

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
(ВИМС)

РЕНТГЕНОГРАФИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
И РЕАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

(Сборник научных трудов)

Москва, 1978

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
(ВИМС)

РЕНТГЕНОГРАФИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
И РЕАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ МИНЕРАЛОВ

(Сборник научных трудов)

2745

Москва, 1978



Редакционная коллегия:

*Г.А.Сидоренко (отв. редактор), В.А.Франк-
Каменецкий, С.И.Берхин, Е.П.Соколова,
А.И.Комков, Е.М.Доливо-Добровольская,
Г.К.Кривоконова, Н.И.Органова*

Содержание

Предисловие	5
Дьяконов Ю.С. К методике интерпретации кривых распределения слоев в прямом методе расшифровки смешаннослойных структур	7
Волкова С.А., Горбачев Б.Ф., Кринари Г.А. Применение метода "рентгеновских косых текстур" для исследования структурных особенностей каолинитов	14
Соколова М.Ф. Об оптимальных условиях регистрации дифрактограмм глинистых минералов	28
Шитов В.А., Куликова Г.В. Новая структурная разновидность шамозита	40
Хейров М.Б. Рентгенодиагностика монтмориillonита с учетом обменного комплекса и условий съемки рентгенограмм	47
Кривоконева Г.К. Анализ методик рентгенографического определения структурного состояния щелочных полевых шпатов	61
Соседко Т.А., Блюман Б.А. К вопросу о дифференцированном изучении структурных особенностей калиевых полевых шпатов в породе	76
Кривоконева Г.К., Солнцева Л.С. Сопоставление рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик структурного состояния калиевых полевых шпатов	83
Тумуров Г.Т. Оценка степени совершенства кристаллического строения жильного кварца	88
Широкий О.И., Тумуров Г.Т. О зависимости степени совершенства кристаллического строения и пьезоэффекта жильного кварца в связи с условиями его образования	94
Миллионщик А.А. Количественный фазовый анализ речнометалльного сырья	99
Овеченко И.Т., Христофоров Б.С. Влияние изоморфных примесей меди и магния на свойства каламина ...	105
Комков А.И. О рентгеновской методике идентификации метамиктных танталониобатов	114
Комков А.И., Дубик О.Ю. Кристаллические фазы в системах $UO_2(U_3O_8)-Nb_2O_5-TiO_2$ и $UO_2(U_3O_8)-Ta_2O_5-TiO_2$ и их рентгенографические характеристики	147
Наседкин В.В., Органова Н.Г., Бокий Г.Б., Бондарь А.М., Горшков А.И., Зиборова Т.А., Марсий И.М., Пилоян Г.О., Фролова К.Е., Самсонова Е.А., Голубков В.В., Соколов Ю.Г., Титов А.П. Комплексное изучение вулканического стекла	153

Кашкай М.А., Алиев А.А., Махмудов С.А., Мустафазаде Б.В. Рентгенографическое исследование пирротинов колчеданно-полиметаллических месторождений южного склона Большого Кавказа	168
Косяк Е.А., Тойбаева В.Ю., Яровой А.П., Макаров В.Б., Рентгенографическое исследование борнита	176
Вяхирев Н.П. Модернизированная защита к рентгеновским дифрактометрам ДРОН-1,5 и ДРОН-2	182
Вяхирев Н.П. Увеличение чувствительности регистрационной схемы дифрактометров УРС-50И и УРС-50ИМ	188
Варга В.В. Проекционная рентгеновская микроскопия и ее применение для изучения минералогических объектов (на микроскопе МИР-2)	190

Предисловие

Рентгенография минерального сырья продолжает развиваться как метод анализа вещественного состава руд и горных пород, как метод изучения реального строения минералов и их синтетических аналогов. Рентгенография как метод уже давно вышла за пределы НИИ и широко используется в производственных организациях Мингео СССР и других ведомств как средство диагностики минералов и фазового анализа горных пород и продуктов технологической переработки руд. Однако диагностика, оставаясь важнейшей задачей, далека от полной реализации возможностей рентгенографии при изучении природных объектов. Метод позволяет "извлечь" из минералов богатую генетическую информацию, выявляя их структурные типоморфные особенности: по вариациям структурных параметров можно судить об изменении состава минерала, о различной степени его упорядоченности, о характере структурных нарушений и т.п.

Вместе с тем повышение информативности метода требует совершенствования техники эксперимента и обработки его результатов. Рассмотрению именно этих двух аспектов развития рентгенографии и посвящен основной объем сборника, статьи которого содержат методические рекомендации по рентгенографическому изучению таких широко распространенных минеральных объектов как глинистые образования, полевые шпаты, кварц. Методическую направленность имеют и статьи по танталониобатам. Целый ряд статей отражает вопросы совершенствования техники эксперимента, призванные способствовать получению более надежных результатов.

Микрорентгенография или рентгеновская микроскопия еще мало привлекается к решению практических минералогических задач изучения вещественного состава и строения руд и пород. Именно поэтому возможностям рентгеновской микроскопии посвящена в сборнике статья В.В.Варга, учитывая при этом обеспеченность реализации метода серийной аппаратуры отечественного производства.

Редколлегия надеется, что материалы сборника найдут широкое применение в практике работ производственных организаций Мингео СССР при изучении вещественного состава руд и решении генетических вопросов средствами рентгенографического анализа.

Ю.С.Дьяконов

К методике интерпретации кривых распределения слоев в прямом методе расшифровки смешаннослойных структур

/ВСЕГЕИ/

В прямом методе расшифровки смешаннослойных структур /Дьяконов, 1961; 1974/ анализируется функция $\Psi'(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} J(s) \cos(sz) ds$. Здесь $J(s)$ - интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от базальных плоскостей с поправками на лоренцполяризационный фактор; $s = \frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda}$ ϑ - угол Вульфа-Брегга; λ - длина волны рентгеновских лучей; z - текущая координата по перпендикуляру к слоям.

$\Psi'(z)$ имеет смысл обобщенной одномерной функции Патерсона и для структур из односортовых слоев отличается от нее лишь постоянным множителем. Как известно /Джеймс, 1950/, одномерная функция Патерсона имеет главные и дополнительные побочные максимумы. Главные максимумы представляют собой нулевой пик, повторяющийся через промежутки Z_0 , равные периоду идентичности структуры, и зависят, таким образом, от пространственного расположения слоев в направлении Z . Дополнительные побочные максимумы располагаются между главными симметрично значениям Z , кратным $\frac{Z_0}{2}$, и зависят от пространственного расположения атомов внутри слоев в направлении Z .

Для смешаннослойных структур, состоящих из различных слоев и не имеющих единого периода идентичности, главные максимумы (Z), которые по-прежнему несут информацию

о пространственном расположении слоев, уже не будут просто повторяемыми решеткой нулевыми максимумами. В этом случае они располагаются при значениях Z , равных расстояниям между идентичными слоями, а их относительное значение тем больше, чем чаще встречаются в структуре соответствующие межслоевые расстояния /Дьяконов, 1961/.

Наиболее просто интерпретируется $\Psi'(Z)$ для идеализированной модели смешаннослойных структур, в которой переслаиваются одинаковые слои, разделенные различными по размерам в направлении Z пустыми межслоевыми прослойками /Дьяконов, 1974/. К этой модели приближаются все реальные смешаннослойные минералы, в которых слои отличаются только размерами и содержанием межслоевых прослоек, обладающих значительно меньшей массой, чем слои в целом. В этом случае для наиболее распространенных бинарных смешаннослойных минералов, состоящих из слоев типов А и В с элементарными межслоевыми расстояниями d_A и d_B , прежде всего, определяются доли комбинаций из m слоев А и n слоев В:

$$W_{mn}^3 = \frac{h_{mn}}{H}, \quad (m, n = 0, 1, 2 \dots), \quad \text{где}$$

h_{mn} - высота главного максимума /пика/ на кривой $\Psi'(Z)$ при $Z_{mn} = md_A + nd_B$; $H = \sum_{m=0}^q h_m(q-m)$; $q = m+n$. Экспериментально определенный по $\Psi'(Z)$ набор величин W_{mn}^3 для различных q содержит всю необходимую информацию о переслаивании.

Таким образом, определение W_{mn}^3 связано с измерением высот главных пиков h_{mn} по кривой $\Psi'(Z)$. При этом нередко возникает затруднение, вызываемое тем, что главные пики могут накладываться на побочные, и для исключения влияния побочных пиков высоты главных пиков необходимо измерять не от их основания, а от уровня других близлежащих побочных пиков /Дьяконов, 1962, 1966/. В результате возникает некоторая неопределенность в уровнях начала отсчета главных пиков.

Чтобы избежать этого затруднения и измерять высоты всех главных пиков единообразно от оси абсцисс графика

$\psi'(z)$, совпадающей с нулевой линией $\psi'(z)$, по смыслу, не может принимать отрицательных значений/, можно воспользоваться следующим приемом. Допустим, что главные пики сопровождаются дополнительными побочными пиками a , расположенными при $Z = Z_{\min} \pm Z_a$, причем $Z_a < d_A < d_B$. Высоты побочных пиков, очевидно, будут пропорциональны высотам главных пиков, возле которых они возникают. Коэффициент пропорциональности K можно определить по высотам нулевого главного пика и сопровождающего побочного пика при $Z = Z_a$. Если высота нулевого главного пика H_0 , а высота побочного пика h_a , то $K = \frac{h_a}{H_0}$. Теперь легко определить вклад побочных пиков в высоты любых главных пиков в случае их наложений. Рассмотрим два пика, расположенные на расстоянии Z_a друг от друга, причем каждый из них есть результат наложения главного пика с побочным. Пусть D и F - непосредственно измеренные высоты наложенных пиков, а $h_{m_1n_1}$ и $h_{m_2n_2}$ - высоты соответствующих главных пиков, которые нужно определить. Они связаны следующими соотношениями:

$$h_{m_1n_1} + kh_{m_2n_2} = D$$

$$h_{m_2n_2} + kh_{m_1n_1} = F$$

Решая эту простую систему линейных уравнений, определяем $h_{m_1n_1}$ и $h_{m_2n_2}$. Если на кривой $\psi'(z)$ имеется три пика с наложениями главных и побочных максимумов, причем второй пик отстоит от первого, а третий от второго на Z_a , то получится система из трех линейных уравнений с тремя неизвестными. Если, наконец, кроме побочных пиков a , имеются еще другие побочные пики, которые могут накладываться на главные, то для них также определяются коэффициенты пропорциональности по высотам нулевого пика и относящихся к нему побочных пиков, расположенных в интервале $0 < Z < d_A$. Определение высот главных пиков по высотам суммарных наложенных пиков и в этом случае приводит к решению систем линейных уравнений с несколькими /обычно немногими/ неизвестными.

В качестве примера рассмотрим расчет высот главных пиков на кривой $\psi'(z)$ /рис. / для смешаннослойного м.не-

рала хлорит-монтмориллонит, обработанного глицерином. Кривая была вычислена по набору базальных отражений со следующими значениями межплоскостных расстояний и относительных интегральных интенсивностей /в скобках/: 31,9 /78/; 15,32 /100/; 7,91/25/; 5,36 /2/; 4,68/22/; 3,58/10/; 2,886 /5/; 2,026/1/; 1,828/0,1/; 1,569/0,3/.

На кривой выделены главные пики А и В, вызываемые элементарными хлоритовыми /14,25 Å/ и монтмориллонитовыми /18 Å/ слоями, а также главные пики А², АВ, А²В и др., вызываемые различными комбинациями этих элементарных слоев. Наряду с главными имеются побочные пики а и б, закономерно сопровождающие каждый главный пик и налагающиеся на них. По высоте нулевого главного пика и относящихся к нему побочных пиков были определены коэффициенты пропорциональности $K = \frac{h_A}{h_0}$ и $p = \frac{h_b}{h_0}$. Высоты главных пиков А и В были установлены по системе уравнений:

$$h_A + kh_B = D$$

$$h_B + kh_A = F, \text{ где}$$

D и F — измеренные по кривой $\Psi'(z)$ от оси абсцисс высоты пиков А и В с наложениями побочных пиков а. По аналогичным системам уравнений были найдены высоты главных пиков А², АВ; А³, А²В и А⁵В, А⁴В².

Высоты главных пиков А⁴, А³В и А²В² были определены по следующей системе уравнений:

$$h_{A^4} + kh_{A^3B} = D$$

$$h_{A^3B} + kh_{A^4} + kh_{A^2B^2} = F$$

$$h_{A^2B^2} + kh_{A^3B} = G$$

D, F и G — измеренные по кривой $\Psi'(z)$ высоты пиков А⁴, А³В и А²В² с наложениями побочных пиков а. Необходимо заметить, что высота G создается не только главным пиком А²В² и побочным пиком а главного пика А³В, но также побочным пиком б главного пика А⁵ /рис. /. Для упрощения расчетов пренебрегалось вкладом этого побочного пика, что в данном случае можно было допустить ввиду малости главного пика А⁵.

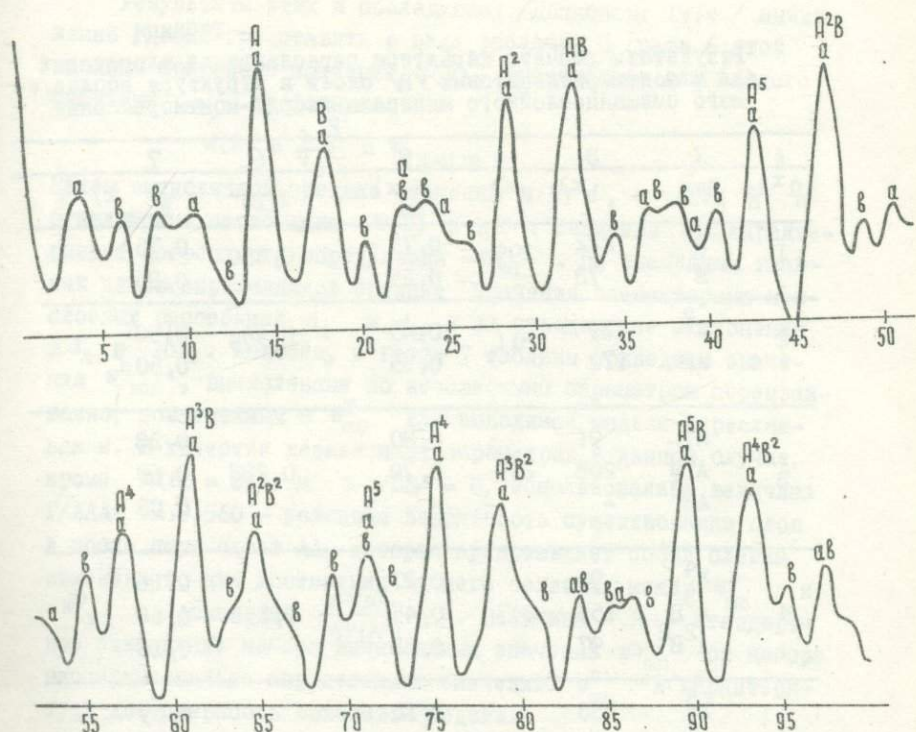


Рис. Кривая $\Psi'(z)$ для смешаннослойного минерала хлорит-монтмориллонит, обработанного глицерином (А, В и их комбинации - главные пики; а, в - побочные пики).

Высоты главных пиков A^5 , A^4B и A^3B^2 определялись по аналогичной системе уравнений, но с учетом вклада побочного пика b главного пика A^2B^2 в главный пик A^5 :

$$h_{A^5} + kh_{A^4B} = D - p \cdot h_{A^2B^2}$$

$$h_{A^4B} + kh_{A^5} + kh_{A^3B^2} = F$$

$$h_{A^3B^2} + kh_{A^4B} = G$$

В этой системе F и G - измеренные по кривой $\Psi'(z)$ высоты пиков A^4B и A^3B^2 с наложениями побочных пиков a ; D - высота пика A^5 с наложениями побочных пиков: a от главного A^4B и b - от главного пика A^2B^2 . Величина $h_{A^2B^2}$ уже известна по предыдущей системе уравнений.

Таблица

Результаты расчета характера переслаивания хлоритовых /А/ и монтмориллонитовых /В/ слоев в структуре исследуемого смешаннослойного минерала хлорит-монтмориллонит

1	2	3	4	5	6	7
$q^x)$	Пик	$h^x)$	$H^x)$	$w_{mn}^a x)$	$w(B)^x)$	$w_{mn}^b x)$
1	A	222	295	0,75	0,250	0,75
	B	73		0,25		0,25
2	A ²	139	311	0,45	0,275	0,50
	AB	172		0,55		0,50
3	A ³	91		0,30		0,28
	A ² B	208	299	0,70	0,233	0,69
	AB ²	-		-		0,03
4	A ⁴	95		0,27		0,16
	A ³ B	155	347	0,45	0,252	0,68
	A ² B ²	97		0,28		0,16
5	A ⁵	83		0,10		0,09
	A ⁴ B	134	317	0,52	0,256	0,58
	A ³ B ²	135		0,38		0,33
6	A ⁶	-		-		0,05
	A ⁵ B	173		0,57		0,43
	A ⁴ B ²	132	305	0,43	0,238	0,49
	A ³ B ³	-		-		0,03

x /Обозначения в тексте $H = 312$; $\frac{\Delta H}{H} = 0,06$; $w(B) = 0,25$;
 $\Delta w(B) = 0,02$; $d_A = 14,25 \text{ \AA}$; $\Delta d_A = 0,04 \text{ \AA}$; $d_B = 18,0 \text{ \AA}$;
 $\Delta d_B = 0,1 \text{ \AA}$; $R = 0,09$

Результаты этих и последующих /Дьяконов, 1974 / вычислений удобно представить в виде таблицы. В графе 6 этой таблицы приведено значение $w(B)$, вычисленное для каждого значения q по формуле:

$$w(B) = \frac{1}{q} \sum_{n=1}^q n w_{(q-n)n}$$

Затем вычислялись средние значения $w(B)$, а также \bar{N} и стандартные отклонения $\Delta w(B)$ и ΔN . Величина $\frac{\Delta N}{\bar{N}}$ характеризует погрешность определения w_{mn}^a . По значениям главных пиков определялись средние значения элементарных межслоевых расстояний d_A и d_B и их стандартные отклонения Δd_A и Δd_B . Наконец, в графе 7 таблицы приведены значения w_{mn}^b , вычисленные по независимым параметрам переслаивания, совместимым с w_{mn}^a для выводимой модели переслаивания. В качестве независимых параметров в данном случае, кроме $w(B) = 0,25$ и $w / w_{BB} = 0$, использовалась величина $P/AAA = 0,560$ - условная вероятность существования слоя А после пары слоев АА, которая представляет собой слегка измененное, для достижения лучшего согласия между w_{mn}^a и w_{mn}^b , отношение $\frac{w^a(A^3)}{w^b(A^2)}$. Величина R - стандартное отклонение набора вычисленных значений w_{mn}^b от набора экспериментально определенных значений w_{mn}^a и характеризует достоверность выводимой модели.

Литература

- Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ., М., 1950, с.340-341.
- Дьяконов Ю.С. О применении метода анализа Фурье к расшифровке рентгенограмм слоистых минералов со смешаннослойной структурой. Кристаллография, т.6, № 4, 1961, с.624-625.
- Дьяконов Ю.С. О закономерностях чередования слоев в смешаннослойных структурах вермикулит-биотит. Кристаллография, т.7, № 6, 1962, с.878-881.
- Дьяконов Ю.С. Структурные особенности смешаннослойных образований, возникающих при адсорбции калия вермикулитами и при высоте его из слюд. ЗВМО, ч.95, в.6, 1966, с.690-699.
- Дьяконов Ю.С. Развитие прямого метода расшифровки смешаннослойных структур. В сб. "Кристаллохимия и структура минералов". Наука, Л., 1974, с.33-43.

С.А.Волкова, Б.Ф.Горбачев, Г.А.Кринури

Применение метода "рентгеновских косых текстур" для исследования структурных особенностей каолинитов
/Казанский Гос.Университет/

Одной из основных задач исследования каолинита независимо от того, рассматриваем ли мы его как полезный минерал или как носитель генетической информации, является установление степени отклонения реальной кристаллической структуры этого минерала от идеальной модели. К настоящему времени предложено несколько, в известной степени дополняющих друг друга, структурных гипотез, описывающих явление "порядок-беспорядок" в каолините и основанных на особенностях его дифракционных картин. В работах Р.Робертсона, Г.Бриндли, Р.Маккензи / Robertson, Brindley, Mackenzie, 1954/, Г.В.Бриндли /1965/, Б.Б.Звягина /1964/ развиты представления о структурной неупорядоченности каолинита в результате взаимного смещения или же разворота соседних слоев, что нарушает строгую периодичность структуры по оси С и может привести к повышению симметрии элементарной ячейки до моноклинной. Если смещения кратны $b/3$, а развороты $2\pi/3$, то должно проявляться резкое несоответствие конфигурации рефлексов общего положения с $k=3n$ и $k \neq 3n$, что и наблюдается в эксперименте. Г.Митра и С.Бхаттачари / Mitra, Bhattacharjee, 1969/, используя метод Стокса при анализе формы рефлексов типа $hk0$, провели количественные определения концентрации смещений, кратных $b/3$. Такой подход, однако, неприменим при анализе сильно неупорядоченных

структур, где рефлексы типа $hk0$ становятся резко асимметричными и вырождаются в полосы двумерной дифракции hk .

Несколько иной подход был предложен Ф.Ноблем /Noble, 1971/, установившим, что все многообразие дифракционных картин каолинита может быть объяснено наличием дефектного взаимного расположения небольших блоков, каждый из которых имеет вполне закономерную внутреннюю структуру.

Развивая количественную теорию дифракции на неупорядоченных слоистых структурах, А.Плансон и С.Чубарь /Plançon, Tchoubar, 1975, 1976/ предложили аналитический метод расчета теоретических дифракционных картин каолинита, учитывающий различные модели образования структурных дефектов. Сопоставление теоретических дифракционных картин с полученными экспериментально дает возможность подобрать для каждого конкретного объекта структурную модель, записанную в виде набора коэффициентов, определяющих вероятности реализации тех или иных структурных дефектов, а также установить среднее количество элементарных силикатных слоев в кристаллите. Кроме того, было показано, что основным модельным механизмом образования реальной структуры каолинитов является не взаимное смещение соседних слоев по оси b и, тем более, не их взаимный разворот, а изменение мотива распределения вакантных и заселенных октаэдрических позиций в октаэдрических сетках.

При решении многих прикладных вопросов широкое распространение получил метод оценки степени совершенства структуры каолинита с помощью так называемого "индекса Хинкли" /Hinkley, 1963/. Очевидным достоинством этого метода является простота его реализации, недостатком - отсутствие строгого физического смысла у определенной величины и, как следствие, очень сильная зависимость численных значений последней от условий эксперимента, что затрудняет сопоставление данных, получаемых в различных лабораториях или на различной аппаратуре.

Известно, что одним из наиболее информативных методов структурных исследований тонкодисперсных слоистых силикатов является электронография в модификации съемки электроно-

грамм от косых текстур /Звягин, 1964/. Наиболее ценными на полученной таким методом дифракционной картине являются чет-
верки рефлексов типа $0\bar{3}1$ и $1\bar{3}(1+1)$, позволяющие опреде-
лять симметрию элементарной ячейки, а также рефлексы типа
 $0\bar{2}1$, $1\bar{1}1$, по которым можно судить о степени упорядо-
ченности структуры по оси С. С помощью указанных критериев
Б.Б.Звягиным была разработана классификационная схема струк-
турных разновидностей каолинита, включающая девять структур-
ных групп /Викулова, Звягин, 1965/. Следует подчеркнуть,
что сформировавшиеся в последние годы существенные измене-
ния в наших представлениях о реальной структуре каолинита
не снижают практической ценности указанной работы. Описание
каолининовой структуры в терминах "степени моноклинности
элементарной ячейки" и "упорядоченности по оси С" сохра-
няет свой строгий физический смысл; кроме того, каждая из
структурных групп может быть сопоставлена с той или иной
степенью однозначности, с определенной геологической исто-
рией исследуемого объекта.

Отнесение того или иного каолинита к одной из струк-
турных групп Б.Б.Звягина иногда удается осуществить и на
основе данных рентгеновской дифрактометрии /Бергер, Реми-
зов, 1974/. Однако получение необходимых дифракционных ха-
рактеристик как с помощью электронографии, так и, в особен-
ности, путем обычной съемки разориентированного порошка
на рентгеновском дифрактометре, связано со значительными ме-
тодическими трудностями. Крупные кристаллиты каолинита
иногда являются малопрозрачными для потока электронов,
искусственное же увеличение степени дисперсности таких као-
линитов связано с риском изменения их структурных особен-
ностей. Обычные рентгеновские дифрактограммы часто оказы-
ваются недостаточно информативными ввиду низкой интенсив-
ности зафиксированных на них небазальных отражений глинист-
ых минералов. В тех случаях, когда исследуемый объект пред-
ставляет собой полиминеральную систему, происходит наложе-
ние различных рефлексов, и метод становится совершенно не-
пригодным для решения задач подобного типа.

Кроме того, рентгеновская съемка неориентированных порошков требует значительных количеств глинистой фракции, лишенной посторонних примесей /кварца, полевого шпата/, что иногда практически трудно осуществить.

Из всего сказанного следует, что какие бы задачи ни ставились перед изучением реальной кристаллической структуры каолинита дифракционными методами, их решение всегда связано с необходимостью надежно регистрировать рефлексные положения.

Одним из авторов данного сообщения ранее был предложен способ раздельной регистрации небазальных рентгеновских отражений глинистых минералов с применением съемки препаратов "на просвет" /Крибари, 1975/, позволяющий в известной степени обойти перечисленные выше экспериментальные трудности. Ниже рассмотрены возможности применения этого способа, названного впоследствии "методом рентгеновских косых структур"^{х/} для изучения степени структурной упорядоченности каолинитов.

2745
Метод основан на том, что геометрическая совокупность частиц тонкодисперсных слоистых силикатов, обладающих интенсивно выраженной текстурированностью по базальным плоскостям относительно поверхности подложки, может быть уподоблена мозаичному монокристаллу с симметрией цилиндра. Если при нулевом положении счетчика квантов плоскость "прозрачного" для рентгеновских лучей препарата предварительно установлена по отношению к прямому лучу под некоторым углом φ_{0hkl} , причем $\varphi_{0hkl} = \varphi_{hkl} + \theta_{hkl}$, где θ_{hkl} - угол Брэгга, то при движении облокированных держателя образцов и счетчика квантов /схема $\theta - 2\theta$ / будут регистрировать только те отражения, для которых приблизительно выполняется условие:

$$\varphi_{hkl} \approx 2k\pi \pm \gamma_{hkl}, \quad \text{где}$$

k - число натурального ряда; γ_{hkl} - угол между нормальными к плоским сеткам hkl и $00l$.

^{х/} Термин "метод рентгеновских косых текстур" предложен проф. В.А. Франк-Каменецким. По мнению авторов, он достаточно полно отражает физическую сущность метода.

Легко показать, что величина γ_{hkl} для моноклинных слоистых силикатов может быть определена из гипотетической структурной модели минерала по квадратичной формуле:

$$\cos \gamma_{hkl} = \frac{abl - cbh \cos \beta}{\sqrt{a^2b^2l^2 + c^2b^2h^2 + a^2c^2k^2 \sin^2 \beta - 2ab^2ch \cos \beta}}, \text{ где}$$

a, b, c - параметры элементарной ячейки; β - угол моноклинности; hkl - индексы Миллера.

Та же формула может быть использована и для расчета установочных углов φ_0 hkl триклинного каолинита, поскольку точность порядка 1° при определении γ_{hkl} вполне достаточна для практических целей. В табл. I приводятся значения γ_{hkl} и φ_0 hkl наиболее информативных отражений каолинита. Вычисления проводились для псевдомоноклинного варианта структуры в предположении, что $a = 5,157 \text{ \AA}$, $b = 8,933 \text{ \AA}$, $c = 7,397 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ 30'$, $\text{CuK}\alpha$ - излучение.

При любой методике приготовления ориентированного препарата степень ориентировки глинистых частиц в нем никогда не бывает идеальной. Распределение плотности нормалей к граням 001 отдельных кристаллитов в зависимости от угла их наклона к плоскости подложки описывается "колоколообразной" кривой с двумя вершинами, полуширина которой обычно характеризуется величинами порядка $8-15^\circ$. /Более подробное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей работы/. Тем не менее, меняя угол φ_0 , обычно удается резко уменьшить, либо свести к нулю интенсивность одних отражений и усилить другие. По сравнению со съемкой разориентированных порошков "на отражение" предложенный метод "на просвет" позволяет увеличить интенсивность небазальных отражений глинистых минералов примерно на половину порядка за счет участия в дифракции значительно большего количества кристаллитов. Вместе с тем рефлексы минералов - примесей, не обладающих слоистой структурой, не усиливаются, и их присутствие значительно меньше сказывается на качестве регистрируемых дифрактограмм. Использование обычных дифрактометров для съемки "на просвет" приводит, правда, к некоторому уши-

Таблица I

Расчетные значения установочных углов $\psi_{0\ hkl}$

hkl	d_{hkl}	γ_{hkl}	$\psi_{0\ hkl}$
021	3,790	58°00'	122°
20 $\bar{1}$	2,565	84°15'	93°45'
130	2,557	82°35'	97°25'
13 $\bar{1}$	2,513	77°00'	103°00'
200	2,496	75°30'	104°30'
20 $\bar{2}$	2,341	65°15'	114°45'
131	2,316	63°55'	116°05'
13 $\bar{2}$	2,220	59°25'	120°35'
201	2,193	58°15'	121°45'
20 $\bar{3}$	1,992	50°35'	129°25'
132	1,965	49°40'	130°20'
13 $\bar{3}$	1,869	46°25'	133°35'
202	1,843	45°35'	134°25'
20 $\bar{4}$	1,666	40°15'	139°45'
133	1,643	39°35'	140°25'
13 $\bar{4}$	1,564	37°20'	142°40'
203	1,543	36°45'	143°35'
060	1,489	90°	90°
33 $\bar{1}$	1,489	89°55'	90°05'

рению и ослаблению дифракционных максимумов, поскольку плоскость препарата в этом случае не может фокусировать луч на входную щель счетчика, однако выигрыш в интенсивности полностью компенсирует этот недостаток.

