  $6_3$  в соседних слоях, являются попеременно обогащенными Si и Al. Из трех октаэдрических положений в каждом слое одно по объему меньше двух других и может быть рассмотрено как обогащенное Al. Распределение Al- и Mg-обогащенных октаэдров приводит к исчезновению как осей 3 внутри каждого слоя, так и осей  $6_3$ , связывавших последовательные слои в идеальной пространственной группе  $R\bar{6}_3$ . Подобный характер тетраэдрического и октаэдрического упорядочения может быть представлен как результат межслоевых смещений на  $\pm b/3$  в структуре  $2H_2$ .

Исследование политипных модификаций амезита  $6R$  и  $2H_1$  из России и Южной Африки показало, что они также представляют собой агрегаты, сдвойникованные из двусных секторов. Поскольку идеальная пространственная группа  $R\bar{6}_3$  политипа  $2H_1$  подразумевает эквивалентность всех тетраэдров и октаэдров, а идеальная пространственная группа  $R\bar{3}c$  политипа  $6R$  подразумевает эквивалентность всех октаэдров, то экспериментально наблюдаемая двусная природа образцов, очевидно, обусловлена упорядочением катионов.

## ТЕКСТУРЫ ПАРАХРИЗОТИЛА И НЕМАЛИТА

Миддлтон А.П., Виттакер Е.Дж.У.

Оксфорд, Англия

До сих пор остается неразрешенным вопрос, обладает ли парахризотил, подобно другим формам хризотила, цилиндрической структурой или же он состоит из лент и обломочных трубок. Электроннооптическое исследование волокон парахризотила показало наличие для них почти полной ротационной симметрии, на основе чего им может быть приписана трубчатая форма. Однако детальная интерпретация дифракционных картин показала, что волокна парахризотила обладают рядом особенностей хризотилос Полвен-типа, представляющих собой полигональную трубчатую структуру, окружающую центральное цилиндрическое ядро.

В противоположность этому, волокна немалита (тесные прорастания волокнистого брусита с хризотилом), дающие рентгенограммы, типичные для волокнистых объектов, не обнаруживают, по данным электроннооптических исследований, ротационной симметрии. Эти волокна, в действительности, являются истинно ленточными, и ориентация лент может быть интерпретирована с точки зрения кристаллографического контроля, проявляющегося при замещении хризотила бруситом.

Один из изученных образцов, по внешнему виду отвечающий немалиту, содержит весьма совершенные волокна магнезита. Однако ориентация этих волокон магнезита при замещении хризотила, по видимому, обусловлена чисто геометрическими, но не кристаллографическими факторами.

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА ФТОРАПАТИТ - ХЛОРАПАТИТ -  
ГИДРОКСИЛАПАТИТ

Вильям Г.Р. де Камарго, Дж.Б. де Мадуреира

Сан Пауло, Бразилия

В ряде предыдущих сообщений настоящих авторов (9 Общее совещание ИМА, Берлин, 1974; III Латиноамериканский геологический конгресс, Мексика, 1976; 25 Международный геологический конгресс, Сидней, Австралия, 1976) продемонстрированы результаты успешного применения дифракционных характеристик рентгенограмм порошка:  $d(hkl)$ ,  $\Delta d$ ,  $\Delta 2\theta$  к определению изоморфных примесей для минералов различных групп, в том числе гранатов, шпинелей, оливинов, диопсидов, энстатитов и плагиоклазов.

Такие данные рентгенограммы порошка, как  $d(hkl)$  - межплоскостное расстояние, соответствующее наиболее интенсивным брегговским отражениям от данного минерала;  $\Delta d = d(hkl)$  минерала -  $d(I\bar{O}II)$  кварца и  $\Delta 2\theta = 2\theta \text{ CuK}\alpha(hkl)$  минерала -  $2\theta \text{ CuK}\alpha(I\bar{O}II)$  кварца в сочетании с другими свойствами кристаллов (показатели преломления, плотность) могут быть использованы для построения 2-х, 3-х и 4-х компонентных фазовых диаграмм. Подобные диаграммы являются простым и удобным средством для определения химического состава (в молярных долях компонент) различных твердых растворов между отдельными минералами.

Величины  $d(hkl)$ ,  $\Delta d$  и  $2\theta$  непосредственно определяются по дифрактограммам или рентгенограммам порошка, в чем состоит их преимущество перед параметрами решеток  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , требующими проведения вычислений. Использование этих величин дает возможность избежать трудных и длительных расчетов и, кроме того, некоторые из них ( $\Delta d$  и  $2\theta$ ) могут быть определены с большой точностью при использовании кварца в качестве внутреннего стандарта ( $d(I\bar{O}II) = 3,343$ ,  $2\theta \text{ CuK}\alpha = 26,642$ ).

В настоящей работе проведено построение трехкомпонентной фазовой диаграммы фторапатит - хлорapatит - гидроксилapatит с использованием дифракционных характеристик рентгенограмм порошка и ряда оптических констант (двупреломления  $B = [\omega - \epsilon]$  и показателя преломления  $\psi$ ). Расчеты проводились на основе следующих величин: 1)  $d - \psi$ ; 2)  $d - B$ ; 3)  $\Delta d - \psi$ ; 4)  $\Delta d - B$ ; 5)  $\Delta 2\theta - \psi$  и

6)  $\Delta 2\theta$  - В, где  $d=d(2II)$  апатита -  $d(10\bar{1}I)$  кварца и  $\Delta 2\theta - 2\theta$   $CuK\alpha(2II)$  апатита -  $2\theta CuK\alpha(10\bar{1}I)$  кварца.

Ниже приведены рентгенографические и оптические характеристики, соответствующие чистым конечным членам:

Фторапатит	$d(2II) = 2,800 \text{ \AA}$	$a_o = 9,360 \text{ \AA}$
	$\Delta d = 0,548 \text{ \AA}$	$c_o = 6,890 \text{ \AA}$
	$\Delta 2\theta = 5,292^\circ$	
	$\omega = 1,633$	
	$B = 0,004$	
Хлорапатит	$d(2II) = 2,848 \text{ \AA}$	$a_o = 9,540 \text{ \AA}$
	$\Delta d = 0,495 \text{ \AA}$	$c_o = 6,860 \text{ \AA}$
	$\Delta 2\theta = 4,740^\circ$	
	$\omega = 1,667$	
	$B = 0,001$	
Гидроксилapatит	$d(2II) = 2,814 \text{ \AA}$	$a_o = 9,416 \text{ \AA}$
	$\Delta d = 0,529 \text{ \AA}$	$c_o = 6,884 \text{ \AA}$
	$\Delta 2\theta = 5,180^\circ$	
	$\omega = 1,652$	
	$B = 0,007$	

Предполагалось, что при условии отсутствия серьезных источников ошибок, может быть использована линейная или почти линейная зависимость оптических и рентгенографических характеристик от состава.

Полученная диаграмма дополняет построенные полностью на основе оптических данных диаграммы Винчелла (1951), Ирогера (1952) и Дири с соавторами (1962) и может быть использована для определения геохимических вариаций апатита в различных породах, в частности, в карбонатах.

Точность результатов, полученных с помощью предложенного, физического по своей основе метода, проверена и подтверждена данными параллельного химического анализа.

Предлагаемая диаграмма может быть успешно использована для определения химического состава апатита, встречающегося в виде включений в алмазах (Губелин, Эплар), что дает возможность на основе содержания Fe, Cl и OH в этих апатитах судить о генезисе алмазов.

Пентингхаус Х.

Мюнстер, ФРГ

Минералы группы голландита представляют многочисленную структурную серию, содержащую наряду с промежуточными членами около 30 различных конечных членов, включая такие минералы, как крипомелан, коронадит и редлджеит. Основу структуры этих минералов составляют вдвоенные октаэдрические цепи состава  $MO_3$ , соединенные вершинами октаэдров в трехмерный каркас, в котором могут быть выделены две системы параллельных каналов с большим и меньшим квадратным сечением. В общей кристаллохимической формуле  $A_xM_8(O,OH)_{16}$  ( $x \leq 2$ ) М обозначает октаэдрические катионы, в то время как А относится к большим катионам, заселяющим каналы большего диаметра. Подобное строение структуры обуславливает интересные свойства кристаллов, связанные с одномерной диффузией ионов. Ниже перечислены катионы, способные входить в структуру голландита в различных сочетаниях и/или в различном валентном состоянии.

А-катионы (одно- или двухвалентные): Na, Ag, K, Tl, Rb, Cs; Sr, Ba, Pb.

М-катионы (двух-, трех-, четырех- и пятивалентные): Mg, Cu, Zn, Co, Al, Ca, Fe, In, Sc, Cr, Si, Ge, Ti, Mn, Sn, Sb.

Устойчивость структуры определяется соответствием между ионными радиусами восьмикординационных катионов А и шестикординационных катионов М. Область устойчивости структуры может быть определена следующим образом:

1. Может быть использована известная концепция Гольдшмидта о факторе соответствия, определяемом для данной системы уравнением:  $t = (r_A + r_O) / 2^{1/2}(r_M + r_O)$  (Kinoshita, 1973). С использованием системы ионных радиусов Шеннона и Превитта и стехиометрической модели с разноурядоченным распределением октаэдрических катионов М были найдены следующие пределы:  $I, II \geq t \geq 0,93$ .

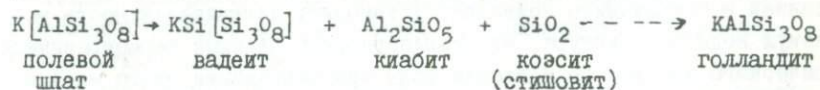
Для того, чтобы катионы не могли мигрировать сквозь структуру, для каждого данного катиона М требуется минимальный размер октаэдра; с другой стороны, для оптимально сбалансированной

конфигурации атомов O каркаса требуется минимальный размер катионов A. Установлены следующие предельные значения отношений  $r_A/r_M$  для различных катионов A: Na 1,92; K 2,88-1,68; Ca 2,21. При значениях  $r_M \leq 0,72 \text{ \AA}$  синтез голландитов может быть осуществлен лишь в условиях высокого давления.

В нижеследующей таблице приведены параметры решеток голландитов, детально изученных с определением областей устойчивости на фазовых диаграммах (в продолжение исследований Long, 1966):

	a(Å)	c(Å)	рент (г/см <sup>3</sup> )	условия синтеза
NaAlGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9,65I5(5)	2,855I(4)	4,94	600°, I6 кбар
KAlGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9,7057(17)	2,86II(II)	5,07	650°, I5 кбар
KGaGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9,78IO(7)	2,8879(4)	5,46	650°, I5 кбар

При вхождении катионов Na, Ag, K, Rb и Tl в каркас AlGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> межатомные расстояния A - A, определяющие параметр c, остаются практически постоянными, в то время как параметр a существенно возрастает вследствие искажения октаэдров. Петрологический аспект минералогии голландитов тесно связан с характером изменения минералов полевошпатовой серии в условиях высокого давления. Как общие кристаллохимические соображения, так и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, кроме Ba Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> только K AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> может быть переведен в голландит с сохранением стехиометрии. Изучение пределов твердых растворов в системе KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub> полностью подтверждает следующий ход реакции преобразования полевых шпатов (Kinomura et al., 1974):



ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ  
МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Нозик Ю.З.

Москва, СССР

Преимущества нейтронографии перед методом рентгеновского анализа кристаллов особенно отчетливо проявляются при исследовании структурных особенностей минералов, содержащих как далеко отстоящие, так и соседние по периодической системе атомы. Автоматизация трудоемкого нейтрон-дифракционного эксперимента, обработка его результатов на быстродействующих вычислительных машинах, высокая точность измерения интенсивностей, достигнутая в настоящее время, позволяют выявлять тонкие детали структуры минералов. На примерах определения координат атомов и анизотропных тепловых параметров структуры Ge-аналога минерала алаомозита  $\text{PbGeO}_3$  и котуннита  $\text{PbCl}_2$  показана сравнительная точность нейтронографического и рентгеновского анализа структур, содержащих "легкие" атомы в присутствии "тяжелых".

Основными направлениями изучения минералов методом структурной нейтронографии являются:

1. Исследование форм вхождения воды и водородных связей в гидратированных минералах. Нейтронографическое исследование диоптаза  $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показало наличие в структуре льдоподобных шестерных колец из молекул воды. Изучение водородных связей в астраханите позволило установить неэквивалентность молекул воды в структуре, что согласуется с данными термогравиметрического анализа об удалении воды при нагревании этого минерала. Нейтронографическое исследование гидросодалита позволило локализовать гидроксильные группы и установить их большую подвижность в структуре.

2. Исследование дальнего порядка в минералах, содержащих неразличимые или трудноразличимые рентгеновским методом катионы или анионы. Анионное  $\text{F,OH}$ -упорядочение обнаружено нейтронографическим методом в структуре гидроксил-апатита. Катионное  $\text{Fe,Al}$ -упорядочение установлено при исследовании структуры минерала эпидота.

3. Нейтронографический метод представляет уникальную возможность для изучения возможного упорядочения различных изотопов одного элемента по кристаллографически-неидентичным позициям в структуре. В дейтерированном образце  $Zn$ -астраханита состава  $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4(H_{1.06}D_{0.94})^O$  обнаружена дифференциация водорода и дейтерия в неэквивалентных позициях структуры, с коэффициентом распределения  $K = I, I3 + 0,04$ .

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ И СИНТЕЗИРОВАННЫХ БЕРИЛЛАХ

В.П.Солнцев, Е.И.Харченко, Г.В.Букин, В.А.Кляхин,  
А.С.Лебедев, Г.Г.Лохова, О.И.Рипинин

Новосибирск, СССР

Распределение примесей по структурным позициям и характер их связи с некоторыми спектроскопическими свойствами бериллов исследованы методом ЭПР, оптической спектроскопии и рентгено-спектрального анализа с целью установления валентного состояния, координации и влияния примесных элементов переходного ряда (Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Cu) на окраску природных и синтезированных бериллов.

Для повышения точности качественной и количественной интерпретации окраски железо- и хромсодержащих образцов использована методика измерения цвета на основании спектрофотометрирования прошедшего через кристалл света с последующей математической обработкой спектров.

Проведен анализ электронного состояния, определены параметры спектров ЭПР и установлена координация исследуемых ионов.

На основании анализа параметров спектров ЭПР  $Ti^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др., а также общего содержания примесей в образце показано, что отмеченные элементы - хромофоры занимают в берилле как октаэдрические, так и тетраэдрические структурные позиции, находясь при этом, по крайней мере, в двух, а иногда и в трех валентных состояниях. В соответствии с этим различно их влияние на окраску кристаллов.

МЕССБАУЭРОВСКОЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ  
РЕЛАКСАЦИИ В СИСТЕМЫ ТРОИЛИТ-ПИРРОТИН

Г.В.Новиков, В.К.Егоров, Л.В.Сипавина

Черноголовка, СССР

Основными экспериментальными методами данной работы являлись методы ядерного гамма - резонанса и рентгеновской порошковой дифрактометрии. Рентгеновские измерения и обработка данных проводились на специализированном исследовательском комплексе, включающем дифрактометр (ТИР № 62) и мини - ЭВМ типа ТРА. Обработка данных велась непосредственно в ходе эксперимента, что позволяло изменять направление эксперимента в зависимости от получаемых результатов.

Определялись параметры кристаллической структуры фаз на всех стадиях процесса и их относительные количества. Получены количественные данные, характеризующие кинетику процесса "химического уравнивания" системы в различных изотермических сечениях диаграммы Fe-S. Показано, что скорость химической реакции в двухфазной системе (твердые фазы Tr и Po с когерентно сопряженными границами) в диапазоне 130-70<sup>0</sup>C в основном определяется разницей величин термодинамических параметров системы в начальном и конечном состояниях. В частности, например, при распаде из однофазного состояния скорость тем выше, чем ниже температура, при которой происходит реакция, так как при образовании низкотемпературных ассоциаций выигрыш в свободной энергии больше. Показано также, что скорость реакции существенно зависит от структурной модификации исходного сульфида.

Реакция распада описывается в рамках формальной кинетической модели как мгновенное образование зародышей (с составами, близкими к равновесным для данной температуры) и последующий их двумерный рост. Анализ полученных кинетических данных свидетельствует о том, что термическое торможение катионной диффузии не контролирует скорости реакции до температур порядка 70<sup>0</sup>C.

Связь скорости реакции с термодинамическими параметрами системы начального и конечного состояний системы анализируется с

привлечением термодинамической модели двухфазной ассоциации в рамках геометрической термодинамики.

Экспериментально обнаружено резкое снижение скорости химической реакции при образовании метастабильной промежуточной фазы (пирротин с троилитовой сверхструктурой). Значительное внимание в работе уделяется анализу причин возникновения и природы метастабильного состояния этой фазы. В соответствии с принятой интерпретацией термодинамические стимулы образования метастабильной структурной модификации пирротина имеют ту же природу, что и вызывающие низкотемпературное "магнитное" превращение в пирротинах с большим дефицитом железа, обнаруженное ранее. Таким образом, предлагается новый взгляд на природу магнитного превращения в пирротине — как на свойство метастабильной структуры в области термического торможения процесса катионной диффузии. Экспериментальное подтверждение этой точки зрения получено методом ЯГР и прецизионными определениями изменений параметров кристаллической решетки пирротинов в области фазового превращения.

Исследованная система может рассматриваться как удобная модель для изучения процессов в двухфазных ассоциациях в широком диапазоне условий.

ИОНООБМЕННЫЕ ЦЕНТРЫ В МИНЕРАЛАХ

Челищев Н.Ф.

Москва, СССР

Обычно в качестве ионообменных центров минералов рассматриваются атомы алюминия, замещающие кремний в тетраэдрах. Нашими исследованиями было показано наличие ионообменных свойств у большого числа неалюмосиликатных минералов. Методами ионного обмена, рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, термического анализа был установлен ряд новых типов ионообменных центров. В связи с этим предложена классификация активных центров обмена, основанная на различиях в характере заряженных полианионных матриц (табл. 1).

Наличие в минералах центров обмена алюмосиликатного типа связано с гетеровалентным изоморфизмом анионообразующих элементов. Наряду с алюмосиликатами такие же центры обмена характерны для бериллосиликатов, алюмофосфатов и т.д. Так, например, ионообменные свойства обнаруживает недавно открытый водный бериллосиликат — ловдарит. Центры обмена цирконосиликатного типа связаны с различной координацией анионообразующих атомов и характерны также для титаносиликатов. В качестве примера можно указать на катаплеит, для которого установлен обмен натрия и кальция. Уранофосфатный тип связан с различиями как в валентности, так и в координации анионообразующих атомов. Центры обмена окисного типа обусловлены различной степенью окисления атомов одного и того же анионообразующего элемента. Поэтому участие минералов в окислительно-восстановительных реакциях может существенно влиять на ионообменные свойства. Хорошим примером в этом отношении являются окислы марганца.

Ионообменные свойства минералов в значительной степени определяются структурным положением обменных катионов (табл. 2).