Объектом изучения послужили существенно каолиновые фракции с размером частиц менее 1 мкм, выделенные из каолинов ряда месторождений и проявлений СССР, а также несколько отобранных под бинокляром псевдоморфоз каолинита по отдельным минералам гранитоидных пород /табл.2/.

Таблица 2

Исследованные образцы каолинитов в результате определения степени упорядоченности их структуры

Месторождение	Генезис каолинита	Индекс по Хинкли	Структ. группа по Б.В. Звягину	K _{кр}
Просьяновское /УССР/	кора выветривания мигматитов	I,4	I	I,28
Еленинское /Челябинская обл./	кора выветривания, каолинит по биотиту"		I	0,92
Еленинское /Челябинская обл./	кора выветривания мигматитов	I,06	I	0,84
Глуховецкое /УССР/	кора выветривания мигматитов	0,98	II	0,72
Глуховецкое /УССР/	кора выветривания гнейсов	0,95	II	0,66
Алексеевка /Каз.ССР/	кора выветривания, каолинит по плагиоклазу		II	0,66
Еленинское /Челябинская обл./	кора выветривания, каолинит по плагиоклазу		II	0,62
Алексеевка /Каз.ССР/	кора выветривания, каолинит по К-шпату		III	0,56
Кыштым /Челябинская обл./	кора выветривания гнейсов	0,6	IV	0,45
Компановское /Красноярский край/	каолинсодержащие пески	0,4	V	0,40
Положское /УССР/	перетолженный каолин	0,5	V	0,40
Новоселицкое /УССР/	перетолженный каолин	0,4	V	0,38
Котлас /Архангельская обл./	морские осадки, аутигенный каолинит по пепловому туфу		УШ	0,23

Ориентированные препараты готовились путем осаждения глинистых частиц из водной суспензии на плоскую стеклянную пластинку. Поверхность воздушно-сухих препаратов обрабатывалась 10%-ным раствором коллодия в амилацетате. Образовалась пленка скрепленных коллодием глинистых частиц, которая отделялась от поверхности подложки, укреплялась обработанной стороной на плоской поверхности, предварительно смазанной тонким слоем вазелина, и снова обрабатывалась раствором коллодия. Препарат укреплялся в держателе рентгеновского дифрактометра с помощью капли вазелина. Качество дифрактограмм, полученных при съемке "на просвет", в значительной мере зависит от степени текстурировки препарата и его толщины. Поэтому плотность суспензии и режим осаждения экспериментально подбирались таким, чтобы обеспечить оптимальную толщину /Хейкер, Зевин, 1963/, равную в данном случае 0,14 - 0,18 мм.

С текстурированных препаратов каждого образца, полученных описанным выше способом, были сняты дифракционные спектры для фиксации отражений общего порядка 021, 111 и четырех серий "четверок рефлексов" при углах φ_0 , равных $\sim 116^\circ, 98^\circ, 115^\circ, 129^\circ$ и 140° . Рефлексы типа hko фиксировались на рентгенограммах под прямым углом к рентгеновскому лучу / $\varphi_0 = 90^\circ$ /.

Исследуемые каолиниты по форме элементарной ячейки и степени упорядочения структуры на основании диагностических признаков, установленных Б.Б.Звягиным методом дифракции электронов и отработанных методически для рентгеновского анализа М.Г.Вергером, были однозначно отнесены к пяти группам из девяти, выделенных Б.Б.Звягиным /табл.2, рис.1/. Так, например, каолинит, образующий в коре выветривания псевдоморфозу по биотиту /Еленинское месторождение, Урал/, имеет полностью разрешенные четверки рефлексов и интенсивные отражения с $k \neq 3n$, т.е. обладает триклинной ячейкой и строгим периодом по оси С /I структ. группа/. С другой стороны, переотложенный каолин Новоселицкого месторождения /УССР/ имеет триклинно-псевдомоноклинную ячейку, что устанавливается по характеру рефлексов типа 021, 111, 131, 13 /1 +1/ и не совсем строгим периодом по оси С; послед-

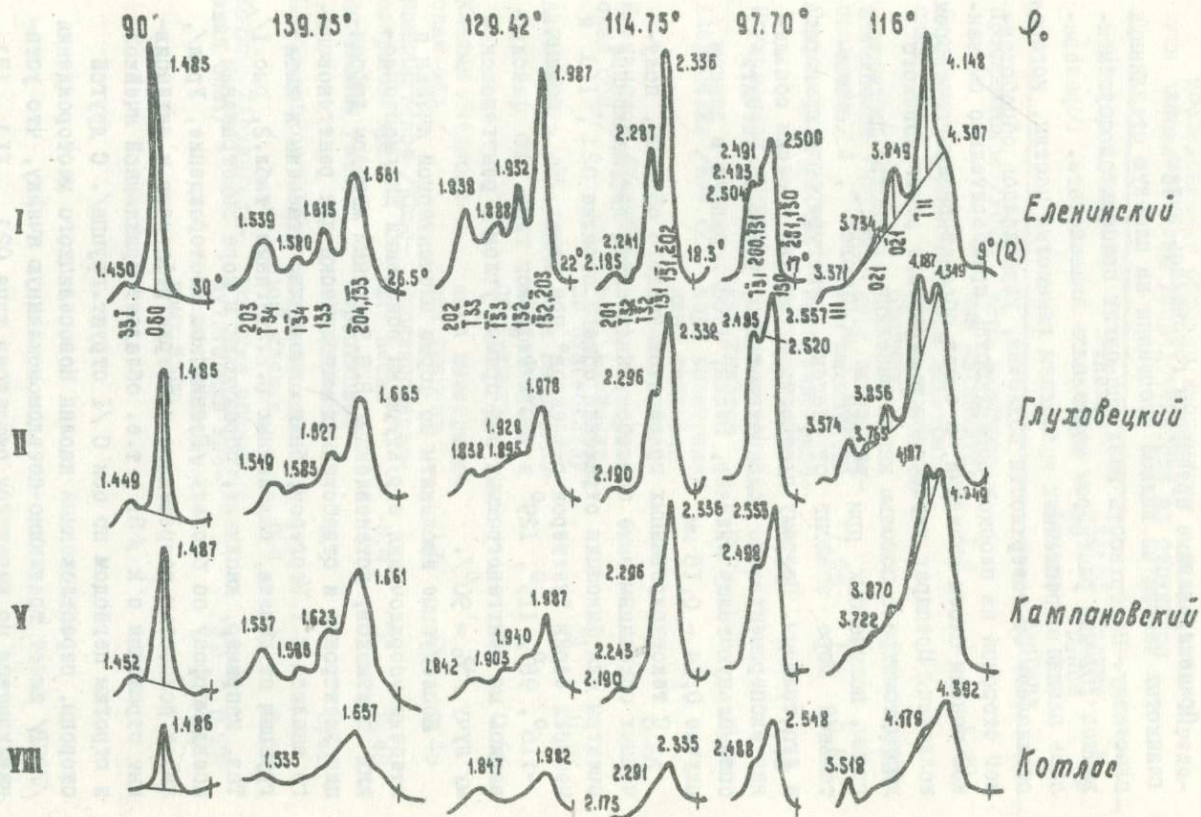


Рис. I. Фрагменты дифрактограмм каолинитов, сняты "на просвет". Значения δ/λ приведены в Å.

нее проявляется в заметном, но неполном погасании рефлексов с $k \neq 3n$ /У структ. группа/. Каолинит же морского генезиса, образованный по пелловому материалу /Котлас, 101/, обладает наименее совершенной решеткой, что проявляется в почти полном погасании рефлексов с $k \neq 3n$ и $k=3n$; сохраняются лишь ослабленные отражения с $k = 0$ /Ш структ. группа/.

С целью сравнительной оценки достоверности предлагаемого метода для большинства образцов был рассчитан также индекс кристалличности по Хинкли; т.е. по дифрактограммам неориентированных препаратов /разориентировка осуществлялась смещением каолинита с порошком пробки/. Величина индекса кристалличности имеет один порядок в каолинитах каждой из групп и постепенно уменьшается от I-й к IX группе /табл.2/.

Дифракционные картины, получаемые "на просвет", позволяют численно охарактеризовать степень структурного совершенства каолинита. Исходными данными для этого служат величины амплитуд рефлексов $\bar{1}11$, $0\bar{2}1$, 021 и 060 . Первые три рефлекса с $k \neq 3n$, прямо зависят от формы элементарной ячейки и степени упорядоченности структуры по оси С, последний практически не зависит от характера структуры в направлении, перпендикулярном базальным слоям, и может служить относительным "стандартом" к первым в каждом каолиновом минерале.

Полученная после несложного расчета величина, названная нами коэффициентом кристалличности $K_{кр}$, аналогична до некоторой степени индексу кристалличности Хинкли, однако имеет, в отличие от него, более строгий физический смысл, поскольку на нее меньше влияют случайные аппаратурные факторы. Коэффициент кристалличности представляет собой отношение суммы амплитуд рефлексов $\bar{1}11$, $0\bar{2}1$ и 021 к амплитуде рефлекса 060 :

$$K_{кр} = \frac{\sum A_{\bar{1}11, 0\bar{2}1}}{A_{060}}$$

Отражения 060 фиксировались на дифрактограммах текстурованных препаратов при $\varphi_0 = 90^\circ$, остальные рефлексы - при $\varphi_0 = 116^\circ$, все в одном режиме съемки. Амплитуды измерялись по вертикали от максимума каждого рефлекса до условной фоновой линии /рис.1/.

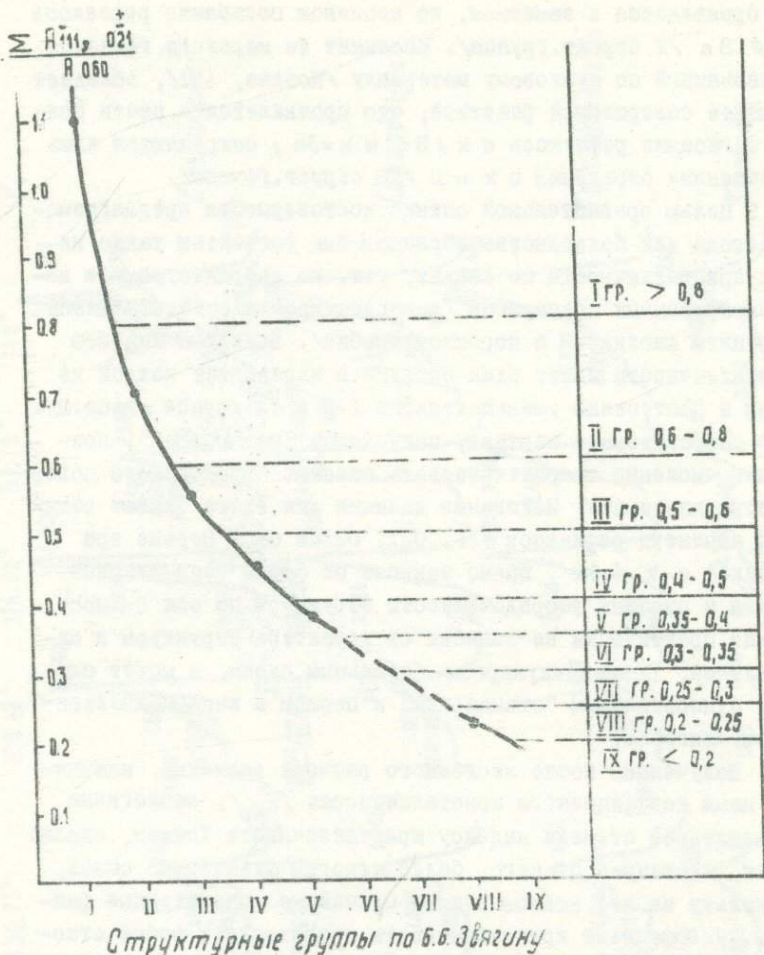


Рис.2. Распределение величины $K_{кр}$ в соответствии со структурными группами каолинитов

Коэффициент кристалличности $/K_{кр}/$ в исследованных каолинитах варьирует от 1,3 до 0,2. В пределах каждой группы Б.Б.Звягина разброс значений $K_{кр}$ небольшой /табл.2/. К сожалению, среди исследованных нами образцов не было представителей некоторых групп, однако и на этом материале можно проследить постепенное закономерное уменьшение коэффициен-

та кристалличности в соответствии со структурными группами Б.Б.Звягина /рис.2/. График построен по средним для каждой группы значениям $K_{кр}$; на рис.2 справа показаны пределы значений $K_{кр}$, характеризующие каждую структурную группу /получены путем приближенной интерполяции/. Для одних и тех же образцов численные значения коэффициента кристалличности и индекса кристалличности по Хинкли хорошо коррелируются, коэффициент корреляции 0,96, уравнение регрессии имеет вид $y = 1,22x + 0,001$.

Проведенные исследования позволяют предложить для оценки степени упорядоченности структуры каолинита новый критерий - коэффициент кристалличности, представляющий собой отношение интенсивностей рефлексов типа hkl к рефлексам типа $0k0$, зафиксированных по методу "рентгеновских косых текстур" при оптимальных углах φ_0 . Численные значения коэффициента кристалличности $/K_{кр}/$ достигают максимальных величин /более 0,8/ у каолинитов с высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры и снижаются до менее 0,2 у полностью разупорядоченных каолинитов. Коэффициент кристалличности, в отличие от ранее употреблявшихся показателей степени совершенства кристаллической структуры каолинита, имеет более строгий физический смысл, в связи с чем могут быть предъявлены четкие требования к качеству препарата, условиям съемки и приемам интерпретации полученных дифрактограмм.

Коэффициент кристалличности позволяет объективно сравнивать каолиниты по степени их структурного совершенства и в перспективе может быть использован в качестве структурно-типomorphicного признака, позволяющего судить о генетических особенностях исследуемых каолинитов. Отметим, однако, что сравнение элювиальных каолинитов по индексу кристалличности следует проводить более строго, учитывая не только уровень, с которого отобран образец в профиле выветривания, но и ориентируясь на результаты, полученные для каолинитов, псевдоморфно замещающих выделения "стандартных" минералов, какими в первую очередь могут служить плагиоклазы и калиевые полевые шпаты.

Естественно, что предлагаемый коэффициент кристалличности, так же как и другие аналогичные коэффициенты, подробно рассмотрены в работе М.Тот / Toth , 1975/, или отнесение исследуемых каолинитов к тому или иному структурному типу по Б.Б.Звягину не вскрывают всех особенностей вариаций реальной кристаллической структуры этого минерала. Однако его использование, так же как и более простой и экспрессный, по сравнению с электронографическим анализом, способ регистрации небазальных рефлексов может оказаться полезным для решения широкого круга минералогических и технологических задач.

Литература

Бергер М.Г., Ремизов В.И. Структурные особенности некоторых каолинитов коры выветривания и вопросы методики их определения. В сб. "Конституция и свойства минералов", № 8, "Наукова думка", Киев, 1974, с.22-30.

Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы. В сб. "Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов", "Мир", М., 1965, с.70-163.

Викулова М.Ф., Звягин Б.Б. Влияние условий образования глинистых пород на развитие и изменение структурных особенностей глинистых минералов. Сов.геология, № 5, 1965, с.24-37.

Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Наука, М., 1964, с.281.

Кринари Г.А. О возможностях использования ориентированных препаратов для регистрации небазальных рентгеновских отражений в тонкодисперсных слоистых силикатах. В сб. "Кристаллохимия минералов и геологические проблемы", Наука, М., 1975, с.132-138.

Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. Гос.изд-во физ.-мат.лит., М., 1963, с.380.

Hinkley D.H. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. Clays and Clay Minerals, Proc. 11-th Nat. Conf., 1963, pp. 229-235.

Mitra G.B., Bhattacharjee S. X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolin: 1. Variability of interlayer spacings. *Amer. Miner.*, 54, N 9-10, 1969, pp. 1409-1418.

Noble F.R. A study of disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, N 9, 1971, pp. 71-81.

Plançon Par A. et Tchoubar C. Etude des Fautes d'Empilement dans les kaolinites Partiellement Desordonnees. 1. Modele d'Empilement ne Comportant des Fautes de Translation. *J. Appl. Crist.*, N 8, 1975, pp.582-588.

Plançon Par A. et Tchoubar C. Etude des Fautes d'Empilement dans les kaolinites Partiellement Desordonnees. 2. Modeles d'Empilement Comportant des Fautes par Rotation. *J. Appl. Crist.*, N 9, 1976, pp. 279-285.

Robertson R.H.S., Brindley G.W., Mackenzie R.C. Mineralogy of kaolin clays from Pugu, Tanganyika. *Am. Miner.*, N 39, 1954, pp. 118-138.

Toth M. New index to characterize the crystallinity degree of kaolinite. *Acta geol. Acad. sci. Hung*, Tomus 19 (1-2), 1975 (1976), pp. 197-213.

М. Ф. Соколова

Об оптимальных условиях регистрации дифрактограмм глинистых минералов (СНИИГТИМС)

В настоящее время отечественная промышленность серийно выпускает дифрактометры типа ДРОН. В самом названии аппарата (дифрактометр рентгеновский общего назначения) отражена его универсальность. Он может быть использован для выполнения различных вариантов рентгеновского анализа применительно к широкому кругу веществ. Но всякая универсальность имеет и обратную сторону, ибо в приборах универсального назначения не может быть сполна учтена специфика исследования каждой из минеральных групп. Это обстоятельство вынуждает либо видоизменять имеющуюся стандартную аппаратуру, приспособлявая ее к нуждам исследования объектов конкретного типа, либо создавать специализированную аппаратуру.

К числу важнейших объектов рентгеновского изучения в геологических организациях относятся глины, поэтому первой задачей является анализ условий, обеспечивающих качественную регистрацию дифракционной картины минералов этой группы на ДРОНе, и осуществление их на практике.

Наладка и юстировка дифрактометра. Выполнению любого исследования на дифрактометре предшествуют юстировочные операции. Эти операции весьма ответственны, так как неверная юстировка приводит к уменьшению интенсивности рефлексов, ухудшению разрешения, искажению профиля линии, возрастанию фона, неверным измерениям брегговских углов. Юстировочные

процедуры детально разобраны в работе В.Пэрриша и К.Ловитца (Parrish, Lowitzsch, 1959) и применительно к отечественным дифрактометрам в работах Л.С.Зевина с соавторами (Зевин, Хейкер, 1965; Зевин, Завьялова, 1974).

Специфика дифракционных картин глинистых минералов накладывает дополнительные ограничения на условия эксперимента. Известно, что для диагностики глинистых минералов и выявления структурных особенностей смешаннослойных фаз весьма важны базальные рефлекссы, находящиеся в малоугловой области, поэтому необходима качественная регистрация отражений вплоть до $\theta = 1,5^\circ$. Задача осложняется тем, что нередко, особенно в случае поликомпонентных проб, некоторые из рефлекссов имеют низкую интенсивность. Все это обязывает позаботиться еще о снижении фона в малоугловой области.

Эффективным способом снижения фона в малоугловой области является установка перед счетчиком дополнительной антирассеивающей щели (Parrish, Lowitzsch, 1959). Вместе со щелью счетчика она образует обратный коллиматор, что исключает попадание в счетчик излучения, рассеянного воздухом, краями держателя и т.п. Ширина антирассеивающей щели определяется угловой апертурой пучка и шириной щели счетчика, поэтому для работы нужно иметь антирассеивающие щели различных размеров. Необходима точная настройка щели, чтобы добиться максимально возможного подавления фона. В итоге удается значительно снизить фон в области $\theta < 10^\circ$.

Конструктивное исполнение использованного нами устройства с антирассеивающей щелью показано на рис.1. Устройство крепится на кронштейне счетчика непосредственно перед окном счетчика. Перемещение каретки, несущей антирассеивающую щель, по направляющим осуществляется винтами.

Перед юстировкой антирассеивающей щели счетчик устанавливается в положение, соответствующее максимуму интенсивности одиночного сильного отражения хорошо окристаллизованного вещества. Затем в гнездо каретки вкладывается щель, и медленными перемещениями каретки щель юстируется до тех пор, пока интенсивность отражения не будет максимальной. При правильной настройке и верном размере щели снижение интенсивности рефлексса не превышает 2-5%.

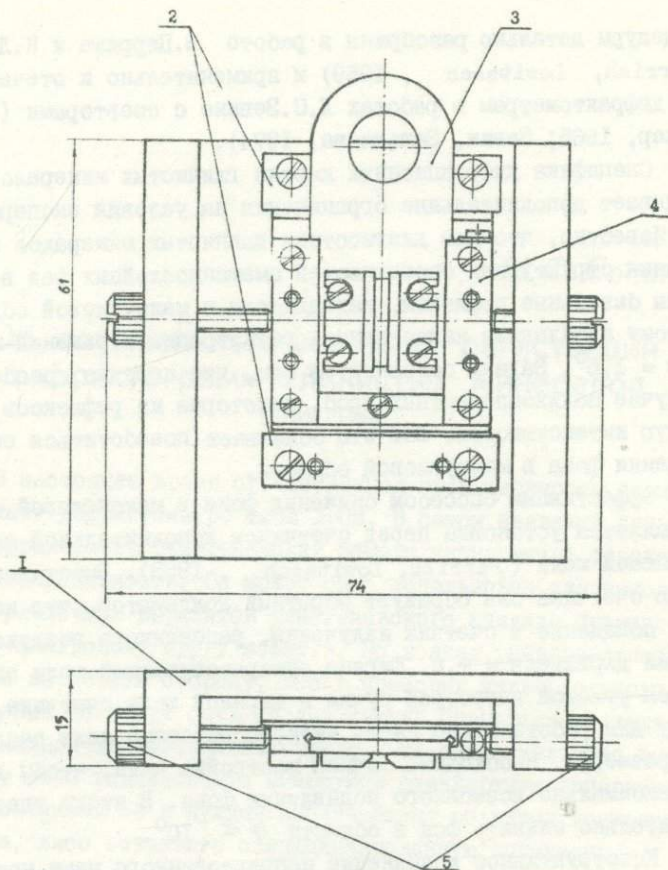


Рис.1. Устройство с антирассеивающей щелью.
 1- кронштейн, 2- направляющие, 3- щель, 4- каретка, 5- юстировочные винты.

Рис.2 демонстрирует эффект антирассеивающей щели. При съемке без антирассеивающей щели фон "поглотил" первый базальный рефлекс смешаннослойного минерала хлорит-монтмориллонит (дифрактограмма 2 на рис.2). Между тем наличие или отсутствие рефлекса в малоугловой области ($2\theta \approx 3^\circ$) очень существенно для правильной интерпретации структурных особенностей этого смешаннослойного минерала. Съемка образца в том же режиме с антирассеивающей щелью позволила отчетливо зарегистрировать рефлекс с $d = 33,1 \text{ \AA}$ (дифрактограмма 1 на рис.2).

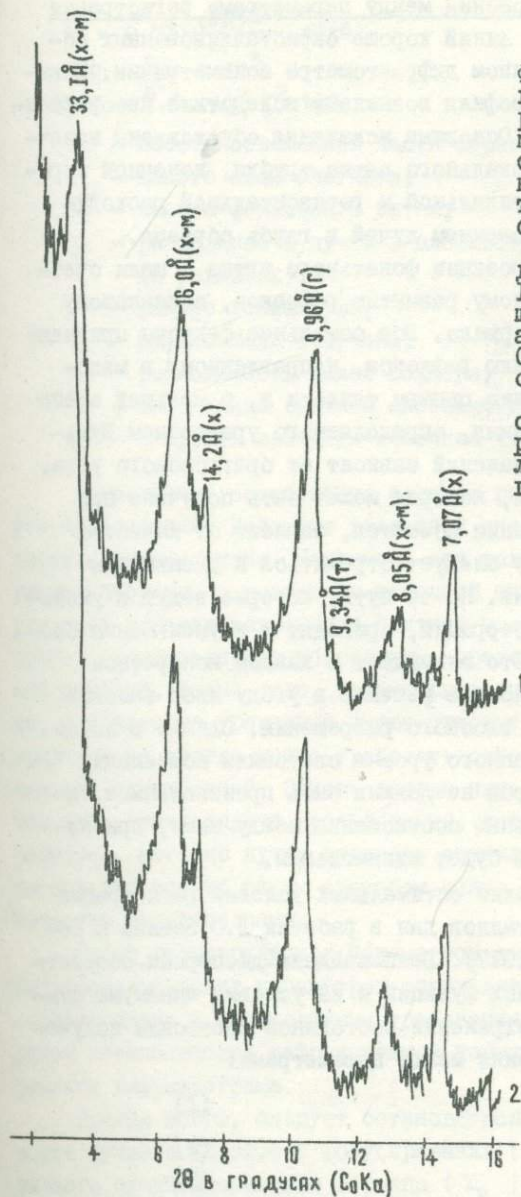


Рис.2.
 Фрагменты дифрактограмм с базальными рефлексами глинистых минералов (Мархинская опорная скважина, обр.2 - глинистый концентрат, обработанный глицерином).
 Дифрактометр ДРОН-1, диапазон- 500 имп/сек: 1- с антирассеивающей щелью; 2- без антирассеивающей щели. Остальные параметры одинаковые.
 Обозначения: x м - смешаннослойный минерал хлорит-монтмориллонит, x- хлорит, г- гидрослюда, т-талек.

Оптимальные соотношения между параметрами регистрации дифрактограмм. Профили линий хорошо окристаллизованных образцов и в отъюстированном дифрактометре асимметричны. Искажения дифракционного профиля возникают вследствие несовершенства геометрии съемки. Основные искажения обусловлены конечной шириной проекции фокального пятна трубки, конечной шириной щели счетчика, вертикальной и горизонтальной расходимостью пучков, проникновением лучей в глубь образца.

Конечная ширина проекции фокального пятна и щели счетчика ведет к симметричному размытию рефлекса, одинаковому для всего углового интервала. Все остальные факторы приводят к асимметричному уширению рефлекса, направленному в малоугловую область, смещению центра тяжести и, в меньшей степени, максимума из положения, определяемого уравнением Бульфа-Брегга. Величина искажений зависит от брегговского угла.

Полнота информации, которая может быть получена при рентгеновском исследовании объектов, зависит от качества рентгенограммы, поэтому следует стремиться к уменьшению геометрических аберраций. Но те пути, которые ведут к уменьшению геометрических аберраций, приводят и к уменьшению светосилы дифрактометра. Это вынуждает в каждом конкретном случае идти на компромиссное решение в угоду либо высокой чувствительности, либо высокого разрешения. Однако в любом случае для каждого заданного уровня светосилы комбинации геометрических параметров не должны быть произвольными, а следует искать оптимальные соотношения между ними, при которых уровень искажений будет минимальным.

Математический анализ оптимальных условий регистрации дифрактограмм поликристаллов дан в работах Л.С.Зевина с соавторами (1963, 1975, 1977). Были найдены дисперсии соответствующих инструментальных функций и из условия минимума суммарной дисперсии при сохранении постоянной светосилы получены оптимальные соотношения между параметрами:

$$H_p / H_c \approx 0,5 ; \quad (1)$$

$$H_p \approx \gamma R ; \quad (2)$$

$$H_c \approx H_p ; \quad (3)$$

$$\gamma \approx 0,7 - 0,6 e ; \quad (4)$$

$$b_c = 0,73 \frac{(\gamma R)^2}{R} \operatorname{ctg} \theta; \quad (5)$$

$$RC\varrho = \frac{b_c}{R} \cdot 10^3 \quad (6)$$

$$RC\varrho = 7,3 \cdot 10^2 \gamma^2 \operatorname{ctg} \theta, \quad (7)$$

H_p — высота освещенной части образца;

H_c — высота щели счетчика;

H_f — высота фокального пятна;

γ — расходимость пучка в плоскости фокусирования (в радианах);

R — радиус гониометра;

b_c — ширина щели счетчика;

ϱ — расходимость щелей Соллера;

RC — постоянная времени интенсиметра;

\varOmega — скорость вращения счетчика (в град/мин).

Приведенные соотношения следует рассматривать как первое приближение. Действие различных инструментальных аберраций неэквивалентно. Например, при равной дисперсии симметричная аберрация, вызванная конечной шириной щели счетчика, ухудшает угловое разрешение близких пиков сильнее, чем, например, асимметричная аберрация, определяемая плоской формой образца. Кроме того, параметры съемки изменяются дискретно, а некоторые уравнения имеют угловые функции. Поэтому на практике не всегда можно требовать строгого выполнения оптимальных соотношений. Однако всегда надо стремиться, учитывая конкретные задачи исследования, к таким комбинациям параметров, которые лучше отвечают оптимальным соотношениям, потому что только таким способом можно добиться высокого качества рентгенограммы.

Выбор геометрических параметров съемки. Выбор конкретных геометрических параметров определяется геометрическими ограничениями и необходимыми требованиями к точности измерения интенсивности дифракционной картины и угловому разрешению дифрактограмм.

Прежде всего, следует остановиться на выборе расходимости пучка в плоскости фокусирования (γ). Сечение первичного пучка плоскостью образца (l_p) определяется следующим выражением:

$$l_p = \gamma R / \sin \theta \quad (3)$$

Если проекция первичного пучка превзойдет размеры образца, то лишь часть энергии рентгеновского пучка пойдет на создание полезного сигнала, остальная часть вызовет паразитное рассеянное излучение, что увеличит интенсивность фона. Поскольку l_p зависит от брегговского угла, то и соотношения между интенсивностями рефлексов будут неверными. Для области средних и больших θ нетрудно добиться того, чтобы весь пучок был в области размеров образца. Но в важной для изучения глинистых минералов малоугловой области, где $1,5^\circ < \theta < 3,5^\circ$, выполнить это условие полностью не удается. Тем не менее надо стремиться, учитывая дифракционные особенности конкретного объекта, выбирать размеры ограничивающей щели и образца такими, чтобы проекция пучка превосходила размеры образца на возможно меньшую величину.

Рис.3 иллюстрирует искажение относительных интенсивностей базальных рефлексов глинистых минералов в интервале $5^\circ < 2\theta < 15^\circ$, когда проекция пучка превосходит размеры образца (\varnothing 28 мм). При $b_0 = 0,25$ мм (дифрактограмма 1, рис.3) l_p для трех рефлексов соответственно 16, 11 и 8 мм согласно (8), что меньше ширины образца; при $b_0 = 0,5$ (дифрактограмма 2, рис.3) $l_p = 32, 23$ и 16 мм, т.е. только при съемке первого рефлекса ($d = 14,2 \text{ \AA}$) l_p незначительно больше ширины образца; при $b_0 = 1,0$ (дифрактограмма 3, рис.3) $l_p = 65, 46, 32$ мм, т.е. значительно превосходит размеры образца при съемке двух первых рефлексов ($d = 14,2$ и $9,96 \text{ \AA}$). В результате интенсивности двух первых рефлексов существенно занижены по отношению к интенсивности третьего ($d = 7,07 \text{ \AA}$).

Для практической работы удобно иметь соотношения (4), (5), (6), (7) в табличном виде по типу прилагаемой таблицы для l_p . Чтобы упростить пользование таблицами, целесообразно выразить апертуру пучка (γ) через ширину ограничивающей щели (b_0) — $\gamma = \frac{b_0}{45}$ (расстояние от фокуса трубки до ограничивающей щели для ДРОН-1 равно 45 мм). Полезно представить в табличном виде и относительную ошибку скорости счета (ε_n), которая, как известно, определяется формулой: $\varepsilon_n = \frac{1}{\sqrt{2nRc}}$, где n — скорость счета. Тогда, задав, в соответствии с задачами конкретного исследования, один параметр, можно по таблицам мгновенно определить все остальные параметры.

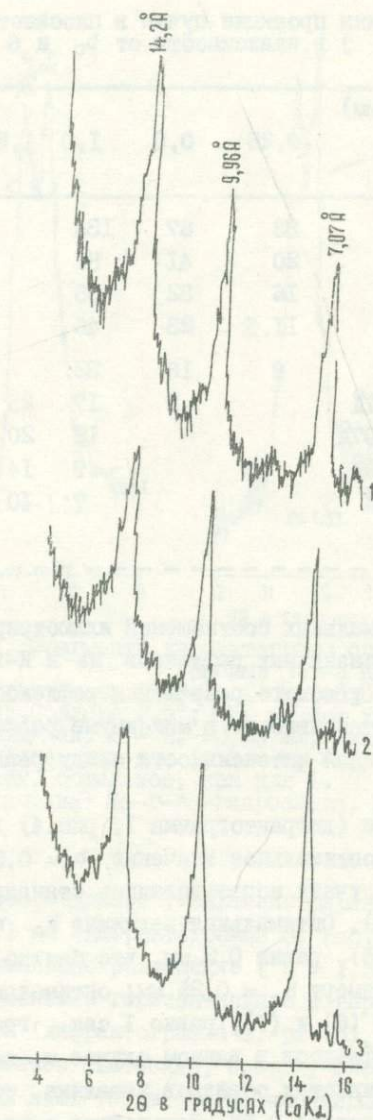


Рис.3. Фрагменты дифрактограмм с базальными рефлексамии глинистых минералов (Мархинская опорная скважина, обр.35 - Глинистый концентрат).

Дифрактометр ДРОН-1: 1- диапазон 200 имп/сек, $b_0 = 0,25 \text{ мм}$; 2- диапазон 500 имп/сек, $b_0 = 0,5 \text{ мм}$; 3- диапазон 500 имп/сек, $b_0 = 1,0 \text{ мм}$. Остальные параметры одинаковые.

Таблица

Значения ширины проекции пучка в плоскости образца (l_p) в зависимости от b_0 и θ

θ и d (для $c_0 K_d$)		b_0 (в мм)						
		0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	
$1,7^\circ$	30Å	33	67	134				
$2,8^\circ$	18Å	20	41	81				
$3,5^\circ$	14Å	16	32	65				
5°	10Å	11,5	23	46				
l_p (в мм)	$7,2^\circ$	7Å	8	16	32			
	14°	$3,7\text{Å}$		8	17	25	33	
	$17,5^\circ$	$2,97\text{Å}$			13	20	27	
	26°	$2,2\text{Å}$			9	14	18	36
	$36,5^\circ$	$1,5\text{Å}$			7	10	13	27

Применение оптимальных соотношений иллюстрируется на примерах разделения базальных рефлексов Na- и K-гидрослюд (рис.4 и 5). За меру углового разрешения рефлексов (r) принято отношение интенсивности в максимуме рефлекса Na-гидрослюда к минимальной интенсивности между рефлексами Na- и K-гидрослюд.

В первом примере (дифрактограмма 1, рис.4) для регистрируемого интервала оптимальное значение $b_0 = 0,5$ мм (см. таблицу). (Во всех случаях использовались стандартные кюветы диаметром 28 мм). Оптимальная величина b_c при $b_0 = 0,5$ мм, согласно (5), равна 0,2 мм, что близко к имеющемуся стандартному размеру $b_c = 0,25$ мм; оптимальное значение $RC\eta$, согласно (6) и (7), равно 1 сек. град/мин. Так как интенсивность рефлексов в данном случае и, как правило, вообще при съемке глинистых образцов невелика, то следует работать со щелями Соллера $2,5^\circ$. Дальнейшее снижение расходимости пучка в горизонтальной плоскости приведет лишь к снижению светосилы без заметного улучшения углового разрешения (дифрактограмма 2, рис.4). Не дает положительного эф-

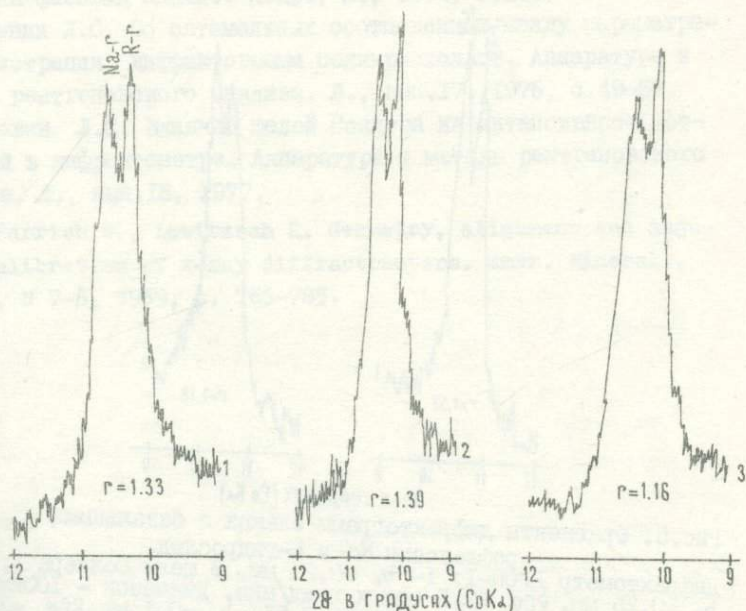


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм сланца с базальными рефлексами Na- и K-гидрохлоридов.

Дифрактометр ДРОН-1: 1 - $b_0 = 0,5$ мм, $b_c = 0,25$ мм, 2 щели Соллера $2,5^\circ$; $RC_{\text{D}} = 1$ сек \times град/мин; диапазон - 500 имп/сек; 2 - $b_0 = 0,25$ мм, диапазон 200 имп/сек, остальное, как для 1; 3 - $b_c = 0,1$ мм, диапазон 200 имп/сек, остальное, как для 1. Обозначения: Na-g - Na-гидрохлорида, K-g - K-гидрохлорида.

эффекта и неоправданное уменьшение ширины щели счетчика с 0,25 до 0,1 мм (дифрактограмма 3, рис. 4).

Максимальное разрешение ($r = 1,52$) можно получить, значительно уменьшив горизонтальную и вертикальную расходимость пучка (дифрактограмма 1, рис. 5), но при этом существенно снижается светосила, поэтому съемка в таком режиме имеет смысл лишь тогда, когда необходимо обеспечить предельное разрешение рефлексов в очень узком угловом интервале. Если же, резко нарушив оптимальные соотношения, использовать щель $b_c = 0,1$ мм и щели Соллера с расходимостью $2,5^\circ$, то при сохранении той же светосилы получим значительно худшее разрешение: $r = 1,18$ (дифрактограмма 2, рис. 5).

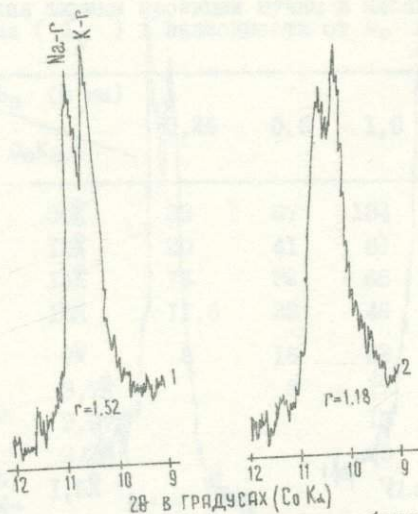


Рис.5. Фрагменты дифрактограмм сланца с базальными рефлексами Na- и K-гидрослод.
 дифрактометр ДРОН-1: 1- $b_0 = 0,25$ мм, 2 щели Соллера $1,5^\circ$, $b_c = 0,25$ мм, $RC\varphi = 2,5$ сек x град/мин, диапазон - 100 имп/сек;
 2- $b_0 = 0,25$ мм, 2 щели Соллера $2,5^\circ$, $b_c = 0,1$ мм, $RC\varphi = 2,5$ сек x град/мин, диапазон - 100 имп/сек.

Несмотря на то, что соотношения (1-7) носят приближенный характер и на практике не всегда могут быть выполнены строго, опираясь на них, все-таки возможно в каждом конкретном случае избрать такую комбинацию параметров, которая приводит к наилучшим результатам.

Автор благодарит Л.С.Зевина за ценные консультации при выполнении работы и написании данной статьи.

Литература

Зевин Л.С., Уманский М.М., Хейкер Д.М. Геометрические аберрации и оптимальные условия дифрактометрических измерений поликристаллов. Кристаллография, т.8, вып.4, 1963, с.663-673.

Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. Изд-во литер. по строит., М., 1965.

Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. Недра, М., 1974, с.182.

Зевин Л.С. Об оптимальных соотношениях между параметрами регистрации дифрактограмм поликристаллов. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., вып.17, 1975, с.49-55.

Зевин Л.С. Влияние щелей Соллера на интенсивность отражений в дифрактометре. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л., вып.18, 1977.

Parrish W., Lowitzsch K. Geometry, alignment and angular calibration of x-ray diffractometers. Amer. Mineral., v. 44, N 7-8, 1959, p. 765-785.

В. А. Шитов, Г. В. Куликова

Новая структурная разновидность шамозита (ВСЕТЕИ)

Шамозиты относятся к группе слоистых силикатов, построенных из серпентиноподобных слоев, октаэдрические позиции которых почти нацело заселены катионами Fe^{2+} и частично Al^{+3} , замещающим также часть кремния в тетраэдрах. Дж. Бриндли и Р. Юэл показали возможность заселения октаэдров трехвалентным железом, искусственно окислив Fe^{2+} нагреванием природного образца до $300^{\circ}C$ в воздушной среде (Дир и др., 1966; Brindley, 1951; Brindley, Jouell, 1953).

Диагностика структурных разновидностей шамозита осуществляется на основе рентгенографических характеристик, полученных более 20 лет назад, используемых и поныне в качестве эталонных (Brindley, 1951; Браун (ред.), 1965; ASTM, 1974). Эти данные выделяют две разновидности, различающиеся параметрами элементарных ячеек. Это однослойная ортогональная и однослойная моноклинная с углом $\beta = 104,5^{\circ}$.

С целью изучения вещественного состава пород и выявления закономерностей распределения структурных разновидностей шамозита нами было исследовано более 90 образцов, отобранных из коры выветривания, латеритных и осадочных бокситов и перекрывающих их осадочных пород (аргиллитов, известняков, железных руд) Белгородского и Висловского участков бокситовых месторождений КМА.

Исследование проводилось методом порошка на рентгеновском дифрактометре УРС-50ИМ со скитилиляционным счетчиком, Co -излучение, Fe -фильтр, скорость сканирования спектра $1^\circ/\text{мин}$.

Анализ полученных дифрактограмм для образцов шамозита показал, что помимо отражений, свойственных однослойным ортогональной и моноклинной модификациям Дж.Бриндли и Р.Юэла и присутствующих в различных количественных соотношениях, наблюдаются дополнительные рефлексы, которые не укладываются в рамки дифракционных картин для этих модификаций. К таким отражениям в первую очередь следует отнести отражения с межплоскостными расстояниями $2,34 - 1,935 - 1,604 \text{ \AA}$. Смысл и значение этих рефлексов особенно отчетливо выступают на фоне теории политипии для триоктаэдрических серпентиноподобных минералов, не только позволяющей уточнить характер чередования слоев в известных разновидностях шамозита путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов с теоретическими для различных последовательностей слоев, но и создающей предпосылки для выявления новых структурных модификаций. Как следует из этой теории, все возможные упорядоченные политипные модификации разделяются на 6 политипных групп, которые объясняют политипы с одинаковым характером смещения смежных слоев в их структурах. В свою очередь эти политипные группы объединяются в 4 структурных типа, каждый из которых охватывает политипные группы с одинаковым способом чередования смежных слоев в проекции на плоскость ac (Звягин и др., 1965). Очевидно, что такие групповые особенности отражаются в положениях и интенсивностях рефлексов с $k=0$ и $k=3k'$, т.е. типа 201 , 131 .

Свойственная слоистым силикатам устойчивая упорядоченность в смещениях слоев вдоль оси a позволяет использовать отмеченное обстоятельство применительно к природным объектам. Так, однослойные ортогональная и моноклинная модификации Дж.Бриндли и Р.Юэла при сопоставлении положений и интенсивностей рефлексов 201 с рассчитанными значениями (табл. I) относятся соответственно к структурному типу А и В в соот-

Диагностика структурных разновидностей шамовита по рефлексам 20 1

Структурные разновидности						d _{теор} (Å)	Структурные типы (6)					
Обр. 175I/3 (I-сл.орт)		Обр. 2035/I (I-сл.монокл)		Обр. 2103/I (2-сл.орт)			A (I-сл.орт.)		B (I-сл.монокл)		D (2-сл.орт)	
d(A°)	F ² _{эксп}	d(A°)	F ² _{эксп}	d(A°)	F ² _{эксп}		φ ² _{теор}	hkl	φ ² _{теор}	hkl	φ ² _{теор}	hkl
2,66	230	2,66	360	2,655	220	2,66	375	200	360	202	95	200
2,63	35	-	-	2,63	70	2,64	-	-	-	-	335	201
2,556	40	2,586	15	-	-	2,58	-	-	140	200	-	-
2,506	660	2,502	260	2,500	360	2,50	935	201	-	-	795	202
2,389	260	2,389	540	2,386	250	2,39	-	-	870	202	-	-
2,328	80	2,329	100	2,326	200	2,33	-	-	-	-	220	203
2,268	60	2,256	100	2,257	90	2,22	-	-	55	201	-	-
2,131	290	2,128	100	2,126	150	2,13	515	202	-	-	225	204
2,008	160	1,999	340	2,000	170	2,00	-	-	300	203	-	-
-	-	1,938	60	1,935	200	1,94	-	-	-	-	330	205
-	-	1,873	100	1,880	80	1,88	-	-	70	202	-	-
1,760	315	1,756	230	1,754	230	1,76	460	203	-	-	110	206
1,659	135	1,656	270	1,654	190	1,66	-	-	465	204	-	-
-	-	-	-	1,604	120	1,61	-	-	-	-	310	207
1,468	240	1,467	150	1,467	200	1,47	520	204	-	-	265	208

Примечание: В скобках под номером образца указана структурная разновидность, находящаяся в преимущественном количестве. Параметры элементарных ячеек: обр. 175I/3, a = 5,31, b = 9,31, c = 7,04 Å, α = β = γ = 90°, обр. 2035/I, a = 5,31, b = 9,31, c = 7,3 Å, α = γ = 90°, β = 104,5°, обр. 2103/I, a = 5,31, b = 9,31, c = 14,1 Å, α = β = γ = 90°.

ветствии с принятыми обозначениями в политипной систематике (Звягин и др., 1965; Nikitina, Zvyagin, 1972). Подобный анализ положений и интенсивностей рефлексов для исследованных нами образцов шамозитов, на дифрактограммах которых в той или иной мере проявляются рефлексы с межплоскостными расстояниями 2,34 - 1,935 - 1,604 Å наряду с рефлексами 2,50 - 2,13 - 1,754 Å, позволяет однозначно выявить присутствие новой, ранее неизвестной структурной разновидности шамозита. Эта разновидность по положениям и интенсивностям рефлексов 201 характеризуется двухслойной ортогональной ячейкой и в политипной систематике, по всей вероятности, относится к структурному типу D (табл. I).

Существенной особенностью однослойных ортогональной и моноклинной модификаций шамозита Дж.Бриндли и Р.Юала является тот факт, что в соответствии с их теоретическими моделями октаэдрические сетки смежных слоев в их структурах ориентированы в одну сторону, а компонента смещения этих слоев вдоль оси a равна нулю (тип А) или $-1/3$ периода (тип В) соответственно. Это обстоятельство подразумевает энергетические различия между модификациями, поскольку различный характер пространственного расположения катионов в смежных слоях обуславливает и различие сил межслоевых связей (Звягин и др., 1965; Шитов, 1973). В отличие от модификаций Дж.Бриндли и Р.Юала новая двухслойная ортогональная модификация шамозита обладает принципиально иными структурными особенностями. В соответствии с моделями структурного типа D октаэдрические сетки смежных слоев в этой структуре развернуты в противоположные стороны, а сами слои чередуются со смещением $\pm 1/3$ периода вдоль оси a . Трудно численно оценить ее энергетическое отличие от ранее известных модификаций, но оно в силу иного характера сочленения слоев и взаимного пространственного распределения катионов может оказаться весьма существенным.

Пока нам не удалось обнаружить мономинеральные выделения новой структурной разновидности шамозита, и на приведенной дифрактограмме (рис.) она находится в смеси с однослойной моноклинной разновидностью структурного типа В в

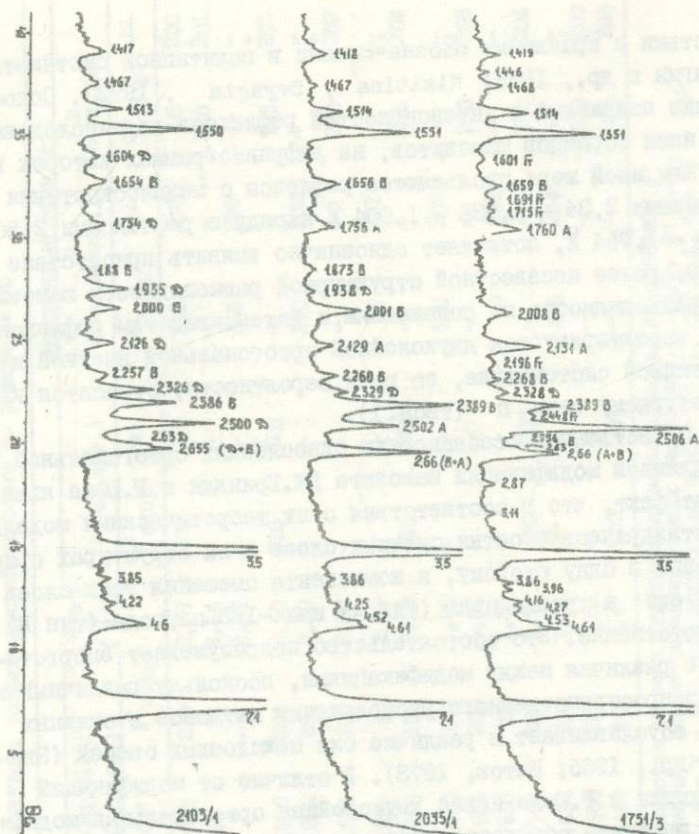


Рис. Диффрактограммы структурных разновидностей шамозита.

примерном соотношении 3:2 и с не более 10%-ной примесью одно-
 слойной ортогональной модификации структурного типа А. Сле-
 дует отметить, что присутствие выявленной нами двухслойной
 ортогональной разновидности отмечается для ряда исследован-
 ных образцов шамозита. Ее присутствие по наличию отражений
 с межслойными расстояниями 2,34 - 1,935 - 1,604 Å на
 фоне отражений однослойной ортогональной модификации, по-ви-
 димому, имеет место и в образцах опубликованных рентгенографи-
 ческих данных в работах других исследователей (Brindley,

1951; Brindley, Jouell, 1953; Никитина и др., 1974; Булгакова, 1973).

Существенный интерес представляет уточнение политипной принадлежности всех структурных разновидностей шамозита. В соответствии с теорией политипии для этого необходимо дополнительно зафиксировать на дифрактограммах рефлексы $02\ 1$, $11\ 1$, отличающие между собой политипные модификации в пределах одного структурного типа. В работах Дж.Бриндли и Р.Дэла (Brindley, 1951; Brindley, Jouell, 1953), а также в ряде других работ (Дяр и др., 1966; Браун (ред.), 1965; Nikitina, Zoyagin, 1972; Булгакова, 1973) отмечалось, что из-за неупорядоченных смещений слоев вдоль оси в решетки необходимые рефлексы не удавалось наблюдать и поэтому невозможно определить, какими индивидуальными политипными особенностями обладают описанные ими структурные разновидности шамозитов. На дифрактограммах исследованных нами образцов в ряде случаев в области рефлексов $02\ 1$, $11\ 1$ наблюдаются совершенно отчетливые максимумы, позволяющие считать, что, по крайней мере, часть кристаллитов в исследованных пробах имеет трехмерную структурную упорядоченность. Так, для обр. 1751/3, состоящего преимущественно из ортогональной модификации структурного типа А, фиксируются рефлексы, свидетельствующие о присутствии в этом образце политипной модификации IT; для обр. 2035/1 (структурный тип В) — политипной модификации IM. Уточнить политипную модификацию для двухслойной ортогональной разновидности шамозита пока не представляется возможным, поскольку наблюдаемые рефлексы для обр. 2103/1 в области отражений $02\ 1$, $11\ 1$, по нашему мнению, относятся к примеси модификации IM структурного типа В.

Приведенные в качестве иллюстраций дифрактограммы шамозитов отобраны из сравнительно большого числа исследованных образцов, для которых рефлексы $02\ 1$, $11\ 1$ либо отсутствуют, либо их присутствие едва намечается и может быть упущено при единичном исследовании. В связи с этим мы считаем целесообразным в подобных случаях использовать терминологию Дж.Бриндли и Р.Дэла, различая структурные разновидности шамозита по рефлексам $20\ 1$, $13\ 1$ соответственно: однослойная орто-

гональная, однослойная моноклинная и двухслойная ортогональная с указанием их принадлежности к конкретному структурному типу в системе политипии триоктаэдрических 1:1 слоистых силикатов.

Литература

- Браун Г. (ред.) Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Мир, М., 1965, 599 с.
- Булгакова А.П. Эпигенетические септошамозиты Лебединского железорудного месторождения КМА. В сб. "Кора выветривания", вып.13, 1973, III-II7.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т.3, Мир, М., 1966, 316 с.
- Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Шитов В.А. Упорядоченные и неупорядоченные полиморфные разновидности серпентиноподобных минералов и их диагностика. Кристаллогр., т.10, вып.5, 1965, 635-643.
- Никитина А.П., Богатырев Б.А., Демина В.Н., Жуков В.В., Кузьмина О.В., Яшина Р.С. Кристаллохимические особенности глинистых минералов в преобразованных корах выветривания и бокситах СССР. В сб. "Кора выветривания", вып.14, 1974, II2-II25.
- Шитов В.А. К оценке соотносительной устойчивости политипных групп в слоистых силикатах. Рентгеногр. мин. сырья, № 9, Недрa, 1973, 85-91.
- Brindley G.W. Crystal structure of chamosite minerals. Mineral. Mag., v. 29, N 212, 1951, 502-525.
- Brindley G.W., Jewell R.F. Ferrous chamosite and ferric chamosite. Mineral. Mag., v. 30, N 220, 1953, 57-60.
- Nikitina A.P., Zvyagin B.B. Origin and crystal structure feature of clay minerals from the lateritic bauxites in the European Part of the USSR. International Clay Conference, Madrid, 1972.
- ASTM, USA, Филадельфия, 1974, I-35.

М.Б.Хеиров

Рентгенодиагностика монтмориллонита с учетом
обменного комплекса и условий съемки
рентгенограмм
(АзНИПИнефть)

Монтмориллонит является одним из наиболее распространенных минералов в осадочных породах. Поэтому достоверная диагностика приобретает важное значение.

Известно, что основной рентгенометрический определитель монтмориллонита — его базальное межплоскостное расстояние — является функцией как состава обменного комплекса, так и условий, при которых производится съемка рентгенограмм. Поэтому с точки зрения уточнения диагностики представляет интерес выяснение степени влияния этих факторов на указанное межплоскостное расстояние, на характер рентгеновской дифракционной картины и выявление условий съемки, при которых получают наиболее надежные сведения о монтмориллоните.

По мнению многих исследователей (Грим, 1956; Михеев, 1957; Forslind, 1948; Hendricks a. oth., 1940; Mackenzie, 1958; Mering, 1946; Mooney a. oth., 1952), молекулы воды, входящие в межслоевые промежутки монтмориллонита, образуют мономолекулярные слои в виде гексагональных сеток, что соответствует структурному мотиву его кремнекислородной сетки. Каждый мономолекулярный слой воды может увеличить общую тол-

шину пакета примерно на $2,78\text{\AA}$, когда молекулы воды расположены над центрами кислородных атомов соседнего пакета и приблизительно на $1,78\text{\AA}$ при расположении их над центрами основных кремнекислородных тетраэдров (Михеев, 1957).

Как отмечается в указанных работах, изменение базального межслоистого расстояния происходит в зависимости от природы межслоистого катиона, количества мономолекулярных слоев воды и способа их размещения как относительно друг друга, так и по отношению к тетраэдрической сетке монтмориллонита.

Несмотря на многочисленные работы, посвященные этому вопросу, нет единого мнения о механизме образования мономолекулярных слоев воды между соседними пакетами, об их структуре, максимальном количестве этих слоев и об изменении толщины всего гидратированного монтмориллонитового пакета.

С целью выяснения характера изменения базального межслоистого расстояния монтмориллонита в зависимости от природы обменного катиона, содержания межслоистой воды, а также степени насыщения образца глицерином нами проводилось рентгенодифрактометрическое, термическое и химическое исследование образцов инджеванского монтмориллонита, обменными катионами которого являлись ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} .

Исходный монтмориллонит в воздушно-сухом состоянии на дифрактограмме дает рефлекс $d(001) \approx 12,6\text{\AA}$, который, смещаясь в сторону меньших углов отражения, увеличивает это расстояние до $19,6\text{\AA}$ при насыщении водой и сокращает до $9,46\text{\AA}$ после нагревания при температуре $550-580^\circ\text{C}$, вследствие полного и необратимого удаления межслоистой воды. На его дериватограмме отмечены эндотермические эффекты при 160 , 650 и 825°C и экзотермический эффект при 870°C . Эндотермический эффект при 160°C связан с выделением гигроскопической и межслоистой воды, а эффект при 650°C — гидроксильной воды. Поэтому основная потеря веса связана именно с этими эффектами. При 825°C происходит разрушение кристаллической решетки монтмориллонита без потери веса с переходом основной массы его в окислы

металлов и SiO_2 , из которых происходит образование нового минерала при температуре 870°C , на что указывает экзотермический эффект, зарегистрированный при этой температуре.

Гомеоионные формы минерала были получены через Na-монтмориллонит путем его обработки и н.водными растворами хлоридов соответствующих металлов (Поляков и др., 1968).