Таблица I

## Типы ионообменных центров в минералах

Тип	Заряд матрицы	Пример
Алюмо- силикатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{AlO}_2)_x^-(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{x-}$	Натролит $\text{Na}_2 [(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Цирконо- силикатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{ZrO}_3)_x^{2-}(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$	Катаплект $(\text{Na}_2, \text{Ca}) [(\text{ZrO}_3)(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Урано- фосфатный	$(\text{PO}_2)_n^+ \rightarrow [(\text{UO}_2\text{O}_2)_x^{2-}(\text{PO}_2)_{n-x}^+]^{(3x-n)-}$	Отенит $\text{Ca} [(\text{UO}_2\text{O}_2)(\text{PO}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Окисный	$(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_n \rightarrow [(\text{Mn}^{2+}\text{O}_2)_x^{2-}(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_{n-x}]^{2n-}$	Голландит $(\text{Ba}, \text{K}_2) [(\text{MnO}_2)(\text{MnO}_2)_7]$

Таблица 2

## Структурное положение ионообменных центров в минералах

Структурный мотив матрицы	Положение обменных ионов	Примеры
Каркасный закрытый	В изолированных полостях	Полевые шпаты
Каркасный открытый	В открытых полостях и каналах	Цеолиты
Цепной	В параллельных каналах	Пальгорскиты, псиломелан-тодорокит
Слоевой	Между слоями	Глинистые минералы, урановые слюдки

При этом, если максимальная обменная емкость зависит от заряда матрицы, то структурным положением обменных ионов определяется кинетика обмена и ионно-ситовые свойства минералов. Кроме того, ионообменные центры могут возникать на поверхности минералов в связи с отклонением от электронейтральности на границах фазовых разделов.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРКАСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ  
ДЛЯ ЗАПИСИ И ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

Денкс В.П., Дудельзак А.Э.

Тарту, СССР

Обсуждаются преимущества применения искусственных минералов из класса каркасных алюмосиликатов для амплитудной записи и отображения информации. Такая запись основана на способности материала изменять прозрачность (цвет) под воздействием ионизирующих квантов и частиц различной энергии (фотохромизм, катодохромизм и т.п.).

Изменение оптических свойств регистрирующих материалов при облучении связано с двумя механизмами:

- (а) фотопереносом заряда (при возможном радиационном дефектообразовании в решетке);

(б) оптическими или термооптическими фазовыми переходами.

Примерами первого механизма (а) являются реакции переноса заряда от одного примесного иона (активатора) к другому в ионных матрицах, в результате чего меняется спектр поглощения кристалла (активированные щелочногалогидные кристаллы, соединения типа флюорита и т.д.). К механизму второго типа (б) относятся (F→X)-реакции в щелочногалогидных кристаллах.

В последнее время, главным образом в связи с развитием техники записи и отображения информации на катодохромных экранах запоминающих электронно-лучевых трубок, выяснилось, что наилучшие результаты (в частности, в сравнении с перечисленными веществами) могут быть достигнуты при использовании каркасных алюмосиликатов-содалитов  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{NaI}_2$ . Хотя исследованию различных свойств как природных, так и искусственных содалитов, посвящено довольно большое число работ и на содалитах получены выдающиеся характеристики катодохромных экранов, детальное понимание механизмов реверсивного окрашивания содалитов достигнуто лишь совсем недавно. Электронный компонент возникающей под облучением окраски содалитов обусловлен F-центром - галогенной вакансией, захватившей электрон. Механизм (а) реализуется на легированных содалитах, где донорами электронов являются различные примеси (сера, теллур, комплексные анионы).

Подробно изучена физика процессов, приводящих к обратимому окрашиванию содалитов, не содержащих специально введенных примесей, и показано, каким образом механизм (а) осуществляется и в беспримесных содалитах (за счет возможности создания в каркасном материале высокой концентрации ионных вакансий). Устанавливается связь катодохромизма содалитов с присутствием в их структуре ионов галогена. Выяснен механизм т.н. фотостираемого катодохромизма содалитов, при котором реализуется редкая ситуация - локализация дырочного компонента окраски на одном галогидном узле. Терморазрушаемая окраска содалитов сопровождается образованием в полостях каркаса двухгалогидных молекул.

Содалиты характеризуются предельно низкими энергиями центрообразования ( $\approx 30$  эВ и  $\approx 300-400$  эВ для фото- и термостираемого катодохромизма соответственно). Из проведенного анализа следует, что легкость создания (и разрушения) в содалитах высоких плотностей окраски связана с присутствием в радиационноустойчи-

вом каркасе чувствительного к облучению компонента. Именно гетерогенность такого рода каркасных систем, примером которых является содалит, обеспечивает стабилизацию и рекордно длительное время жизни изолированных электронных и, что особенно существенно, дырочных центров окраски. Несомненно, что, кроме содалита, и другие широко распространенные каркасные минералы найдут применение в качестве запоминающих и отображающих сред.

#### ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВ ПИРИТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Красников В.И., Сычугов В.С., Фаворов В.А.,  
Суматохин В.А.

Чита, СССР

Полупроводниковые свойства пирита – термоэдс, концентрация носителей зарядов, типы проводимости и электропроводности зависят от температуры минералообразования опосредованно через отклонения состава пирита от стехиометрического и предопределяются характером поведения химического потенциала, изменяющегося закономерно вследствие направленной эволюции магматических пород и связанных с ними до времени и в пространстве рудных месторождений.

В ряду месторождений, имеющих связь с магматическими породами, изменяющимися состав от основного к кислому и умеренно основному, от высоких температур минералообразования к более низким, пирит изменяет электронный тип проводимости на дырочный, металлический тип электропроводности – на полупроводниковый, октаэдрический облик кристаллов на пентанондодекаэдрический и гексаэдрический.

Термодинамический  $n \rightarrow p$ -переход пирита совершается при температурах и давлениях в  $n$ - и  $p$ -фазах эндогенного рудообразования, соответствующих, скорее всего, переходу воды из надкритического газового состояния в жидкость.

Термоэлектрические свойства пирита на границе  $n \rightarrow p$ -перехода в случае образования их метасоматическим путем изменяются

преимущественно плавно, в случае кристаллизации в свободных полостях — чаще скачкообразно. В обе стороны от  $n \rightarrow p$ -перехода пирита концентрации носителей зарядов и параметры кристаллической решетки возрастают, изменяется тип электропроводности.

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И ДРУГИХ ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД

Пердов Н.В., Траскин В.Ю., Коган Б.С.,  
Иванова Н.И., Сквордова З.Н.

1. Экспериментально установлено, что ионные расплавы и растворы электролитов и вода облегчают разрушение отдельных минералов (монокристаллов и поликристаллических сростков), горных пород и стекол. Это явление, носящее название "эффект Ребиндера" и обусловленное снижением поверхностной энергии, широко распространено в природе.

2. В присутствии расплава трещина разрушения зарождается на границе раздела, в месте контакта с жидкой фазой; дальнейшее развитие трещины происходит только по мере поступления поверхностно-активной жидкости в вершину трещины.

3. Скорость развития трещины в условиях действия расплавов невелика (она составляет см/сек и менее), не зависит от напряжения и длины трещины и определяется вязкостью расплава и давлением в жидкой фазе.

4. Под влиянием воды и водных растворов электролитов наблюдается иная кинетика роста трещины, определяемая термофлуктуационными процессами гидролитического расщепления связей в вершине трещины. Скорость роста таких трещин мала (мм/мин и менее) и зависит от приложенного напряжения, температуры и поверхностной активности жидкости. При наличии сложно-напряженного состояния возможно образование множества трещин, приводящих к поверхностному диспергированию минерала, горной породы.

5. Полученные результаты позволяют разработать новые механизмы интрузии магмы, трещинообразования и денудации горных пород.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ЦЕОЛИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ  
В ТЕРМОГРАДИЕНТНОМ ПОЛЕ

Л.Филизова, Г.Н.Киров, В.Драгостинова

София, Болгария

Исследовалось распределение щелочных и щелочноземельных элементов в колонках из цеолитовых минералов в условиях термического градиента, обменивавшихся в водных растворах нитратов. Отношение цеолит:раствор = 1,3:1, а перепад температуры составляет 100°C.

Установлено, что распределение обменных катионов в отдельных цеолитовых структурах протекает по-разному. Так, например, содержание  $S_v$  в холодной зоне колонки из клиноптилолита в 8 раз больше, чем в горячей зоне. В морденитовой колонке в 3 раза больше в горячей зоне колонки.

Полученные результаты интерпретируются в связи с сольватационными свойствами ионов и структурными особенностями цеолитовых минералов.

Сравнение с природными цеолитовыми месторождениями туфогенно-осадочного происхождения позволяет наметить некоторые аналогии. Обсуждается роль установленных факторов для практического применения ионообменных свойств цеолитовых минералов.

ИЗБЫТОЧНЫЕ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ  
ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Перчук Л.Л., Зырянов В.Н., Подлесский К.К.,  
Котельников А.Р., Аранович Л.Я., Лаврентьева И.В.

Москва, СССР

В широком интервале температуры исследованы обменные равновесия ряда минералов переменного состава с растворами и расплавами хлоридных солей. В каждом данном случае были известны термодинамические свойства одной из фаз ( $\beta$ ). Расчет избыточных молярных свободных энергий изоморфных компонентов 1 и 2 определялся по уравнениям (Перчук и Рябчиков, 1968, 1976):

$$G_1^{e\alpha} = -X_2^\alpha (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) + \int_{X_2^\alpha}^{X_2^\beta} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_2^\beta$$

$$G_2^e = X_1^\alpha (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) - \int_0^{X_1^\alpha} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_1^\beta;$$

где  $\Delta G_\beta^e = (G_2^e - G_1^e)_\beta$  и  $K_D = \left(\frac{X_2}{1-X_2}\right)^\beta \left(\frac{1-X_2}{X_2}\right)^\alpha$

и далее  $G^{e\alpha} = X_1 G_1^{e\alpha} + X_2 G_2^{e\alpha}$ .

Эти функции смешения рассчитаны для нефелинов разной кремненасыщенности, полевых шпатов различной упорядоченности, плагиоклазов, эпидотов, ромбических пироксенов и биотитов.

Нефелин. Нефелиновый твердый раствор ( $Ne_{\text{вв}}$ ) имеет знакопеременное отклонение от идеальности: положительное в калиевой области  $-G^e \approx 550$  кал/моль, отрицательное в натровой  $-G^e \approx -100-250$  кал/моль. Введение избытка кремнезема в  $Ne_{\text{вв}}$  приводит к возрастанию коэффициентов активности  $NaAlSi_3O_8$  и  $KAlSi_3O_8$  и приближает их к функциям смешения щелочного полевого шпата ( $Pr_{\text{вв}}$ ).

Щелочной полевой шпат. Щелочные полевые шпаты отличаются большими положительными отклонениями от идеальности: минималь-

ное значение  $G^e$  при  $1000^\circ\text{C}$  достигает при среднем составе 750 кал/моль. Установлены небольшие различия в значениях функций смешения  $F_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$  различной степени упорядоченности.

Плагиоклаз. Избыточные функции смешения рассчитаны для серии высокий альбит-анортит. Получены положительные отклонения от идеальности в широком интервале температур и концентраций.

Биотит. Для серии флогопит-аннит избыточные функции смешения рассчитаны на основе экспериментальных данных Wones and Eugster (1965) природные железо-магнезиальные биотиты имеют на порядок меньшие отклонения от идеальности по сравнению с этой серией, но остаются отрицательными. Величины  $G^e$  достигают при средних составах  $-230$  кал/моль.

Ортопироксен. Отклонение от идеальности небольшое, знакопеременное. Смена знака функции происходит при составе  $X_{\text{MgSiO}_3} = 0,6$ .

Эпидот. Избыточные энергии смешения рассчитаны до железистости 0,5 при  $500$  и  $580^\circ\text{C}$ . Обнаружены большие значения положительных отклонений твердого раствора эпидота от идеальности ( $G^e \approx 1300$  кал/моль).

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Урусов В.С.

Москва, СССР

Рассматривается задача расчета коэффициента распределения примеси при кристаллизации из расплава или водного раствора с учетом энергетических эффектов смешения в твердой и жидкой фазах. Для этой цели используется аппарат количественной энергетической теории изоморфизма и корреляции между энтальпиями и избыточными энтропиями смешения в твердой фазе и расплаве. Конкретные расчеты, проведенные для различных бинарных систем (галогениды, нитраты, окислы, силикаты), подтверждают ведущую роль размерного фактора в распределении примесей. Экспериментально установлен и теоретически объяснен эффект улавливания (скачок коэффициента распределения) микропримеси тепловыми дефектами

кристаллической решетки в области температур солидуса. Анализируется влияние состава расплава и состава кристаллов на величину коэффициентов распределения. На ряде примеров (в основном для сульфидов) показана важность учета энергетических параметров смешения для правильного объяснения и предсказания диаграмм фазового соответствия равновесно сосуществующих минеральных пар, которые часто оказываются эффективными геотермометрами.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНИЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ И БЛИЗКИХ ФАЗ

Навроцки А.

Финикс, США

Высокотемпературная калориметрия растворов применяется в минералогии высоких давлений потому, что она обеспечивает достаточно точные измерения энтальпий фазовых переходов при использовании навесок образцов около 200–300 мг. Обобщаются недавние результаты оливин–шпинелевого перехода в силикатах и германатах. Для  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  калориметрические данные согласуются с наблюдаемыми наклонами линий оливин–шпинелевого перехода на PT диаграммах. Энтальпии образования  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CoSiO}_3$  ортопироксенов были измерены с помощью калориметрии растворов в расплавленном  $2\text{Pb}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$  при 986 К. Эти данные подтвердили существование стабильной тройной точки, включающей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ - $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ . Согласованность между расчетными и наблюдаемыми наклонами линий на PT диаграммах для переходов среди этих полиморфов наблюдается в том случае, когда рассматриваются эффекты термального расширения и сжатия, при небольших эффектах катионного разупорядочения. Нарушение стехиометрии  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  шпинели при реакции с минералами породы, включая стшовит, происходит при давлениях 170–190 кб, и наклон линий на PT диаграммах очень чувствителен к возможному разупорядочению катионов. Из термохимических данных рассчитаны поля стабильности  $\text{CoSiO}_3$ -пироксена и оливина с кварцем при низких давлениях (20–30), а также шпинели со стшовитом при высоких давлениях (90–100 кб). Они хорошо согласуются с сущест-

вукциями экспериментальными данными. Рассматриваются вопросы кристалло-химической и термодинамической систематизации оливин-шпинелевого перехода, появления фазы и нарушения стехиометрии.

ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В РОМБИЧЕСКИХ ПИРОКСЕНАХ  
ПРИ 0°К, РАССЧИТАННЫЕ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ АППАРАТА  
КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Суриков В.В.

Москва, СССР

Теплоты смешения – относительные функции и потому достаточно точно могут быть рассчитаны из структур минералов переменного состава с помощью аппарата квантовой химии.

Для расчета использовались пять составов ортопироксенов ( $En_{32}Fs_{68}$ ,  $En_{48}Fs_{52}$ ,  $En_{78}Fs_{22}$ ,  $En_{100}$ ), для которых полностью расшифрована структура. Для каждой структуры рассчитывалась полная энергия связи (E) как сумма четырех вкладов:

$$E_{Opx} = H_{Opx} = \sum_{10} (E_p + E_{Ku} + E_c + E_{BM}), \quad (1)$$

где  $E_p$  – энергия промотирования валентного состояния;

$E_{Ku}$  – энергия кулоновского взаимодействия;

$E_c$  – энергия ковалентного взаимодействия;

$E_{BM}$  – энергия борн-майеровского отталкивания;

$\sum_{10} (E_i)$  – сумма вкладов десяти структурных позиций.

Энергии смешения для каждой структурной позиции i рассчитывались по формуле:

$$H_i^M = E_i^M = E_i - (X_i^{Fs} E_i^{Fs} + X_i^{En} E_i^{En}), \quad (2)$$

где  $E_i^{Fs}$  и  $E_i^{En}$  – энергии связи в чистых ферросилите (Fs) и энстатите (En). Теплоты смешения и их концентрационные зависимости рассчитывались с использованием формул (1) и (2):

$$H_{Opx}^M = H_{Opx} - (X_{Fe}^{Fs} E_{Fe}^{Fs} + X_{Mg}^{En} E_{Mg}^{En}). \quad (3)$$

Результаты расчетов представлены на диаграммах фиг. I, где видно, что концентрационная зависимость  $n_{\text{Orx}}^{\text{д}}$  невелика и имеет знакопеременный характер. Это согласуется с результатами расчетов функций смещения для ортопироксенов независимыми методами (Perchuk а. Vaganov, 1977; Nikitina а. oth., см. этот сборник).

## ПИРОКСЕНОВЫЕ И ГРАНАТОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

С.С.Саксена

Пересмотрены соотношения активностей – составов в неглиноземистых орто- и клинопироксенах, а также приведены новые данные по гранатовым кристаллическим растворам. Показано, что двойные пироп-гроссуляровые растворы асимметричны с параметром обменной энергии Маргулеса  $W_{\text{Py-Gr}}$  и  $W_{\text{Gr-Py}}$  3840 и 2340 кал/моль. Эти данные, полученные с использованием составов сосуществующих гранатов и ортопироксенов близки к экспериментальным определениям. Энтропия пироба может быть вычислена путем использования данных по составу природных гранатов – клинопироксенов и термохимических данных по чистым конечным членам. Вычисленная энтропия широка при 1000°K равна  $194 \pm 2,8$  гиббс/моль. Составы сосуществующих гранатов и плагиоклазов указывают, что чарнокиты Швеции образовались при давлении  $5,5 \pm 5$  кбар.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  
ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ МИНЕРАЛОВ

Рудашевский Н.С., Григорьев Д.П., Иоффе П.А.

Ленинград, СССР

На примере сульфидов, арсенидов, сульфоарсенидов и некоторых других минералов Fe, Ni и Co, для которых наиболее типична зональность кристаллов, выявлены некоторые общие закономерности процесса образования зональных кристаллов минералов. На микрозонде MS-46 "Камека" изучено внутреннее строение - химический состав по зонам роста - кристаллов и агрегатов тэнита-камасита, пирита-бравойта, лёллингита-раммельсбергита-сафлорита, скуттерудита-никелевого скуттерудита, аллоклазита-никелевого аллоклазита, бравойта-крутовита-кобальтового герсдорфита из разных типов месторождений мира. Установлены следующие общие особенности химического состава их кристаллов и агрегатов: более "никелевые" зоны минералов (относительно других зон кристалла - более "кобальтовых" или обогащенных железом), как правило, оказываются обедненными примесями Cu, S, Fe(Co) и обогащенными As; более "кобальтовые" зоны концентрируют в себе примеси S и Fe, а зоны, богатые железом, накапливают Cu и Co.

Повторяющиеся в различных минералах из ряда генетически разнородных объектов (ср., например, гидротермальные месторождения и железные метеориты) синподальное и антиподальное поведение элементов, с нашей точки зрения, должны вызываться энергетикой межатомных связей.

Проведенная оценка прочности связей (ПС) металл (Me) - S, Me-As по расчету величин энтальпии образования  $MeX_{1-3}$  (Me-Fe, Co, Ni, Cu; X - S, As) и энергий атомизации химического кластера, соответствующего координационному полиэдру, показала убывание ПС для Me-S в ряду Co-Ni-Fe-Cu и для Me-As в ряду Ni-Co-Fe-Cu. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными по термохимии, которые найдены только для сульфидов. Мёссбауэровская и рентгеноэлектронная спектроскопия бинарных сплавов Fe, Ni, Co и Cu указывает на возможность большей ПС Fe-Cu и Fe-Co, по сравнению с ПС Fe-Ni, Co-Ni и Cu-Ni.