Для рентгенодифрактометрического исследования образцы монтмориллонита с определенными обменными катионами предварительно насыщались водой до предела, после чего снимались рефлексы, заключенные внутри углов отражения θ от 1° до 5° через промежутки времени, кратные 10 сек. Так, первая дифрактограмма снимается с образца, насыщенного до предела водой; вторая - после выдержки насыщенного водой образца на воздухе в течение 10 сек.; третья - 20 сек. и т.д. с тем, чтобы обнаружить внутри указанного интервала всевозможные базальные межплоскостные расстояния, возникающие в процессе высыхания образца при 20°C и относительной влажности воздуха 70%, определенной психрометром. Воздушно-сухие образцы помещали в специальную температурную камеру, в которой их постепенно нагревали до $150-160^\circ$ с параллельной съемкой дифрактограмм через каждые 10° . В процессе съемки дифрактограмм температура сохранялась неизменной.

Температурная камера выполнена в виде прямоугольного параллелепипеда с двумя узкими щелями (для входа и выхода рентгеновских лучей), заложеного внутри асбестом (рис.1).

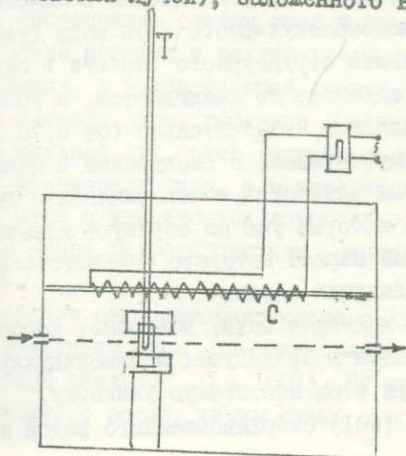


Рис.1.
Боковая проекция
температурной камеры.

Нужная температура внутри камеры создается нагревателем (С), состоящим из электроспирали, намотанной на термостойкие, электронепроводящие стержни, концы которых закреплены на стенках камеры. Регулировка температуры, измеряемой термометром (Т) по шкале на 250°C , производится путем изменения напряжения на спирали, что осуществляется с помощью ЛАТРа (Л), питаемого от источника переменного тока напряжением 220 или 127 в.

При данном напряжении на спирали, естественно, устанавливается строго определенная температура в камере. Изменение температуры внутри камеры происходит в зависимости от скорости изменения напряжения на спирали. В процессе съемки каждой дифрактограммы температура в камере сохраняется постоянной.

Термометр закрепляется в камере таким образом, что его резервуар касается пластинки с образцом с наружной ее стороны, а шкала находится вне камеры. Следовательно, имеется возможность вести визуальное наблюдение за изменением температуры в камере и вводить регулировку в нужный момент.

Кристаллическая решетка монтмориллонита с различными обменными катионами, за исключением К-формы, при умеренном насыщении водой дает довольно четкий базальный рефлекс в интервале $17,6 - 18,9 \text{ \AA}$, а в сверхвлажном состоянии для Na, Zn и Fe - образцов наблюдается увеличение $d(001)$ на $2,16 - 2,40 \text{ \AA}$, что соответствует появлению в межслоевом промежутке еще одного мономолекулярного слоя воды (табл. I). При этом увеличение толщины структурного пакета в случае К-, Ва- и Ст-монтмориллонита не наблюдается, а толщина Са- и Си-форм увеличивается незначительно (от $0,70$ до $1,10 \text{ \AA}$); это, по-видимому, связано с входением в межслоевые промежутки упомянутых разностей монтмориллонита дополнительных молекул воды, которые уже не образуют мономолекулярный слой, структурный каркас которого соответствовал он структурному мотиву предыдущих слоев.

Эти дополнительные молекулы воды, возможно, заполняют центры гексагональных колец в предыдущих мономолекулярных слоях воды и образуют при этом плотнейшую упаковку.

Разность между $d(001)$ сверхнасыщенного водой и необра-

тимо обезвоженного при 550–580°C монтмориллонита составляет в случае Na, Zn и Fe – образцов 10,9; 11,88; 11,64 Å соответственно, что приблизительно равно толщине 5-ти мономолекулярных слоев воды. Для K-, Ba- и Sr-монтмориллонитов эта разность соответственно составляет 8,40; 9,10 и 8,14 Å, что отвечает толщине четырех мономолекулярных слоев воды. В процессе высыхания на воздухе толщина пакета быстро сокращается до 13,9 – 14,7 Å, т.е. до двух мономолекулярных слоев, что указывает на удаление двух-трех сравнительно слабо связанных с решеткой слоев воды. По мере дальнейшего высыхания при комнатной температуре толщина пакета для Na, Ba, Cu, Sr и Zn –монтмориллонитов становится равной 12,03 – 12,60 Å, что соответствует наличию в их межслоевом промежутке всего лишь одного мономолекулярного слоя воды. Между тем толщина структурного пакета Ca и Fe – монтмориллонитов при этом остается равной 14,7 и 14,0 Å, что свидетельствует о сохранении в межслоевом промежутке этих разностей, находящихся в воздушно-сухом состоянии, двух мономолекулярных слоев воды.

Указанные выше переходы осуществляются через смешанно-слоиные образования с неупорядоченным чередованием в разной степени гидратированных межслоевых промежутках. Об этом свидетельствуют возникновение на дифрактограммах нецелочисленной серии отражений разных порядков, усиление диффузного рассеяния, регистрация асимметричных дифракционных эффектов с постепенным спадом края в начальной стадии перехода со стороны меньших и резким краем со стороны больших углов отражения, а в завершающей стадии – наоборот (рис.2,3). При этом интенсивность рефлекса в начальной стадии перехода является сильной для более гидратированных межслоевых промежутков монтмориллонита, а в завершающей стадии она приближается к нулю с увеличением интенсивности рефлекса, соответствующего менее гидратированным межслоевым промежуткам (рис.2.3).

В отличие от монтмориллонитов с другими обменными катионами, в изученном нами K-монтмориллоните не наблюдаются стационарные значения $d(001)$. На дифрактограмме образца, насыщенного водой, видны очень слабые и размытые дифрак-

Таблица I

Изменение $d(001)$ монтмориллонита в зависимости от состояния насыщения водой и состава обменных катионов

Катион / Состояние образца	Иск.	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
Сверхнасыщ.	19,6	20,36	18,20 11,27 9,80	19,6	18,9	18,9	17,6	21,3	21,2
Сильно насыщ.	17,7	18,2	18,20 11,27 9,80	18,8	18,9	17,8	17,6	18,9	18,9
Высыхание образца при 20°C	14,7	14,7	14,6 11,6 9,80	14,6	14,7	14,7	14,3	13,9 12,6	14,7
	14,7 12,6	14,7 13,6 12,6	12,6 11,27 9,80	14,6	14,7 13,2 12,5	14,7 13,2 12,6	14,2	13,9 13,2 12,6	14,0
	14,7 12,6	13,6 12,6	11,27 9,80	14,6	13,2	12,60	12,6	13,20	14,0
	12,6	12,60	11,27 9,80	14,6	12,50	12,03	12,60	12,03	14,0
	12,6	12,03	11,27 9,80	14,6	12,50	12,03	12,60	12,03	14,0
	После нагрева при 580°C	9,46	9,56	9,80	9,60	9,80	9,56	9,46	9,46

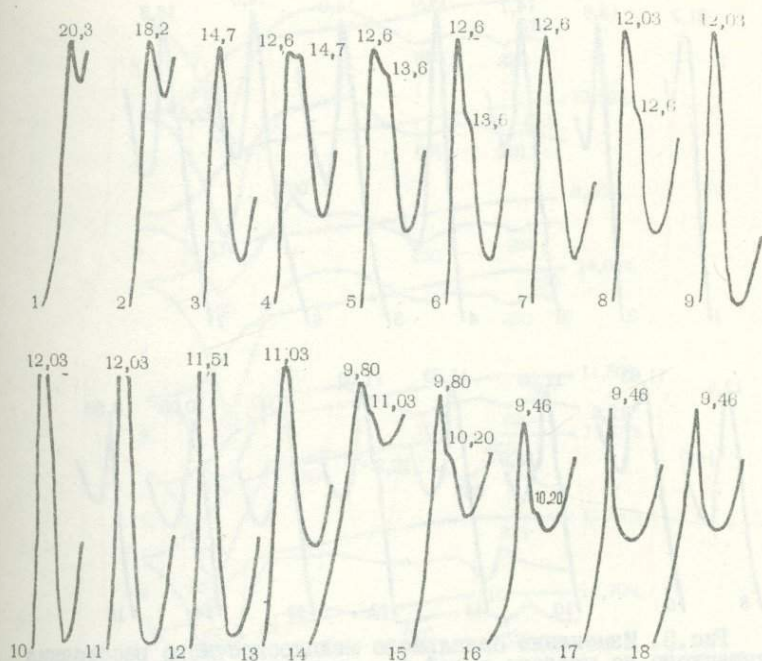


Рис. 2. Изменение базального межслоистого расстояния насыщенного до предела водой Na-монтмориллонита по мере высыхания на воздухе при температуре 20°C (1-9) и в процессе нагревания его от 20 до 580°C (10-18); 10 - при 30 и 40°C, 11 - 50°C, 12 - 60°C, 13 - 70°C, 14 - 80°C, 15 - 90°C, 16 - 100°C, 17 - 110°C, 18 - 580°C.

ционные эффекты при 18,2; 11,03 и 9,80 Å, указывающие соответственно на присутствие в нем небольшого количества набухающего монтмориллонита с четырьмя слоями воды, смешаннослойных образований с неупорядоченным чередованием монтмориллонитовых и слюдяных межслоевых промежутков в соотношении 1,7 и гидрослюда. Появление смешаннослойного образования и гидрослюда в указанном образце, по-видимому, является следствием частичного перехода его в гидрослуду в результате фиксации K^+ в межслоевом промежутке монтмориллонита по схеме: монтмориллонит → смешаннослойное глинистое образование → гидрослюда. Частичный переход монтмориллонита в гидрослуду при обработке его калием подтверждает также уменьше-

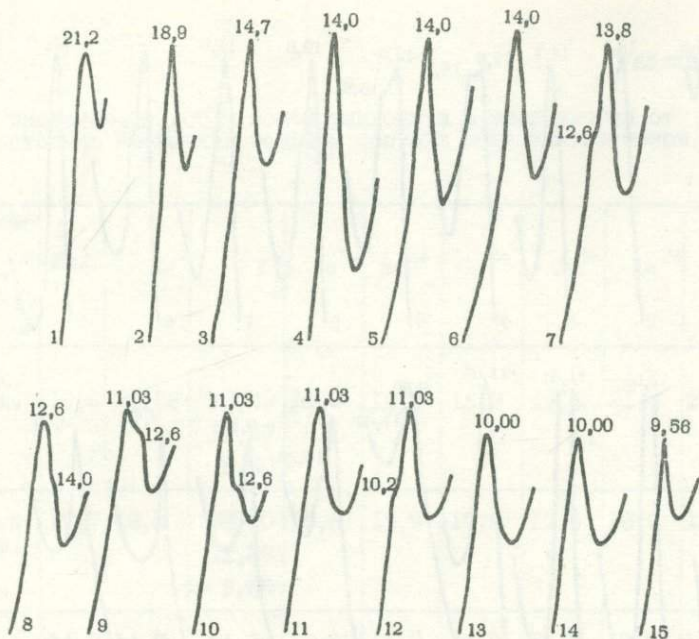


Рис. 3. Изменение базального межслоистого расстояния насыщенного до предела водой Fe - монтмориллонита по мере высыхания на воздухе при температуре 20°C (1-4) и в процессе нагревания его от 20°C до 580°C (5-15): 5 - при 30°C, 6 - 40°C, 7 - 50°C, 8 - 60°C, 9 - 70°C, 10 - 80°C, 11 - 90-120°C, 12 - 130°C, 13 - 140°C, 14 - 150°C, 15 - 580°C.

ние общего количества адсорбированной К-монтмориллонитом воды, на что указывает относительно меньшая потеря веса (5%) в результате выделения гигроскопической и межслоевой воды при температуре 160°C (рис.4).

В процессе нагревания монтмориллонитов при температурах выше комнатной (табл.2) двойной мономолекулярный слой воды в межслоевом промежутке Са- формы сохраняется до 30-35°C, выше которой удаляется один из двух слоев, и толщина пакета уже при температуре 40°C становится равной 12,60 Å. Связь между молекулярными слоями воды и тетраэдрической сеткой монтмориллонита сильнее в Fe-образце, чем в Са-монтмориллоните, и намного заметнее, чем в модификациях, обменными катионами которых служат ионы Na, K⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Sr и Zn. Об

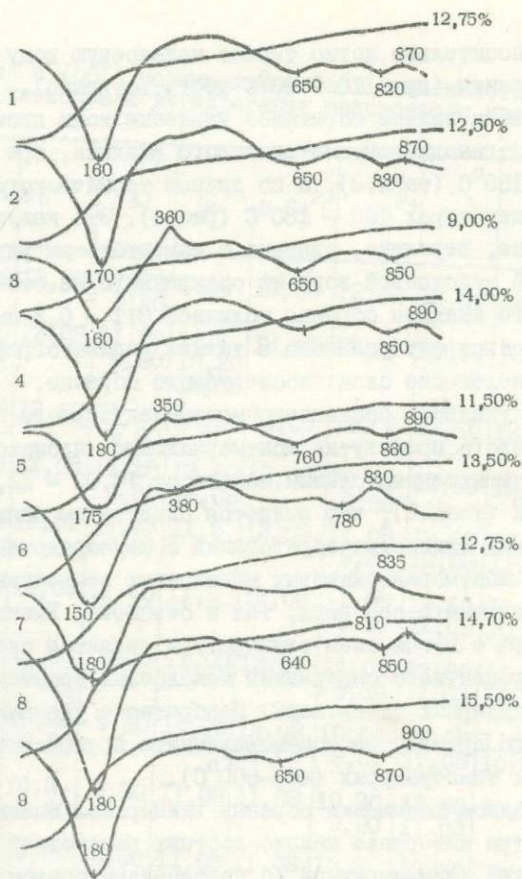


Рис. 4. Кривые ДТА и ТГ монтмориллонитов: 1 - исходного, 2 - насыщенного ионами натрия, 3 - калия, 4 - кальция, 5 - бария, 6 - цинка, 7 - меди, 8 - железа, 9 - хрома.

этом свидетельствует сохранение двойного слоя воды в Fe - монтмориллоните с общей толщиной пакета в $14,0 \text{ \AA}$ при нагреве образца до 60°C . Дальнейшее нагревание приводит к постепенному обезвоживанию не только Fe - образца, но и монтмориллонитов с другими обменными катионами. Удаление последнего мономолекулярного слоя воды из межслоевого промежутка также происходит с большим трудом не только из Ca и Fe - монтмориллонитов, но и других катионозамещенных образцов

(табл.2). Относительно легко теряют межслоевую воду Na- и K-монтмориллониты (при 110 и 80°C соответственно).

Практически полное обратимое удаление воды происходит, по данным рентгенодифрактометрического анализа, при температурах 140–150°C (табл.2), а по данным термического анализа — при температурах 160 – 180°C (рис.4). Это кажущееся несоответствие, вероятно, связано с моментальным удалением освобожденной межслоевой воды из осажденного на стекле для рентгеновского анализа образца толщиной 0,1 – 0,2 мм, в то время как её быстрому удалению в тиглях дериватографа препятствуют выпележащие слои исследуемого образца.

По мере удаления последнего мономолекулярного слоя воды из межслоевого промежутка монтмориллонита происходит постепенное уменьшение толщины пакета от 12,03 – 12,60 до 9,50 – 9,80 Å (табл.2), что является следствием появления смешаннослойных глинистых образований с неупорядоченным чередованием монтмориллонитовых межслоевых промежутков как с мономолекулярным слоем воды, так и без него. Уменьшение толщины пакета с повышением температуры является следствием увеличения процентного содержания межслоевых промежутков без мономолекулярных слоев воды. Необратимое удаление воды из межслоевого промежутка монтмориллонита происходит при более высоких температурах (400–500°C).

При неполном насыщении образца глицерином появляются рефлексы внутри интервала межплоскостных расстояний 12,6 – 17,7 Å, а также асимметричный (с постепенным спадом края со стороны больших углов отражения) рефлекс при 17,6 – 17,7 Å, которые создают впечатление наличия в образце смешаннослойных глинистых образований с чередованием межслоевых промежутков различных типов (рис.5). Это является следствием появления смешаннослойных образований с чередованием межслоевых промежутков, насыщенных глицерином и лишенных последнего (а также смешаннослойных образований с чередованием межслоевых промежутков, насыщенных глицерином и слоями воды).

Подобная картина особенно хорошо проявляется на дифрактограммах Na-монтмориллонита, так как насыщение его глицерином идет с меньшей скоростью, чем с другими гомоионными фор-

Таблица 2

Изменение $d(001)$ монтмориллонита в зависимости от состава обменных катионов и дегидратации межслоевого промежутка

Ка- ти- он T°C	Исх.	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺
20	21,60	12,03	11,23 9,80	14,6	12,50	12,03	12,60	12,03	14,0
30	12,50	12,03	11,23 9,80	14,6 13,20 12,60	12,50	12,03	12,60	12,03	14,0
40	12,50	12,03	11,23 9,80	12,60	12,50	12,03	12,60	12,03	14,0
50	12,40	12,03	11,23 9,80	12,60 12,03	12,50	12,03 9,80	12,60	12,03	14,0
60	12,02	11,51	11,23 9,80	11,5	12,03	11,03 9,80	12,60 12,03	12,03 11,03	14,0 12,6
70	11,05	11,03	11,23 9,80	11,5	12,03	11,03 9,80	12,60 12,03	11,03 10,20	12,60 11,03
80	11,02	11,03 9,80	9,80	11,03	12,03	11,03 9,80	12,60 11,03	11,03 10,20	11,03
90	9,60	10,20 9,50	9,80	11,03	12,03 11,03	10,60 9,80	12,60 11,03	11,03 10,20	11,03
100	9,60	10,2 9,50	9,80	11,03	11,03	10,20 9,80	12,60 11,03	10,20	11,03
110	9,50	9,50	9,80	11,03	11,03	10,2 9,80	12,60 11,03	9,80	11,03
120	9,50	9,50	9,80	10,45	11,03	10,2 9,80	11,03 10,60	9,80	11,03
130	9,50	9,50	9,80	10,20 9,80	11,03 9,95	9,80	11,03 10,00	9,80	11,02 10,20
140	9,50	9,50	9,80	10,0	9,95	9,80	10,00	9,80	10,00
150	9,50	9,50	9,80	9,80	9,95	9,80	10,00	9,80	10,00
580	9,46	9,46	9,80	9,60	9,80	9,56	9,56	9,46	9,56

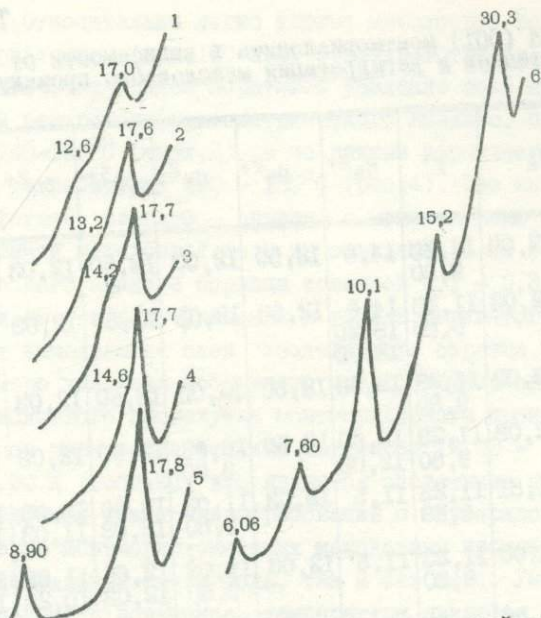


Рис.5. Изменение положения базальных рефлексов Na-монтмориллонита по мере возрастания степени насыщения образца глицерином (1-5) и дифрактограмма от смешаннослойного глинистого образования с упорядоченным чередованием гидратированных и насыщенных глицерином межслоевых промежутков по схеме АВАВ (6).

мами монтмориллонита. По мере возрастания степени насыщения образца глицерином наблюдается смещение рефлекса внутри интервала 12,6 - 17,7 Å в сторону меньших углов отражения и совпадение его с рефлексом при 17,7 - 17,8 Å. При этом возрастает интенсивность рефлекса при 17,7 - 17,8 Å, и он становится симметричным, что соответствует состоянию полного насыщения образца глицерином.

При приготовлении ориентированного препарата, насыщенного глицерином способом добавления глицерина в водную суспензию монтмориллонита с последующим осаждением на стекло, могут появляться смешаннослойные образования даже с упорядоченным чередованием межслоевых промежутков, насыщенных глицерином и слоями воды. В случае Na-монтмориллонита подобные об-

разования характеризуются базальными рефlekсами с межплоскостными расстояниями $d(001) \approx 65,7$; $d(002) \approx 33,0$; $d(003) = 22,0 \text{ \AA}$ и др. при мотиве повторения ААВАААВ; $d(001) \approx 48,0$; $d(002) \approx 24,0 \text{ \AA}$ и др. при — ААВААВ; $d(001) \approx 30,4$; $d(001) \approx 15,2 \text{ \AA}$ и др. при — АВ АВ (рис.4); $d(001) \approx 42,9$; $d(002) \approx 23,0 \text{ \AA}$ и др. при — АВВАВВ; $d(001) \approx 55,5$; $d(002) \approx 27,7 \text{ \AA}$ и др. при — АВВВАВВВ и т.д.

Выводы

Максимальное количество структурно связанных мономолекулярных слоев воды в случае Na, Zn — и Fe — монтмориллонитов равно 5, а для образцов с обменными катионами K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{2+} — 4.

Слой воды, не имеющие непосредственной связи с тетраэдрической сеткой, легко удаляются из межслоевого промежутка, и толщина пакета при этом сокращается до двух мономолекулярных слоев.

В процессе высыхания при 20°C удаляется еще один мономолекулярный слой воды. При этом исключение составляют Fe^{3+} и Ca^{2+} -формы, сохраняющие два слоя воды в воздушно-сухом состоянии, а первый (Fe^{3+}) — даже при нагревании образца до 50°C .

Образцы с одновалентными обменными катионами в процессе нагревания теряют воду легче, чем образцы с двух- и трехвалентными.

Потеря мономолекулярных слоев воды происходит через смешаннослойные глинистые образования с неупорядоченным чередованием в различной степени гидратированных межслоевых промежутков, что может создавать ложное представление о непрерывном изменении толщины пакета или о присутствии в образце смешаннослойных глинистых образований.

При диагностике монтмориллонита следует провести предварительную сушку образца в термостате при $50-60^\circ\text{C}$, после чего держать на воздухе при комнатной температуре в течение 20-30 мин. (при нормальной влажности) и производить съемку рентгенограммы воздушно-сухого образца. Для определения межслоевого катиона можно пользоваться табл. I или 2.

Дифрактограммы образцов, насыщенных глицерином (или другими наполнителями), следует снимать только после полного их насыщения (особенно в случае Na-монтмориллонита). Это приобретает важное значение особенно при присутствии в исследованных образцах смешаннослойных глинистых образований. При этом лучше взять ориентированные препараты толщиной не более 0,2 - 0,3 мм.

Проще и надежнее, с точки зрения диагностики, насыщение образца глицерином проводить не способом введения последнего в глинистую суспензию, а нанесением на образец, осажденный на стеклянную пластинку.

Литература

- Грим Р.Е. Минералогия глин. ИЛ, М., 1956.
- Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, М., 1957.
- Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Алексеев О.А. Приготовление катионозамещенных форм глинистых минералов. Укр.хим.ж., 34, 1968.
- Forslind E. Water adsorption of Clays. Medd. NO. 11, svensk. Forskn Inst. Cement, 1948.
- Hendricks S.B., Nelson R.A., Alexander J.T. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions. J. Am. Chem. Soc., 62, 1940.
- Mackenzie R.C. Some notes on the Hydration of montmorillonite. Clay Minerals Bulletin (restricted circulation) 4, October, 1950; Density of water sorbed on montmorillonite. Nature, v. 181, P. 334 only, February, 1958.
- Mering I; The hydration of montmorillonite. Trans. Faraday Soc., 42B, 1946.
- Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A. Adsorption of water vapour by montmorillonite. J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, 1367-1374.

Г.К.Кривоконова

Анализ методик рентгенографического определения структурного состояния щелочных полевых шпатов

(ВИМС)

Структурное состояние (характер позиционного распределения атомов алюминия и кремния в структуре), изоморфный состав и определяемые ими физические свойства полевых шпатов чувствительны к действию различных геологических факторов. В принципе, зная, каким образом отдельные факторы влияют на состав и структурное состояние этих минералов, можно решить обратную задачу: по составу и структурным особенностям полевых шпатов восстановить их геологическую историю.

Трудность в определении состава полевых шпатов связана с их неоднородностью, обусловленной распадом первоначально кристаллизовавшихся твердых растворов. Химический анализ в состоянии дать лишь валовый состав, поэтому для определения состава фаз распада используют оптические, рентгенографические и ИК-спектроскопические константы.

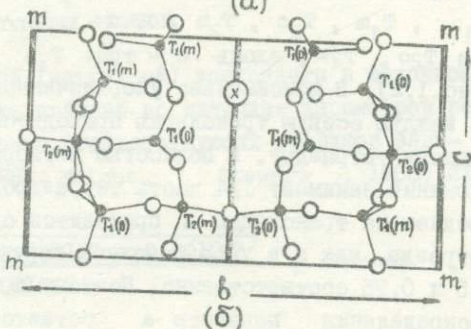
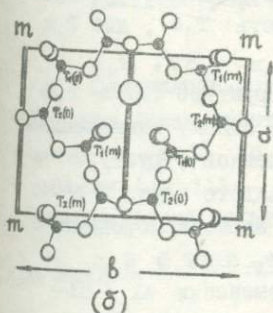
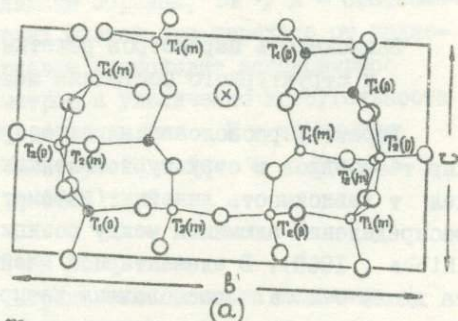
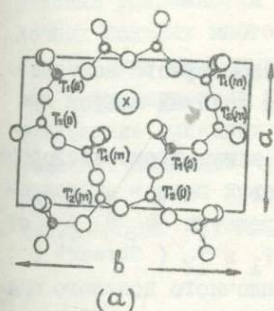
Точная структурная характеристика может быть получена только посредством монокристалльного рентгеноструктурного или нейтронноструктурного анализа. Это трудоемкий и длительный процесс даже в условиях современной автоматизации. В связи с этим широкое распространение получили методы косвенной оценки структурного состояния полевых шпатов.

Структурные особенности щелочных полевых шпатов

Кристаллическая структура щелочных, калий-натриевых, полевых шпатов (рис. 1, 2) представляет собой каркас из алюмо-кремнекислородных тетраэдров, содержащий крупные полости, занятые щелочными катионами. При высокой температуре калиевые и натриевые полевые шпаты образуют непрерывную серию твердых растворов, устойчивость которых падает с уменьшением температуры, в результате чего при низких температурах происходит распад твердых растворов на калиевый, обычно состава $Or_{100} - Or_{85}Ab_{15}$, и натриевый, $Ab_{100} - Ab_{90}Or_{10}$, полевые шпаты. Быстрая кристаллизация и резкий спад температуры способствуют сохранению смешанных калиево-натриевых полевых шпатов в метастабильном состоянии в условиях земной поверхности. Особенности химического и фазового состава щелочных полевых шпатов используются в палеотермометрии (Барт, 1962).

Алюмо-кремнекислородный каркас щелочных полевых шпатов сложен тетраэдрами четырех сортов: T_{1o} , $T_{1ш}$, T_{2o} , $T_{2ш}$. Из-за неэквивалентного положения тетраэдров относительно щелочного катиона алюминию энергетически более выгодна позиция T_{1o} , и в полностью упорядоченных структурах (максимальном микроклине, низком альбите) алюминий занимает позицию T_{1o} , а кремний — $T_{1ш}$, T_{2o} , $T_{2ш}$. Изменение энергии кристалла, например, в результате повышения температуры, сопровождается изменением позиционного распределения алюминия и кремния.

Предельно разупорядоченному состоянию (высокий санидин, высокий альбит) соответствует статистически равномерное распределение Al и Si по всем четырем позициям. В альбитах по мере повышения температуры беспорядок в Al/Si-распределении достигается путем одновременного перемещения атомов алюминия из тетраэдров T_{1o} в $T_{1ш}$, T_{2o} , $T_{2ш}$ (Martin, 1970; Шекина и др., 1975). В калиевых полевых шпатах Al сначала переходит преимущественно в позицию $T_{1ш}$, а после равномерного заселения позиций T_{1o} и $T_{1ш}$ мигрирует в T_2 (Stewart, Wright, 1974). Концентрация алюминия в позициях T_{2o} и $T_{2ш}$ примерно одинакова, независи-



● Al ○ Si ● Al+Si
○ O ⊗ K

● Al ○ Si ● Al+Si
○ O ⊗ K

Рис.1.
Проекция структуры калиевого полевого шпата на плоскость xy :
а) упорядоченного полевого шпата, б) неупорядоченного.

Рис.2.
Проекция структуры калиевого полевого шпата на плоскость yz :
а) упорядоченного полевого шпата,
б) неупорядоченного.

мо от степени Al/Si -упорядоченности полевого шпата (Stewart, Ribbe, 1969).

Зависимость параметров решетки от изоморфного состава и структурного состояния щелочных полевых шпатов

Характер расположения разнотипных алюмо-кремнекислородных тетраэдров в структуре щелочных полевых шпатов предопределяет зависимость линейных параметров решетки b и c от распределения алюминия между позициями T_I и T_2 (Stewart, Ribbe, 1969). В элементарной ячейке щелочного полевого шпата вдоль оси a расположены четыре разнотипных тетраэдра: T_{1o} , T_{1m} , T_{2o} , T_{2m} ; вдоль b — шесть: T_{1o} , два T_{1m} , два T_{2o} , T_{2m} ; вдоль c — три: T_{1o} , T_{2m}/T_{2o} , T_{1m} (рис. I, 2). В максимально упорядоченной структуре (Al в T_{1o}) на каждую осевую трансляцию приходится по одному алюмокислородному тетраэдру. В полностью неупорядоченной структуре алюминий занимает 1/4 часть тетраэдров каждого сорта и в среднем на трансляцию a приходится один алюмокислородный тетраэдр, как и в упорядоченной структуре, а на b и c — 1,5 и 0,75 соответственно. Поэтому при изменении Al/Si-распределения параметр a остается постоянным, параметры же b и c изменяются с противоположными знаками. Изменение b и c отражает не любое перераспределение Al и Si, а лишь между позициями $T_I = T_{1o} + T_{1m}$ и $T_2 = T_{2o} + T_{2m}$, т.к. концентрация Al в позициях T_{2o} и T_{2m} одинакова, а тетраэдров T_{1o} и T_{1m} на каждую из трансляций приходится равное количество.

Уменьшение различий в заселенности алюминием и кремнием парных позиций T_{1o} и T_{1m} , T_{2o} и T_{2m} вызывает тенденцию к моноклинизации решетки. Альбитовая решетка становится менее косоугольной — моноклинизации мешает деформирующее влияние натрия, а симметрия калиевых полевых шпатов с идентично заселенными T_{1o} и T_{1m} , T_{2o} и T_{2m} — тетраэдрами, действительно, повышается до моноклиной. Поскольку тетраэдры T_{2o} и T_{2m} всегда заселены одинаково, степень косоугольности решетки (величина углов α и γ) определяется в основном распределением алюминия и кремния между позициями T_{1o} и T_{1m} .

Зависимость параметров решетки от Al / Si -распределения усложняется зависимостью от химического состава щелочных полевых шпатов, главным образом, Na / K - соотношения. В ряду щелочных полевых шпатов при переходе от калиевых разновидностей к натриевым происходит закономерное уменьшение линейных параметров и увеличение косоугольности решетки. Наиболее чувствительны к Na - K - замещению параметр a и объем элементарной ячейки V (Orville, 1967; Wright, Stewart, 1968).

Рентгенографическое определение состава щелочных полевых шпатов

Содержание калиевой (натриевой) компоненты в щелочном полевоом шпате может быть найдено по величине параметров решетки a и V с помощью соответствующих графиков зависимости (Orville, 1967; Wright, Stewart, 1968) или аналитической формулы:

$$\text{От мол. \%} = \frac{0,2962 - \sqrt{0,938131 - 0,0013 V}}{0,001862} \quad (\text{Stewart, Wright, 1974}).$$

Очень распространен способ оценки состава полевых шпатов по величине межплоскостного расстояния 201 . Это расстояние определяется, главным образом, параметром a , но зависит также от параметра c , и, следовательно, от структурного состояния полевого шпата. В связи с этим при определении содержания калиевой и натриевой компонент по величине d_{201} лучше пользоваться графиками Ф.М.Орвила (Orville, 1967; рис.3) для серий максимальный микроклин - низкий альбит и высокий санидин - высокий альбит, а не известным графиком Н.Л.Боуэна и О.Ф.Таттла (Bowen, Tuttle, 1950; Марфунин, 1962; Дир и др., 1966).

В любом случае рентгенографическая оценка Na/K-соотношения в щелочном полевоом шпате приближительна, т.к. на размер элементарной ячейки влияют, помимо Na и K, изоморфные примеси Ca, Ba, Sr, Rb, Cs, Li, Fe, B.

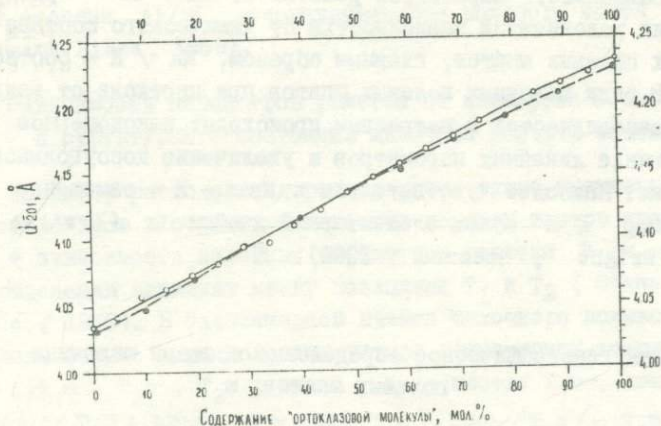


Рис. 3. График зависимости d_{201} от содержания изоморфного К в щелочных полевых шпатах (Orville, 1967).

В то время как d_{201} дает возможность оценить изоморфный состав калий-натриевого полевого шпата, соотношение интенсивностей рефлексов 201 калиевого полевого шпата и альбита на рентгенограммах порошка позволяет установить количество механической примеси альбита в калиевом полевым шпате и наоборот (Kueller, 1960). Следует иметь в виду, что происхождение этой механической примеси может быть различным: пертиты распада, пертиты и каемки замещения, первичные включения, самостоятельные выделения, поэтому неправомерно на основании только рентгеновских данных относить эту механическую примесь к продуктам распада первичного твердого раствора, а количество этой примеси считать показателем степени распада. Во избежание ошибочных заключений рентгенографические данные должны быть дополнены микроскопическими наблюдениями.

Ранние рентгенографические методики определения структурного состояния щелочных полевых шпатов

Рентгенографические методики определения структурного состояния щелочных полевых шпатов до последнего времени де-

лились на две группы: определение Al/Si - упорядоченности по параметрам α^x и γ^x (Goldsmith, Laves, 1954; Mackenzie, Smith, 1955) и b^x и c^x (Jones, 1966; Каменцев, 1968). Среди первых популярность приобрел способ оценки упорядоченности по угловому расстоянию между рефлексами $1\bar{3}1$ и $1\bar{3}\bar{1}$, являющемуся функцией углов α^x и γ^x . При этом степень Al/Si - упорядоченности калиевых полевых шпатов выражается условной величиной, называемой степенью триклинности или рентгеновской триклинностью $\Delta_{\text{кпш}} = 12,5 (d_{131} - d_{1\bar{3}\bar{1}})$ (Goldsmith, Laves, 1954), а упорядоченность альбитов - аналогичной величиной, степенью косоугольности $\Delta \alpha^x \gamma^x$, определяемой по соответствующему графику зависимости от $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}\bar{1}}$ (Stewart, Ribbe, 1969). Обе величины идентичны, равны 1,0 в максимально упорядоченных полевых шпатах и 0 в разупорядоченных. В чистых альбитах и калиевых полевых шпатах они точно соответствуют разнице в содержании Al в позициях T_{10} и T_{1m} , но в смешанных калий-натриевых полевых шпатах в результате зависимости косоугольности решетки от состава отличаются от $(Al_{T_{10}} - Al_{T_{1m}})$ и дают ложную информацию о степени Al/Si - упорядоченности. Кроме того, получаемая информация ограничена: $\Delta \alpha^x \gamma^x$ и $\Delta_{\text{кпш}}$ не дают сведений о распределении Al между позициями T_1 и T_2 , не могут указать на разницу в структурном состоянии полевых шпатов с $\Delta \alpha^x \gamma^x / \Delta_{\text{кпш}} = 0$.

В методах, основанных на использовании параметров c^x/b^x (Jones, 1966) и $1/c^x$ (Каменцев, 1968; Каменцев, Сметанникова, 1973), степень Al/Si - упорядоченности выражается условным индексом упорядоченности, введенным У.С.Маккензи и Дж.В.Смитом (Mackenzie, Smith, 1961):

$$S\% = \sum_{i=1}^4 \frac{|0,25 - Al_{T_i}|}{1,50}$$
 , где Al_{T_i} - содержание Al в i -ой тетраэдрической позиции. Но и эта оценка не дает полного представления об Al/Si - упорядоченности. Например: $Al_{T_{10}} = Al_{T_{1m}} = 0,45$, $Al_{T_{20}} = Al_{T_{2m}} = 0,05$, $S = 53\%$ (упорядоченный ортоклаз) и $Al_{T_{10}} = 0,65$, $Al_{T_{1m}} = 0,15$, $Al_{T_{20}} = Al_{T_{2m}} = 0,10$, $S = 53\%$ (промежуточный микроклин).

Для полного описания характера Al/Si - распределения необходимо (и достаточно) знать распределение Al между позициями T_{10} и T_{2m} , с одной стороны, и T_1 и T_2 - с другой.

Метод Стюарта-Райта

Недостатки перечисленных методов были преодолены Д.Б. Стюартом и Т.Л. Райтом (Stewart, Wright, 1974). Они построили bc и $\mathcal{L}^x \mathcal{Y}^x$ -диаграммы^{х)} структурного состояния щелочных полевых шпатов с учетом зависимости используемых параметров как от характера Al/Si - распределения, так и от соотношения калиевой и натриевой компонент. Диаграмма bc дает возможность непосредственно по величинам b и c определять суммарное содержание Al в T_1 - позициях: $Al_{T_1^0} + Al_{T_1^m}$, равное 1,0 в максимально упорядоченных полевых шпатах и 0,5 в полностью разупорядоченных. Диаграмма $\mathcal{L}^x \mathcal{Y}^x$ позволяет определить разницу в содержании алюминия в позициях T_1^0 и T_1^m , равную 1,0 в предельно упорядоченных и 0 в разупорядоченных структурах. Расчет позиционного распределения Al (применительно к одной формульной единице) производится по формулам:

$$Al_{T_1^0} = \frac{(Al_{T_1^0} + Al_{T_1^m}) + (Al_{T_1^0} - Al_{T_1^m})}{2}$$

$$Al_{T_1^m} = (Al_{T_1^0} + Al_{T_1^m}) - Al_{T_1^0}$$

$$Al_{T_2^0} \approx Al_{T_2^m} \approx \frac{1 - (Al_{T_1^0} + Al_{T_1^m})}{2}$$

Величина $(Al_{T_1^0} - Al_{T_1^m})$ соответствует степени "триклинной", а $(Al_{T_1^0} - Al_{T_2^0}) = (Al_{T_1^0} + Al_{T_1^m}) - (Al_{T_2^0} + Al_{T_2^m})$ - степени "моноклинной" упорядоченности. Эти термины были введены А.С. Марфуниным (1962), но хотя и вошли в обиход (Гордиенко, Кухаренко, 1975; Афонина и др., 1976), в применении ко всему ряду щелочных полевых шпатов должны быть признаны неудачными. Ведь "моноклинное" упорядочение имеет место не только в моноклинных, но и в триклинных разновидностях, а триклинные высочие альбиты характеризуются степенью "триклинной" упорядоченности, равной 0. Правильнее было бы "триклинную" упорядоченность называть $T_1^0 - T_1^m$ или просто T_I - упорядоченностью: $\Delta(T_1^0 - T_1^m)$ или T_1 , а "моноклинную" - $T_I - T_2$ упорядоченностью: $\Delta(T_1 - T_2)$.

Метод Стюарта-Райта в настоящее время является наиболее

^{х)} Эти диаграммы приведены также в статье Г.К. Кривоконовой (1977).

лее совершенным рентгенографическим методом определения структурного состояния щелочных полевых шпатов. Его результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа (анализа межатомных расстояний) и нейтронной дифракции (Stewart, Wright, 1974), но он требует высокой точности измерения параметров решетки. Эта точность достигается при расчете параметров методом наименьших квадратов по возможно более полному набору отражений, записанных на дифрактометре с малой скоростью (0,5°/мин). Необходимость медленной записи полной дифракционной картины существенно снижает производительность анализа.

Автором данной работы установлено (Кривоконева, 1977), что достаточно точно параметры решетки щелочных полевых шпатов могут быть измерены по ограниченному набору отражений от порошкового препарата: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$, $1\bar{1}\bar{1}$, $1\bar{1}1$ или $1\bar{3}0 + \bar{1}\bar{3}0$, $\bar{2}01$, 002 , 060 , $\bar{2}04$. При отклонениях $\Delta 2\theta = \pm 0,02^\circ$ ошибка в определении ($Al_{T_1^o} + Al_{T_1^m}$) составляет $\pm 0,04$, а ($Al_{T_1^o} - Al_{T_1^m}$) $\pm 0,08$. Достоверному определению параметров решетки калиевых полевых шпатов по выбранным отражениям мешает присутствие механической примеси альбита выше 30–35 вес.% и кварца выше 30 вес.%, определению параметров альбита – присутствие более 20 вес.% механической примеси калиевого полевого шпата. Наиболее уязвимым местом методики является трудность регистрации малоинтенсивного дублета $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ – $1\bar{1}1$: требуется высокая чувствительность и хорошая юстировка прибора.

Метод "пяти пиков"

В последние годы появился ряд работ (Гордиенко, Кухаренко, 1975; Соседко, 1976; Афонина и др., 1976; Каменцев, Сметанникова, 1977), в которых для количественной оценки структурного состояния щелочных полевых шпатов рекомендуется использовать четыре отражения: $\bar{2}04$, 060 , $1\bar{3}1$ и $\bar{1}\bar{3}1$. Изменение Al/Si -распределения между позициями T_1 и T_2 влияет на расщепление отражений $1\bar{3}1$ и $\bar{1}\bar{3}1$, а перераспределение Al между позициями T_1 и T_2 приводит в результате изменения параметров b и c к смещению отражений $\bar{2}04$ и 060 . Т.А.Соседко (1976) по данным Д.Б.Стюарта и Т.Л.Райта (Stewart, Wright, 1974) и Г.Г.Афонина (Афонина и др., 1976)

1976) по данным рентгеноструктурного анализа (Smith, 1974) построили для калиевых полевых шпатов графики зависимости $\Delta 2\theta_{204-060}^{\circ}$, λ_{Cu} , от $(AlT_{10} + AlT_{1m})$, но не учли одновременной зависимости $\Delta 2\theta_{204-060}^{\circ}$, равно как и $\Delta 2\theta_{131-131}^{\circ}$, от изоморфного содержания натрия (рис.4). Эта ошибка исключена в методике И.Е.Каменцева и О.Г.Сметанниковой (1977). Ими построены графики корреляции $\Delta 2\theta_{131-131}^{\circ}$ с $(AlT_{10} + AlT_{1m})$ в зависимости от состава щелочного полевого шпата и диаграмма $2\theta_{204}^{\circ} - 2\theta_{060}^{\circ}$, λ_{Cu} , аналогичная bc-диаграмме Стюарта-Райта для определения $(AlT_{10} + AlT_{1m})$.

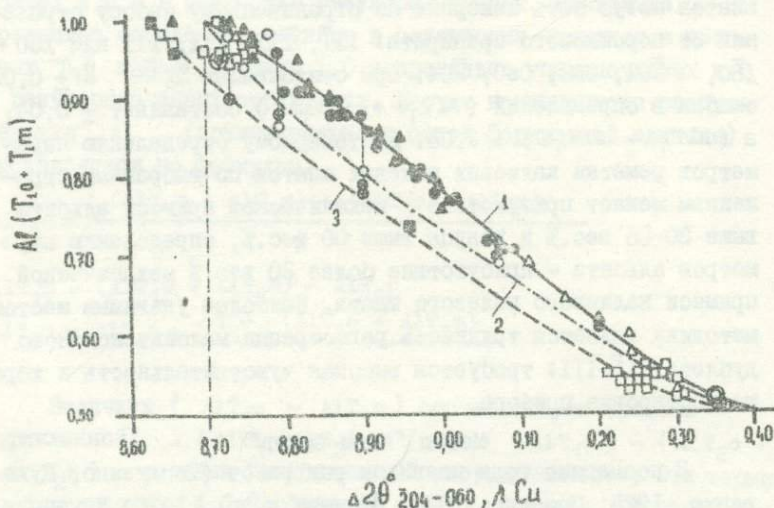


Рис.4. Графики зависимости $\Delta 2\theta_{204-060}^{\circ}$, λ_{Cu} , от $(AlT_{10} + AlT_{1m})$ в щелчных полевых шпатах различного состава.

1, 2 - графики для калиевых полевых шпатов, построенные: 1- по данным Стюарта-Райта (Соседко, 1976), 2- на основе результатов рентгеноструктурного анализа (Афонина и др., 1976); 3- график для альбитов, построенный автором по данным, полученным с помощью метода Стюарта-Райта. Белыми квадратиками нанесены образцы Ф.Морвила (Orville, 1967) из серий максимальный микроклин-низкий альбит и санидин - высокий альбит.

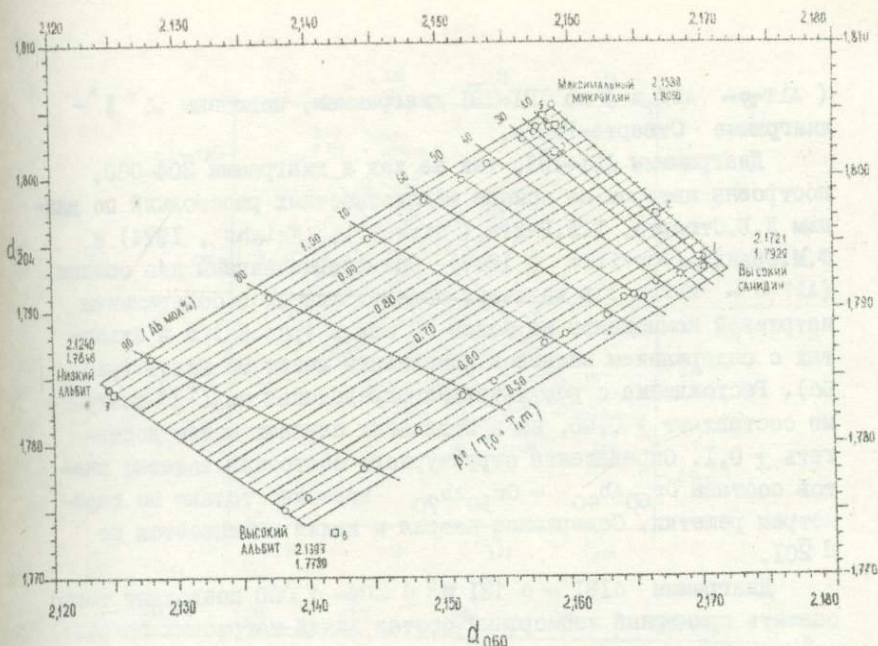


Рис.5. Диаграмма d_{204} - d_{060} для определения в щелочных полевых шпатах суммарного содержания Al в позициях T_{10} и T_{1m} . Квадратиками нанесены данные рентгеноструктурного анализа для санидина (1), ортоклаза (2), промежуточного (3) и максимальных микроклинов (4,5), высокого (6) и низкого (7) альбитов.

Кружками нанесены данные метода Стварта-Райта для образцов Ф.М.Орвила (Orville, 1967).

Диаграмма $\bar{2}04$ - $\bar{0}60$ удобна в работе и обеспечивает такую же точность определения ($Al_{T_{10}} + Al_{T_{1m}}$), как и bc - диаграмма при вычислении параметров по ограниченному набору отражений. В ее основу могут быть положены как углы отражения 2θ , так и межплоскостные расстояния (рис.5).

Корреляционный график $\Delta 2\theta$ $\bar{1}3\bar{1}$ - $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ - ($Al_{T_{10}} - Al_{T_{1m}}$), напротив, в работе не слишком удобен. Для определения ($Al_{T_{10}} - Al_{T_{1m}}$) требуется знать Na/K - соотношение в полевом шпате, которое может быть оценено по $d_{\bar{2}01}$ лишь приблизительно. Проще и надежнее проводить определение

($AlT_{10} - AlT_{13}$) по I3I-I3I диаграммам, подобным $\mathcal{L}^x \gamma^x$ -диаграмме Стюарта-Райта.

Диаграммы I3I-I3I, так же как и диаграмма 204-060, построены автором на основе межшоскостных расстояний по данным Д.Б.Стюарта, Т.Л.Райта (Stewart, Wright, 1974) и Ф.М.Орвила (Orville, 1967). Они предназначены для оценки ($AlT_{10} - AlT_{13}$) в калиевых полевых шпатах с содержанием натриевой компоненты не более 40 мол.% (рис. 6а) и в альбитах с содержанием калиевой компоненты менее 30 мол.% (рис. 6б). Расхождение с результатами определения по $\mathcal{L}^x \gamma^x$ -диаграмме составляет $\pm 0,05$, но в отдельных случаях может достигать $\pm 0,1$. Определение структурного состояния полевых шпатов состава $Or_{60}Ab_{40} - Or_{30}Ab_{70}$ возможно только по параметрам решетки. Содержание натрия и калия оценивается по d_{201} .

Диаграммы $dI3I - dI3I$ и $d204 - d060$ позволяют также оценить примерный изоморфный состав калий-натриевых полевых шпатов. Эта оценка не всегда совпадает с определением состава по d_{201} и свидетельствует в таком случае о некоторой "аномальности" полевого шпата. В методе Стюарта-Райта "аномальность" выявляется по несоответствию значений вычисленного параметра a и определенного по диаграмме. По мнению Д.Б. Стюарта и Т.Л.Райта (Stewart, Wright, 1974), несоответствие связано с наличием напряжений в структуре полевого шпата, а величина $\Delta a = (a_{\text{диагр.}} - a_{\text{выч.}})$ является мерой напряженности структуры. Однако до конца причина указанной аномальности не ясна.

Метод "пяти пиков" неприменим, если в калиевом полевым шпате имеется более 30 вес.% механической примеси альбита и более 30 вес.% кварца, а также при содержании в альбите более 20 вес.% механической примеси калиевого полевого шпата.

Возможность простого и быстрого определения позиционного распределения атомов алюминия и кремния в структуре щелочных полевых шпатов открывает широкие перспективы для изучения динамики структурных преобразований этих минералов в геологических процессах. Выяснение закономерностей изменения Al/Si - распределения в полевых шпатах при изменении конкретных условий окружающей среды позволит использовать

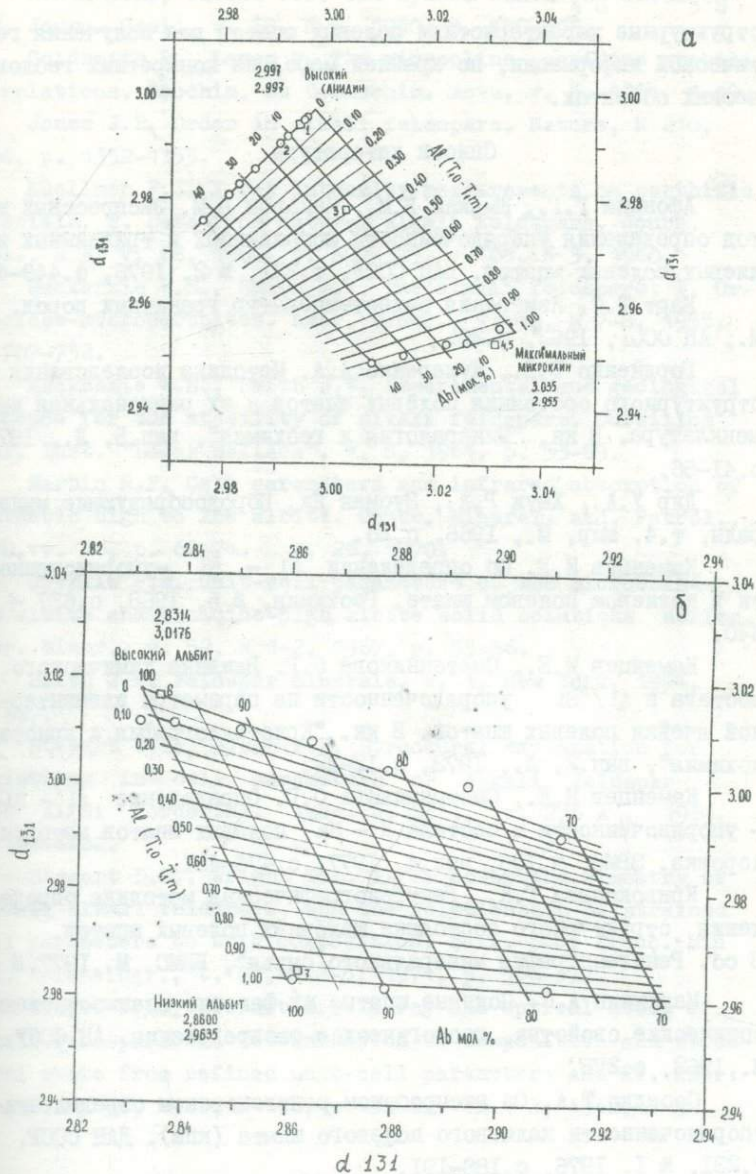


Рис.6. Диаграммы $d_{131} - d_{131}$ для определения разницы в содержании алюминия в позициях T_{10} и T_{11} а) в калиевых полевых шпатах, б) в альбитах. На диаграммы нанесены данные для тех же образцов, что и на рис.5.

структурные характеристики полевых шпатов для получения генетической информации, по крайней мере, на конкретных геологических объектах.

Список литературы

Афонина Г.Г., Шмакин Б.М., Макагон В.М. Экспрессный метод определения упорядоченности моноклинных и триклинных калиевых полевых шпатов. ДАН СССР, т.231, № 2, 1976, с.449-452.

Барт Т.Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород. М., АН СССР, 1962, с.20.

Гордиенко В.В., Кухаренко А.А. Методика исследования структурного состояния полевых шпатов и их рациональная номенклатура. В кн. "Минералогия и геохимия", вып.5, Л., 1975, с.41-56.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т.4. Мир, М., 1966, с.25.

Каменцев И.Е. Об определении Al - Si -упорядоченности в калиевом полевоом шпате. Геохимия, № 5, 1968, с.637 - 640.

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Влияние химического состава и Al/Si упорядоченности на параметры элементарной ячейки полевых шпатов. В кн. "Кристаллография и кристаллохимия", вып.2, Л., 1973, с.12-22.

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Определение Al - Si -упорядоченности и состава K - Na полевых шпатов методом порошка. ЗВМО, ч.106, вып.4, 1977, с.476-481.

Кривоконева Г.К. Рентгенографическая методика определения структурного состояния щелочных полевых шпатов. В сб. "Рентгенография минерального сырья", ВИМС, М., 1977, № 12.

Марфунин А.С. Полевые шпаты, их фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. АН СССР, М., 1962, с.275.

Соседко Т.А. Об экспрессном рентгеновском определении упорядоченности калиевого полевого шпата (кпш). ДАН СССР, т.231, № 1, 1976, с.188-191.

Щекина Т.И., Гаранина А.В., Сендеров Э.Э. Структурное состояние синтетических альбитов. ЗВМО, № 1, 1975, с.79-84.

Bowen N.L., Tuttle O.F. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - H_2O . *Journ. Geol.*, v. 58, N 5, 1950, p. 489-511.

Goldsmith R., Laves F. The microcline-sanidine stability relations. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 5, 1954, 1-19.

Jones J.B. Order in alkali feldspars. *Nature*, N 210, 1966, p. 1352-1353.

Kuellermer F.J. X-ray intensity measurements on perthitic materials. 2. Data from natural alkali feldspars. *Journ. Geol.*, N 3, v. 68, 1960, p. 307-323. v. 68, N 3, 1960,

Mackenzie W.S., Smith J.V. The alkali feldspars: I. Orthoclase-micropertthites. *Amer. Miner.*, v. 40, N 7-8, 1955, p. 707-732.

Mackenzie W.S., Smith J.V. Experimental and geological evidence for the stability of alkali feldspars. *Cursillos Conf. Inst. "Lucas Mallada"*, v. 8, 1961, p. 53-69.

Martin R.F. Cell parameters and infrared absorption of synthetic high to low albite. *Contr. Mineral. and. Petrol.*, 1970, vv. 26, p. 62-74. v. 26, 1970.

Orville P.M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and sanidine-high albite solid solutions series. *Amer. Miner.*, v. 52, N 1-2, 1967, p. 55-86.

Smith J.V. *Feldspar minerals*, v. 1, New York, 1974, p. 627.

Stewart D.B., Ribbe P.H. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. *Amer. J. Sci.*, v. 276 A, 1969, pp. 444-462.

Stewart D.B., Wright T.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.*, t. 97, N 2-5, 1974, p. 356-377.

Wright T.L., Stewart D.B. X-ray and optical study of alkali feldspars. I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V. *Amer. Miner.*, v. 54, 1968, N 1-2, p. 38-87. N 1-2, 1968,

Т.А.Соседко, Б.А.Блюман

К вопросу о дифференцированном изучении структурных особенностей калиевых полевых шпатов в породе

(ВСЕГЕИ)

При изучении условий генезиса горных пород большое значение имеет исследование структурного состояния калиевого полевого шпата (КПШ), его упорядоченности (Антипин и др., 1975; Гордиенко, Кухаренко, 1975; Седова, Котов, 1967; Franzini and oth., 1974; Tilling, 1968). Естественно, что интерес к информации о структурном состоянии КПШ, к его структурным константам, получаемым методом рентгеноструктурного анализа, у исследователей резко возрос.