Все эти данные объясняют особенности химического состава зон кристаллов и агрегатов изученных минералов – установленные устойчивые положительные корреляции концентраций для Co-S, Ni-Aв, Fe-Cu и Fe-Co – наибольшей вероятностью реализации именно этих связей (из всех возможных Me-S, Me-Aв, Me-Me) в процессе минералообразования. Предложенная трактовка природы закономерного состава зон определяет зональные кристаллы и агрегаты минералов как равновесные образования (для РТ-условий их кристаллизации), что согласуется с широким развитием явления зональности кристаллов в природе.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАТОРБЕРНИТА

Р.Ф.К.Вохтен, Г.А.Ремо

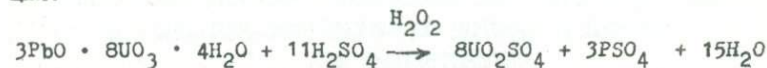
Антверпен, Бельгия

### А. Преобразование кюрита в мета-торбернит.

В связи с тем, что торбернит часто находится в ассоциации с кюритом, как и в случае в Шинколобве (Заир), то в наши намерения входило исследование преобразования кюрита в торбернит.

Непосредственное преобразование кюрита в торбернит приводит к потере гомогенности в материале.

При обработке кюрита с помощью  $H_2SO_4(2N)$  в присутствии небольшого количества  $H_2O_2$  при  $70^\circ C$ , имеет место следующая реакция:



$H_3PO_4$  (10%) нейтрализуется твердым  $CaCO_3$  и добавляется в кислый раствор  $UO_2SO_4$ ; по прошествии нескольких дней при  $70^\circ C$  можно получить сферические агрегаты мета-торбернита. Растворы, содержащие свободную  $H_3PO_4$ , замедляют кристаллизацию, что выражается в плохой раскристаллизованности образцов. Рентгенографические, оптические данные и результаты термического анализа подтверждают кристаллизацию мета-торбернита.

К тезисам прилагаются некоторые фотографии выращенных кристаллов. Фотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, показывают, что сферические агрегаты состоят из взаимоперекрывающихся пластинок.

В. Дзета-потенциал мета-торбернита в водной суспензии.

Дзета-потенциал мета-торбернита измеряется как функция pH суспензии при разной температуре. Исследовалось влияние добавления  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $HCl$  на поверхностный заряд мета-торбернита.

Дзета-потенциал вычислен из электрофорезовой подвижности частиц.

Кристаллы  $BaSO_4$  обладают положительным зета-потенциалом, обусловленным освобождением ионов  $SO_4^{2-}$  на поверхности. По аналогии положительность дзета-потенциала мета-торбернита можно объяснить освобождением ионов  $PO_4^{3-}$  из  $(UO_2PO_4)_n$  листов. Для pH-значений выше 7, ионы  $UO_2^{2+}$  окружены ионами  $OH^-$ , что уменьшает взаимодействие между ионами  $PO_4^{3-}$  и ионами  $UO_2^{2+}$ , позволяя высвободить ионы  $PO_4^{3-}$  из кристаллической решетки. Как следствие дзета-потенциал становится более положительным.

Повышение температуры приводит также к более высокому положительному значению дзета-потенциала.

Поверхностная проводимость вычисляется из дзета-потенциала в кислой суспензии.

## ЭНЕРГЕТИКА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИЛИКАТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПО ОТНОШЕНИЯМ СОСТАВОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

Инбамитра Гангули

Термодинамика смешения железистых и магниезиальных конечных членов алюмосиликатов - граната, биотита, ставролита и клинопироксена - выводится из анализа отношений составов сосуществующих

минеральных пар в природных ассоциациях. Предполагается смешение  $Fe^{2+}$  и  $Mg$  на основе "ион за ион" и таким образом, что избыток свободной энергии смешения симметричен в отношении состава ("простая ионная смешимость"). Полученные значения параметра взаимодействия железистого и магниального конечных членов соответствующих силикатных твердых растворов (отнесенного к избыточной свободной энергии смешения:  $G^{изб} = wX_1 \cdot X_2$ ) равны:  $w$  (граната) =  $2560 \pm 100$ ,  $w$  (биотита) =  $90 \pm 10$ ,  $w$  (ставролита) =  $-530 \pm 25$  калорий на моль двухвалентного катиона, тогда как  $w$  (клинопироксена) =  $0,9 w$  (граната) независимо от значений  $w$  (граната).

$w$  (клинопироксена) представляет параметр взаимодействия между  $CaMgSi_2O_6$  и  $CaFeSi_2O_6$  и эквивалентен, таким образом,  $w(Fe-Mg)$  в  $MI$  положении пироксена, принимаемые обычно нулевым. Эти параметры взаимодействия получены для минералов, равновесных при условиях средних и высоких ступеней метаморфизма, но должны очень слабо изменяться с изменением температуры и давления.

Параметр взаимодействия для биотита получен из сопоставления с параметром из экспериментальных данных по фазовым равновесиям (Wones and Engsbar, 1965) и равный  $w$  (биотита) =  $-1900 \pm 560$  калорий на моль двухвалентного катиона.

#### ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОЛИВИНОВ И ПИРОКСЕНОВ ПРИ ЗАДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АКТИВНОСТЯХ КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Дж. Уилл, Л. Цемич, Е. Хинц, К. Ф. Зейферт, Р. Войт

Бонн, ФРГ

Предшествующие измерения электропроводности оливинов и пироксенов страдали несогласованностью главным образом из-за того, что в ходе эксперимента не все переменные параметры удавалось держать постоянными. Для тройных смесей, таких как оливины и пироксены, помимо  $P$  и  $T$  необходим контроль еще двух переменных — химических активностей компонентов.

Мы разработали твердофазовую ячейку для использования в аппаратах высокого давления и температуры с целью измерения электропроводности до  $1200^{\circ}\text{C}$  и 40 кбар. К настоящему времени изучены  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  и  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ . Были определены энергии активности этих смесей.

## РОСТ КРИСТАЛЛОВ

## МОРФОЛОГИЯ СПИРАЛЕЙ РОСТА НА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ

И. Сунагава

Сендай, Япония

Морфология спиралей роста, до сих пор наблюдаемая на минералах различного происхождения, критически анализируется на основании последних теоретических разработок и моделирований по морфологии спиралей. На основе этих анализов обсуждаются параметры кристаллизации, имеющие место в геологической среде. Будут рассмотрены следующие среды роста:

1. Паровая фаза; друзовые минералы, пегматитовые минералы.
2. Водный раствор; гидротермальные минералы, гидротермальные метасоматические минералы.
3. Высокотемпературный расплав; минералы магматического происхождения.
4. Метаморфические минералы.

## ЗАРОЖДЕНИЕ И ВЫСТРАИВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ МИНЕРАЛОВ

С. А. Строителев

Новосибирск, СССР

На основе выявленных кристаллохимических закономерностей, кристаллизация и рост кристаллов минералов обсуждается как процесс зарождения и дальнейшего выстраивания кристаллических структур. В зависимости от типа кристаллических структур устанавливаются особенности кристаллизации и роста кристаллов минералов.

Для каждого кристаллического типа устанавливается своя кристаллохимическая схема габитусных переходов, сопоставляемая с экспериментально установленными формами роста кристаллов. Предлагается кристаллохимическая модель образования ростовых дефектов структуры и распределения примеси.

О. Фелиус

Лейден, Нидерланды

Теория РВС применима к структуре рутила:  $R_2$  mm ;  $a = 4.594 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.959 \text{ \AA}$  и  $Z = 2$ , и к структуре трирутила: аналогичные значения, кроме  $c = 8.877 \text{ \AA}$  из-за последовательного замещения  $6 \text{ Ti}^{4+} \rightarrow 2\text{A}^{2+} + 4\text{B}^{5+}$ . F-формы рутила следующие {110} и {101}; а трирутила: {101}, {103}, {001}, {110}, {112} и {111}. Энергия электрического взаимодействия рассчитывается по моделям обеих структур, учитывающих точечные электростатические заряды. Расчеты выполнены относительно F-граней и иногда для S- и K-граней (сез учета сил отталкивания Борна и частично ковалентного характера связей). Подсчитано также количество нарушенных связей по отношению к тем же граням и в моделях с нарушенными связями, где было принято, что все катион-анионные связи равны.

С помощью применения диаграммы Вульфа "ионные" ростовые формы рутила и трирутила вычислены из значений дополнительной энергии, а "ковалентные" ростовые формы из числа разрушенных связей. Вычисленная таким образом структурная ростовая форма рутила состоит из форм {110} и {101}. "Ионная" структурная ростовая форма трирутила состоит из форм {110}, {101}, {103} и {001}, его "ковалентная" структурная ростовая форма образует {110}, {101} и {001}. Истинные ростовые формы должны находиться между "ионной" и "ковалентной" формами. Для минералов со структурой трирутила это можно продемонстрировать, используя силы относительных связей вместо энергии взаимодействия и разрушенных связей.

В природных кристаллах типа рутила и трирутила важность форм снижается в следующей последовательности: {110}, {111}, {101}, {100} и другие, а в искусственных кристаллах: {110}, {101}, {100} и {111}.

В природных кристаллах типа трирутила отмечены следующие формы: {001}, {101}, {110}, {103}, {100}, {112} и {230}.

ПРОЯВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ НА  
ГРАНЯХ КРИСТАЛЛОВ МАГНЕТИТА В СВЯЗИ С ТИПОМОРФИЗМОМ

Р.М.Алиев, В.Г.Фекличев

Баку, Москва, СССР

Результаты специальных опытов по кристаллизации магнетита находятся в хорошем согласии с природными наблюдениями:  $o\{III\}$  и  $a\{IIO\}$  - формы доминируют в габитусе природных и синтетических кристаллов.

Вычислены атомные плотности элементарных слоев роста  $IO$  статистически наиболее частых форм магнетита. Наиболее плотно упакованными гранями оказались  $o$  и  $a$  формы ( $E_o = 45.723$  и  $E_d = 28.00$ ). Анализ атомного строения  $o\{III\}$  и  $a\{IIO\}$  - граней в пределах  $d_{hkl}$  приводит к теоретическому выводу о характерности для структуры магнетита послойного механизма роста в первую очередь для  $o$ - и иногда для  $a$ -граней.

При свободном и метасоматическом росте послойным и спиральным механизмом дефекты, сосредоточенные на ребрах и в центре граней (дислокации, включения), являются центрами слоев роста и растворения.

Микрорельеф и типы микроскульптур на гранях (включая  $o$  и  $a$  формы) находятся в зависимости от физико-химических условий роста и растворения кристаллов магнетита. Во всех случаях направления реберных форм элементарных фигур роста и растворения на изученных гранях заключены в пределах набора теоретически возможных направлений, выделяемых в структуре поверхностного слоя каждой грани.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ  
И МОРФОЛОГИЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

С.Ф. Венсдрегт

Лейден, Нидерланды

Влияние, оказываемое кристаллической структурой на морфологию моноклинных калиевых полевых шпатов, было объектом исследований, проведенных в рамках теории периодических цепей связи. Важнейшие грани кристаллов обозначены либо как  $F_1$ -грани, параллельные минимум двум  $PBC_B$  только со связями Т-О, либо как  $F_2$ -грани, параллельные минимум двум  $PBC_B$ , одна из которых имеет дополнительные связи К-О.

К граням  $F_1$ , относятся  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{2\bar{0}\}$  и  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ , к граням  $F_2$  -  $\{130\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{22\bar{1}\}$ ,  $\{11\bar{2}\}$ ,  $\{100\}$  и  $\{10\bar{1}\}$ .

Энергия связи, которая считается пропорциональной скорости роста, может быть подсчитана на модели электростатического точечного заряда. Для подобной модели формы роста включают лишь  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ , и  $\{021\}$ .

Расчеты, произведенные на модели разорванных связей, базирующихся на значениях относительных сил связей в соответствии с данными Поваренных, указывают на то, что формы роста изменяются незначительно. Исчезает только грань  $\{021\}$ . Формы роста не меняются и тогда, когда эффективный заряд в модели падает до 50% нормальной величины. Поэтому степень полимеризации Si-Al-O в расплаве и ковалентность связей Т-О оказывают малое влияние на морфологию кристалла. Если предположить, что в кристалл можно упорядоченно ввести алюминий, форма роста максимального микроклина будет чисто триклинной. Форма  $\{110\}$  важнее, чем  $\{1\bar{1}\bar{0}\}$ , присутствует  $\{021\}$  и отсутствует  $\{0\bar{2}\bar{1}\}$ . Присутствуют также  $\{001\}$  и  $\{201\}$ .

Расчеты для конечных натриевых членов показывают, что замена калия на натрий совершенно не изменяет формы роста. Однако, для формы роста анортита характерно удлинение по оси "а" и уплощение по  $\{001\}$ .

Т.Нишида и Ю.Такано

Токио, Япония

Соотношения между дефектами решетки и микроморфологией грани кристалла в микроалмазах было изучено при помощи метода рентгеновской топографии, фазоконтрастного микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Характерные свойства и распределение дефектов, содержащихся в кристалле, говорят об истории роста кристалла, а поверхностная микроморфология отражает внешние условия последней стадии роста. Исследовались природные микроалмазы из Конго, имеющие октаэдрическую форму, и размер в диаметре 0,5 мм. Несмотря на то, что они относятся к кубической системе, лишь немногие образцы не характеризуются двойным лучепреломлением. Почти все остальные кристаллы были исследованы методом рентгеновской топографии для изучения распределения контраста напряжений.

Из результатов наблюдения следует, что микроалмаз характеризуется несколькими типами дефектов: (1) дислокационные линии, расходящиеся во все направления от середины кристалла; (2) дислокационные линии, параллельные направлению  $\{110\}$ ; (3) треугольные плоскостные дефекты, параллельные грани  $\{111\}$ . Второй тип дислокационной линии иногда имеет общую морфологическую связь с поверхностной линией нарушения, наблюдаемой на грани  $\{111\}$ . Наиболее часто в структуре алмаза направление линии нарушения происходит в плоскости скольжения столбчатого нарушения. Существование линии нарушения предполагает зарождение двойниковых зародышей, свидетельствующих о сходстве распределения атомов в столбчатых дефектах и в структуре на границах двойников. Из результатов эксперимента видно, что линия нарушения очень тесно связана с происхождением двойниковых кристаллов. В первом и третьем случае дефектов, по-видимому, не существует правильной связи между внутренней текстурой дефектов и поверхностной морфологией.

# ЗОНАЛЬНОСТЬ И СЕКТОРИАЛЬНОСТЬ СОСТАВА В КРИСТАЛЛАХ ЦИРКОНА ИЗ ПЕГМАТИТОВ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР ПО ДАННЫМ НЕЙТРОНОГРАФИИ

В.И. Попова

Миасс, СССР

1. Кристаллы циркона из полевошпатовых и нефелин-полевошпатовых пегматитов Ильменских гор характеризуются разнообразием облика и габитуса и встречаются в сростании с различными минералами: эцинитом, магнетитом, минералами группы пироклора, плагиоклазом, ортитом, апатитом, ильменитом (Рубель, Симонов, 1949; Попова, Шербакова, 1977).

2. Неоднородности состава (зональность и секториальность) в кристаллах циркона изучены методом нейтронографии (нейтронной активационной радиографии) путем облучения препаратов потоком тепловых нейтронов  $\phi = 3,2 \cdot 10^{10}$  и  $7,9 \cdot 10^{10}$  нейтр/см<sup>2</sup>сек 5 и 3 минуты соответственно при помощи  $W = 10$  мвт и последовательной их радиографии на фотопластинках. Подобные исследования при других режимах облучения известны для гранатов (Vanno et al., 1970).

3. Методом нейтронографии в 350 исследованных кристаллах циркона из 29 пегматитовых жил Ильменских гор выявлены различия состава в зонах роста и пирамидах нарастания разных форм, смена формы кристаллов в процессе роста, изменение относительных скоростей роста разных граней, регенерация обломков, минеральные включения и другие особенности. Установлено, что пирамиды нарастания призм  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  характеризуются повышенным содержанием гафния и некоторых редкоземельных элементов (подтверждено гамма-сканированием и данными рентгеновского микроанализа). В разных зонах роста кристаллов в пирамидах нарастания  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$  выявлены вариации содержания гафния, иттрия, тория, урана и других элементов.

4. Выявленная зональность и секториальность состава в кристаллах циркона из пегматитов Ильменских гор дала возможность сопоставить изменение формы и состава кристаллов циркона в разных пегматитовых жилах и выявить жилы с синхронно кристаллизовавшимся цирконом.

5. Нейтронная активационная радиография должна найти широкое применение в исследованиях природного и технического минералообразования как эффективный и перспективный метод изучения неоднородностей состава и строения различных кристаллов (Болотов и др., 1976). Метод применим к исследованиям любых химических соединений, в том числе и органических.

## КОНТРОЛЬ ЗА РОСТОМ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

Б. Федерико, Э. Ливиньо

Генуя, Италия

Передача изображения методом голографии применена к изучению роста кристаллов из растворов. Показана возможность контроля за механизмом роста кристаллов, а также проверки градиента концентрации и влияния конвекционных движений жидкости.

## СЛОИСТО-СПИРАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ КАОЛИНИТА

Н. Д. Самотоин, С. С. Чекин

Москва, СССР

Изучение кристаллов каолинита, образовавшихся при выветривании и гидротермальном изменении карбасных и слоистых алюмосиликатов, электронномикроскопическим методом вакуумного декорирования показало наличие пирамид роста на гранях  $\{001\}$ .

Пирамиды роста сложены элементарными слоями, ступени которых распределены в виде неправильных гексагональных спиралей и (или) петель в соответствии с триклинной структурой каолинита.

Различаются пирамиды, образованные 1) по механизму послойного роста (очень редко на самых ранних стадиях), 2) по механизму слоисто-спирального роста (обычно) с плотностью винтовых дислокаций  $10^4 - 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

В зависимости от знака и плотности дислокаций на пирамидах второго типа различаются следующие типы спиралей роста: а) спирели, образованные положительной или отрицательной винтовой дислокацией с единичным вектором Бюргерса; б) группы спиралей, образованные двумя и более винтовыми дислокациями одного знака; в) спирели и петли, образованные одним или группой ростовых аналогов дислокации Франка-Рида.

Винтовые дислокации образуются не в результате перекрытия отдельных участков слоя, а вследствие разрыва и вертикального смещения по главным кристаллографическим направлениям в процессе роста кристалла. При плотности дислокаций  $> 10^9 \text{ см}^{-2}$  рост кристалла прекращается.

Особенности строения пирамид роста однозначно указывают на то, что кристаллы каолинита в условиях выветривания образуются из растворов низкого пересыщения.

Результаты исследования показали, что слоисто-спиральный рост кристаллов каолинита является основным механизмом образования этого минерала. Этот факт позволяет по-новому интерпретировать результаты исследования каолинита, получаемые другими аналитическими и инструментальными методами.

Т. А. Черепанова

Рига, СССР

Дано статистико-механическое описание кристаллизации из расплавов и растворов. Физическая модель, положенная в основу, ограничивается учетом взаимодействий ближайших соседей в кристаллической решетке. Энергии связей, описывающие эти взаимодействия, соответствуют основному состоянию систем. В качестве характеристик спектре возбужденных состояний вводятся энтропийные факторы. Получена связь вероятностей совершения элементарных событий на поверхности растущих граней кристаллов с термодинамическими характеристиками метастабильной системы. Развита общий подход, позволяющий дать аналитическое описание кинетики кристаллизации многокомпонентных систем как для случая полностью перемешанной жидкой фазы, так и с учетом процессов диффузии в ней. Система уравнений, описывающая рост бинарных кристаллов, получена в приближении молекулярного поля и в двухчастичной аппроксимации функции распределения. Показано существенное влияние диффузионных процессов на кинетику структурообразования кристаллической фазы. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментом.

И. Бонев

София, Болгария

Кристаллы галенита различной морфологии широко распространены в свинцово-цинковых рудных месторождениях Родопского массива в Болгарии. Они ограничены только кубическими и октаэдрическими гранями и часто достигают больших размеров. Наиболее характерной чертой их поверхностной скульптуры являются почти полигональные ( $\{110\}$  и  $\{100\}$ ) ступени роста макроскопической высоты.