В гранитоидах различного состава КПШ является существенной составной частью породы и нередко представлен образованиями, различными по своему генезису и, как следствие, различными по морфологии и размеру выделений. Это могут быть кристаллы, порфиоровидные вкрапленники, овоиды и т.п., а также выделения неправильной формы из мелко- и среднезернистой основной массы породы. Однако при изучении породы берется, как правило, валовая проба, из которой выделяются различными методами сепарации нужные минералы, в том числе КПШ, и далее проводится их исследование. При таком подходе к отбору материала нивелируется вся генетическая история исследуемой породы, поскольку в одну пробу попадают все морфологические и генетические разновидности КПШ.

Раздельное изучение КПШ из вкрапленников и основной массы пород различных гранитоидов проводилось на уровне изучения триклинности (Седова, Котов, 1967). Но при этом нет возможности установить среди моноклинных разновидностей (ортоклазов и санидинов) различия. Необходимо шире использовать дифференцированный подход к изучению КПШ, привлекая такую константу, как степень упорядоченности Si-Al каркаса КПШ в совокупности с другими физическими и химическими методами исследования. Большая информативность этого при петрологических, металлогенических и технологических исследованиях очевидна. На конкретном примере мы хотим показать эффективность подобного подхода.

Объектом изучения явились КПШ порфировидных гранитов Силушанского массива (Горный Алтай). Граниты этого массива обладают рядом структурно-текстурных особенностей в зависимости от их положения в центральной или периферической части массива, подчеркивая таким образом зональность его строения. Необходимо отметить, что несмотря на различия структурно-текстурных особенностей граниты этого массива близки по количественно-минеральному составу. Граниты периферической части (обр.2056) имеют порфировидную структуру со среднезернистой основной массой, на фоне которой четко выделяются таблитчатые порфировидные выделения КПШ размером от 1 до 1,5-2 см. Размер зерен кварца и полевого шпата в основной массе гранитов в среднем равен 0,5 см. Следует отметить, что в гранитах периферической части массива варьирует размер зерен не только основной массы, но и порфировидных выделений КПШ.

Границы внутренней части массива (обр.2057) тоже характеризуются равномернозернистой порфировидной структурой, но размер зерен породообразующих минералов крупнозернистой основной массы, как и порфировидных выделений КПШ увеличивается и равен в среднем соответственно 0,5-1,0 и 2-3 см. Для изучения структурного состояния КПШ были отобраны образцы, в которых не фиксируется интенсивных постмагматических изменений.

Для двух образцов (2056 и 2057), взятых из различных

по генезису участков породы, изучены КПШ (табл.) рентгеноструктурным методом. Из образца 2056 выделен КПШ крупного кристалла - вкрапленника (размер $1 \times 1,5$ см) с матовой поверхностью, розового цвета - 2056(4); из кристалликов меньшего размера - (2056-5,6) и мелкие ($0,2 \times 0,3$ см), разрозненные зерна КПШ, образующие с серым кварцем и темноцветными минералами среднезернистую основную массу породы (2056-7). Из образца 2057 выделен крупный кристалл ($2 \times 1,5$ см; 2057-1) и более мелкие кристаллы из средне- и мелкозернистой массы (0,5-0,7 см) 2057-2 и 2057-3. Для всех проб (1-7) рентгеновским методом определены количественное соотношение Na - Ca молекулы в КПШ, содержание моноклинной фазы в общей массе КПШ, степень триклинности. Степень упорядоченности и содержание алюминия в позиции T_I структуры КПШ определялись по $\Delta 2\theta_{204-060}$ (Соседко, 1974, 1976), моноклинная упорядоченность - по методу Кухаренко и Гордиенко (Гордиенко, Кухаренко, 1975).

Результаты исследования, приведенные в таблице и на рис. 1, 2 показывают реальные различия КПШ из гранитов периферической и центральной частей гранитного массива. В первой разновидности КПШ значительно менее упорядоченный, причем отличия вкрапленников от массы не очень существенны. Порфиroidные вкрапленники центральных частей массива значительно более упорядоченные и отличаются по структурным константам от своей основной массы.

В свою очередь, заметно различается и фазовый состав изученных КПШ. В гранитах периферической части массива в КПШ резко преобладает моноклинная фаза (рис. 1, 2), тогда как в гранитах центральных частей массива - триклинная. Все эти данные хорошо согласуются с предполагаемым процессом становления массива.

Геолого-петрографическое изучение гранитов Синюшенского массива позволяет следующим образом представить петрографическую схему их становления.

В процессе магматической кристаллизации гранитного массива и его дифференциации происходит усиленный отток летучих компонентов во вмещающие породы и обеднение ими перифериче-

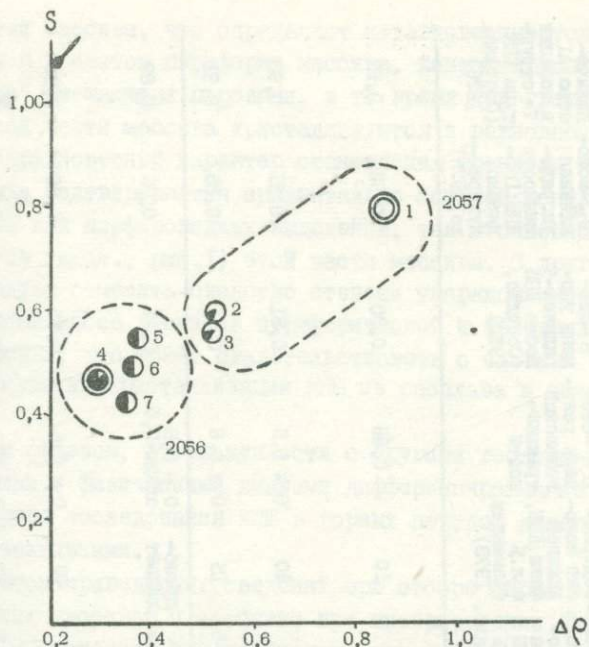


Рис.1. Изменение степени упорядоченности (S) и три-
 клинности ($\Delta\rho$) КПШ, взятых из вкрапленников (двойные
 кружки) и основной массы (одинарные кружки) породы. Зати-
 тая часть кружка - доля моноклиной фазы КПШ для образцов
 2057 (центральная часть массива) и 2056 (периферия массива).

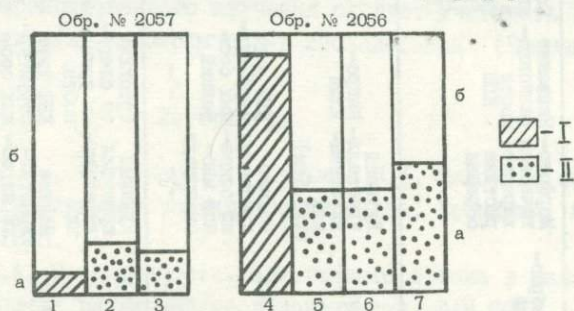


Рис.2. Соотношение моноклиной (а) и триклиной (б)
 фаз КПШ в образцах 2057 (центральная часть массива) и
 2056 (периферия массива).

I - моноклиная фаза в порфировидных вкрапленниках
 и крупных кристаллах КПШ, II - моноклиная фаза в КПШ из мел-
 ких выделений в основной массе породы.

Номера колонок (I-7) соответствуют номерам в тексте
 и таблице .

Структурная характеристика калиевых полевых шпатов (КПШ) из вкрапленников и основной массы породы

Участок гра- нитного мас- сива	№ образ- ца	Морфоло- гическая ха- ракте- ристика образца	Название разновид- ности КПШ	Содержа- ние КПШ в образ- це, вес.% (Kuehl- lemer, 1956)	Содержа- ние Na-Ca компо- нента в КПШ мол.% (Wright, 1968)	Содержа- ние моно- клинной фазы КПШ, мол.% (Каменцев, (1973)	$\Delta\rho$ -сте- пень рент- геновской триклин- ности	S -сте- пень упо- рядочен- ности КПШ (Соседко, 1974)	S _M -моно- клинная упорядо- ченность КПШ (Гор- диенко, Кухарен- ко, 1975)	Количе- ство Al в позиции T ₁ струк- туры КПШ (Соседко, 1976)
Центральный	2057(1)	Крупный кристалл- вкраплен- ник (2x1,5см)	Микро- клин	60	0	10	0,85	0,80	0,93	0,97
	2057(2)	Мелкие кристаллы из основ- ной мас- сы породы	КПШ двух структур- ных сос- тояний	65-70	0	20	0 и 0,6	0,81	0,81	0,93
	2057(3)	"-"	"-"	70	0-5	15	0 и 0,6	0,54	0,85	0,91
Периферический	2056(4)	Крупный кристалл вкраплен- ник	Ортоклаз со следа- ми триклин- ности	80	0-5	пресб- лаждает	0 - 0,3 следы-0,5	0,49	0,76	0,89
	2056(5)	Мелкие кристал- лы из ос- новной массы	КПШ двух структур- ных сос- тояний	65	0	40	0 и 0,6	0,55	0,80	0,92
	2056(6)	"-"	"-"	75	0-5	40	0 и 0,6	0,50	0,74	0,88
	2P56(7)	"-"	"-"	70-75	0-5	50	0 и 0,5	0,45	0,70	0,86

ских частей массива, что определяет неравновесные условия становления гранитов периферии массива, контактирующих с "холодными" вмещающими породами, в то время как граниты центральной части массива кристаллизуются в равновесных условиях. Неравновесный характер становления гранитов периферии массива подтверждается сравнительно большей моноклинностью $K\text{ПШ}$ как порфиroidных выделений, так и основной массы гранитов (табл., рис.1) этой части массива. С другой стороны, следует отметить сходство степени упорядоченности $K\text{ПШ}$ основной массы гранитов периферической и центральной части массива, что может свидетельствовать о сходных начальных условиях кристаллизации $K\text{ПШ}$ из расплава в целом по массиву.

Таким образом, в совокупности с другими геолого-петрографическими и физическими данными дифференцированные рентгеноструктурные исследования $K\text{ПШ}$ в горных породах являются важными и объективными.

С учетом приведенных сведений при отборе образцов $K\text{ПШ}$ из гранитных массивов и особенно при интерпретации данных о структурном состоянии $K\text{ПШ}$ необходимо учитывать возможные вариации структурных особенностей $K\text{ПШ}$ как в пределах интрузивного массива вообще, так и одного образца в частности. Данные об изменчивости структурного состояния $K\text{ПШ}$ и необходимость их дифференцированного изучения следует учитывать при отборе образцов для радиологических исследований (Блюман, 1975).

Литература

Антипин В.С., Петрова З.И., Кузьмин М.И. Щелочные полевые шпаты из гранитоидов различного генезиса. Геохимия, № 9, 1975, с.1317-1328.

Блюман Б.А. О сохранности радиогенного аргона в калиевых полевых шпатах различной упорядоченности. ДАН СССР, т.223, № 1, 1975, с.189-191.

Гордиенко В.В., Кухаренко А.А. Методика исследования структурного состояния щелочных полевых шпатов и их рациональная номенклатура. В сб. "Минералогия и геохимия", изд. ЛГУ, вып.5, Л., 1975, с.41-56.

Каменцев И.Е. Рентгеновское определение количественного содержания моноклинного и триклинного калиевого полевого шпата. Изд. ЛГУ, 1973, № 377, вып. I4, "Кристаллография и кристаллохимия", вып. 2, с. 68-69.

Седова И.С., Котов Н.В. Структурное состояние калиевых полевых шпатов в гранитоидах различных генетических типов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 1967, с. 49-65.

Соседко Т.А. Рентгеновский экспресс-метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов. В сб. "Кристаллохимия и структура минералов", вып. I, 1974, с. II5-II8.

Соседко Т.А. Об экспрессном рентгеновском определении упорядоченности калиевого полевого шпата. ДАН СССР, т. 231, № I, 1976, с. I88-I9I.

Franzini M., Leoni L., Orlandi P. Mineralogical and geochemical study of K-feldspar megacrysts from the Elba (Italy) granodiorite. Atti. Soc. tosc. sci. natur. Mem., 1974 (1975), A. 81, pp. 356-378.

Kueller F.J. X-ray intensity measurements on perthitic materials. I. Theoretical considerations. Journ. Geol., v. 67, 6, 1956, p. 648-660.

Tilling R.J. Zonal distribution of variation in structural state of alkali feldspar within the Rader Creek pluton, Boulder Batholith Montana. Journ. Petrol., 9, N 3, 1968, pp. 331-357.

Wright T.L. X-ray and optical study of alkali feldspar: II an X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2 θ values for three reflections. Amer. Miner., v. 53, N 1-2, 1968, p. 88-104.

Г.К.Кривоконова, Л.С.Солнцева

Сопоставление рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик структурного состояния калиевых полевых шпатов
(ВИМС)

После того как Д.Б.Стюарт и П.Х.Риббе (Stewart, Ribbe, 1969) показали принципиальную возможность определения на основе параметров решетки позиционного распределения Al и Si в структуре щелочных полевых шпатов, появился ряд методик, позволяющих непосредственно по данным порошковой рентгенографии выявлять распределение Al и Si по конкретным структурным позициям (Stewart, Wright, 1974; Каменцев, Сметанникова, 1977; Кривоконова, 1977). Возникла необходимость привязки всех косвенных оценок Al/Si - упорядоченности к реальному позиционному распределению. В настоящей работе сделана попытка связать с позиционным распределением Al и Si ИК-спектроскопические характеристики структурного состояния калиевых полевых шпатов.

Основными ИК-спектроскопическими характеристиками Al/Si-упорядоченности полевых шпатов являются: 1) $\Delta \nu$ - расстояние между полосами поглощения в области 650 - 639 см^{-1} и 545 - 533 см^{-1} , обусловленными растяжением-сжатием тетраэдров с максимальным и минимальным содержанием Al соответственно; 2) A, B, C, - отношение интенсивности полос поглощения в области 650-639, 545-533 и 800-750 см^{-1} к интенсив-

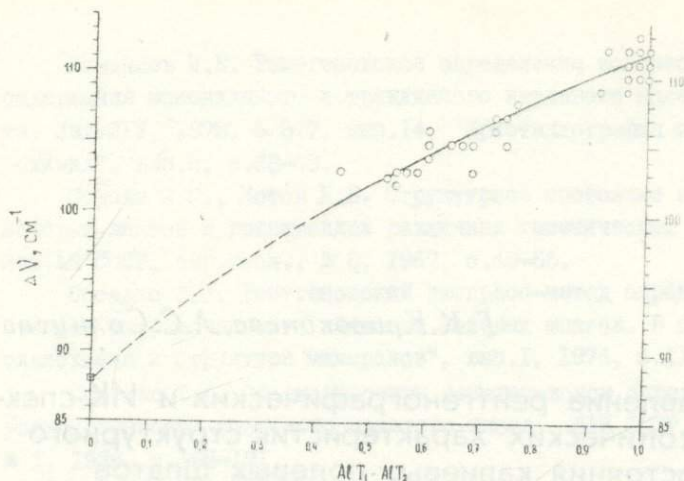


Рис.1. Зависимость ИК-характеристики ΔV от разницы содержания Al в позициях T_I и T_2 в структуре калиевых полевых шпатов.

ности полосы $SiO-590\text{ см}^{-1}$, связанной с деформационными колебаниями $O-Si-O$. Изоморфное вхождение Na в структуру калиевого полевого шпата смещает полосы поглощения. Наиболее сильно $K-Na$ - изоморфизм влияет на положение и интенсивность полосы $545-533\text{ см}^{-1}$, т.к. поглощение в этой области вызвано как деформационными колебаниями SiO_4 -тетраэдров, так и колебаниями связи $Me^+ - O$. Содержание механической примеси альбита определяется по смещению, изменению интенсивности и расщеплению полос в интервале $750-800\text{ см}^{-1}$.

Сопоставление рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик структурного состояния 65 образцов калиевых полевых шпатов привело к установлению однозначной прямой зависимости ΔV от разницы концентраций алюминия в позициях $T_I = (T_{I0} + T_{Iш})$ и $T_2 = (T_{20} + T_{2ш})$ (рис.1). Поскольку от содержания Al в позициях T_I (и соответственно T_2 , т.к. $AlT_2 = I - AlT_1$) зависят параметры решетки b и c (Stewart, Ribbe, 1969), понятна найденная М.Лехтиным (Lehtinen, 1974) прямолинейная зависимость ΔV от c^x/b^x . Понятны также неудачи попыток связать ΔV со степенью "рентгеновской триклинности" (Δ кпш),

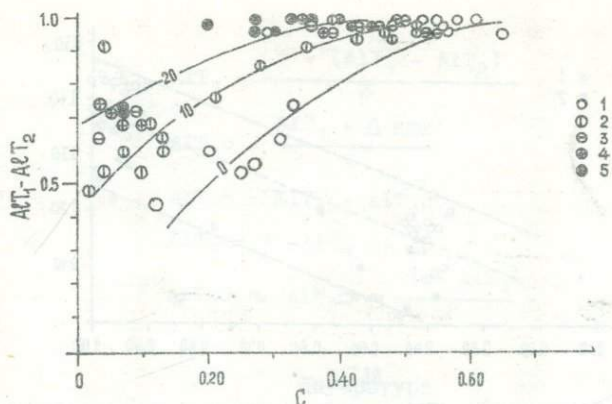


Рис.2. Зависимость ИКС-характеристики C от разницы содержания Al в структурных позициях T_1 и T_2 и от содержания фазовой примеси альбита в калиевых полевых шпатах.

Условные обозначения: калиевые полевые шпаты с содержанием фазовой примеси альбита 1 - менее 5 вес.%, 2 - около 10 вес.%, 3 - от 10 до 20 вес.%, 4 - около 20 вес.%, 5 - от 20 до 30 вес.%.
 1
 2
 3
 4
 5

объясняемые ошибками в определении $\Delta k_{пл}$ в связи с субмикродвойникованием полевых шпатов (Кузнецова, 1970). На самом деле между ΔV и $\Delta k_{пл}$, соответствующей разности в содержании алюминия в позициях T_{10} и $T_{1п}$, нет функциональной зависимости. ΔV зависит от распределения Al и Si между совокупностью позиций T_1 и T_2 , а не между позициями T_{10} и $T_{1п}$. Величины $\Delta V = f(AlT_1 - AlT_2)$ и $\Delta k_{пл} = (AlT_{10} - AlT_{1п})$ дают не одинаковую, а дополняющую друг друга информацию.

С изменением Al/Si распределения между позициями T_1 и T_2 связано и закономерное изменение величины C (отношения интенсивности полосы поглощения в области $750-800 \text{ см}^{-1}$ к интенсивности полосы $590-610 \text{ см}^{-1}$), усложняемое зависимостью C от содержания фазовой примеси альбита в калиевом полевом шпате. Построенный график (рис.2) отражает эту двойную зависимость и может быть использован для определения количества фазовой примеси альбита в калиевом полевом шпате после предварительного нахождения величины $(AlT_1 - AlT_2)$ по графику зависимости ΔV от $(AlT_1 - AlT_2)$.

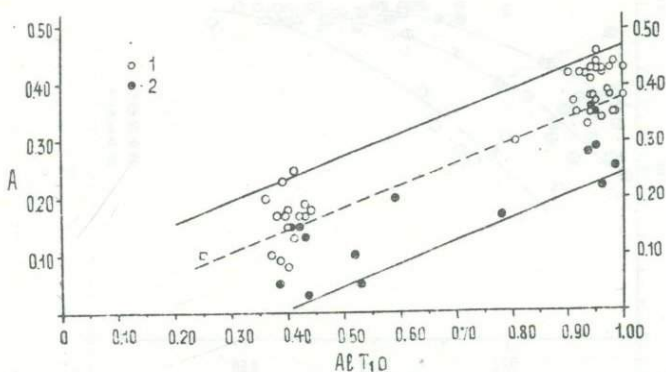


Рис.3. Зависимость ИК-характеристики A от содержания Al в позиции T_{10} в структуре калиевых полевых шпатов: 1 - с совершенной структурой, 2 - с несовершенной структурой.

Из сопоставления рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик установлена также корреляция между величиной A - относительной интенсивностью полосы поглощения, связанной с деформационными колебаниями тетраэдров, в которых стремится сосредоточиться Al - и содержанием Al в позициях T_{10} (рис.3). Зависимость неоднозначна: величина A определяется, кроме того, степенью совершенства кристаллического строения полевого шпата. Последняя в исследованных образцах оценивалась качественно по степени уширения рентгеновских отражений. Если удастся среди ИК-спектроскопических характеристик найти такую, которая могла бы служить мерой степени совершенства структуры полевых шпатов, то по величине A можно будет определять концентрацию Al в позиции T_{10} и в совокупности с данными о распределении Al между позициями T_1 и T_2 выявлять полную картину позиционного распределения Al и Si в калиевых полевых шпатах.

На данном этапе распределение Al и Si по позициям может быть установлено, если для калиевого полевого шпата известны ИК-спектроскопическая характеристика ΔV и рентгенографическая характеристика $\Delta k_{пш}$. По графику $\Delta V = f(AlT_1 - AlT_2)$ определяется разность содержания Al в позициях T_1 и T_2 и далее производится простой расчет:

$$AlT_1 = \frac{1 - (AlT_1 - AlT_2)}{2}$$

$$AlT_{10} = \frac{AlT_1 + \Delta KPH}{2}$$

$$AlT_{1m} = AlT_1 - AlT_{10}$$

$$AlT_2 = 1 - AlT_1$$

$$AlT_{20} \approx AlT_{2m} \approx \frac{1 - AlT_1}{2}$$

Литература

Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Определение Al-Si - упорядоченности и состава K- Na -полевых шпатов методом порошка. ЗВМО, ч.106, вып.4, 1977, с.476-481.

Кривоконева Г.К. Рентгенографическая методика определения структурного состояния щелочных полевых шпатов. Рентгенография минерального сырья, № 12, ВИМС, М., 1977.

Кузнецова Л.Г. Применение ИК-спектроскопии для определения степени упорядоченности калинатровых полевых шпатов. Минералог. сб. Львовского гос.ун-та, № 25, вып.2, 1970.

Lehtinen M. Degree Al/Si order in potassium feldspars. A combination of X-ray and infrared data.- Contr. Mineral. and Petrol., v. 47, N 4, 1974, p. 223-230.

Stewart D.B., Ribbe P.H. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. Amer. J.Sci., v. 267A, 1969, p. 444-462.

Stewart D.B., Wright T.L. Al/Si order and symmetry of natural potassic feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., t.97, N 2-5, 1974, p.356-377.

Г.Т.Тумуров

Оценка степени совершенства кристаллического строения жильного кварца (ЗабНИИ МГ СССР)

Методика прецизионного определения параметров элементарной ячейки кварцев, разработанная В.А.Франк-Каменецким и И.Е.Каменцевым, находит широкое применение при изучении природных и синтетических кварцев (Афанасьева и др., 1959; Каменцев, 1962, 1963) и дает наибольшую точность в $\pm 0,0001 \text{ \AA}$ для совершенных кристаллов, от которых получают острейшие дифракционные максимумы. Установлена связь между размерами элементарной ячейки природных кварцев, изоморфными примесями и условиями их образования (Афанасьева и др., 1959; Каменцев, 1962, 1963; Картенко и др., 1971).

При изучении жильных кварцев часто встречаются образцы, у которых низкое совершенство кристаллического строения приводит к уширению дифракционных аналитических линий настолько, что погрешность в определении параметров увеличивается на целый порядок. Об этом было также указано в работе Н.Ф.Картенко, Г.А.Сидоренко и др. (1971). Жильные кварцы с малым совершенством кристаллического строения, вплоть до халцедоновидных, широко представлены в гидротермальных месторождениях Забайкалья. Поэтому нами при их рентгеноструктурном изучении, наряду с параметрами элементарной ячейки, предпринята попытка привлечения новой характеристики жильных кварцев — степени совершенства кри-

таллического строения (СКС). СКС жильных кварцев нами рассматривалась с точки зрения его связи с условиями образования (глубиной, температурой гомогенизации газовой-жидких включений, процентом газовой фазы). Полученные результаты (Юргенсон и др., 1974, 1977) выявляют закономерные связи между СКС и глубиной, а в пределах одного месторождения — характер зональности; имеется определенная связь между СКС и пьезотекстурой у жильных кварцев (Широкий, Тумуров, 1978).

Целью настоящей статьи является изложение методики количественной оценки степени совершенства кристаллического строения жильных кварцев.

В основу методики положено сравнение профиля интенсивности дифракции K_{α} -медного излучения от плоскости (2354) исследуемого кварца и эталона. Применялась фотографическая камера РКЭ, расстояние образец — пленка (g) 72 мм, диафрагма 3 мм, экспозиция подбирается экспериментально. Из пяти кадров в кассете на два снимается эталон, а на остальные три — проба кварца. Проба измельчается в стандартных условиях до 200 меш, так же и эталон. Нами использован в качестве эталона кварц из месторождения Кожим (Полярный Урал). От каждой пробы получают по два снимка (пленки). Затем снимки фотометрировались (Тумуров, Машеренков, 1972) на регистрирующем микрофотометре ИФ0-45I в масштабе вдоль оси углов 1:10 при скорости движения стола самописца в 20 мм/мин. Полученную регистрограмму можно рассматривать как РКЭ-грамму при $g = 720$ мм, которая при съемке с внутренним эталоном (например, металлическим германием) и дополнительном использовании дифракции от плоскости (2136) позволяет получать прецизионные параметры элементарной ячейки кварцев по методике (Афанасьева и др., 1954). Нами применялся эталонный кварц из Полярного Урала, точные параметры ячейки которого известны. При отсутствии металлического германия возможен способ определения параметров ячейки по внешнему стандарту, но с несколько большей погрешностью; для этого необходимо тщательно прокалибровать положение каждого кадра кассеты.

Измерение регистрограммы ведут с помощью неподвижно закрепленной на чертежной доске металлической линейки (напри-

мер, от штангенциркуля длиной 250 мм). Подвижная нониусная часть несет прозрачную вертикальную пластину из оргстекла, имеющую строго выверенную вертикальную штрих-линию достаточной высоты. Через середины высот дифракционных пиков (2354) \mathcal{L}_1 , (2354) \mathcal{L}_2 проводят линии, параллельные уровням фона, и измеряют полуширины (\mathcal{W}) с точностью до 0,1 мм, высоты пиков (h) измеряют линейкой с точностью до 1,0 мм. Результаты замеров заносят в журнал по форме, приведенной в таблице.

За "интегральную" интенсивность (S) дифракционного отражения принимаем площадь, ограниченную уровнем фона и кривой интенсивности, численно равную произведению полуширины (\mathcal{W}) на высоту (h) пика. Тогда для (2354) \mathcal{L}_1 будем иметь соответственно для пробы и эталона:

$$S_1^{np} = \mathcal{W}_1^{np} \cdot h_1^{np}; \quad S_1^{\text{э}} = \mathcal{W}_1^{\text{э}} \cdot h_1^{\text{э}}; \quad (1)$$

поскольку $\frac{\mathcal{W}^{np}}{\mathcal{W}^{\text{э}}} > 1,0$, за количественную меру степени совершенства кристаллического строения кварцев предпочтительно принять обратное отношение, т.е. отношение полуширины линии эталона к полуширине соответствующей линии пробы, и выразить в процентах:

$$(\text{СКС})_1 = \frac{\mathcal{W}_1^{\text{э}}}{\mathcal{W}_1^{np}} 100\% = \frac{S_1^{\text{э}}}{h_1^{\text{э}}} \cdot \frac{h_1^{np}}{S_1^{np}} 100\% = \frac{h_1^{np}/h_1^{\text{э}}}{S_1^{np}/S_1^{\text{э}}} 100\%; \quad (\text{СКС})_1 = \frac{h_1^{np}/h_1^{\text{э}}}{S_1^{np}/S_1^{\text{э}}} 100\%. \quad (2)$$

Из (2) видно, что СКС находят через отношения более чувствительных величин h_1^{np} и $h_1^{\text{э}}$ при равенстве S_1^{np} и $S_1^{\text{э}}$. Последнее условие нормировки интенсивностей необходимо и преследует цель учета вариаций условий эксперимента, неизбежных для каждого кадра снимка. Надежность результатов повышается при использовании еще линии (2354) \mathcal{L}_2 , для которой будем иметь

$$(\text{СКС})_2 = \frac{h_2^{np}/h_2^{\text{э}}}{S_2^{np}/S_2^{\text{э}}} \cdot 100\%.$$

При повторных снимках (пленках) для одной и той же пробы найдем:

$$(\text{СКС}) = \frac{\sum_{i=1}^N (\text{СКС}_{1i} + \text{СКС}_{2i})}{2N}.$$

Форма записи результатов измерений и расчета относительного коэффициента совершенства кристаллического строения (СКС) кварцев

№ пробы	№ снимка и кадра (в скобках)	$(2\bar{3}54) \lambda_1$			$(2\bar{3}54) \lambda_2$			$\frac{S_1^{пр}}{S_1^э} \cdot 100$	$\frac{S_2^{пр}}{S_2^э} \cdot 100$	$\frac{h_1^{пр}}{h_1^э} \cdot 100$	$\frac{h_2^{пр}}{h_2^э} \cdot 100$	СКС ₁	СКС ₂	СКС
		$Ш_1$	h_1	S_1	$Ш_2$	h_2	S_2							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
613-0	123(1)э	115	5,2		65	5,1								
	123(2)э	106	4,7	548	56	5,0	306							
	123(3)пр	61	8,2		31	8,8								
	123(4)пр	63	8,2	538	41	8,0	323	98,2	105,6	55,8	61,7	56,8	58,4	57,6
	123(5)пр	61	9,8		40	9,2								
613-0	124(1)э	101	4,6		57	5,7								
	124(2)э	109	4,6	483	57	4,9	302							
	124(3)пр	59	8,2		28	9,0								
	124(4)пр	56	8,1	464	32	9,2	267	96,0	88,4	53,6	52,6	55,8	59,5	57,6
	124(5)пр	54	8,4		30	8,5								

Примечание:

э - эталон, пр - проба

Данные кадров 1-2 и 3-5 усредняют для подсчета результатов в графах 9-12.