Главная часть кристаллов образована послойным ростом при сравнительно низкой пересыщенности. В основном входящие углы на мозаичных субзернистых границах и особенно точки максимальных различий высоты между прилегающими субзернистыми поверхностями являются постоянными источниками зарождения слоев. Причудливые спиральные ступенчатые системы образуются при взаимодействии толстых слоев, прилежащих к соседним субзернам. Однако, слои в этих системах являются плоскопараллельными, не геликоидальными. Наблюдается тесная связь между макроскопическими высотами слоев роста и соответствующими источниками ступеней. Радиально-мозаичная (линейная) внутренняя структура кристаллов, а также их зональность указывает на то, что источники слоев были активными почти в течение всего периода роста кристаллов. В присутствии самосохраняющихся грубых поверхностных дефектов, винтово-дислокационный механизм роста становится неэффективным.

В случае затрудненной диффузии и повышенного и неоднородного пересыщения, образуются скелетные кристаллы хоппер-типа и макроспиральной формы, а также пористые агрегаты. Изменения в условиях роста приводят к образованию пластинчатых скелетов,  $\{100\}$ -монокристалльных пластинок и линейных или петельчатых нитевидных кристаллов.

Признаки (характеристика) роста кристаллов галенита из других важнейших месторождений сходны с описанными выше.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДОВ РТУТИ И СУРЬМЫ

Н.А.Озерова, В.С.Балицкий, В.В.Комова

Москва, Александров, СССР

Для выяснения зависимости конституции и свойств сульфидов ртути и сурьмы от условий кристаллизации проведен комплекс исследований, включающий выращивание указанных сульфидов в гидротермальных растворах различного состава, pH и Eh в широком диапазоне температур и давлений, изучение морфологии выращенных кристаллов и распределение в них изоморфной примеси селена, а также определение некоторых физических свойств. Изменение условий кристаллизации находит наибольшее выражение во внешней морфологии кристаллов киновари. В щелочносульфидных средах в зависимости от концентрации образуются изометричные, столбчатые и ромбоэдрические кристаллы, а в солянокислых — формируются таблитчатые кристаллы гексагонального облика, которые с уменьшением кислотности становятся более толстотаблитчатыми. С ростом температуры в сульфидно-натриевых растворах происходит смена морфологии кристаллов от изометричных до столбчатых. При перекристаллизации антимонита в кислых растворах образуются в основном призматические кристаллы. В чистой воде, сульфидно-натриевых и хлоридных близонейтральных и слабощелочных растворах кристаллы имеют тонкоигольчатый облик.

Установлена также зависимость между условиями кристаллизации и входением изоморфной примеси селена в сульфиды ртути и сурьмы. Наибольшее влияние на структурный захват селена оказывает отношение в растворе  $\Sigma \text{Se} : \Sigma \text{S}$ , Eh системы и меньшее — кислотность-щелочность растворов. Отношением селена к сере, а также температурой определяется и характер распределения селена в кристаллах.

Вхождение селена в сульфиды ртути и сурьмы приводит к закономерному изменению параметров кристаллической решетки, а также оптических и других физических свойств выращенных кристаллов.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ РОСТ ОН-ФЛОГОПИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА КАК ФУНКЦИЯ СКОРОСТИ РОСТА

А. Баронне, Б. Вельде

Марсель, Париж, Франция

При гидротермальном монокристаллическом росте методом температурного перепада была достигнута скорость роста боковых граней слюды в пределах от 50 до 200  $\mu\text{m}$  в день. Эксперимент проходил при следующем режиме: водный раствор КОН (6.5 м), температура роста: 500–520°C, перепад температур  $\Delta T$ : от 5 до 18°C, давление раствора: 2 кб. И питательная среда, и затравки были бедные Fe флогопиты. Данные об экспериментальных кривых растворимости флогопита как функции температуры позволяют определить номинальное пересыщение раствора. В таком случае все кинетические параметры роста контролируются.

Чрезмерный рост слюды на затравках обнаруживает сектора роста, развитие которых находится в зависимости от пересыщения: формы  $\{001\}$  и  $\{hhl\}$  присутствуют постоянно, а  $\{h0l\}$  является вырожденной формой, развитие  $\{hzh\}$  очень чувствительно к пересыщению.

Внутри данного сектора наблюдаются зоны роста, непосредственно связанные с изменениями установившихся режимов роста. Исследования с помощью электронного микрозонда показывают, что выращенная слюда является флогопитом, богатым Mg и бедным Al. Общее содержание в нем Fe и Ti увеличивается в зависимости от пересыщения (и скорости роста), а содержание Mg уменьшается, тогда как содержание K и Si нечувствительно к кинетике. Железо присутствует в слюде в основном как  $\text{Fe}^{3+}$ , и его концентрация в растворе буферизуется спонтанным ростом титаномagnetита на стенках автоклава.

Изменения в содержании железа в кристаллах могут быть объяснены моделью кинетического разделения между слюдой и гидротермальным раствором. Эти эксперименты демонстрирует кинетика роста на состав триоктаэдрических слюд.

МИКРОМОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО  
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ИЗУМУДА

В.С.Щацкий, А.С.Лебедев, В.А.Кляхин

Новосибирск, СССР

1. Исследовалась микроморфология кристаллов изумруда, выращенного в гидротермальных условиях. Кристаллы изумруда ограничены следующими гранями:  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ .

Согласно данным микрокристалломорфологических исследований для всех граней изученных кристаллов характерен слоисто-спиральный механизм роста. Показано, что центрами генерации спиралей являются микрокристаллики берилла или инородные частицы, осевшие на грань.

2. Исследование кристаллов, выращенных в растворах с различным катионно-анионным составом при разных Р-Т условиях, приводит к выводу, что главным фактором определяющим микроморфологию граней является скорость их роста.

Рассматривается изменение формы спиралей на гранях в зависимости от скорости роста грани. На грани  $\{10\bar{1}0\}$ , с увеличением скорости роста грани, форма спиралей изменяется в следующем порядке: четырехугольные пирамиды, пирамиды, образованные слоями, имеющими форму лезвия бритвы, шестиугольные пирамиды, спирали роста, имеющие форму конуса. Для граней дипирамид  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  с увеличением скорости роста полигонизованные спиральные слои сменяются округлыми.

3. Приводится сравнение микроморфологии граней природного и синтетического бериллов. Отмечается, что нет принципиального различия в механизме роста природных и синтетических кристаллов бериллов. Обсуждаются возможности использования микроморфологии граней кристаллов берилла в качестве типоморфного признака.

## МИКРОТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Х. Комацу

Сендай, Япония

Исследование поверхности алмазов представляет интерес, поскольку процессы роста или растворения отражаются на топографии поверхности. Алмазы для проведения исследований такого рода являются идеальными кристаллами, так как они имеют наибольшую твердость и могут длительное время выдерживать суровое атмосферное влияние.

Была предпринята попытка сравнить характерные черты поверхности алмазов из различных месторождений, отобранных из Мали, Южной Африки, Сибири и Китая. После выделения среди них процентного содержания габитусных форм была исследована топография их поверхности с помощью 2-х лучевой интерферометрии и фазовой микроскопии. Удалось определить заметные различия среди них, хотя число кристаллов было весьма ограничено.

Алмазы из Мали (24) и Китая (70) характеризуются формами растворения с весьма плоскими и гладкими поверхностями, имеющими ямки травления или кольца Панделя. Совершенно ясно, что эти алмазы подвергались выветриванию, после того как были вынесены на поверхность.

Алмазы из Южной Африки характеризуются различными типами поверхностей, такими как дендритовые наросты, поверхности залеченных трещин и треугольники. Они производят впечатление, что подвергались в процессе роста воздействию суровых геологических условий. Исследовано более 100 таких кристаллов.

Некоторые алмазы из Сибири характеризуются весьма гладкой поверхностью с четкими гранями и углами, не обнаруживая следов растворения. Создается впечатление, что поверхности роста некоторых сибирских алмазов сохранены, и они подходят для анализа механизма роста природных алмазов.

ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ ОРИЕНТИРОВКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО  
ПОЛУЧЕННЫХ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ КРИСТАЛЛОВ

П. Паулич

Дармштадт, ФРГ

Для понимания природы предпочтительной ориентировки пороодообразующих минералов в породе, были проделаны опыты на поршневом прессе при параметрах 200–500°C и I–15 кбар. Из исходного материала — порошка гранатовых кристаллов — была получена кордиеритовая структура. За пределами температуры перехода были получены кристаллы кордиерита ( $\bar{O} 0, 1$ ) с предпочтительной ориентировкой в небольшом кольце вокруг направления давления.

Подобным же образом были получены кальцитовые структуры из исходного арагонитового порошка.

В обоих случаях продемонстрирована почти гомоаксиальная симметрия. Происхождение предпочтительной ориентировки пороодообразующих кристаллов может быть связано с внешним вращением, воздействием механизма скольжения или же предпочтительным кристаллообразованием под давлением. Учитывая вышеизложенное, автор полагает, что рост под давлением является главной причиной наблюдаемой предпочтительной ориентировки.

Опыты финансировались Немецким научно-исследовательским обществом, которому автор выражает свою признательность.

# ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГЕРМАНИЕВЫХ АНАЛОГОВ СИЛИКАТОВ

Т.Г.Уварова, Л.Н.Демьянец, А.Н.Лобачев

Москва, СССР

Германий, как элемент с низким кларком, практически не образуется в природных условиях самостоятельных минералов и присутствует в качестве примеси в родственных соединениях. В то же время химическая и кристаллохимическая близость, например, кремния и германия определяет широкую изоморфную смесимость соединений этих элементов, выявляемую экспериментальными исследованиями. Такие эксперименты ставят своей целью выяснение физико-химических особенностей образования аналогов силикатов, выделение отличительных черт кристаллизации германиевых и кремниевых соединений, получение монокристаллов соединений класса германатов.

Нами проведено исследование гидротермальной кристаллизации в четверной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$  в широком диапазоне отношений исходных компонентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$  1:3 - 3:1 (мол.),  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  6:0,03 - 3:0,6 (мол.)) при температурах 300-500°C. В зависимости от физико-химических условий кристаллизации выделены поля образования кристаллических фаз:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ge}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaAlGeO}_4$ ;  $\text{NaAlGeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (куб.);  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Все соединения, за исключением последнего, являются структурными аналогами силикатов (анальцима, нефелина, нефелин-гидрата, содалита). Последнее соединение, аналогичное по валовому составу минералам содалиту и конкряниту, отличается от них кристаллическим строением и характеризуется тригональной элементарной ячейкой (Федоровская группа  $\text{R}\bar{3}\text{ic}$ ).

На примерах алогогерманатов  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (куб) и  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Ge}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (триг.) показана возможность получения монокристаллических слоев и крупных монокристаллов путем гидротермальной эпитаксии на подложках-затравках из соответствующего силикатного материала.

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ  
КРИСТАЛЛОВ И ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

И. Г. Ганеев

Москва, СССР

Одним из источников информации для разработки теории генезиса минералов служат опыты по выращиванию кристаллов гидротермальным методом, особенностью которого является наличие температурного перепада  $\Delta t$ . Предполагается, что рост кристаллов происходит в результате образования пересыщенного раствора. Однако опыты по синтезу кварца, корунда и других минералов показали, что формирование пересыщенного раствора есть необходимое, но не достаточное условие. Объектом наших исследований явились растворы электролитов, применяемые при гидротермальном синтезе кристаллов и типичные для природных систем. Результаты свидетельствуют о том, что при наличии  $\Delta t$  растворы изученных электролитов испытывают пространственную дифференциацию с образованием в верхней зоне кислых, а в нижней щелочных растворов. Механизм дифференциации заключается в гидролизе солей в нижней более горячей зоне с образованием менее плотного, чем водный раствор, подвижного продукта, обогащенного  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ , накапливающегося в верхней зоне. Обнаруженное явление положено в основу анализа химических реакций при выращивании кристаллов гидротермальным методом и закономерностей минералообразования в природных условиях.

В нижней зоне имеем:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HCl} \uparrow$  (1)

$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (2)  $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \uparrow$  (3)

Щелочной раствор в нижней зоне вступает во взаимодействие с лихтой с образованием насыщенного раствора:

$\text{NaOH} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Si}(\text{OH})_5^-$  (4)

$\text{NaOH} + \text{PbS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Pb}(\text{OH})_3^- + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (5).

Далее раствор переносится в верхнюю зону, где комплексы подвергаются кислотному гидролизу с образованием соли, кристалла и воды:  $\text{Na}^+ + \text{Si}(\text{OH})_5^- + \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{NaHCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (6)

$\text{Na}^+ + \text{Si}(\text{OH})_5^- + \text{HCl} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  (7)



Формой миграции минерального вещества в рамках предлагаемой модели являются гидроксокомплексы. Минералобразование реализуется в результате кислотного гидролиза комплексов по мере подъема растворов на верхние горизонты, обогащенные  $\text{CO}_2, \text{HF}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{S}$ . Описанная модель может иметь место при формировании хрусталоносных пегматитов и жильных тел.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЗВЕЗДЧАТОГО РУБИНА С БОЛЬШИМ КРИСТАЛЛОМ РУТИЛА

Х. Такубо, Й. Китамура, Ш. Куме и М. Коизуми

Осака, Япония

Известно, что игольчатые кристаллы, содержащиеся в синтетических звездчатых рубинах, выращенных методом Вернейля, слишком малы для распознавания фаз. В данном исследовании кристаллы рубина, содержащие достаточно большие игольчатые кристаллы, пригодные для микроскопических и рентгенографических исследований, были выращены раствор-расплавным методом. Для выращивания были использованы следующие составы:  $1,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,005 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbF}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 0,74\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{TiO}_2$ , где  $x = 0, 0,005, 0,10$  и  $0,20$ . Раствор-расплав медленно охлаждался с  $1370^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  при общей скорости охлаждения  $1-2^\circ\text{C}$  в час. Кроме медленного охлаждения, температуру время от времени то понижали, то повышали в пределах от  $150^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  с интервалом 12-24 час. Полученные кристаллы рубина были прозрачны и имели в поперечнике 3-20 мм при толщине 0,1-4 мм. Зональная структура и двойникование были обычными. Максимальная концентрация  $\text{TiO}_2$  составляла 0,75%. При 13-дневном старении в кислородном потоке при температуре  $1300^\circ\text{C}$  выращенные кристаллы рубина потеряли свой блеск и прозрачность. На гранях  $\{0001\}$  и вдоль внутренних подзон, подвергшихся старению кристаллов, наблюдались игольчатые кристаллы. Длина их составляла 0,1-1 мм, ширина - 0,001-0,05 мм, а толщина менее 0,002 мм. Микроскопическое и рентгенографическое исследование показало, что это был рутил.

Грани (100) рутила были почти параллельны граням (0001) рубина, и направление [001] рутила было параллельным направлению [10 $\bar{1}$ 0] рубина. Эту закономерность можно объяснить, принимая во внимание упаковку кислорода в обоих минералах. Астеризм не был так четок, как в технических звездчатых рубинах. Результаты предварительных экспериментов показывали, что при соответствующем контроле за флуктуацией температуры, концентрацией титана и двойникованием возможно создать синтетический звездчатый рубин, по внешнему и внутреннему строению аналогичный звездчатому рубину из Бирмы.

### УСЛОВИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СОСТАВ, ОДНОРОДНОСТЬ И МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ БЕЗВОДНЫХ БОРАТОВ

Н.И.Леонюк, Т.И.Тимченко, Л.И.Альшинская, А.В.Пашкова, Н.В.Белов

Москва, СССР

Исследованы условия кристаллизации, кристаллохимия, морфология, однородность, состав и свойства около 40 тугоплавких безводных боратов и выявлены при этом наиболее общие закономерности. Получены кристаллы ряда изоструктурных соединений, и показана возможность среди них широкого изоморфизма. На основе полной расшифровки кристаллических структур отдельных соединений прослеживается характер искажения катионных полиэдров в изоструктурных рядах.

На примере боратов проанализирована степень влияния на морфологию кристаллов их структуры и состава, с одной стороны, и условий кристаллизации: температуры, пересыщения, химизма среды и примесей — с другой. Показано, что катионный мотив не только определяет формирование кристаллических структур, но и играет ведущую роль в ограничении кристаллов. Проводятся методики расчета важнейших простых форм кристаллов с учетом их реального строения и состава. Все это позволило удовлетворительно объяснить особенности морфологии кристаллов.

Рассматривается влияние условий кристаллизации на состав и

однородность кристаллов. Показано изоморфное вхождение в них примесей из растворителей. Установлен как изовалентный, так и гетеровалентный изоморфизм элементов-примесей.

Обсуждается влияние примесей на лазерные и электрооптические характеристики кристаллов редкоземельных боратов.

## МОРФОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ФЛЮРИТА В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.Ф.Кунц

Сыктывкар, СССР

Материалы, полученные при исследованиях по гидротермальному синтезу флюорита, позволяют рассмотреть некоторые вопросы природного кристаллогенезиса.

Эволюция простых форм и их комбинаций в процессе роста природных кристаллов сводится к последовательности  $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{100\}$ , остальные простые формы —  $\{211\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{311\}$  и др., являются "промежуточными", что, обычно, связывается с падением температуры кристаллизации ( $t$ ) и пересыщения ( $\Delta t$ ) минералообразующих растворов или с изменением их состава.

Определения  $t$  по включениям не позволяют установить четкие границы смены кристаллических форм. Практически невозможна оценка влияния  $\Delta t$ , состава, концентрации и pH растворов на изменения морфологии кристаллов, исходя только из геологических наблюдений.

Влияние  $\Delta t$  на морфологию кристаллов изучалось в процессе синтеза флюорита в растворах 44% LiCl ( $t = 360^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t = 0,6-1,2$  град./см). Полученные данные не подтверждают взглядов о ведущей роли пересыщения растворов в изменении форм кристаллов, так как с ростом  $\Delta t$  происходит только увеличение числа центров кристаллизации со сменой отдельных, хорошо ограниченных кристаллов, их агрегатами и усложнением строения поверхностей граней.

Изучение влияния состава, концентрации и pH растворов на

морфологию искусственных кристаллов флюорита проводилось с использованием  $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$  и др. растворов при  $t = \text{const}$ . При этом установлены определенные закономерности в изменении морфологии кристаллов в интервале  $T = 100-150^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 50-1000$  атм. Так, например, граница смены форм от  $\{100\}$  к  $\{111\}$  в  $T$ - $P$  координатах, для кристаллов, выращенных в 4% растворах  $\text{HCl}$  ( $\text{pH } 0,05$ ), проходит через точки  $T_1 = 100$ ,  $P_1 = 150$  и  $T_2 = 300$ ,  $P_2 = 50$ ;

44%  $\text{LiCl}$  ( $\text{pH } 6,80$ ) —  $T_1 = 230$ ,  $P_1 = 600$  и  $T_2 = 500$ ,  $P_2 = 300$ ;

3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH } 5,04$ ) —  $T_1 = 350$ ,  $P_1 = 1000$  и  $T_2 = 500$ ,  $P_2 = 700$ ;

5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH } 4,90$ ) —  $T_1 = 300$ ,  $P_1 = 1000$  и  $T_2 = 500$ ,  $P_2 = 500$ ;

7%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH } 4,85$ ) —  $T_1 = 250$ ,  $P_1 = 1000$  и  $T_2 = 450$ ,  $P_2 = 400$ .