Графы 13 и 14 заполняют путем деления данных граф 11 и 12 на графы 9 и 10 соответственно.

Графу 15 получают усреднением данных граф 13 и 14.

Практика показывает, что достаточно воспроизводимые результаты получаются при $n = 2$. По данным определений СКС более чем 100 проб имеем относительный коэффициент вариации около 3%.

Физический смысл отношения полуширины дифракционных линий можно выяснить из простого анализа известных формул Вульфа-Брегга и РКЭ-снимков: $2d \sin \theta = n\lambda$; $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$; дифференцируя левую и правую части равенства, получим:

$$\cos \theta \cdot \Delta \theta = \frac{n\lambda \cdot \Delta d}{2d^2}; \quad (\cos \theta, \lambda, d) \approx \text{const.};$$

тогда $\frac{\Delta \theta^3}{\Delta \theta^{np}} = \frac{\Delta d^3}{\Delta d^{np}}$; при $d^3 \approx d^{np}$; $\cos \theta^3 \approx \cos \theta^{np}$.

Аналогично получим из $\ell = g \cdot \text{tg} \beta$, где $\beta = 180 - 2\theta$,

$$\Delta \ell = \Delta \ell = g \cdot \Delta \text{tg} \beta = g \cdot \frac{\Delta \beta}{\cos^2 \beta} = g \cdot \frac{2\Delta \theta}{\cos^2 \beta}; \quad \text{при } (g, \cos^2 \beta) \approx \text{const.},$$

откуда очевидно, что

$$\frac{\Delta \ell^{np}}{\Delta \ell^3} = \frac{\Delta \ell^{np}}{\Delta \ell^3} = \frac{\Delta \theta^{np}}{\Delta \theta^3} = \frac{\Delta d^{np}}{\Delta d^3};$$

окончательно получим: $\frac{\Delta \ell^{np}}{\Delta \ell^3} = \frac{\Delta d^{np}}{\Delta d^3}$ или СКС = $\frac{\Delta d^3}{\Delta d^{np}}$;

путем отношения к эталону мы избавляемся от влияния спектральной ширины линии K_{α} -излучения и также от инструментального ее уширения.

Величина СКС выражает процентное отношение интервалов вариаций межплоскостных расстояний Δd^3 , Δd^{np} для анализируемой дифракционной линии (2354) кварца. Причем более 3/4 всех плоскостей (2354) имеют межплоскостные расстояния, укладывающиеся в интервале $\pm \frac{\Delta d^{np}}{2}$ в области максимума линии. Чем меньше Δd^{np} , тем дифракционная линия имеет более острый и высокий максимум, что характеризует большее совершенство кристаллического строения кварца, соответственно растет его показатель — СКС. При очень совершенных монокристаллах величина СКС может превышать 100%, но для большинства жильных кварцев имеем СКС < 100%^{x)}. Таким образом, величина

x) От редколлегии: представляется более целесообразным принимать за эталон кварц наиболее совершенный, оценив его СКС = 100%.

СКС может служить однозначной количественной характеристикой степени совершенства кристаллического строения жильных кварцев.

Литература

Афанасьева Н.А., Каменцев И.Е., Франк-Каменецкий В.А. Колебание параметров элементарной ячейки кварца различного генезиса. Кристаллография, № 4, вып.3, 1959.

Каменцев И.Е. Влияние условий кристаллизации на включение посторонних примесей в решетку кварца. Вестник ЛГУ, сер. геолог. и географ. наук, № 18, вып.3, 1962.

Каменцев И.Е. Влияние структурных примесей на параметры элементарной ячейки синтетического и природного кварца. Изд-во ЛГУ, 1963.

Картенко Н.Ф., Сидоренко Г.А., Соломкина С.Г., Дудыкина А.С. О влиянии условий образования и примесей на параметры элементарной ячейки природного кварца. Рентгенография минерального сырья, № 8, Недра, 1971.

Тумуров Г.Т., Машеренков В.М. Применение микрофотометра для прецизионных измерений параметров элементарной ячейки. В сб. "Вопросы геологии, разведки и оценки месторождений Забайкалья". Чита, издание ОНТИ ЗабНИИ, 1972.

Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т., Козаченко А.А. Аналитическая служба и минералогические исследования. В кн. "По пути поисков и исследований". К 10-летию ЗабНИИ МГ СССР, Чита, изд. ОНТИ ЗабНИИ, 1974.

Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т. Совершенство кристаллического строения жильного кварца как критерий условий образования и типов зональности рудных месторождений. В сб. "Геолого-структурные особенности рудных полей и месторождений Забайкалья, Чита, изд. ОНТИ, ЗабНИИ, 1977.

Широкий О.И., Тумуров Г.Т. О зависимости степени совершенства кристаллического строения и пьезоэффекта жильного кварца в связи с условиями его образования. Рентгенография минерального сырья, ВИМС, М., 1978.

О.И. Широкий, Г.Т. Тумуров

О зависимости степени совершенства кристаллического строения и пьезоэффекта жильного кварца в связи с условиями его образования
(ЗабНИИ МГ СССР)

При рассмотрении степени совершенства кристаллического строения (СКС) жильного кварца с рудно-формационных позиций по ряду месторождений (Юргенсон, Тумуров, 1977) установлено, что СКС закономерно увеличивается по мере увеличения глубины их образования и может служить критерием оценки фаций глубинности: наименьшими значениями относительного СКС характеризуются кварцы месторождений формаций малых глубин (38 ÷ 72), максимальной-больших глубин (до 99).

На жильных кварцах из ряда золоторудных месторождений Забайкалья, образовавшихся в различных условиях, сопоставлены степень совершенства кристаллического строения и пьезоэффект (табл.).

Измерение пьезоэффекта проводилось на ориентированных образцах кварца (кубики 4x4x4 и 5x5x5 см) динамическим методом в произвольной системе координат на установке ИПА-59. Эталоном служил образец кварца Бом-Горхонского месторождения, пьезоэффект которого определен ранее в институте физики Земли АН СССР.

Определение степени совершенства кристаллического строения жильного кварца проведено по методике, разработанной в ЗабНИИ, путем сравнения полуширины дифракционного максимума (2354) пробы и эталона (кварц из месторождения Кожим, Полярный Урал) на медном излучении (Тумуров, 1978; Юргенсон и Тумуров, 1974).

Таблица

Пьезоэффект и СКС жильного кварца из ряда месторождений разных фаций глубинности

Месторождение	Фация глубинности, минеральн. тип	Пьезоэффект $d \cdot 10^{-11}$ ед. СГС			Степень совершенства кристаллич. строения ^{х)}		
		к-во проб	вариации	сред. значения	к-во проб	вариации СКС	сред. значения
Казаковское	Среднеглубинная, золото-сульфидно-кварцевый	15	86-773	352	II	64-99	84
Средний Голготай	—"	55	10-525	116	I2	44-83	73
Любавинское	Среднеглубинная, золото-кварцевый	22	12-88	35	I2	47-93	72
Балейско-Тасеевское	Малоглубинная, золото-серебряный	45	02-14	2,5	6	38-72	50
Монокристаллы кварца							
Караль-Веемское (Северо-Восток)		I		520 ^{хх)}	5	101-109	104
Кожимское м-ние горного хрусталя (Полярный Урал), эталонный образец					I		98
Синтетический кварц, прозрачный бесцветный кристалл					2	102-III	106

х) — в процентах к эталонному образцу

хх) — срез, близкий к х-срезу; по литературным данным (Пархоменко, 1968), пьезоэффект монокристаллов кварца X-среза — (6,3 + 6,8) · 10⁻¹¹ ед. СГС.

В таблице совершенно отчетливо видна зависимость между СКС и пьезоэффектом: последний тем больше, чем выше степень совершенства кристаллического строения.

Приведем объяснение явления пьезоэффекта для монокрис-

талла кварца, предложенное А.Мейснером (1927). В первом приближении можно представить, что атомы кремния и кислорода, образующие молекулу кварца (SiO_2), расположены в шестигранных ячейках. Согласно Брэггу, каждый атом кремния имеет четыре единичных положительных заряда, а каждый атом кислорода — два отрицательных; структура ячейки такова, что в целом она электрически нейтральна. Для упрощения каждую пару атомов кислорода, расположенную над или под атомами кремния, можно рассматривать как один атом кислорода с четырьмя зарядами (рис.1а).

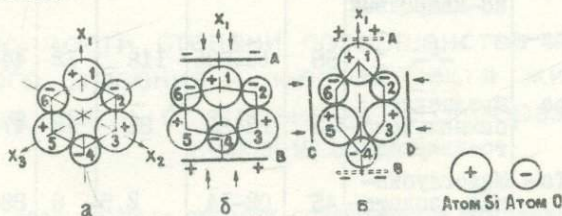


Рис.1. К теории пьезоэлектричества (по Мейснеру А.).

Если подвергнуть такую ячейку сжатию в направлении одной из электрических осей X_1 , X_2 или X_3 (рис.1б), то в результате ее деформации происходит вклинивание атомов кремния между атомами кислорода, вследствие чего на поверхностях А и В появятся соответственно отрицательный и положительный заряды (продольный пьезоэффект). На рис.1в изображена схема поляризации при сжатии ячейки в направлении, перпендикулярном к оси X_1 (поперечный пьезоэффект). В этом случае заряды возникают не на поверхностях С и Д, а опять на поверхностях А и В в результате смещения атомов кремния и кислорода наружу. Однако заряд этих поверхностей имеет знак, противоположный заряду при продольном эффекте.

Совершенство кристаллического строения как раз и связано с упорядоченностью в расположении атомов кремния и кислорода. Чем выше СКС, тем совершеннее их упорядоченность, тем выше пьезоэффект.

Все сказанное в полной мере справедливо и для жильных кварцев, представляющих собой конкретные разновидности пьезоэлектрических текстур — поликристаллических агрегатов, образованных пьезоэлектрическими кристаллами, ориентирован-

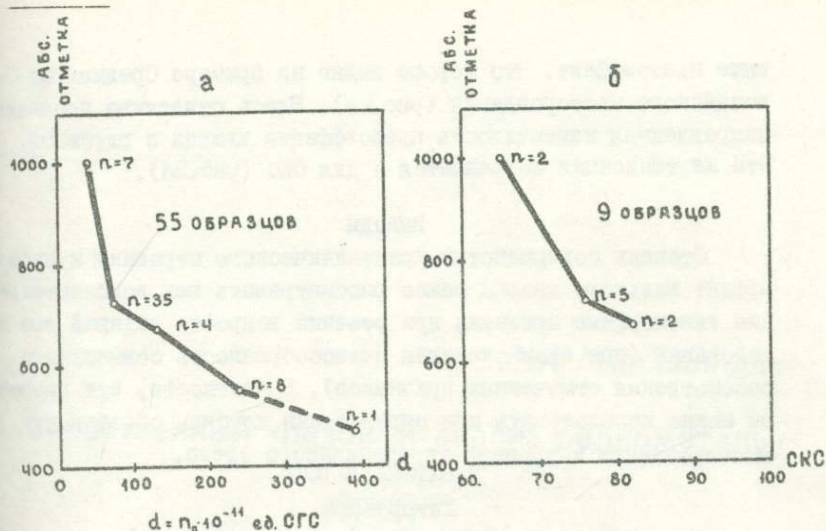


Рис. 2. Характер изменчивости пьезоэффекта жильного кварца (а) и СКС (б) с глубиной на Средне-Голготайском месторождении

ными соответствующим образом относительно одного из элементов симметрии или определенного направления, так как пьезоэлектрический эффект текстуры связан с монокристаллами, образующими ее, не только качественно в форме симметрии, но и количественно (Пархоменко, 1968). В этой же работе отмечена зависимость пьезоэффекта жильного кварца от размера слагающих его зерен, являющегося следствием изменчивости скорости образования жильного агрегата в условиях изменяющихся РТХ — параметров (Юргенсон и др., 1977). С другой стороны, можно констатировать четкую связь между СКС и размером зерен кварцевого агрегата (Юргенсон, Тумуров, 1977): чем больше размер зерен, тем выше СКС.

Однако пьезоэффект жильного кварца зависит не только от СКС, но и от полноты охвата кристаллов ориентировкой (Пархоменко, 1968), являющейся в большей мере следствием его эпигенетических преобразований.

В работах (Волярович и др., 1970; Юргенсон и др., 1977) указано на связь пьезоэффекта жильного кварца с глубиной образования месторождений: чем больше глубина образования, тем

выше пьезоэффект. Это хорошо видно на примере Средне-Голготайского месторождения (рис.2а). Здесь отчетливо проявлена направленная изменчивость пьезоэффекта кварца с глубиной. Эта же тенденция сохраняется и для СКС (рис.2б).

Выводы

Степень совершенства кристаллического строения и пьезоэффект жильного кварца можно рассматривать как дополнительные типоморфные признаки при решении вопросов условий его образования (при этом очевидна целесообразность совместного рассмотрения отмеченных признаков). В частности, эти параметры можно использовать при определении глубины образования месторождений и уровней их эрозивного среза.

Литература

Воларович Г.П., Воларович М.П., Пархоменко Э.И. Пьезоэлектрический эффект жильных кварцев золоторудных месторождений различного типа. В сб. "Состояние и задачи разведочной геофизики", Недра, М., 1970.

Пархоменко Э.И. Явления электризации в горных породах. Наука, М., 1968.

Тумуров Г.Т. Оценка степени совершенства кристаллического строения жильного кварца. Рентгенография минерального сырья, ВИМС, М., 1978.

Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т., Козаченко А.А. Аналитическая служба и минералогические исследования. В кн. "По пути поисков и исследований". К 10-летию ЗабНИИ МГ СССР, изд. ОНТИ ЗабНИИ, Чита, 1974.

Юргенсон Г.А., Тумуров Г.Т. Совершенство кристаллического строения жильного кварца как критерий условий образования и типов зональности рудных месторождений. В сб. "Геолого-структурные особенности рудных полей и Месторождений Забайкалья". Изд.ОНТИ ЗабНИИ, Чита, 1977.

Юргенсон Г.А., Туляков В.Е., Широкий О.И. Типоморфные признаки жильного кварца Средне-Голготайского рудного поля как критерии рудной зональности и условий образования. В сб. "Геолого-структурные особенности рудных полей и месторождений Забайкалья". Изд-во ОНТИ ЗабНИИ, Чита, 1977.

Meissner A. Über piezoelektrische Kristall bei Hochfrequenz. Zs. tech. Phys., 8, N 1, 1927.

А.А.Миллионщик

Количественный фазовый анализ редкометалльного сырья (ВИМС)

В последнее время количественный рентгенофазовый анализ находит все большее применение для контроля и регулирования технологических процессов.

При переработке редкоземельного концентрата существенное влияние на вскрытие оказывают сопутствующие минералы и, прежде всего, основные породообразующие: кварц, флюорит, сидерит и пирит. Поэтому в данном случае применение количественного рентгенофазового анализа особенно актуально.

Объектами исследования служили редкоземельные концентраты и некоторые продукты их переработки. При определении кварца, флюорита, сидерита и пирита нами предлагается методика внутреннего стандарта (Зевин, Завьялова, 1974). Выбор метода внутреннего стандарта обусловлен составом концентрата, минералы которого содержат элементы с высоким коэффициентом поглощения на данном излучении (Y , Se , Ca). В качестве внутреннего стандарта использовался селмаит (MgF_2), добавляемый в пробу в количестве 40% весовых.

Область изменения концентраций определяемых фаз — от 2 до 100%.

Анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН - 2,0 с рентгеновской трубкой БСВ - 10 на излучении $FeK\alpha_{1,2}$; высота освещенной части образца $H_p = 8$ мм, высота щели счетчика $H_c = 8$ мм, ширина ограничивающей щели $b_0 = 2$ мм, второй

щели -- 1 мм, ширина щели счетчика $b_c = 0,25$. Регистрировались рентгенограммы при помощи сцинтилляционного датчика БДС-1, скорость движения счетчика при записи дифрактограммы на предварительный качественный анализ -- 1 °/мин. при скорости движения ленты 600 мм/ч. Постоянная времени RC = 5 сек. Режим работы трубки: U = 30 кв, i = 18 ма. Съемка велась на приставке ГП -- 4 с вращением образца. Интенсивность линий определялась в максимуме дифракционного отражения по методу регистрации числа импульсов за постоянное время. Время экспозиции -- 40 сек.

В качестве аналитических использовались отражения: кварца: 10 $\bar{1}$ 1 (d = 3,34 Å) или 11 $\bar{2}$ 2 (d = 1,82 Å) -- в случае примеси циркона; флюорита: 111 (d = 3,15 Å) или 220 (d = 1,93 Å) в случае примеси амфибола; сидерита: 104 (d = 2,79 Å); пирита: 200 (d = 2,70 Å) или 210 (d = 2,41 Å) -- в присутствии гематита.

Линией сравнения служит отражения 110 (d = 3,26 Å) селлаита.

На рис.1 показана типичная дифрактограмма редкоземельного концентрата с внутренним стандартом MgF_2

Для построения градуировочных графиков было приготовлено шесть эталонных смесей, состав которых приведен в таблице 1.

Для приготовления эталонных смесей использовались мономинеральные фракции, выделенные из анализируемых проб. Градуировочные графики (рис.2) строились в координатах S_{ij} и C_i ,

где $S_{ij} = \frac{J_i}{J_j}$

J_i -- интенсивность линии определяемой фазы за вычетом фона;

J_j -- интенсивность линии внутреннего стандарта без фона;

C_i -- концентрация определяемой фазы.

Вследствие того, что градуировочные графики представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат, расчет искомым концентраций проводился по формуле.

$$C_{i\text{пр}} = \frac{C_{i\text{эт}} \cdot S_{ij\text{пр}}}{S_{ij\text{эт}}} \quad (1), \text{ где}$$

$C_{i\text{пр}}$ -- концентрация определяемой фазы в пробе;

$C_{i\text{эт}}$ -- концентрация определяемой фазы в эталонной смеси;

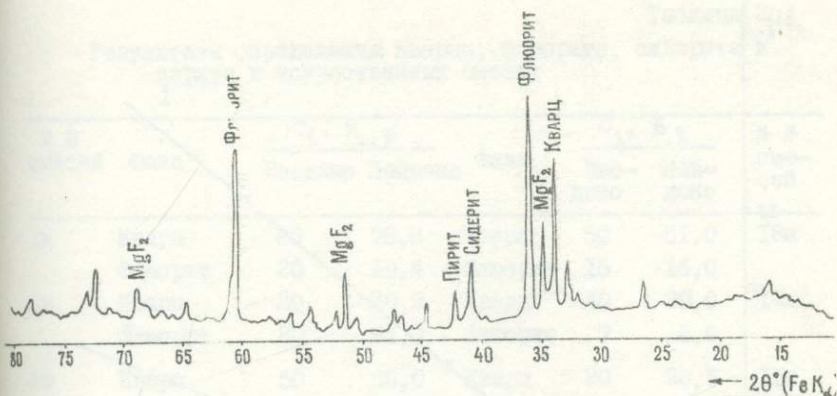


Рис. I. Типичная дифрактограмма редкоземельного концентрата с внутренним стандартом MgF_2 .

S_{ijnp} — относительная интенсивность линии определяемой фазы в пробе;

$S_{ijэт}$ — относительная интенсивность линии определяемой фазы в эталонной смеси.

Возможность расчета концентраций по формуле (1) без построения калибровочных графиков значительно сокращает время анализа.

Таблица I

Состав эталонных смесей

№ пп	$C_i, \%$				
	SiO_2	CaF_2	$FeCO_3$	FeS_2	$CaCO_3$
1	30	5	5	5	55
2	25	10	10	10	45
3	20	15	15	15	35
4	15	20	20	20	25
5	10	25	25	5	35
6	5	30	30	10	25

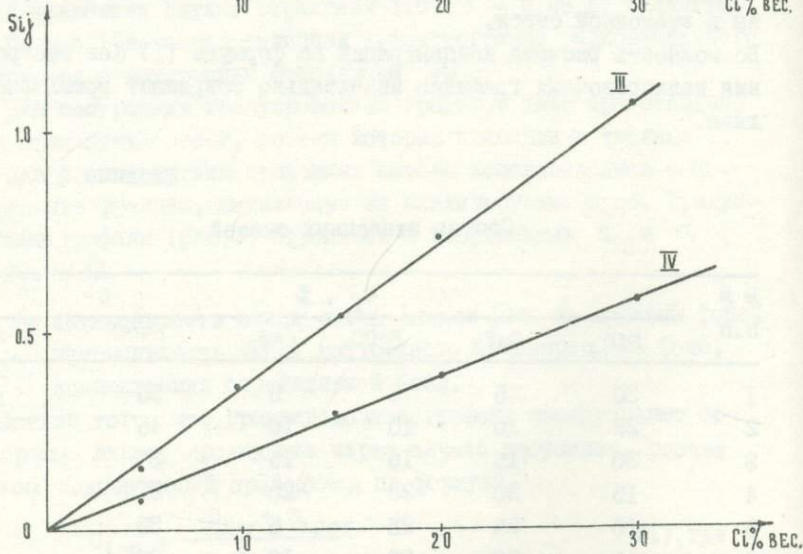
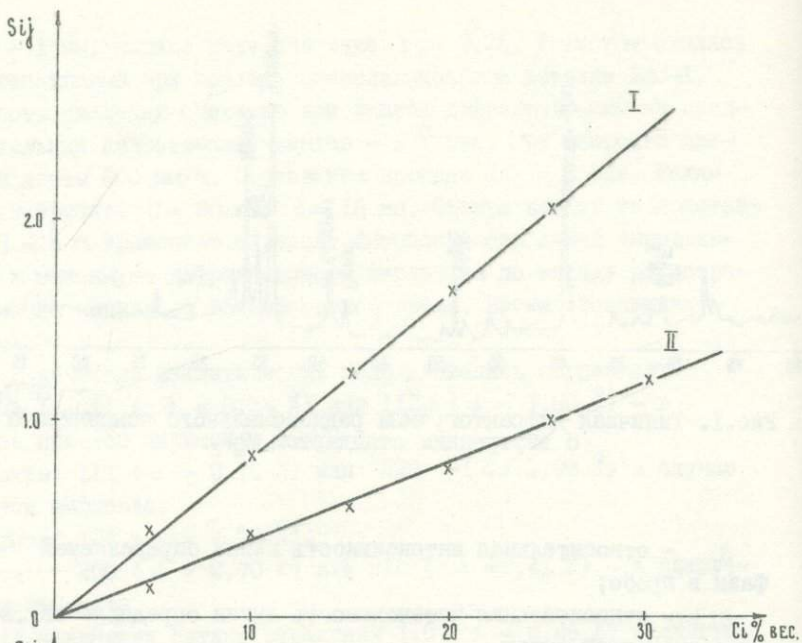


Рис.2. Градуировочные графики для определения содержания кварца (I), флюорита (II), пирита (III) и сидерита (IV) по предложенной методике внутреннего стандарта.

Таблица 2

Результаты определения кварца, флюорита, сидерита и пирита в искусственных смесях

№ № смесей	Фаза	C _i , %		Фаза	C _i , %		№ № сме- сей
		Введено	Найдено		Вве- дено	Най- дено	
1н	Кварц	80	78,8	Кварц	50	51,0	13н
	Флюорит	20	19,4	Флюорит	15	16,0	
2н	Кварц	20	20,9	Кварц	40	38,0	14н
	Флюорит	80	81,0	Флюорит	7	6,6	
3н	Кварц	50	50,0	Кварц	20	20,5	15н
	Флюорит	50	48,8	Флюорит	60	62,3	
4н	Кварц	10	10,0	Кварц	20	20,0	18н
	Флюорит	5	4,6	Флюорит	30	29,0	
5н	Кварц	10	10,5	Сидерит	50	48,8	19н
	Флюори	15	13,4	Кварц	10	9,6	
6н	Кварц	5	5,1	Флюорит	20	20,4	
	Флюорит	25	25,9	Сидерит	70	67,5	
7н	Кварц	5	4,8	Кварц	30	29,5	20н
	Флюорит	35	33,9	Флюорит	40	38,9	
8н	Кварц	20	20,4	Сидерит	30	31,5	21н
	Флюорит	60	58,8	Кварц	20	19,2	
9н	Кварц	10	9,7	Флюорит	70	70,3	
	Флюорит	70	67,8	Сидерит	10	9,3	
10н	Кварц	10	9,3	Кварц	40	39,4	22н
	Флюорит	3	2,8	Флюорит	55	52,8	
11н	Кварц	10	10,4	Сидерит	5	4,8	23н
	Флюорит	5	4,6	Кварц	70	70,3	
12н	Кварц	10	9,8	Флюорит	27	28,0	
	Флюорит	10	9,8	Сидерит	3	2,7	
				Пирит	5	4,8	24
				Пирит	15	15,5	25
				Пирит	30	28,9	26

Для оценки правильности определений было приготовлено 23 искусственные смеси с различным составом вмещающей средн-наполнителя. В качестве наполнителя использовались много-компонентные фракции, выделенные из исходного сырья центрифугированием в тяжелых жидкостях и содержащие определяемые фазы в концентрациях, ниже предела обнаружения.

Результаты определения содержания кварца, флюорита, сидерита и пирита в искусственных смесях приведены в таблице 2. Здесь смесь № 3н - бинарная, №№ 15н-23н - тройные, №№ 1н-9н - смеси, приготовленные из фракции, минералы которой имеют плотность 3,5 - 4,7, № 10н - 15н - с плотностью выше 4,7, №№ 24 - 26 - с плотностью ниже 3,5.

Воспроизводимость была оценена по 90 определениям и характеризуется коэффициентом вариации 5 - 10%. Предел обнаружения 0,5% - для сидерита, 0,6% - для кварца, 0,7% - для флюорита.

Таким образом, разработанная методика дает возможность определять концентрацию основных породообразующих минералов, которые оказывают существенное влияние на технологический процесс. Применение этой методики дает хорошие результаты при исследовании технологических продуктов с любым минеральным составом.

Литература

Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. Изд. "Недра", М., 1974.

И.Т.Овеченко, Б.С.Христофоров

Влияние изоморфных примесей меди и магния на свойства каламина (ИХИМС СО АН СССР)

Влияние изоморфных примесей на химические свойства минералов в последнее время привлекает пристальное внимание исследователей в области геохимии, гидрометаллургии и фазового химического анализа руд и продуктов их переработки.

Ранее нами было показано влияние изоморфных примесей меди и магния на свойства виллемита (Овеченко, Самсонова, Христофоров, 1974).

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования влияния этих примесей на свойства каламина.

Известно (Бадалов, 1955), что в природном гидросиликате цинка - каламине в качестве изоморфных примесей могут содержаться следующие изовалентные с цинком ионы: Mn^{+2} , Be^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} .

Имеются сведения о том, что пределы замещения в структуре каламина, синтезированного гидрохимическим методом при $100^{\circ}C$, для различных замещающих ионов различны и для меди и магния составляют 7,8 и 3,4% (атомных) соответственно (Меркулов, Христофоров, 1973).

Нами по методике (Меркулов, Христофоров, 1973) были синтезированы образцы чистого каламина и с примесями меди и магния до 9,30 и 10,80% атомн.соответственно. Исследование об-

разцов¹⁾ на дифрактометре УРС-50 ИМ (фильтрованное медное излучение) показало идентичность синтезированных и природных образцов (X-Ray powder file, 1969). Для образцов каламина с содержанием меди до 5,20% и магния до 4,07% свободных фаз типа окисей цинка, меди или магния, а также каких-либо других их соединений не обнаружено.

При введении меди от 5,20% до 9,30% и магния от 4,07 до 10,80% на дифрактограммах появляются линии, соответствующие фазам CuO и MgO . Дальнейшее введение примесей приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов.

Расчет параметров элементарной ячейки был проведен по набору следующих рефлексов:

- 1) для параметра "а" - 341,060,004; $a \pm 0,004 \text{ \AA}$
- 2) для параметра "в" - 060; $v \pm 0,002 \text{ \AA}$
- 3) для параметра "с" - 004; $c \pm 0,001 \text{ \AA}$.

Иммерсионным кристаллооптическим методом были определены значения показателя преломления - N (погрешность - 0,004) синтезированных образцов, и методом низкотемпературной адсорбции инертного газа были определены их удельные поверхности - $S_{\text{уд}}$. Химический состав образцов (содержание SiO_2 , Zn , Cu , Mg) и их физические характеристики приведены в табл. I.

Синтезированные образцы представляют собой тонкодисперсные, плохо кристаллизованные порошки с размерами частиц менее 0,05 мкм.

Из таблицы I следует, что при частичном замещении цинка медью, несмотря на близость ионных радиусов (0,62 и 0,60 \AA , соответственно) (Shannon R.D., Prewitt C, 1969), происходит заметное уменьшение параметров элементарной ячейки, которое можно объяснить особенностями строения гидросиликата цинка. В его элементарной ячейке две группы $[\text{ZnO}_4]^{-4}$ объединены группой $[\text{SiO}_4]^{-4}$, в результате чего образуется жесткая конструкция. Замена цинкового тетраэдра (sp^3 -гибридизация) на плоский квадрат меди $[\text{CuO}_4]^{-4}$ (dsp^2 -гибридизация) с меньшими размерами вызывает уменьшение параметров элементарной ячейки.