Таким образом, ведущую роль в изменении морфологии кристаллов флюорита играют  $TP$  условия их роста. Состав растворов, их концентрация и  $\text{pH}$ , сказываются на положении границ смены одних форм другими. Диапазон  $T$  и  $P$  образования октаэдрических кристаллов наиболее широк в кислой среде, а для кубических — в слабосильных и близонейтральных условиях. Широкое развитие в природе кристаллов флюорита кубической огранки, образующихся при сравнительно невысоких  $T$  и  $P$ , может свидетельствовать об их кристаллизации из умеренно-щелочных близонейтральных растворов.

## РАСТВОРИМОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КИНОВАРИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ

В. П. Ефремова, В. А. Кузнецов

Москва, СССР

Неустойчивость киновари в высокотемпературных кислых и сильнощелочных растворах ограничивает возможность выращивания крупных кристаллов  $\alpha\text{-HgS}$  в слабощелочных и близких к нейтральным средах. В работе исследована кристаллизация киновари в гидросульфидных растворах в диапазоне  $\text{pH } 7-13$ . Температура опытов не превышала  $250^\circ\text{C}$ , давление  $\sim 200$  атм. Установлено, что интенсивность перекристаллизации  $\text{HgS}$  сильно зависит от  $\text{pH}$  раствора (в изученном диапазоне), проходя через максимум при  $\text{pH } \sim 11-12$ .

Такая зависимость обусловлена сменой гидросульфидных комплексов ртути в растворе по мере изменения pH. Теоретически рассчитаны граничные значения pH гидросульфидных растворов в исследованных системах при температурах эксперимента. Изучена растворимость киновари в гидросульфидных растворах в диапазоне pH 8-13 и температурах 200-250°C. На основании экспериментальных данных установлены гидросульфидные комплексы ртути, ответственные за преобразование HgS.

Экспериментально изучено влияние различных комплексов ртути в растворе на изменение относительных скоростей роста кристаллов и, соответственно, на изменение их морфологии. Установлены значения pH, обеспечивающие для кристаллов HgS максимальные скорости роста граней пинакоида и призмы.

На основе полученных данных определены оптимальные условия роста кристаллов  $\alpha$ -HgS (ориентировка затравок, температурный перепад, концентрация и pH растворов) в гидросульфидных средах. Проведено выращивание монокристаллов  $\alpha$ -HgS на затравках.

## КИНЕТИКА РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ СТИБИОТАНТАЛИТА

В.И.Пополитов, А.Н.Лобачев, В.Ф.Пескин

Москва, СССР

В работе рассмотрены условия выращивания монокристаллов  $SbNb(Ta)O_4$  со структурой природного минерала стибииотанталита. Эксперименты по росту кристаллов  $SbNb(Ta)O_4$  ставили своей целью выявление физико-химических условий образования природных монокристаллов стибииотанталита, обладающих фото-, пиро- и пьезоэлектрическими свойствами.

Рост кристаллов осуществляли в системах  $Sb_2O_3-Nb_2(Ta_2)O_5-R-H_2O$  (где R - KF,  $KHF_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $H_2O_2$ ) при различных концентрациях водных растворов KF,  $KHF_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $H_2O_2$  и различных их объемных соотношениях с соответствующими добавками, входящими в состав природного минерала. В процессе физико-химических исслед-

дований были найдены условия выращивания монокристаллов  $SbNb(Ta)O_4$  с добавками на затравку и установлено, что кинетика массопереноса и роста кристаллов определяется рядом взаимосвязанных параметров (температурой, температурным перепадом по высоте автоклава, Eh - pH кристаллизационной среды, концентрацией растворителей и мольным отношением исходных компонентов шихты).

Были выращены монокристаллы  $SbNb(Ta)O_4$  размером по площади от 3 до 4 см<sup>2</sup>, состав которых соответствует составу природного стибитантальита из месторождения Alto Rigondo, Мозамбик.

На основании экспериментальных данных по росту монокристаллов  $SbNb(Ta)O_4$  предполагается схема генезиса природных монокристаллов стибитантальита в водных растворах фторидов и карбонатов.

#### СИСТЕМА $Na_2O-TR_2O_3-SiO_2-H_2O$ И ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СИЛИКАТОВ

О.В.Димитрова, Б.Н.Литвин

Москва, СССР

Особенности фазообразования в системе типа  $Na_2O-TR_2O_3-SiO_2-H_2O$  могут отражать поведение редкоземельных элементов в природных процессах минералообразования при формировании щелочных комплексов типа Лавозера. Показано, что высокая подвижность редкоземельных элементов в щелочносиликатных средах связана прежде всего с водной компонентой и меньше с такими традиционными летучими компонентами как галогены. Потенциал щелочного иона ( $Na_2O$ ) влияет главным образом на поведение тяжелых лантаноидов. (Ho - Lu) и заключается в стремлении этих элементов при высокой концентрации натрия образовывать фазы с дискретными TR-полиэдрами в структуре.

Структурно-генетические вопросы поведения редкоземельных элементов в системе  $Na_2O-TR_2O_3-SiO_2-H_2O$  отражают факторы, контролирующие состав редких земель в минералах. На основе эксперимен-

тальных данных показано, что в условиях высокого потенциала редкоземельных ионов, последние охотно формируют собственные катионные мотивы бритолитового или оливинподобного типа, отражая в основном существование гетеровалентного изоморфизма между TR и  $\text{Ca}(2\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{TR}^{+++})$ . Можно считать, что это главная причина рассеивания TR-элементов по кальциевым силикатам и затруднение в образовании собственных TR-силикатов. Однако это положение изменяется при высоком потенциале кремнезема и низкой концентрации собственно редкоземельных ионов. В этом случае образуются TR-силикаты с оригинальными структурами ( $\text{Na}_{15}\text{TR}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{36}$ ,  $\text{NaTRSi}_6\text{O}_{14}$ ,  $\text{Na}_3\text{TRSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), так что в подобных условиях в природе возможно проявление TR-минеральных ассоциаций. Склонность тяжелых лантаноидов (Ho - Lu) образовывать силикаты, изоструктурные соответствующим Fe-силикатам свидетельствует о возможности их накопления в темноцветных минералах.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА РАЗНОВИДНОСТЕЙ ТУРМАЛИНА

И. Е. Воскресенская

Москва, СССР

Проведено уточнение некоторых структурных особенностей природных и синтетических турмалинов с помощью методов ИКС, ЭПР и гамма-резонансных исследований.

В результате серий экспериментов, осуществленных в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии, исследованы особенности кристаллизации турмалинов в следующих условиях: в бор-фторидных, бор-хлоридных и бор-фтор-хлоридных смешанных существенноводных кислых системах (концентрация хлоридов не превышала 2-3%); в условиях мономинерального синтеза из окислов соответствующего состава и, наконец, в высококонцентрированных хлоридных средах (концентрация хлоридов порядка 70-80%).

На каждом этапе работ наблюдались определенные закономерности в последовательности образования фаз, сопутствующих турмалину.

Сопутствующими фазами турмалина были главные кристаллические фазы системы  $Al_2O_3-SiO_2-FeO$ , различные фторалюминаты и борациты.

В настоящем сообщении подробнее рассматривается последний этап исследований, во время которого опыты по синтезу и росту кристаллов турмалина в высококонцентрированных хлоридных средах магния, железа, никеля, кобальта, хрома, марганца проводились на установках конструкции А.А.Штернберга при  $T = 750-800^{\circ}C$  и  $P=1000-2000$  атм по одной общей схеме.

Было выявлено, что из пространственно-разделенных труднорастворимых компонентов в высококонцентрированных хлоридных средах путем синтеза можно получить монокристаллы турмалина различного состава как бесцветные, так и окрашенные в самую разнообразную цветовую гамму, пригодные для исследования их физических свойств.

Таким путем были получены монокристаллы бесцветного магниевого, а также железистого и существенно кобальтового, никелевого, хромового и марганцевого турмалина.

Проведены сравнительные исследования свойств полученных разновидностей турмалина: гониометрические и оптические исследования, исследования их плотности, микротвердости и ряда других свойств.

## ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЕКСАНДРИТА

Г.В.Букия, А.В.Елисеев, В.Н.Матросов, В.П.Солнцев,  
Е.Г.Цветков, Е.И.Харченко

Новосибирск, СССР

Из стехиометричного хризобериллу расплава окислов  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  методом Чохральского на ориентированных затравках выращены кристаллы александрита размером до 10 см x 2 см x 1 см.

На полученных кристаллах изучены физические и химические свойства, используемые в ювелирной практике при идентификации драгоценных камней. Химический состав, параметры элементарной ячейки, плотность, твердость и показатели преломления синтетических александритов хорошо коррелируются с таковыми для природных образцов. Характер и распределение включений, а также спектры люминесценции обнаруживают некоторые различия.

Распределение по кристаллу изоморфных примесей  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  почти равномерное. Содержание  $\text{Cr}^{3+}$  по длине кристалла заметно уменьшается от затравки. Примесь  $\text{Cr}^{3+}$  окрашивает кристаллы в вишнево-красный цвет по направлению  $[001]$ , сине-зеленый -  $[010]$ , желто-зеленый -  $[100]$  и обеспечивает проявление александритового эффекта.

Исследование спектров ЭПР выращенных и природных александритов показало, что ионы  $\text{Cr}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  в двух различных структурных позициях. При этом, в зависимости от условий выращивания 65±80% ионов  $\text{Cr}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  (II) (точечная симметрия  $C_2$ ,  $\text{Al-O} = 1,938\text{\AA}$ ) и 35±20% -  $\text{Al}^{3+}$  (I) (точечная симметрия  $C_1$ ,  $\text{Al-O} = 1,890\text{\AA}$ ). Отношение  $\text{Cr}^{3+}$  (I)/ $\text{Cr}^{3+}$  (II) увеличивается при повышении концентрации ионов хрома.

Изучены спектры пропускания выращенных и природных александритов в неполяризованном и поляризованном свете и рассчитаны их цветовые характеристики.

Установлено, что цветовой тон зависит от соотношения  $\text{Cr}^{3+}$ (I)  $\text{Cr}^{3+}$  (II) и при варьировании режимов выращивания и содержаний примесей может быть приближен к цветовому тону природных александритов.

## РУДНАЯ МИКРОСКОПИЯ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ ЭФФЕКТОВ АНИЗОТРОПИИ У АНИЗОТРОПНЫХ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Л. Н. Вьяльсов

Москва, СССР

Анализ теоретических формул, выведенных М. Береком в 1937 г., позволил установить взаимосвязь между параметрами анизотропии и коэффициентами отражения поляризованного света у анизотропных кристаллов. При этом предполагается, что свет падает нормально, а эллиптичность волн, проникающих в кристалл, незначительно отличается от нуля. Последнее условие выполняется практически для большинства анизотропных рудных минералов.

Цветные эффекты анизотропии характеризуются коэффициентом  $(R_+)$ max, который можно рассчитать теоретически, зная оптические постоянные  $n$  и  $k$  минерала, либо определить экспериментальным путем, измеряя интенсивность света, отраженного от поверхности сечения, установленного в диагональное положение при скрещенных николях. Автором предложена новая формула для определения  $(R_+)$ max, а именно:  $(R_+)$ max =  $\bar{R} - \bar{R}(11)$ , где  $\bar{R}$  - коэффициент отражения, измеряемый при диагональном положении сечения с одним николем, а  $\bar{R}(11)$  - при параллельных николях.

Величина  $(R_+)$ max также меняется по спектру. Обработка спектральной кривой  $(R_+)$ max позволяет получить коэффициенты  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , которые характеризуют визуальное восприятие цветных эффектов анизотропии.

Получены значения  $(R_+)$ max для многих анизотропных рудных минералов, в том числе и для меняющих оптический знак.

Новый метод объективной оценки цветных эффектов анизотропии значительно расширяет возможности исследования оптических свойств анизотропных рудных минералов.

ДИАГНОСТИКА РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ИХ ЭЛЕКТРОННЫМ  
И КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ.

Э.М.Муратов

Москва, СССР

При изучении вещественного состава руд под микроскопом для диагностики минералов наиболее широко используются их спектры отражения, измерение в интервале частот видимого света (400 — 700 нм). Однако в ряде случаев однозначная диагностика бывает затруднительна, так как в этом узком участке длин волн имеется довольно много минералов с близкими спектральными характеристиками. Поэтому нами проведено исследование характера дисперсии отражения галенита, пирита, халькопирита, теннантита и тетраэдрита в широком спектральном диапазоне (0,01—6,00 эВ). В области собственного поглощения в спектрах отражения галенита и пирита проявлены максимумы различной интенсивности при следующих энергиях: 5,14 эВ, дублет 3,53 и 3,63 эВ, 1,87 эВ у галенита и 5,14 эВ, 3,92 эВ, 1,76 эВ у пирита. Энергетическое положение максимумов и их интенсивность в спектрах отражения этих минералов связаны с величинами прямых межзонных переходов в различных точках зоны Бриллюэна и с величиной плотности состояний в обеих энергетических зонах. В ИК области поглощение имеет резонансный характер и максимально тогда, когда частоты и волновые векторы оптического фотона и фотона близки по величине или совпадают. Частоты колебаний кристаллической решетки пирита находятся в области 33 — 62 мэВ: дублетная структура полосы отражения при энергии 51,6 мэВ и полосы при 42,7 мэВ, 38,7 мэВ и 36,0 мэВ. Структура колебательного спектра кубического халькопирита проявлена в области 40—50 мэВ с полосами отражения при 39,8 и 44,7 мэВ. Область остаточных лучей блёклых руд находится в диапазоне от 27 до 50 мэВ. В этом спектральном интервале проявлены полосы отражения с максимумами при 42,7; 38,1; 31,4 мэВ у теннантита и 40,0; 36,4 и 30,2 мэВ у тетраэдрита. Из полученных результатов следует, что для диагностики рудных минералов наибольший интерес представляют электронные и колебательные спектры, в которых проявляются интенсивные

полосы отражения. В соответствии с этим нами предложен метод идентификации минералов по их спектрам отражения в областях собственного поглощения и остаточных лучей.

## О СИСТЕМЕ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Н.И. Шумская

Ленинград, СССР

В группе рудной микроскопии (Всесоюзного геологического института) разработана система автоматической диагностики на 96 главных и наиболее распространенных второстепенных рудных минералов (кроме платиновых) всех типов рудных месторождений.

Метод диагностики базируется на параметрах цвета минералов  $Y, y, x, \frac{X}{Y}, \frac{Z}{Y}$ , рассчитываемых по спектральным кривым отражения по источнику В. Для большей части минералов низших сингоний определены три главные кривые спектрального отражения.

Пределы вариаций указанных параметров рассчитаны с учетом разброса данных за счет влияния на характер спектральных кривых качества полировки, примесных элементов, ориентировки зерен.

Из числа включенных в систему минералов однозначно диагностируются 65%, остальные машиной группируются по 2, редко 3 минерала. Сульфоантимониды свинца хорошо отделяются от других минералов, но внутри группы разделяются только при наиболее благоприятной ориентировке зерен.

Отличительной особенностью данной системы является ее полная объективность, то есть независимость от особенностей зрения наблюдателя и его способности к восприятию цвета и характера поверхности зерен. Исследователь устанавливает интересующее зерно под оптический зонд, все остальные операции выполняются вплоть до выдачи названия минерала. Одновременно с названием выдаются и все параметры цвета. Простота системы позволяет использовать для ее реализации персонал с квалификацией на уровне студента 4 - 5

курсов.

Минимальный размер анализируемого зерна 5 мкм при использовании отечественного микроспектрофотометра МФН-Ю.

Скорость диагностики определяется скоростью снятия спектральной кривой отражения + 3,0 мин. при массовых анализах.

Система предназначена в первую очередь для обеспечения экспрессной диагностики рудных минералов в производственных условиях.

## ВЫРАЖЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОНТРАСТОВ ОТРАЖЕНИЯ, АНИЗОТРОПИИ И ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ В РУДНОЙ МИКРОСКОПИИ

Т.Н.Чвилёва, М.С.Безсмертная

Москва, СССР

Наблюдение и анализ оптических эффектов в минераграфии осуществляется через образы, которые способен воспринимать и оценивать глаз, то есть через категории относительных величин. Количественные характеристики отражения дают возможность количественно же охарактеризовать и свойства, функционально связанные с отражением — анизотропию, цвет, а также оптические контрасты этих эффектов, воспринимаемые и анализируемые глазом. На материале личных исследований отражения авторами показаны: а) большая информативность выражения эффектов анизотропии через категорию  $\Delta R \text{ отн.} = \frac{\Delta R}{R_{\text{max}}} \text{ в } \sigma$  и б) преимущества выражения цвета минералов в параметрах  $B, \lambda, p$ .

Возможность применения колориметрической методики для характеристики цвета минералов в отраженном свете была показана Х.Пиллером, ФРГ (1966) и В.Хтейном и Р.Филлипсом, Англия (1973). Авторами доклада рассчитан цвет 200 рудных минералов. Анализ и сопоставления результатов расчета с конкретными визуальными образцами цвета привели к следующим выводам: I. Рудная микроскопия представляет особую область тонкой визуальной колориметрии, объектами которой являются многокомпонентные минеральные агре-

гаты с цветами в большинстве случаев низкой насыщенности. В этих условиях, резко отличающихся от стандартных условий колориметрирования, рассчитанный цвет не полностью характеризует визуальный образ цвета, так как его формирование в большой степени зависит от трансформации цвета, которая происходит под влиянием одновременного цветового контраста и различий в уровнях яркости минералов. 2. Границы влияния трансформации цвета определены авторами путем расчета цвета с двумя источниками белого света А и С и использования для перехода к параметрам В,  $\lambda$ , р графиков с колориметрической чистотой. 3. Полученные новые данные показывают несостоятельность мнения о субъективности цветовых восприятий в микроскопии.

## ОПТИЧЕСКАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ РЯДА ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ

А. Д. Ракчеев

Москва, СССР

Эллипсометрия — новый весьма чувствительный и точный поляризационно-оптический метод, основанный на изучении изменения состояния поляризации света при его взаимодействии с поверхностью твердого тела. За последние годы интерес к этой методике значительно возрос со стороны самого широкого круга специалистов, работающих в разных областях науки и техники, в том числе и в минералогии (Франция, Япония, США, СССР). Этому способствовало появление заводских серийных моделей эллипсометров как за рубежом, так и в СССР.

Существует ряд модификаций оптической эллипсометрии. В лаборатории МГУ используется эллипсометрический метод получения оптических констант минералов по главному углу падения и главному азимуту. В пределах видимой и ближней ИК областей спектра это наиболее удобный и точный способ получения оптических параметров, которые определяются с помощью эллипсометрии.

Преимущества эллипсометрии перед другими оптическими методами изучения сильно поглощающих кристаллов заключаются в возможности получения в обычных полированных шлифах одновременно пяти-шести оптических констант (показателей преломления и поглощения, отражения и др.) в относительно широком диапазоне спектра. Это метод прямого, безэталонного получения оптических констант. Метод позволяет определять показатели преломления рудных и таких минералов как гранет, циркон и других минеральных фаз как с высокими, так и низкими величинами преломления.

Аспекты использования метода оптической эллипсометрии в минералогии различны: 1) для диагностики минералов, 2) для выявления их типоморфных особенностей, 3) для определения по составленным уравнениям парной и множественной регрессий химизма ряда минералов, 4) для получения некоторых энергетических характеристик и предсказания ряда других физических свойств исследуемого минерала, 5) для термометрии.

#### НОВЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА ИЗУЧЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

С.И.Лебедева

Москва, СССР

В развитии исследований в области микротвердости минералов в последние годы наметились новые направления.

Разработка новой аппаратуры испытания на микротвердость путем непрерывной записи кинематических диаграмм вдавливания позволили провести на экспериментальной модели методические работы по измерению минералов шкалы Мооса и некоторых рудных минералов (галенита, пирита и молибденита). Рассчитаны условные показатели упругости  $(K_{\text{упр.}} = \frac{h_{\text{восст.}}}{h_{\text{общ.}}})$  и пластичности

( $K_{\text{пласт.}} = \frac{h_{\text{ост.}}}{h_{\text{общ.}}}$ ), где  $K$  упр. выражен отношением восстановленной после снятия нагрузки глубины отпечатка ( $h_{\text{восст.}}$ ) к общей глубине внедрения индентора под нагрузкой ( $h_{\text{общ.}}$ ), а  $K_{\text{пласт.}}$  — отношением остаточной после снятия нагрузки глубины ( $h_{\text{ост.}}$ ) к общей ( $h_{\text{общ.}}$ ) глубине; все параметры глубины ( $h$ ) снимаются с диаграмм вдавливания. Данные  $K$  упр. следующие: тальк 0,35; гипс 0,27–0,31; кальцит 0,37; полевой шпат 0,39; флюорит 0,42; кварц 0,39–0,43; топаз 0,53; галенит 0,21.

Для более широкого использования коэффициента анизотропии твердости второго рода ( $K_{H_2}$ ) при корреляции его со структурными особенностями минералов выделяются три гомологических типа минералов. К I типу относятся минералы кубической сингонии, у которых  $K_{H_2}$  очень мал (1,00–1,12). II тип объединяет минералы тетрагональной, гексагональной, моноклиной и триклинной сингоний и характеризуется  $K_{H_2}$  в пределах  $\sim 1,12$ –1,50. III гомологический тип отвечает ромбической сингонии: минералы характеризуются, как правило, двумя  $K_{H_2} > 1,50$ .

В последние годы данные по микротвердости распространенных, а также "сквозных" рудных минералов достаточно эффективно используются в качестве типоморфного признака при изучении генетической природы руд. Целенаправленное использование всего комплекса микротвердостных характеристик ( $H$ ,  $K_H$  и др.), а также разработанная нами новая шкала микрохрупкости могут служить и технологическим задачам.

## ОПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Вендрелл-Саз М.

Барселона, Испания

В этой работе делается попытка установить различия в свойствах железистых минералов с оптической точки зрения. С этой целью были измерены коэффициенты отражения в воздухе и в масле (глицерине), начиная от 250 нм до 1100 нм через каждые 10 нм. По этим значениям мы рассчитали оптические константы  $n$  (показатель преломления) и  $k$  (коэффициент поглощения), используя формулу Фрегея.

Измерения и расчеты этих кривых для хорошо известных монокристаллических минералов позволяют установить общие свойства каждой группы.

У самородного железа мы наблюдаем типичные металлические свойства с высокими  $n$  и  $k$ , что указывает на его хорошую электропроводность.

С другой стороны, оптические свойства окислов железа (магнетита и гематита) подобны диэлектрикам с  $k$  близким к нулю, а  $n$ , уменьшающимся в сторону инфракрасной области спектра.

Между этими двумя группами находятся сульфиды железа (пирит, марказит и халькопирит), которые имеют узкую энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости.

Это имеет место, когда энергия достаточна. Некоторые электроны могут перескакивать в зону проводимости, и тогда минералы имеют наиболее металлические свойства на данной частоте. Оптические характеристики показывают, что это полупроводники.

#### ОПТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АКАНТИТА, ВИСМУТИНА И ГАЛЕНИТА

Вендрелл-Саз М., Каруп-Мюллер С., Лопес-Солер А.

Барселона, Испания; Лингои, Дания

Методом количественной микрофотометрии для трех минералов были измерены коэффициенты отражения в ориентированных срезах в воздухе и в масле (или глицерине). Измерения были выполнены в интервале от 250 нм до 1100 нм через каждые 10 нм для того, чтобы получить кривые дисперсии их оптических свойств от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра. По этим значениям были рассчитаны кривые дисперсии с  $n$  (показатель преломления) и  $k$  (коэффициент абсорбции) каждого среднего направления колебаний.

По этим кривым мы интерпретировали оптическое "поведение" этих трех минералов, которое демонстрирует, что кривые дисперсии акантита и висмутинна сходны, потому что идентичны их электронные структуры. Они имеют энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости 1,0 эВ и 1,2 эВ, соответственно. Отличное поведение галенита обусловлено тем, что его энергетическая щель равна 0,37 эВ.

С другой стороны, кривые диэлектрических констант всех трех минералов очень похожи и характеризуются узкой полосой частоты, в которой поведение галенита близко металлическому. Это происходит в ультрафиолетовой области спектра.

# КОСМИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

ОЧЕРЕДНАЯ ЗАДАЧА КОСМИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ —  
ПОСТРОЕНИЕ ТЕЛЕСНЫХ МОДЕЛЕЙ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Д. П. Григорьев

Ленинград, СССР

1. Реально минералы в космических объектах, как и на Земле, всегда есть кристаллы, то есть физические тела со своим химическим составом, физическими и химическими свойствами.

2. Генезис минералов в любых условиях есть процесс их образования как кристаллов, заключающий акт зарождения, этап роста и явления физического и химического изменения в ходе саморазвития кристаллов или под влиянием внешних воздействий.

3. Картину генезиса минералов возможно нарисовать, начиная от акта зарождения и до завершения образования кристаллов, подобно тому, как изображается на чертежах процесс возведения зданий от заложения первого камня и до забивания последнего гвоздика.

4. Телесные модели роста кристаллов предлагаются для скелетного оливина из пробы лунного грунта, для эксцентрических пироксеновых хондр в каменных метеоритах и для камасита в видманштеттеровой структуре железных метеоритов.

5. Изображение процессов в телесной форме есть конечный результат расшифровки генезиса реальных минералов, тогда как запись минералообразования в виде химических и фазовых реакций показывает на бумаге лишь химическую или физико-химическую сторону создания минеральных тел.

В.Л.Барсуков, М.А.Назаров, Л.С.Тарасов

Москва, СССР

Минеральный состав лунного вещества существенно ограничен, всего установлено порядка 50 минеральных видов и более 40 недостаточно охарактеризованных минеральных фаз. Тем не менее, лунная минералогия не представляет собой принципиально новой минеральной системы. Она близка к минералогии земных ультраосновных, основных пород и метеоритов. Ограниченность числа лунных минеральных видов еще раз подчеркивает значение воды и летучих компонентов в процессах минералообразования.

Мафические и рудные минералы материковых пород характеризуются повышенной магнезиальностью, а плагиоклазы содержат больше анортитовой молекулы. Минералы морских пород более вариabильны по составу. Вариации состава материковых минералов ограничены; они близки к простым соединениям и содержат меньше примесных компонентов. Минералогические особенности материковых и морских пород суммируются в реголите, комплекс минералов которого характеризует минералогию самого внешнего, активного слоя лунной коры мощностью в несколько метров.

Протекание лунных процессов минералообразования (плавление и кристаллизация расплавов, твердофазовые превращения, испарение и конденсация) обеспечивается эндогенными и экзогенными источниками энергии. Первые определяются аккумулятивной энергией аккреции Луны и радиогенным теплом. Вторые связаны с метеоритной бомбардировкой лунной поверхности, как основным фактором, и инсоляцией.

Образование лунной анортозитовой коры не может быть связано с явлениями селективного выплавления и объясняется глобальными процессами гравитационной дифференциации, что предполагает полное плавление внешних зон Луны до глубин порядка 200 км. Результатом флотации плагиоклаза является локализация легкоплавкого материала в подкорковых зонах, что предопределяет возможность базальтового вулканизма и характер дальнейшей эволюции минерального состава лунной коры в сочетании с процессами ударно-взрывной переработки лунной поверхности.

СЕЛЕКТИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ КАК ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ  
СОСТАВА ЛУННЫХ ОБРАЗЦОВ

К.П.Флоренский, А.В.Иванов, М.А.Назаров,  
О.Д.Родэ, О.И.Яковлев

Москва, СССР

Постоянная метеоритная бомбардировка лунной поверхности приводит к глубокой переработке лунного вещества в связи с процессами механического дробления, плавления и селективного испарения. Эти процессы могут определять изменения химического состава и физических свойств лунных пород.

Интенсивность испарения отдельных компонентов из ударных расплавов во многом определяется общим составом расплава. Для составов лунных базальтов к наиболее летучим элементам относятся щелочи, к умеренно летучим — железо и кремний.

Исследование лунных образцов свидетельствует о широком распространении процессов селективного испарения на Луне. Показано, что для отдельных частиц реголита потери щелочей превышают 90% первоначального содержания, а кремния — 30%. В ряде случаев отмечено обогащение поверхностных слоев частиц этими же элементами, связанное с процессами конденсации.

В настоящее время процессы изменения состава при селективном испарении затрагивают самый поверхностный слой Луны — реголит. Однако, на ранних этапах геологической истории метеоритная бомбардировка была значительно более интенсивной. Следует ожидать, что происходившие при этом процессы сепарации вещества при испарении могли иметь важное значение для формирования химического и, соответственно, минерального состава внешних оболочек Луны.

МИНЕРАЛЫ ЛУННОГО ГРУНТА,  
ДОСТАВЛЕННЫЕ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СТАНЦИЕЙ "ЛУНА-24"

Е.В.Съестникова, С.А.Богатиков, Д.И.Фрих-Хар,  
Н.А.Ашихмина, Т.С.Магидович, И.П.Лапутина,  
М.К.Суханов, О.В.Карпова, А.Д.Генкин,  
Н.Г.Удовкина, Е.Е.Лазько

Львов, СССР

Изучены фракции +0,20-0,37 проб лунного грунта, отобранных автоматической станцией "Луна-24" с глубин 1844 и 924 мм в Море Кризисов. Количество последних уменьшается с глубиной. Для минералов лунного реголита в сравнении с земными характерно обилие разновидностей, включения рудных минералов, оплавление, остеклование, трещиноватость, наличие микрократеров на поверхности.

Пироксены (более 50% грунта) – в основном моноклинные: пикониты, авгиты, ферроавгиты, феррогеденбергиты, отличающиеся значительной неоднородностью, обычно секториально-блокового характера. Плаггиоклазы (около 20% грунта) – анортиты с заметным содержанием окиси железа. Характерна неоднородность по калию. Оливины широко варьируют по составу. Наиболее распространены оливины с железистостью 80–95%. Рудные минералы – хромит, ульвёшпинель и ильменит. Хромит представлен магнийсодержащей разновидностью с вариациями содержаний окислов титана и алюминия. Ульвёшпинель в виде самостоятельных кристаллов или в сростании с ильменитом имеет две разновидности: обычную и обогащенную окислами хрома, алюминия, ванадия. Ильменит однообразен по составу, в отличие от ильменита АПС-20, он обеднен магнием, алюминием и ванадием. Хроммагнетит впервые для лунного грунта обнаружен в парагенезисе с бронзитом и в виде включения находится в магнетиальном оливине. Исследовались также троилит, пирротин (первая находка) кубанит (?), шрейберзит и камасит.

Установленные состав, особенности минералов и пород изученного лунного грунта свидетельствуют, что в своем большинстве они связаны с магмой основного состава и образовались при интрузивных и эффузивных процессах, которые сопровождалась дифференциацией расплава. Активную роль в образовании реголита играли импакт-процессы и воздействие солнечного ветра.

СИСТЕМА  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-CaTiAl}_2\text{O}_6$   
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К ФАССАИТОВЫМ ПИРОКСЕНАМ

К.Онума, М.Акасака, К.Яги

Саппоро, Япония

Эта система изучена при 1 атм обычным методом закалки. В сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-CaTiAl}_2\text{O}_6$  в качестве первичных фаз кристаллизуются форстерит, анортит, шпинель, перовскит и клинопироксен (тв. р-ры). Наиболее широкое поле на поверхности ликвидуса имеет шпинель. Перовскит имеет небольшое поле на поверхности ликвидуса, однако он присутствует при температурах солидуса и ликвидуса. Форстерит исчезает при реакции с жидкостью при температуре около  $1250^\circ\text{C}$ . В сечении найдено два клинопироксена (тв. р-ра): один — Ti-содержащий диопсид (тв. р-р) и другой Ti-пироксен (тв. р-р), содержащий до 8,7%  $\text{TiO}_2$ . Температуры ликвидуса Ti-пироксена (тв. р-ра) изменяются от  $1234^\circ\text{C}$  до  $1250^\circ\text{C}$  и его поле на поверхности ликвидуса ограничивается полями форстерита, диопсида (тв. р-р), перовскита, шпинели и анортита. Имеется четыре моновариантных ассоциации: шпинель + анортит + мелилит + Ti-пироксен (тв. р-р) + жидкость, шпинель + анортит + мелилит + перовскит + жидкость, анортит + мелилит + перовскит + Ti-пироксен (тв. р-р) + диопсид (тв. р-р) + жидкость.

Подтверждено, что неинвариантная точка шпинель + анортит + мелилит + перовскит + Ti-пироксен (тв. р-р) + жидкость находится при  $1230^\circ\text{C}$ . Химический состав Ti-пироксена (тв. р-р) очень близок составу клинопироксена, найденного в богатых кальцием и алюминием включениях в метеорите "Allende". Данный клинопироксен сосуществует со шпинелью, перовскитом, мелилитом и анортитом, и эта ассоциация является той же самой, что и найденная в настоящей работе в неинвариантной точке.

В сечении  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6\text{-CaTiAl}_2\text{O}_6$  встречены клинопироксены (тв. р-р), форстерит, перовскит, магнетит (тв. р-р), шпинель (тв. р-р), анортит, мелилит, гибонит и неизвестная фаза X. При температурах солидуса поле мономинерального клинопироксена (тв. р-р) протягивается до 18 вес.%  $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ , показывая, что содержание  $\text{TiO}_2$  в клинопироксене (тв. р-р) увеличивается с уве-

личением содержания  $\text{CaFe}^{+3}\text{AlSiO}_6$ . В области солидуса подтверждены следующие фазовые ассоциации: клинопироксен (тв.р-р) + перовскит, клинопироксен (тв.р-р) + перовскит + шпинель (тв.р-р), клинопироксен (тв.р-р) + перовскит + мелилит (+анортит), клинопироксен (тв.р-р) + перовскит + шпинель (тв.р-р) + мелилит + анортит, клинопироксен (тв.р-р) + перовскит + анортит + шпинель (тв.р-р) и клинопироксен (тв.р-р) + перовскит + гибонит + анортит. Даже в поле ассоциации клинопироксен (тв.р-р) + перовскит содержание  $\text{TiO}_2$  в клинопироксене продолжает возрастать и достигает 9,20%  $\text{TiO}_2$  и 18,57%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обсуждается приложение этого сечения к богатым титаном фассаитовым пироксенам из щелочных пород.

#### ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛУННЫХ ОЛИВИН-НОРМАТИВНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Л.А.Тэйлор, Р.П.Гэмбл

Кноксвилл, США

Проведены опыты с контролируемой скоростью охлаждения оливин-нормативных базальтов (обр. I5555) по методике Г.Лофгрена и Д.Волкера с использованием платиновой петли. Уточнены скорости роста оливина и пироксенов, их морфология и химический состав. Скорости диффузии основных элементов в расплаве и распределение главных и примесных элементов между кристаллами и жидкостью определены в зависимости от скорости охлаждения. Применение данных по рентгеновскому распределению без учета кинетики динамической системы может привести к ошибочным результатам. Данные, полученные в процессе исследований, использованы для уточнения оливинового "спидометра охлаждения" (Тэйлор и др., 1977) в применении к лунным образцам, включая собранные СССР на месте посадки "Луны-24" в Море Кризисов. Эти исследования позволили оценить скорости охлаждения лунных пород, основанные на 1) кинетическом моделировании диффузионного установления равновесия в оливине, 2) опытах по динамической кристаллизации в системах лунных пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
АХОНДРИТОВЫХ МЕТЕОРИТОВ ШЕРГОТТИ

Х.У.Мак Свин, Е.Столпер

Кноксвилл, Кембридж, США

Эксперименты по плавлению, проведенные на метеоритах Шерготти и Загами, указывают следующий порядок кристаллизации фаз: пиконит, авгит, плагиоклаз. Однако первые кристаллизующиеся пикониты являются более магниевыми, чем большинство пиконитов в природных образцах. Мы интерпретируем это как доказательство того, что оба метеорита содержат кумулятивные пироксены. Петрографические наблюдения указывают, что имеется также кумулятивный авгит, но мало или совсем отсутствует кумулятивный плагиоклаз. Экспериментальные результаты указывают, что метеорит Загами состоит: приблизительно 55% межкумулятивной жидкости и 45% кумулятивного пироксена, половина которого является пиконитом ( $Wo_{11}En_{57}$ ) и половина — авгитом ( $Wo_{33}En_{48}$ ). Метеорит Шерготти состоит из 70% межкумулятивной жидкости того же состава, как в метеорите Загами, и 20% кумулята пиконита и 10% авгита того же состава, что и кумулятивные пироксены в Загами. Оба метеорита кристаллизовались при  $f_{O_2}$ , близких к кварц-фаялит-магнетитовому буферу, что установлено из анализов сопричастующих титано-магнетита и ильменита. При дифференциации межкумулятивной жидкости на поздней стадии образовались сростки стекла, близкого по составу к полевоому шпату, и кремнезема с витлокидом, сульфидами и окислами.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ  
СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БРЕКЧИЙ ФРА МАУРО (АПОЛЛОН I4)

Г.Д.Кнэль, Д.Штеффлер

Мюнстер, ФРГ

Формация Фра Мауро, которая считается образованной выбро-сами кратера Имбриум, должна содержать информацию о пре-имбрианской лунной коре и о самом кратере Имбриум. Эта информация может быть извлечена только путем исследования полимиктовых брекчий, так как первичные породы коры значительно раздроблены, перемешаны при ударах и включены в полимиктовые брекчии или лунный реголит.

Изучение заимствованных из литературы 6072 микросондовых анализов плагиоклазов, пироксенов и оливинов указывает на различие в основном и второстепенном химическом составе этих минералов, зависящем от исходных горных пород.

Мы предлагаем следующую модель образования кристаллических сцементированных брекчий Фра Мауро: а) образование при ударе расплава в одном или нескольких пре-имбрианских кратерах и перемешивание расплава и испытывшего меньший удар обломочного материала в ходе формирования кратеров, когда начальная температура плавления была, по крайней мере, 1700°C; б) образование различных брекчий, начиная от плотных переплавленных пород, содержащих обломочный материал, до брекчий эквитового типа с большим числом отдельных включений расплава; в) концентрация в результате флотации остывшего обломочного материала в виде широкообразных тел, являющегося основной массой в светлой матрице брекчий типа I43II или образование тесной смеси обломков с отдельными кусками расплава, из которой образуется светлая и темная основная масса в брекчиях второго типа (I4066 и I4320 являются переходными к последнему типу); г) первым при высокой температуре кристаллизуется расплав на участках, богатых кластическим материалом (в светлой основной массе породы), причем класты являются центрами кристаллизации, когда получается сравнительно крупнокристаллическая структура с пижонитовым пироксеном и существенно анортитовым плагиоклазом; д) последующая кристаллизация

расплава в участках, бедных кластами (в темной основной массе породы), при более низкой температуре (в переохлажденном расплаве) и с большим числом центров кристаллизации, когда создана мозаичная структура с пироксеном, бедным кальцием; другие варианты структуры цементирующей массы являются, вероятнее всего, следствием различий валового химического состава, который, в свою очередь, зависит от различной степени плавления кластического материала; е) ныне материал брекчий залегает в виде насыщенной формации разной мощности, медленно охлажденной от температуры, по крайней мере,  $600^{\circ}\text{C}$ , на что указывает сохранение высококремнистого стекла.

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ И ГЕНЕЗИС ЛУННЫХ ПИРОКСЕНОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ОБ ИХ ФАЗОВОМ И СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

Н.Р.Хисина, Е.С.Макаров

Москва, СССР

Проведено рассмотрение термодинамических и кинетических факторов процессов распада и упорядочения твердых растворов в пироксенах. Показано, что фазовое и структурное состояние пироксенов, которое определяется характером распада твердого раствора и характером внутрикристаллического Fe-Mg распределения, является при прочих равных условиях функцией скорости остывания и может рассматриваться как индикатор термической истории остывания данного объекта. При оценке скоростей остывания предложено использовать следующие характеристики фазового и структурного состояния пироксенов:  $\Delta W_0$  — степень фазового расслоения по составу продуктов распада в клинопироксенах,  $\lambda$  — масштаб структур распада,  $T_e$  и  $T_s$  — критические температуры сольвуса и спинодали соответственно, отвечающие данной величине  $\Delta W_0$ ;  $C, \%$  — индекс структурной упорядоченности, определяющий степень достигнутого равновесия при упорядочении Fe и Mg в ортопироксене.

Проведено исследование структурного и фазового состояния изолированных зерен пироксенов из реголита Луны-16, Луны-20 и

Луны-24 методами рентгеновской монокристалльной съемки, просвечивающей электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа. На основе полученных данных сделана оценка скоростей субсолидусного остывания. Порядок определяемых величин скоростей остывания позволяет различить по происхождению пироксены из базальтов - со скоростью остывания  $n \cdot 10^{-1}$ /час от пироксенов из габбро - со скоростью остывания  $n \cdot 10^{-10}$ /час и из крупных интрузивных тел - со скоростью остывания  $n \cdot 10^{-10}$ /год. Характеристики фазового и структурного состояния пироксенов из базальтов:  $\Delta W_0$  25-35%,  $\lambda$   $n \cdot 10^2 \text{ \AA}$ ;  $\phi < 100\%$ ; пироксенов из габбро:  $\Delta W_0 < 35\%$ ,  $n \cdot 10^2 \text{ \AA}$  -  $n \cdot 10^3 \text{ \AA}$ ;  $\phi = 100\%$ ; пироксенов из интрузивных тел:  $\Delta W_0$  40-45%,  $\lambda$   $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^1 \mu$ ;  $\phi = 100\%$ .

#### КОГЕНИТ ИЗ ОБРАЗЦА "ЛУНЫ-20" - СТРУКТУРА, СОСТАВ, ПРОИСХОЖДЕНИЕ

М.А.Назаров, Л.С.Тарасов, А.В.Иванов, К.И.Тобелко

Москва, СССР

В метаморфизованной материковой брекчии из образца "Луны-20" обнаружен когениит, приуроченный к периферии крупного выделения металлического железа, представленного камаситом. Когениит и ассоциирующие фазы (камасит и тэнит) изучены методами рентгеноспектрального микроанализа; в когениите показано (вес.%) Fe - 89,5, Ni - 2,0, Co - 0,2. Впервые для лунного когениита проведена рентгеновская диагностика и определены параметры элементарной ячейки ( $a_0 = 4,501 \pm 0,008$ ,  $b_0 = 5,090 \pm 0,013$ ,  $c_0 = 6,743 \pm 0,014 \text{ \AA}$ ). На лауэграмме отмечен заметный астеризм рефлексов, что может быть связано с ударным воздействием. Методом магнитной порошкографии изучена доменная структура когениита и ее трансформация в магнитном поле. По химическому составу, периодам кристаллической решетки и доменной структуре изученный карбид аналогичен когениитам земного и метеоритного происхождения. Образование когениита связано с субсолидусным процессом распада содержащей углерод  $\gamma$ -фазы металлического железа при относительно медленном охлаждении в толще прогретых кратерных выбросов.

## СТРУКТУРЫ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛУННЫХ СТЕКОЛ

А.Цимбальникова, К.Юрек, М.Паливцова

Прага, Сухдол, Чехословакия

На примере выбранных фрагментов лунных стекол и стекловидных сферических частиц, сепарированных из реголита, доставленного автоматической станцией "Луна-16", были изучены их поверхностная морфология, расстеклованные структуры и возможности определения химического состава отдельных фаз и среднего состава исследованных стекол электронным зондом.

### ГАЗОВЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

В МИНЕРАЛАХ И СТЕКЛАХ КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Ю.А.Долгов,

С.А.Вишневский

Новосибирск, СССР

Количественные анализы газов из включений в минералах некоторых метеоритов показывают содержание углекислоты, окиси углерода, водорода, азота и редких газов. Включения в энстатите из метеорита Norton County гомогенизировались в интервале температур 1400–1420°C. По экспериментальным проверкам они близки к истинным температурам кристаллизации. Во включениях наряду с другими газами присутствуют углеводороды.

Включения в тектитах содержат газовые смеси, похожие на смешанные (земно-кометные) атмосферы, наблюдаемые для молдавитов и чисто углекислые, похожие на венерианскую атмосферу. Вакуоли тектитовых стекол содержат газовые смеси очень низких давлений (ниже атмосферного в 5000 раз и более). Состав газов этих включений резко отличается от земной атмосферы и не подвержен диффузии в течение значительного времени (15 млн. лет).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cr, Ti И Al МЕЖДУ ОЛИВИНОМ, ШПИНЕЛЬЮ  
И РАСПЛАВОМ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМЫХ УСЛОВИЯХ  $f_{O_2}$

Й. Акелла

Калифорния, США

Исследовалось распределение хрома между сосуществующими шпинелями, оливинами и силикатными расплавами как функция fugтивности кислорода, температуры, а также скорости охлаждения между 1300 и 1175°C и редокс-состояний близ буфера Fe-FeO. Средний состав в этом исследовании был пироксенем,  $En_{68,5}Fs_{16,5}Wo_{15}$ , к которому добавлялись 10 мол.%  $CaTiAl_2O_6$  и 2 мол.%  $CaCrAl_2O_6$ .

Измеренные величины  $D_{Cr}$  (весовое отношение  $Cr_2O_3$  в оливине к таковому в расплаве) имели тенденцию к увеличению с уменьшением  $f_{O_2}$  и уменьшению с понижением температуры. Однако эти данные не располагают какой-либо статистической значимостью в пределах этих переменных. Приведенная другими исследователями для  $D_{Cr}$  величина  $0,85 \pm 0,15$  совпадает с нашими данными.

Отсутствие сильной корреляции  $D_{Cr}$  с изменяющимся редокс-состоянием показывает, что валентное состояние Cr не является первичным фактором, определяющим высокие содержания  $Cr_2O_3$  в лунных породах и минералах, и что эти высокие содержания  $Cr_2O_3$  являются отражением первоначальных высоких концентраций  $Cr_2O_3$  в исходных материалах этих регионов. Это наблюдение находится в соответствии с данными Шрейбера и Хаскина (1976).

Относительная нечувствительность  $D_{Cr}$  к  $f_{O_2}$  ведет к тому, что в восстановительных условиях  $Cr^{2+}$  является преобладающим видом хрома в силикатном расплаве; соответственно для значительного влияния на концентрацию  $Cr^{2+}$  в системе требуются большие изменения  $f_{O_2}$ .

Эксперименты с контролировавшейся скоростью охлаждения указывают на возможность отсутствия перераспределения  $Cr_2O_3$  при охлаждении, по крайней мере между оливинами и расплавом. Соответственно  $D_{Cr}$  и измеренные содержания  $Cr_2O_3$  в оливинах могут быть использованы для расчета  $Cr_2O_3$  в расплаве, из которого образовался оливин. Из проведенного исследования вытекает, что давле-

ние не может значительно влиять на тенденции распределения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  между сосуществующими фазами. Высокохромистые диопсиды и гранаты из ультраосновных нодулей некоторых кимберлитов, могли достигнуть равновесия в районах источников, локально богатых  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , в верхней мантии.

## МИНЕРАЛЫ МЕТЕОРИТОВ – ИНДИКАТОРЫ КОСМИЧЕСКИХ СОБЫТИЙ

А.К.Лаврухина, Г.В.Барышникова

Москва, СССР

В докладе рассматриваются признаки ударных эффектов и метаморфизма в минералах восьми обыкновенных хондритов L- и H- групп разных петрологических типов: Крымка (L3), Саратов (L3,4), Еленовка (L5), Kuushu (L6), Tieschitz (H3), Оханск (H4), Pul-tusk (H5) и Доронинск (H6). В исследованных хондритах обнаружены следующие признаки ударного метаморфизма: трещиноватость (катаклиз) зерен силикатов (Саратов, Еленовка, Tieschitz), катаклиз и волнистое погасание в зернах оливина и пироксена (Крымка, Оханск), мозаичная структура зерен оливина (Оханск), сильная трещиноватость, планарные структуры в оливине, обилие маскелинита (Kuushu). На основании критериев, установленных Carter et al. (1968), эти метеориты претерпели ударное воздействие от I50 до 400 кбар.

В хондрите Еленовка (L5) встречены хондры, в которых наблюдаются трещины, не продолжающиеся в матрице. Это является признаком того, что данные хондры претерпели ударное воздействие до аккреции. В неравновесных хондритах Крымка (L3) и Tieschitz (H3) наряду с преобладающим клинопироксеном обнаружено присутствие небольшого количества ортопироксена, главным образом в так называемых неправильных микропорфировых и зернистых хондрах. Такой ортопироксен в неравновесных обыкновенных хондритах является признаком доаккреционной перекристаллизации этих хондр.

Кроме того, в хондрите Еленовка обнаружено наличие мартенситовидных структур и облачного тэнита в тэнитово-плесситовых частицах, что свидетельствует об отсутствии высокотемпературного метаморфизма этого метеорита после аккреции.

ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ КОСМИЧЕСКИМИ ЛУЧАМИ  
ВЕЩЕСТВА МЕТЕОРИТОВ И ЛУННОГО ГРУНТА  
ПО ДАННЫМ ТРЕКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н.Н.Короткова, Л.Л.Кашкаров, Л.И.Генаева,  
А.К.Лаврухина

Москва, СССР

Представлены результаты детальных исследований характеристик треков, обусловленных облучением ядрами элементов группы железа низкоэнергетичных ( $I \lesssim E \lesssim 100$  Мэв/нуклон) космических лучей индивидуальных кристаллов оливина, пироксена, полевого шпата из колонок лунного грунта, доставленного автоматическими станциями "Луна-16", "Луна-20", "Луна-24", и оливинов из углистого метеорита Алленде типа С3. Полученные характеристики треков в кристаллах лунного грунта (величины плотности треков, закономерности в распределении плотностей и др.) позволили выяснить некоторые параметры облучения тел Солнечной системы низкоэнергетичными космическими лучами на расстоянии 1 а.е. от Солнца в различные временные эпохи, от современной вплоть до удаленных от нее на миллиарды лет. Сравнение характеристик треков в лунных минералах с соответствующими характеристиками для кристаллов из обогащенных легкими инертными газами метеоритов (например, *Weston*, *Karoeta*, *Fayetteville*) позволило интерпретировать метеоритные данные с точки зрения облучения отдельных зерен минералов на поверхностях протопланет, существовавших в ранней Солнечной системе. Параметры доаккреционного облучения низкоэнергетичными космическими лучами, близкие для кристаллов богатых газами метеоритов и лунной поверхности, заметно отличаются от таковых для углистых метеоритов, имеющих к тому же более низкие содержания инертных газов. Оливины и пироксены из углистых метеоритов *Orqueil* (тип С1), *Murtagh*, *Murchison*, *Mighei*, *Nogoya* (тип С2), Алленде (тип С3) наши данные имеют более низкие дозы облучения ( $10^7-10^8$  тр/см<sup>2</sup>), меньшее количество облученных зерен в пробе (1-10%), малую продолжительность облучения и другие признаки, указывающие на существенно иные условия облучения, чем условия на поверхности планетного тела, подобного лунному. Обна-

руженное нами по характеристикам треков в кристаллах оливина метеорита Алленде изменение формы энергетического спектра по сравнению с современным спектром может свидетельствовать об облучении зерен минерала в расширяющейся оболочке Сверхновой.

АССОЦИАЦИЯ НИКЕЛИСТОЕ ЖЕЛЕЗО, ТРОИЛИТ, САМОРОДНАЯ МЕДЬ  
В КАМЕННЫХ МЕТЕОРИТАХ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ  
ТЕМПЕРАТУР ОБРАЗОВАНИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Е.Г.Осадчий

Черноголовка, СССР

1. Топологический анализ системы Fe-Cu-S и имеющиеся экспериментальные данные позволяют установить, что ассоциация Fe, FeS, Cu может существовать до 694°C. Выше этой температуры в равновесии с Fe и FeS будет устойчив борнит. Ассоциация Fe, FeS, Cu, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> при 694°C и 1 атм. является неинвариантной в координатах  $f_{S_2}$ -T

Однако приложение расчетных данных не вполне корректно, т.к. в хондритах всегда присутствует никель, образующий с железом фазы камасит и тэнит, а также входит изоморфно в троилит. Для определения возможности существования равновесных ассоциаций никелистого железа и троилита с медью или борнитом и определения температуры смены меди борнитом необходимы экспериментальные данные.

2. Эксперимент проводился в эвакуированных кварцевых ампулах методом появления фазы. В качестве реагентов использовались синтетический троилит, медь металлическая и тонкая стружка железного метеорита Сихотэ-Алинь. Фазовый состав определялся рентгенометрически, а состав фаз методом микрозондового анализа.

3. Температура перехода медь борнит составляет 680±5°C. Таким образом, железо-сульфидная составляющая хондритов не зафиксировала температуры выше 680±5°C. Состав борнита отличается от теоретического более высоким содержанием Fe, S и присутствием Ni; Cu - 61,0; Fe - 12,5; Ni - 1,1; S - 26,1; сумма

99,7. Это указывает на существование твердого раствора борнит-троилит и изоморфное вхождение никеля в борнит. Близость экспериментальных и расчетных данных объясняется незначительным отклонением твердых растворов, с участием никеля от идеальности.

ХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ КСЕНОЛИТОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В УГЛИСТЫХ ХОНДРИТАХ

А. Эль-Гореси

Гейдельберг, ФРГ

Углистые хондриты C2 и C3 (Allende, Leoville, Murchison) содержат светлые включения, очень сильно обогащенные тугоплавкими элементами Ca, Al и Ti. Было установлено, что повышено содержание и других тугоплавких литофильных и сидерофильных элементов (Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, REE, W, Mo, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Rt... и т.д.) по сравнению с количеством этих элементов в C1 хондритах. Для установления минералогии этих тугоплавких сидерофильных элементов и понимания истории образования светлых включений, большое число включений из Allende и Leoville изучалось на микрозонде и сканирующем электронном микроскопе. Тугоплавкие элементы были найдены в двух хорошо различимых типах объектов.

I. Объекты с очень сложной минералогией (ксенолиты), состоящие из силикатов, фосфатов, сульфидов, окислов, Fe-Ni сплавов и многочисленных зерен тугоплавких сидерофильных элементов (Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt). Ксенолиты также содержат Mo и W в виде молибденита и вунгстенита. Наряду с сидерофильными тугоплавкими элементами были найдены летучие элементы типа Zn, Ga, Ge, As, Sn либо в элементарной металлической форме в сплавах с Fe-Ni, либо друг с другом. Все найденные фазы представлены в виде тонкозернистых агрегатов, указывающих на аккрецию при очень низких температурах. Примечательным является нахождение в окисленном состоянии некоторых тугоплавких металлов, таких как Ta, Nb, V и т.д., что предполагает значительно более окислительные условия, чем возможны для образования при конденсации из первичной солнечной туманности.

2. Отдельные металлические шарики сидерофильных тугоплавких элементов (Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt) всегда сохраняют соотношение распространенности в космосе. Удивительно, но эти шарики, в противоположность ксенолитам, также содержат Nb, Ta и иногда Zr в металлическом виде. Это указывает на сидерофильное поведение этих элементов в некоторых углистых хондритах. Ксенолиты и металлические шарики не встречаются вместе в одних и тех же светлых включениях. Все это указывает на то, что ксенолиты и металлические шарики образуются из двух различных источников.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ,  
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ХОНДРИТЕ САРАТОВ  
КАК В ВЕРОЯТНОЙ МОДЕЛИ ИСХОДНОГО ВЕЩЕСТВА  
МАНТИЙНОГО ПЛАТИНОНОСНОГО РУДОГЕНЕРИРУЮЩЕГО ИСТОЧНИКА

Л.В.Разин, Г.А.Хоменко

Магадан, СССР

1. В силикатной фракции оливин-бронзитового хондрита Саратов, принимавшейся в экспериментах А.П.Виноградова (1961) за модель недифференцированного вещества мантии Земли, находятся примеси элементов платиновой группы (ЭП), золото и серебро. Они, вероятно, химически входят в состав пироксенов, оливинов ( $\text{Fe}_{15-25}$ ) и бурого стекла. Данные силикаты, считающиеся расплавленными образованиями, накапливают примесные ЭП и Au в минимальных количествах ( $0,01 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-4}$  вес.%), а серебра - в наибольшей степени (до  $36 \cdot 10^{-4}\%$ ) в сравнении с остальными минералами метеоритов.

2. Максимальные концентрации примесных ЭП ( $n \cdot 10^{-4}\%$ : Pt - 16, Pd - 10, Ir - 3,6, Rh - 5, Os - 3,7, Ru - 3,3) и Au ( $8,8 \cdot 10^{-4}\%$ ) обнаружены в металлической фракции, относимой А.П.Виноградовым (1971) к продуктам конденсации из паровой фазы протопланетного облака.

3. В рудно-силикатных хондрах рассматриваемых в качестве вероятной модели исходного вещества мантийного платиноносного ру-

догенерирующего источника, выявлены две группы форм нахождения Pt, Pd и Au : абсолютно преобладающая (> 99,5 отн.%) примесная и резко подчиненная (< 0,5 отн.%) собственно минеральная. Примесные формы ЭПГ и Au обнаружены в составе силикатной фракции (бурое стекло, слагающее 65–80 объемных процентов хондр, 5–25 об.% ортопироксена, 3–14 об.% оливина –  $Fe_{20-25}$ ), а также в металлической фракции (на долю которой приходится 3–32 об.% от массы хондр) и в акцессорном троилите (0,5–3 об.% хондр).

Для силикатно-рудных хондр (на 65–70 об.% из Fe-Ni сплавов), имеющих близкий минеральный состав, выявляется обратная зависимость между содержанием в них ЭПГ и Au и размером этих выделений, что отражает процесс рассеяния благородных металлов при агломерации и одновременном остывании укрупняющихся хондр.

#### О ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ ЖЕЛЕЗНОГО МЕТЕОРИТА АЛИСКЕРОВО

С.Г.Желнин, А.А.Пляшкевич, Л.Н.Пляшкевич,  
С.М.Сандомирская

Магадан, Москва, СССР

1. Метеорит Алискерово найден 10 июля 1977 г. в Билибинском районе Чукотского национального округа Магаданской области в долине р. Майнги-Пауктуваам на границе аллювиальных отложений с коренными породами на глубине 7–8 м от поверхности.

2. Метеорит имеет обтекаемую клинообразную форму и размеры 440x260 мм при наибольшей толщине 110 мм. Регмаглиптовый рельеф поверхности выражен довольно слабо; мелкие выступы сглажены и видны отчетливые следы окатывания в русле водного потока. Вес метеорита 58,4 кг.

3. Главная составная часть метеорита – никелистое железо, составленное камаситом 68%, тэнитом 5% и плесситом 25%. В виде примесей установлены: шрейберзит и рабдит 1–2%, добреелит, лимонит; с некоторой долей условности диагностированы треворит и маггемит, предполагается наличие троилита. В очень малых коли-

чествах встречены два недиагностированных минерала с низкими значениями отражающей способности.

4. Состав основных минералов: камасит — Fe 93,62; Ni 6,49; Co 0,58; сумма 100,69%; гэнит резко неоднороден и в двух различных участках Fe 45,62, 65,78; Ni 54,91, 33,06; Co 0,14, 0,58; суммы 100,67, 99,42. Формула шрейберзита на основе полученных результатов (данные двух анализов) в упрощенном виде  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{P}_2$

5. Химический состав метеорита: Fe 86,84; Ni 8,98; Co 0,70; P 0,31; S 0,023; Cu 0,02; C 0,78; V 0,01;  $\text{SiO}_2$  0,42;  $\text{H}_2\text{O} \pm 2,00$ ; сумма 100,07%. Плотность никелистого железа 7,28 г/см<sup>3</sup>.

6. На основании приведенных данных с учетом ширины балок камасита (1–3 мм) метеорит Алискерово может быть классифицирован как октаэдрит с переходной от грубой к средней структурой, а по новой классификации (Scott and Wason, 1975) может быть отнесен к группе ШВ.

#### УДАРНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДСТИЛАЮЩИХ ПОРОДАХ ИЗ КРАТЕРА РИС (ФРГ)

В.Штеле

Гейдельберг, ФРГ

Кратер Рис в северной части ФРГ представляет собой неглубокую впадину круглого сечения около 24 км диаметром и глубиной 800 м. Этот кратер образовался от удара каменного метеорита о слой мезозойских отложений мощностью 500–650 м. Под этими осадочными породами находятся палеозойские метаморфические или магматические породы, слагающие дно метеоритного кратера.

Ударнометаморфизованные породы находятся в разных соотношениях и с разной степенью удара в виде пестрой брекчии и зквита, которые образуют два блока внедрения в кратере Рис. Только в зквитовой брекчии, содержащей стекло, представлен весь ряд от умеренно до сильно измененных ударом кристаллических пород. Подвергнутые удару кристаллические породы различного типа были взяты из 10 карьеров зквита вокруг кратера Рис. Для установления

распределения различных типов кристаллических пород вокруг кратера и степени их изменения ударным метаморфизмом было изучено огромное число образцов зювита.

Основные типы пород, известные по кристаллическим глыбам кратера Рис, были также найдены в зювитах. В настоящей систематике был описан весь ряд этих пород от неподвергнутых удару, до стадии сильно ударного метаморфизма: амфиболиты, известково-силикатные гнейсы, гранат-кордиерит-силлиманитовые гнейсы, роговообманковые гнейсы, бластомилониты, граниты, гранодиориты, тоналиты, роговообманковые пятнистые диориты, диориты, редвигиты и роговообманковые керсантиты.

Петрографически были задокументированы все семь стадий ударного метаморфизма. Например, в самом высоком седьмом классе сильно подверженные удару породы состоят из неполных смесей минеральных сплавов, за исключением тугоплавких минералов, таких как силлиманит или апатит.

#### ШОКОВЫЙ МЕТАМОРФИЗМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ АСТРОБЛЕМЫ ЯНИСЬЯРВИ)

В.И.Фельдман, Л.Б.Грановский, Н.Н.Никишина

Москва, СССР

Астроблема Янисьярви (Ю.Карелия) имеет поперечник около 10 км и образовалась около 700 млн. лет назад при ударе метеорита по нижнепротерозойским метапелитам. Диаплектовые преобразования в кварце, биотите, ставролите и гранате отражают различное поведение этих минералов под воздействием ударной волны. Для их характеристики изучены плотность, оптические свойства, дифрактограммы, инфракрасные спектры и спектры поглощения в видимой области (последние для диаплектовых минералов изучались впервые).

Для кварца обнаружены все описанные в литературе преобразования, что позволило использовать этот минерал для определения ударной нагрузки на парагенные с ним цветные силикаты.

Сравнение поведения перечисленных выше минералов, позволяет наметить следующую стадийность их преобразования под действи-

ем ударных волн: 1) дробление минерала на блоки (что сопровождается уменьшением интенсивности полос поглощения в оптическом и ИК-спектрах, пиков на дифрактограмме); 2) уменьшение дальнего порядка структуры (проявляющееся в смещении полос поглощения в спектрах и части пиков на дифрактограммах); 3) постепенное разрушение структуры, деформация и разрыв ряда связей, изменение энергетических состояний группировок атомов в структуре (сказывающееся в вырождении полос поглощения в оптических и ИК-спектрах, изменение окраски и плеохроизма, исчезновение большинства пиков на дифрактограммах); 4) остеклование минерала (до рентгеноаморфного состояния) или его распад на новые фазы (биотит).

#### СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ ФАКТОРОВ УДАРНОГО МЕТАМОРФИЗМА ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД

А.А.Вальтер, Е.П.Гуров

Киев, СССР

Предлагается различать два основных фактора ударного метаморфизма гранитоидов: степень ударного сжатия, определяющая величину импульсного давления, шокую и остаточную температуру и (второстепенный) – продолжительность импульса. Продолжительность импульса в первом приближении определяется временем прохождения ударной волны до тыльной поверхности метеорита, т.е. размерами метеорита и его скоростью.

На примере кварца рассмотрено влияние продолжительности импульса на степень деформации зерен. В качестве типичных деформаций рассмотрены  $\omega$ ,  $\mathcal{L}$  и другие системы планарных элементов.

Установлена неравномерная степень деформации различных минералов (кварца, граната, полевых шпатов, биотита) в пределах консолидированных обломков гранитоидов. Велись исследования ударной фрагментированности зерен по методу Херца и Квайда. Во всех случаях была установлена более низкая степень деформации биотита, чем каркасных силикатов, что следует объяснить более высокой сжимаемостью биотита. Отчасти полученный результат может

быть объяснен иной формой зависимости деформации биотита от продолжительности импульса, чем для каркасных силикатов.

Из результатов изучения ударного метаморфизма и ударного плавления в гранитоидных мишенях Украинских кратеров сопоставлены режимы термического разложения и ударного плавления ряда минералов.

Получены ИК- и  $\gamma$ -резонансные спектры массивных импактитов. Сделан вывод о низком значении  $P_{O_2}$  при образовании импактитов (менее  $10^{-5}$  атм) и большем упорядочении в стекле тетраэдрических катионов (Al, Si), чем  $Fe^{2+}$ .

Установлен новый индикатор высоких остаточных температур - стабилизированная примесями кубическая форма  $ZrO_2$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШПИНЕЛЕВЫХ КАТАКЛАЗИТОВ

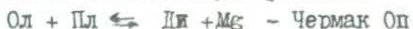
Бенс А.Е., Гроув Т.Л., Линдслей Д.Х.

Нью-Йорк, США

Очень небольшое количество обломков пород из горных районов фракции 2-4 мм, доставленных Аполлоном-17, содержит ассоциацию форстеритовый оливин - алюминий, содержащий энстатит - анортит-плеонаст. Объемные составы, рассчитанные с помощью фазовой химии и модальной минералогии, показывают, что фазовые соотношения в системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  могут быть использованы для понимания лунной литологии. Субсолидусные соотношения для двух составов в этой системе были изучены Куширо и Йодером (1966), которые выявили важную реакцию, чувствительную к давлению,  $Ф + АН \rightleftharpoons Ди_{тр} + Эн_{тр} + Шп$ . Бенс и Мак Ги (1975) определили P-T условия равновесия при  $1200^{\circ}C$  и 2-3 кбар, используя это наблюдение, растворимость  $Al_2O_3$  в ортопироксене (Обата, 1976), отсутствие кольцевого клинопироксена, редкое присутствие кордьерита и оливин-шпинелевый геотермометр. Эти вычисления имеют большую неопределенность, поэтому мы провели эксперименты при высоком давлении на составе, приближающемся к лунной кристаллической ассоциации.

Две кристаллических исходных ассоциации, приготовленные из смеси окислов, синтезировались в железных капсулах при 1200°C в течение 5 дней в вакуированной кварцевой трубке и при 10 кбар, 1275°C в течение 7 часов в аппарате "поршень-цилиндр". Продукты из опытов в аппарате "поршень-цилиндр" затем помещались в железные капсулы и выдерживались при 8 кбар, 1280°C и 13 кбар, 1275°C в течение 3 дней.

Опыт по синтезу в вакуированной кварцевой трубке дает ортопироксен с низким содержанием волластонитового и Al-компонента, который сосуществует со шпинелью, плагиоклазом и оливином. В опыте при 8 кбар плагиоклаз и оливин сохраняются со шпинелью и более кальциевым и глиноземистым ортопироксеном. Изменения в составе ортопироксена соответствуют реакции:



При дальнейшем увеличении давления оливин поглощается и образуется ассоциация низкокальциевый ортопироксен, высококальциевый клинопироксен, плагиоклаз и шпинель. Количество шпинели и плагиоклаза увеличивается и уменьшается соответственно.

Эксперимент в вакуированной кварцевой трубке является синтезом, а эксперименты при 8 кбар и 13 кбар являются только "обратимыми", в том смысле, что состав ортопироксена изменяется, а оливин и богатый кальцием ортопироксен реагирует последовательно. Если термодинамические расчеты Обата (1976) применимы, мы можем наложить ограничения на условия равновесия лунных шпинелевых катаклазитов. Расчеты Обата (1976) свидетельствуют, что оливин+плагиоклаз, поглощаемые реакцией, являются зависимыми от давления. Наши опыты при 8 кбар и в вакуированной кварцевой трубке дают две калибровочные точки для изоплет глиноземсодержащего ортопироксена в поле стабильности ассоциации оливин+плагиоклаз. По среднему процентному содержанию алюминия в октаэдрических позициях в эксперименте и в природном ортопироксене, мы даем предварительную оценку давления 3+1 кбар, которое соответствует глубине 60±20 км.

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Акелла Й. 136  
 Акасака М. 129  
 Алексеева С.А. 8  
 Алиев Р.М. 89  
 Альшинская И.И. 105  
 Амтхауэр Г. 26, 34  
 Аранович Л.Я. 75  
 Архипенко Д.К. 22, 25  
 Ашихмина Н.А. 128  
  
 Бабушка В. 51  
 Бабушкина М.С. 28  
 Багмут Н.Н. 14  
 Балицкий В.С. 97  
 Бамбауэр Х.У. 46  
 Баринский Р.Л. 7  
 Баронне Н. 98  
 Барсуков В.Л. 126  
 Барышникова Г.В. 137  
 Басэк, Питер Р. 36  
 Бахтия А.И. 18  
 Башкиров Ш.Ш. 98  
 Безсмертная М.С. 118  
 Бейли С.В. 58  
 Белицкий И.А. 10  
 Белов Н.В. 105  
 Бенс А.Е. 146  
 Богатиков О.А. 128  
 Бокий Г.Б. 22  
 Бондарь А.М. 22  
 Бонев Н. 96  
 Брытов И.А. 6  
 Букин А.С. 55  
 Букин Г.В. 65, 112  
  
 Вальтер А.А. 145  
 Валетов Т.А. 32  
 Вельде Б. 98  
 Вендрелл-Саз М. 121, 122  
 Венсдрегт С.Ф. 90  
 Вилл Г. 48  
 Винокуров В.М. 18  
 Виттакер Е.Дж.У 59  
 Вишневский С.А. 135  
 Войтгт 83  
 Воскресенская И.Е. 110  
 Вохтен Р.К. 81  
 Вэблен Давид Р. 36  
 Вяльсов Л.Н. 115  
  
 Габуда С.П. 10  
 Ганеев Н.Г. 103  
 Гангули Инбамитра 82  
 Генкин А.Д. 128  
 Генаева Л.И. 138  
 Герасимов Е.К. 15  
 Гилянская Л.Г. 15  
 Гоз С. 43  
 Готтарди Г. 36  
 Грановский Л.Б. 144  
 Григорьев Д.П. 80, 125  
 Григорьева И.И. 31  
 Гроув Т.Л. 146  
 Гуров Е.П. 145  
 Гэмбл Р.П. 130  
  
 Дайняк Л.Г. 55  
 Дебольский Е.И. 5  
 Демьянец Л.Н. 102

Денкс В.П. 70  
Джонсен О. 50  
Диков Ю.П. 5  
Дмитриева О.В. 109  
Долгов Ю.А. 135  
Долин С.П. 5  
Донепких В.И. 8  
Дриц В.А. 55  
Драгостинова В. 74  
Дудельзак А.Э. 70

Еванс Б.Дж. 26  
Егоров В.К. 66  
Екимов С.П. 28  
Елисеев А.В. 112  
Ефремова Е.П. 107

Желнин С.Г. 142

Загайнов Е.Ф. 8  
Звягин Б.Б. 54  
Зейферт К.Ф. 83  
Зырянов В.И. 75

Иванов А.В. 127, 134  
Иванова Н.И. 73  
Иодде П.А. 80

Камарго В. Дж. Р. 60  
Карпова О.В. 128  
Карпентер М.А. 53  
Карут-Мюллер С. 122  
Кашкаров Л.Л. 138  
Кинг Х.Е. 38  
Киров Г.Н. 74  
Китамура Й. 104  
Кляхин В.А. 65, 99  
Кнёль Г.Д. 132

Ковалева Л.Т. 25  
Коган Б.С. 73  
Коизуми М. 104  
Комацу Х. 100  
Комова В.В. 97  
Конашенков К.И. 6  
Короткова Н.Н. 138  
Котельников А.Р. 75  
Котов Н.В. 52  
Красников В.И. 72  
Кроль Х. 42, 46  
Кроитору С.Г. 8  
Ксендзов С.Я. 30  
Кузнецов В.А. 107  
Кузнецов Г.В. 20  
Куликова И.М. 7  
Кумадзава М. 51  
Куме Ш. 104  
Кунц А.Ф. 106

Лаврентьева И.В. 75  
Лаврухина А.К. 137, 138  
Лазько Е.Е. 128  
Лангер К. 21  
Лапидес И.Л. 32  
Лапутина И.П. 128  
Лапухова Е.С. 56  
Лебедев А.С. 65, 99  
Лебедева С.И. 120  
Леонюк Н.И. 105  
Ливини Э. 93  
Линдслей Д.Х. 146  
Литвин Б.И. 109  
Литовченко А.С. 14  
Лобачев А.Н. 102, 108  
Лопес-Солер А. 122  
Лохова Г.Г. 65

Магидович Т.С. 128  
Мадурейра Дж.Б. 60  
Макаров Е.С. 133  
Мак-Свин Х.У. 131  
Мальшева Т.В. 33  
Матросов В.Н. 112  
Матрсов И.И. 24  
Матяш И.В. 14  
Машковцев Р.И. 13  
Мерлино С. 39  
Миддлтон А.П. 59  
Минеева Р.М. 54  
Минько О.Е. 16  
Муратов Э.М. 116

Навроцки А. 77  
Назаров М.А. 126, 127, 134  
Никитина Л.П. 28  
Никишина Н.Н. 144  
Никольская Л.В. 25  
Нишида Т. 91  
Новер Г. 48  
Новиков Г.В. 66  
Нозик Ю.З. 64

Озерова Н.А. 97  
Окамура Ф.Г. 43  
Оно И. 51  
Онума К. 129  
Орехов Е.А. 25  
Осадчий Е.Г. 139  
Ошерович Э.З. 28

Паулич П. 101  
Павлов Н.В. 31  
Пальчик Н.А. 25  
Паливцова М. 135  
Пашкова А.В. 105  
Пентингхауз Х. 62

Пеньков И.Н. 31  
Перцов Н.В. 73  
Перчук Л.Л. 75  
Пескин В.Ф. 108  
Платонов А.Н. 16  
Пляшкевич А.А. 142  
Пляшкевич Л.Н. 142  
Подлесский К.К. 75  
Польшин Э.В. 16  
Попова В.И. 92  
Пополитов В.И. 108  
Порошин Е.Е. 30  
Поспелова Л.Н. 15  
Превитт Ч.Т. 38  
Прошко В.Я. 14

Рагер Х. 11  
Разин Л.В. 141  
Ракчеев А.Д. 119  
Ремо Г.А. 81  
Рипинин О.И. 65  
Родригез Р. 23  
Родэ О.Д. 127  
Ромашенко Ю.Н. 6  
Рудашовский Н.С. 80

Саксена С.С. 79  
Самойлович М.И. 25  
Самсонова Е.А. 22  
Самотон Н.Д. 94  
Сандомирская С.М. 142  
Свешникова Е.В. 128  
Сипавина Л.В. 66  
Скворцова З.Н. 73  
Соболев В.В. 8  
Соболева С.В. 54  
Соляцев В.П. 13, 65, 112  
Стоплер Е. 131

Строителев С.А. 83  
Суматохин В.А. 72.  
Сумино И. 51  
Сунагава И. 87  
Суриков В.В. 78  
Суханов М.К. 128  
Суховерхова М.В. 15  
**Сычугов В.С.** 72

Тагано Ю. 91  
Такубо Х. 104  
Таран М.Н. 16  
Тарасов Л.С. 126, 134  
Тарашан А.Н. 20  
Таяда Д. 23  
Тимченко Т.И. 105  
Тобелко К.И. 134  
Траскин В.Ю. 73  
Тредголд Я.М. 40  
Тейлор Л.А. 130

Уварова Т.Г. 102  
Удовкина Н.Г. 128  
Уилл Дж. 83  
Уинтер Дж.К. 43  
Урусов В.С. 76

Фаворов В.А. 72  
Федерико Б. 93  
Фекличев В.Г. 89  
Фельдман В.И. 144  
Феллус О. 88  
Фиала Ю. 51  
Филизова Л. 74  
Флоренский К.П. 127  
Фонт-Алтаба М. 23  
Фонткуберта Д. 23  
Фрих-Хар Д.И. 128

Харченко Е.И. 65, 112  
Хафнер С.С. 9  
Хинц Е. 83  
Хисина Н.Р. 133  
Холл С.Х. 58  
Хоменко Г.А. 141  
Хорнеман У. 49

Цветков Е.Г. 112  
Цемич Л. 83  
Цимбальникова А. 135

Чекин С.С. 94  
Челищев Н.Ф. 68  
Черепанова Т.А. 95  
Чвилева Т.Н. 118

Щацкий В.С. 99  
Ширмер У. 46  
Шнейдер Г. 47  
Штеле В. 143  
Штёфлер Д. 49, 132  
Шульен С. 49  
Шумская Н.И. 117

Шербакова В.Н. 10  
Шербакова М.Я. 13, 56

Эванс Б. Дж. 34  
Эль-Гореси А. 140

Юрек К. 135  
Юсупов Т.С. 56

Яги К. 129  
Яковлев В.В. 31  
Яковлев О.И. 127

## О Г Л А В Л Е Н И Е

ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ .....	3
РОСТ КРИСТАЛЛОВ .....	87
РУДНАЯ МИКРОСКОПИЯ .....	115
КОСМИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ .....	125

Технический редактор *Л.А. Жукова*

---

Подписано к печати 8.VI.1978г. МН 07475.  
Бумага 60×84/16. Печ.л. 9.5. Уч.-изд.л. 9.0.  
Тираж 990. Заказ 266. Цена 63 коп.

---

Институт геологии и геофизики СО АН СССР  
Новосибирск, 90. Ротапринт.

Цена 63 коп.

2668