1) Рентгенографические исследования по методике (Меркулов, Христофоров, 1973) были проведены к.х.н. Меркуловым А.Г., которому авторы выражают свою признательность.

Таблица I

Химический состав и физические характеристики синтезированных образцов каламина

Химический состав, %						S _{уд.} м ² /г	N	Параметры кристалл. решетки, Å		
Zn	SiO ₂	Cu		Mg				a	b	c
весовых		вес.	ат.	вес.	ат.					
47,70	25,14	-	-	-	-	97,6	1,616	8,371	10,722	5,119
49,60	24,80	2,09	1,30	-	-	52,6	1,611	8,366	10,714	5,117
46,55	24,16	4,49	2,74	-	-	64,3	1,608	8,361	10,696	5,116
40,95	25,45	6,21	3,68	-	-	81,5	1,603	8,357	10,691	5,114
40,98	21,84	8,93	5,20	-	-	100,0	1,603	8,352	10,681	5,112
40,81	21,61	15,08	9,30	-	-	125,0	1,602	8,352	10,681	5,112
48,17	26,10	-	-	0,96	1,55	107,2	1,615	8,378	10,730	5,121
40,45	26,70	-	-	1,5	2,34	121,3	1,611	8,382	10,734	5,122
34,09	37,15	-	-	2,80	4,07	199,0	1,606	8,390	10,743	5,125
47,05	25,50	-	-	6,78	10,8	202,0	1,598	8,391	10,743	5,125

Частичная замена цинка на магний (ионный радиус 0,66 Å (Shannon R.D., Prewitt, 1969), имеющий тенденцию к образованию октаэдрических конфигураций, вызывает некоторое увеличение параметров элементарной ячейки.

В обоих случаях изменение параметров элементарной ячейки носит закономерный характер, что указывает на изоморфный характер примесей. Согласно правилу Vegarda переделом изоморфного замещения цинка на медь в структуре каламина в данном случае можно считать 5,20% атомных, на магний — 4,07% атомных. Полученные данные хорошо совпадают с имеющимися в литературе (Меркулов, Христофоров, 1973).

Введение примесей меди и магния до 9,30 и 10,80% атомных соответственно не вызывает изменения параметров элементарной ячейки.

Монотонное снижение показателя преломления — n : с введением примеси меди от 1,616 до 1,603 и при введении примеси магния от 1,616 до 1,598 (для природного образца каламина $n = 1,614$ (Винчелл А.Н., Винчелл Г, 1967), также свидетельствует об изоморфном характере этих примесей в каламине.

Для дополнительного подтверждения изоморфного характера примесей был использован химический метод определения изоморфности, предложенный В.В.Доливо-Добровольским (1956). Согласно его методике, образцы I-ой группы, содержащие предельные замещения меди — 5,20% и магния — 4,07%, и образцы II-ой группы, содержащие меди — 9,30% и магния — 10,80%, обрабатывали 10%-ной по объему соляной кислотой и определяли соотношения меди, магния и цинка, перешедших в раствор за определенные промежутки времени (табл.2). Содержания меди, магния и цинка в растворах определяли титрованием с трилоном Б, точность определения 1-5% относительных.

Из таблицы 2 видно, что соотношения $\frac{Cu}{Zn}$ и $\frac{Mg}{Zn}$ в I-ой группе образцов имеют близкие значения и свидетельствуют о симбатном изменении содержания определяемых элементов в растворе во времени, что возможно только в случае равномерного (изоморфного) распределения меди и магния в каламине.

Таблица 2

Изменение во времени отношений $\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}$ и $\frac{\text{Mg}}{\text{Zn}}$ в растворе

Отношения	Время обработки, мин						Средне-арифметическое
	30	45	60	90	120	180	
I Cu/Zn	0,217	0,214	0,219	0,221	0,220	0,209	0,217
	0,080	0,079	0,081	0,083	0,078	0,076	0,0795
II Cu/Zn	0,410	0,420	0,360	0,320	0,310	0,320	0,365
	0,148	0,146	0,141	0,138	0,137	0,139	0,140

Во II-ой группе исследуемых образцов в первые 45–60 мин. в раствор переходят большие количества меди и магния, что можно объяснить наличием в образцах свободных окисей меди и магния, которые значительно быстрее растворяются в соляной кислоте, чем каламин.

Для выяснения характера влияния примесей меди и магния на химические свойства каламина, а именно на его растворимость и кинетику растворения, синтезированные образцы обрабатывали аммиачным раствором хлорида аммония разных концентраций, который применяется в фазовом химическом анализе как избирательный растворитель окисленных форм цинка.

Растворимость оценивалась удельной степенью растворения, т.е. отношением количества цинка, перешедшего в раствор за 1 час, к общему содержанию цинка в образце в расчете на 1 м^2 исходной удельной поверхности — $S_{\text{уд}}$ — растворяемого образца.

Найдено, что удельная степень растворения — P (рис. 1а) монотонно уменьшается с увеличением примеси меди в каламине и снижением концентрации растворителя. Повышение химической стойкости каламина с введением примеси меди можно объяснить увеличением прочности кристаллической решетки вследствие уменьшения параметров элементарной ячейки при изоморфном вхождении меди в структуру каламина.

Введение примеси магния увеличивает параметры элементарной ячейки и в этом случае можно было бы ожидать некото-

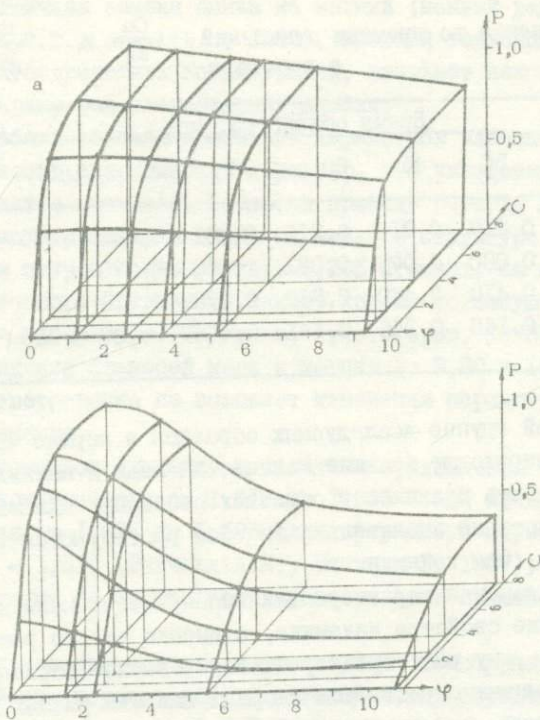


Рис. I—а, б. Влияние изоморфной примеси меди (а) и магния (б) (φ , атомн.%) на удельную степень растворения каламина (P, отн.%/м²) в аммиачном растворе хлорида аммония разных концентраций (C, моль/л NH₃).

рого увеличения удельной степени растворения каламина. Однако из рис. I—б видно, что удельная степень растворения резко уменьшается с увеличением содержания магния в образце. Этот факт можно объяснить, если учесть, что примеси меди, а особенно магния, способствуют, вероятно, образованию более дисперсных порошков с высоко развитой поверхностью (см. табл. I). Так как удельная степень растворения рассчитывается на 1 м² исходной поверхности, то уменьшение ее для образцов с примесью магния можно объяснить превалированием увеличения удельной поверхности над увеличением растворимости каламина.

Таблица 3

Кинетические характеристики реакций растворения образцов каламина

Образец	Порядок реакции - α	Константа скорости - K	Энергия активации E_a , кДж/моль	Температурный коэффициент - γ
Каламин природ. ^{х)}	0,8	$10,9 \cdot 10^{-7}$ см/сек	43,7	2,4
Каламин синтез.	1,0	$52,0 \cdot 10^{-7}$ см/сек	20,0	1,3
Каламин + медь 5,20% атомн.	1,9	$5,6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^4}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	55,8	1,7
Каламин + медь 9,30% атомн.	2,2	$7,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^4}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	57,2	1,9
Каламин + магний 4,07% атомн.	1,8	$3,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^4}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	5,4	1,2
Каламин + магний 10,80% атомн.	1,7	$4,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{см}^4}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	5,8	1,1

^{х)} Состав: Zn - 55,54%, SiO₂ - 25,14%, примесей: Cu, Pb, Fe - следы.

Более полное представление о влиянии примесей меди и магния на химические свойства каламина можно получить, изучив кинетику растворения исследуемых образцов.

Нами исследована кинетика растворения образцов природного и синтезированного чистого и с примесями меди и магния каламина в аммиачном растворе хлорида аммония.

Как известно, влияние концентрации растворителя на скорость растворения характеризуется порядком реакции - α и константой скорости реакции растворения - K в изотермических условиях, а влияние температуры - энергией активации - E_a и температурным коэффициентом - γ . Все эти величины были рассчитаны нами из экспериментальных данных по методикам (Доливо-Добровольский, 1963; Вигдорчик, Шейнин, 1971) и приведены в табл.3.

Как видно из табл.3, введение примесей меди и магния резко меняет порядок реакции растворения каламина. Квадра-

тичная зависимость скорости растворения каламина с примесью меди - 5,20% от концентрации растворителя, а также высокое значение энергии активации свидетельствуют об уменьшении его химической активности. Изменение химической активности каламина с примесью меди может быть вызвано упрочнением кристаллической решетки, а также увеличением степени ковалентности связи $Zn-O$, при замене части атомов цинка на атомы меди (степень ионности связи $Zn-O$ равна 62, а $Cu-O$ равна 54 (Бацанов, 1962).

Введение примеси магния до 4,07%, сопровождающееся увеличением параметров элементарной ячейки и уменьшением степени ковалентности связи $Zn-O$ при замене части атомов цинка на атомы магния (степень ионности связи $Mg-O$ равна 75 (Бацанов, 1962), должно привести к увеличению химической активности каламина, о чем и свидетельствует низкое значение энергии активации процесса растворения каламина с примесью магния. Присутствие свободных окисей меди и магния (образцы каламина - меди - 9,30% атомн. и магния - 10,80% атомн.) оказывает незначительное влияние на кинетику растворения каламина.

Значения констант скоростей и энергий активации процессов растворения исследуемых образцов позволяют предположить, что растворение каламина природного и синтезированного с примесью меди и чистого лимитируется как скоростью самой химической реакции, так и скоростью диффузионных процессов, сопровождающих процесс растворения.

Растворение каламина с примесью магния ($E_a - 5,4$ ккал/моль и $K - 3,7 \cdot 10^{-7} \frac{см^2}{моль \cdot сек}$) лимитируется ско-

диффузионных процессов.

Из изложенного выше следует:

1. Гидрохимическим методом синтезированы образцы каламина с примесями меди и магния и без них.

2. Методами рентгенометрического, иммерсионного кристаллооптического и химического исследований показана изоморфность примесей меди и магния в синтезированных образцах в пределах 0 - 5,20% атомн. для меди и 0 - 4,07% атомн. для магния.

3. Изучено влияние примесей меди и магния на скорость растворения каламина в избирательном растворителе — аммиачном растворе хлорида аммония. Введение изоморфных примесей значительно меняет химическую активность каламина, примесь меди снижает, а примесь магния увеличивает ее.

4. Изменение растворимости каламина с введением примесей необходимо учитывать при исследовании геохимических процессов минералообразований и при выборе оптимальных условий гидрометаллургической переработки окисленных цинковых руд, а также при разработке методик раздельного определения окисленных форм цинка.

Литература

- Бадалов С.Т. О генезисе каламина. Зап.Узб.отд.Всес.минералог.о-ва, вып.8, 1955, с.161-165.
- Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд-во "Наука", Новосибирск, 1962, стр.195.
- Вигдорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. Изд-во "Химия", Л., 1971, стр.84-89.
- Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. "Мир", М., 1967, стр.225.
- Доливо-Добровольский В.В. О составе цинковой обманки Дегтярского месторождения. Научно-техн.информ.бюл.ин-та Механообр "Обогащение руд", № 5, 1956, стр.11-15.
- Доливо-Добровольский В.В. Некоторые закономерности процесса растворения дисперсного твердого вещества. Зап. Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного ин-та им. Г.В.Плеханова, т.ХП, вып.3, 1963, с.3-22.
- Меркулов А.Г., Христофоров Б.С. Изоморфные замещения в цинковых силикатах, образующихся при низких температурах в системах $(Zn, Me)Cl_2 - Na_2SiO_3 - H_2O$. Рентгенография минерального сырья, 9, Недра, Л., 1973, с.44-48.
- Овеченко И.Т., Самсонова Т.И., Христофоров Б.С. Влияние изоморфных примесей меди и магния на свойства виллемита. Геохимия, № 6, 1974, 939-942.
- X-Ray powder file. ASTM, Philadelphia, 1969.
- Shannon R.D., Prewitt C. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. Acta crystallogr., B 25, N 5, 1969, p. 925-948.

А.И.Комков

О рентгеновской методике идентификации
метамиктных тантало-ниобатов
(ВСЕГЕИ)

Под названием тантало-ниобаты объединено большое число минералов, представляющих собой кислородные соединения ниобия, тантала, титана (и без титана) с кальцием (натрием), иттрием (редкими землями), ураном (торием), железом, марганцем и другими элементами. Многие тантало-ниобиевые минералы имеют сложный и переменный состав, и их диагностика в ряде случаев вызывает определенные трудности. Особенно это относится к образцам, находящимся в метамиктном состоянии.

Как известно, метамиктные минералы — это такие минеральные образования, которые обнаруживают признаки стеклообразного состояния (стеклянный блеск на изломе, отсутствие спайности, практическую рентгеноаморфность и т.д.), но в отличие от стекла метамиктные минералы встречаются в природе в форме хорошо ограненных кристаллов. Все без исключения метамиктные минералы содержат в своем составе то или иное количество урана и тория, и считается, что эти минералы в момент образования имели кристаллическое строение, а затем под воздействием радиоактивных излучений урана и тория утратили свою кристалличность, сохранив при этом внешнюю кристаллическую форму.

Форма кристаллов и химический состав до недавнего времени являлись основой для систематики и идентификации мета-

миктных минералов и, в частности, метамиктных тантало-ниобатов (Дэна и др., 1951).

Характерной особенностью метамиктных минералов является то, что в процессе нагревания до определенных температур они раскristализовываются, и появляется возможность при их диагностике использовать рентгенографический метод. Нагревание (термообработка) метамиктных минералов приводит обычно к образованию мелкокристаллических агрегатов, которые, как правило, исследуются рентгенографическим методом порошка.

Работы многих исследователей показали, что на характер рентгенограмм (порошкограмм) термически обработанных метамиктных минералов существенным образом могут влиять условия их предварительной термообработки (температура и длительность обработки, среда, в которой осуществляется термообработка: воздушная, инертного газа, вакуум; степень измельчения образцов перед обработкой и т.д.), и что разные по форме кристаллов метамиктные образцы тантало-ниобатов после термообработки в одинаковых условиях могут давать практически идентичные порошкограммы и, наоборот, одинаковые по кристаллографической огранке и близкие по составу метамиктные образования после термообработки в одних и тех же условиях могут обнаруживать разные порошкограммы. Поэтому при осуществлении систематики и при проведении идентификации метамиктных тантало-ниобатов разные исследователи стали использовать неодинаковые критерии: одни — ориентируются на химический состав минералов и на порошкограммы продуктов их термической раскristализации, а другие наряду с химическим составом уделяют большое внимание кристаллографической огранке зерен минералов и практически не учитывают существенные различия порошкограмм.

Следует отметить, что в настоящее время нет общепринятых указаний относительно условий, при которых следует производить предварительную термообработку метамиктных образцов минералов, и разные авторы (Верман, 1955; Сидоренко, 1963; Lima-De Faria, 1964; Александров, 1964; Горжевская и др., 1974) при осуществлении рентгеновской иден-

тификации метамиктных тантало-ниобатов рекомендуют использовать разные условия их термообработки, приводя для этих условий (и в целом ряде случаев для одного и того же метамиктного минерала) несколько существенно различающихся друг от друга эталонных порошкограмм (Lima-De Faria, 1964). В связи с использованием разных критериев и разных рентгеновских эталонов при осуществлении систематики и идентификации метамиктных образцов часто одному и тому же метамиктному тантало-ниобату разные авторы присваивают различные названия, а по существу разным тантало-ниобатам в ряде случаев дается одно и то же название.

В результате многих работ как советских, так и зарубежных исследователей к настоящему времени удалось выявить дометамиктные структуры практически всех известных часто встречающихся метамиктных тантало-ниобиевых минералов, а также расшифровать фазовый состав продуктов их раскristализации при термообработке, и в общих чертах установить причины появления в этих продуктах тех или иных кристаллических фаз при разных условиях термообработки. Это обстоятельство позволяет рассмотреть вопрос о возможности систематики и идентификации тантало-ниобатов на основе использования кристаллохимических критериев. Хотя в настоящее время сущность метамиктного состояния до конца еще не выявлена (Пятенко, 1970; Кривоконева, 1971; Горжевская и др., 1974; Белов, 1976), тем не менее имеющиеся в литературе данные по этому вопросу говорят о том, что метамиктные минералы могут находиться в различной стадии метамиктного превращения, начиная от образцов, в которых имеется лишь нарушение дальнего порядка в расположении атомов с сохранением ближнего порядка (Кривоконева, 1971), и кончая образцами, в которых, по-видимому, кристаллическая решетка полностью распалась с образованием неупорядоченного состояния вещества, в котором нарушен не только дальний, но, возможно, и ближний порядок. При метамиктном превращении состав минерала практически не меняется.

Однако метамиктные минералы, обладая избыточной внутренней энергией, сравнительно легко могут подвергаться различным вторичным изменениям: гидратации, приносу одних ка-

тионов и выносу других, окислению содержащихся в них катионов (Горжевская и др., 1974). Практически все метамиктные минералы в той или иной мере гидратированы, но содержащаяся в них вода носит цеолитный характер (Кривоконова, 1971; Горжевская и др., 1974) и ее удаление не отражается на структурном состоянии этих минералов.

Существенное влияние на характер продуктов раскristаллизации метамиктных минералов может оказать как степень их метамиктного распада, так и степень вторичного изменения катионного состава.

Анализ имеющегося в литературе материала по результатам рентгеновского фазового анализа продуктов раскristаллизации метамиктных образований показывает, что переход метамиктного вещества в кристаллическое состояние, обычно сопровождаемый экзотермическим эффектом, происходит у разных образцов при разных температурах, которые, как правило, лежат в пределах от 400 до 900°C. При этом, в момент раскristаллизации может иметь место: 1. Образование одной кристаллической фазы, отвечающей дометамиктной структуре исследуемого минерала (происходит восстановление дометамиктной структуры вещества), 2. Образование одной кристаллической фазы, которая, однако, не характеризует дометамиктную структуру исследуемого вещества, 3. Образование нескольких кристаллических фаз.

Восстановление дометамиктной структуры у ряда минералов объясняется сохранением в их метамиктных образцах "памяти" о первоначальной структуре (Белов, 1976), выражающейся, по-видимому, в сохранении ближнего порядка в расположении атомов и сохранении остаточных связей между структурными единицами (Кривоконова, 1971; Комков, 1966).

Это обстоятельство позволяет рассматривать метамиктные образцы минералов, сохранившие ближний порядок в расположении атомов и восстанавливающие при термообработке свою дометамиктную структуру, как своеобразные разности (или разновидности) соответствующих кристаллических минералов и дает основание осуществлять их систематику и идентификацию по тем же критериям, которые используются для кристал-

лических минералов. Необходимо, однако, отметить, что восстановление дометамиктной структуры в момент перехода из метамиктного состояния в кристаллическое, возможно, у отдельных метамиктных минералов и тогда, когда их решетка претерпела полный метамиктный распад.

Так как в этом случае бывает трудно отличить образцы с полностью распавшейся структурой от образцов, в которых сохранилась "память" о дометамиктной структуре, то можно условно рассматривать метамиктные образцы минералов, независимо от степени их метамиктного превращения, как метамиктные разновидности (разновидности) соответствующих кристаллических минералов, если эти образцы при термообработке в момент перехода из метамиктного состояния в кристаллическое восстанавливают свою дометамиктную структуру.

Если образцы минералов с полностью распавшейся решеткой, даже практически не изменившие исходного катионного состава, в момент перехода их в кристаллическое состояние в процессе термообработки образуют кристаллическую фазу, не соответствующую их дометамиктной структуре, то их, строго говоря, уже нельзя считать разновидностями кристаллических минералов соответствующего состава.

Однако, если такие метамиктные образцы в процессе дальнейшей термообработки при более высоких температурах будут обнаруживать образование кристаллических фаз, которые возникают при тех же условиях термообработки у кристаллических минералов, то, на наш взгляд, их в настоящее время все же целесообразно объединить одним названием с кристаллическими минералами, указывая при этом, что эти образцы являются продуктами полного метамиктного распада соответствующего минерала.

Образование при термообработке метамиктного вещества в момент его перехода в кристаллическое состояние нескольких кристаллических фаз может быть вызвано целым рядом причин, связанных как с химической, так и со структурной неоднородностью анализируемой пробы, а также с возможным частичным или полным изменением валентного состояния атомов (Fe и U) в процессе термообработки, что дает возможность, выбирая

соответствующие условия термообработки, во многих случаях однозначно решать вопрос о структурном состоянии и примерном химическом составе изучаемых метамиктных тантало-ниобиевых образований и позволяет тем самым обоснованно решать вопрос об их идентификации.

Все сравнительно часто встречающиеся в природе метамиктные тантало-ниобиевые минералы, практически не затронутые вторичным процессом приноса или выноса катионов, по типу их дометамиктных структур могут быть распределены (Горжевская и др., 1974) по следующим минеральным группам:

1. Пироклора. 2. Фергусонита. 3. Самарскита. 4. Эвксенита. 5. Приорита.

У самарскитов до настоящего времени обнаружены в природе лишь метамиктные образцы; минералы других отмеченных групп встречены как в метамиктном, так и в кристаллическом состоянии.

По химическому составу среди группы пироклоров выделяют (Горжевская и др., 1974) пироклоры, микролиты и бетафиты, среди фергусонитов — фергусониты и ферманиты, среди самарскитов — самарскиты, ишикаваиты, хлопиниты, фютингфиты, среди эвксенитов — эвксениты и ферсмит и среди приоритов — приориты и эшиниты.

Рентгенографическая идентификация кристаллических образцов рассматриваемых минералов обычно не вызывает осложнений и осуществляется путем сопоставления рентгенографических характеристик, измеренных у исследуемого минерала, с эталонными данными. Что же касается рентгенографической идентификации метамиктных образцов, то здесь существенным моментом является выбор условий их предварительной термообработки. Очевидно, что для осуществления правильной рентгеновской идентификации следует применять такую обработку метамиктных проб, которая, с одной стороны, обеспечивала бы возможность раскристаллизации фаз, содержащих информацию о химическом составе изучаемых минералов и об их дометамиктной структуре (или о степени метамиктного превращения изучаемых минералов и характере вторичного изменения их катионного состава), а с другой стороны — получения достаточно ка-

качественной дифракционной картины, которую можно было однозначно расшифровать. Как было отмечено выше, информацию о дометамиктной структуре метамиктных минералов или степени их метамиктного и химического изменения можно получить при анализе кристаллических продуктов, возникающих в момент перехода метамиктного образования в кристаллическое состояние, что обычно наблюдается у метамиктных тантало-ниобатов в процессе их нагревания в интервале температур от 400 до 900°C. При этом в указанном интервале температур необходимо так вести термообработку, чтобы за время ее проведения обеспечивалось постоянство катионного состава исследуемых минералов, сохранность "памяти" об их дометамиктных структурах и неизменяемость возникающих кристаллических фаз.

Оказалось, что для удовлетворения этих условий разные тантало-ниобаты необходимо предварительно обрабатывать по-разному. Например, для обеспечения возможности восстановления дометамиктной структуры у приоритов и эвксенитов в воздушной среде требуется медленное нагревание их проб от комнатной температуры до температуры около 750°C, а нагреваемая проба должна состоять из зерен и осколков зерен (Комков, 1966), в то время как для получения достаточно качественно-дифракционной картины, отвечающей дометамиктной структуре самарскитов, пробы этих минералов лучше перед нагреванием растереть в порошок, а нагревание в воздушной среде от комнатной температуры до момента их раскристаллизации при температурах 650-750°C следует осуществлять с большой скоростью, быстро помещая пробу в печь, в которой заранее установлена необходимая температура (Комков, 1965).

Кроме того, минералы разных групп, решетка которых претерпела полный распад, в момент перехода их из метамиктного состояния в кристаллическое при 400-900°C могут раскристаллизовываться с образованием одной и той же кристаллической фазы, которая может практически не содержать каких-либо определенных сведений о составе изучаемых минералов. Каков же выход из указанного затруднения?

Анализ кристаллических продуктов, возникающих в результате прокаливании различных тантало-ниобатов в воздушной

среде при температурах 900–1200°C, показывает, что эти продукты могут нести химическую информацию об изучаемых метамиктных образованиях независимо от степени их метамиктного распада и характера вторичного изменения его катионного состава. Но степень информативности продуктов высокотемпературного прокаливания, также сложность расшифровки их рентгенограмм зависят от температуры и продолжительности прокаливания изучаемых проб, и для получения рентгенограмм, которые сравнительно-легко и однозначно могли бы быть расшифрованы и одновременно содержали бы максимум возможной химической информации об исследуемых образцах, требуется для разных тантало-ниобатов соблюдать различные условия их термообработки.

Однако оказалось, что по продуктам термообработки в воздушной среде при температуре около 1000°C можно получить для любых тантало-ниобатов предварительные химические сведения, которые дают возможность выбрать правильные условия как их низкотемпературной обработки, позволяющей получить информацию о метамиктной структуре минералов или о характере их вторичного изменения, так и оптимальные условия термообработки, обеспечивающие получение более детальной химической информации об изучаемых метамиктных образованиях. Длительность прокаливания при 1000°C определяется качеством рентгенограмм продуктов прокаливания и обычно колеблется от 30 минут до нескольких часов.

Химическую информацию об изучаемых образцах несут кристаллические фазы, образующие продукты их прокаливания. Причем среди продуктов прокаливания тантало-ниобатов в воздушной среде в настоящее время обнаружено лишь ограниченное число кристаллических фаз. Перечень этих фаз содержится в табл. I, а в табл. 3–II приведены порошковые рентгенограммы, характеризующие структурные особенности рассматриваемых фаз. Порошкограммы получены на дифрактометре типа ДРОН-1 на фильтрованном Cu -излучении при скорости движения образца 0,5° в минуту. Каждая из отмеченных выше минеральных групп тантало-ниобатов характеризуется определенным набором кристаллических фаз, которые можно обнаружить

Таблица I

Кристаллические фазы, установленные в продуктах термообработок тантало-ниобатов в воздушной среде

Обозначение фазы	Характеристика фаз
I	2
Py, Py'	<p>Py - фаза со структурой типа пирохлора ($a = 10,20-10,39 \text{ \AA}$) с общей формулой $A_2B_2X_7$, где $A = \text{Ca, Na, U, ...}$, $B = \text{Nb, Ta, Ti}$, $X = \text{O, OH}$ (Горжевская и др., 1974)</p> <p>Py' - фаза с рентгенограммой типа Py, в которой отсутствуют hkl с нечетными индексами</p>
T, M и M'	<p>Фергусониты и форманиты с общей формулой ABO_4, где $A = \text{Y, TR}$, с изоморфной примесью U, Th; $B = \text{Nb, Ta}$ с возможной примесью Ti; O - кислород</p> <p>T - тетрагональный фергусонит, M - моноклинная модификация фергусонита с пр.гр. I_2 или I_2/a (Комков, 1957; Александров и др., 1971). M' - моноклинная модификация $YTaO_4$ с параметрами элементарной ячейки $a_{M'} \cong a_M$, $b_{M'} \cong \frac{1}{2} b_M$, $c_{M'} \cong c_M$, $\beta = 96^\circ 20'$, пр.гр. $P 2/a$ (Wolten, Chase, 1967)</p>
S	<p>Характеризует дометамиктную структуру самарскитов; общая формула ABO_4, где $A = \text{Fe, U, Y}$; $B = \text{Nb, Ta}$ с изоморфной примесью Ti; O - кислород; Фаза изоструктурна фазе F (Комков, 1965, 1967)</p>
F	<p>Ромбическая модификация $FeNbO_4$ (Roth, Waring, 1964)</p>
Eu, Pr, Fs, Ae	<p>Eu и Pr - фазы с общей формулой AB_2O_6 где $A = \text{Y, TR}$, $B = \text{Ca}$ с изоморфной примесью U и Th, $B = \text{Nb, Ti, Ta}$, O - кислород, Eu - эвксенит, Pr - приорит, Fs - ферсмит, изоструктурен с эвксенитом,</p>

I

!

2

- формула CaNb_2O_6
 Ae- эшинит, цериевый аналог приорита
 (Комков, 1959, 1960)

Ru

Фаза со структурой типа рутила с общей формулой $(\text{Ti}, 1/2 \text{FeNb})\text{O}_2$

Фазы, изоструктурные с кислородными соединениями ниобия (тантала) и титана с ураном.

U - соединение переменного состава, имеющее рентгенограмму порошка, которая индицируется в гексагональной ячейке с параметрами $a = (6,3 - 6,44) \text{ \AA}$

$$c = (3,95 - 4,03) \text{ \AA}$$

Фаза U по данным М. Гасперин (Gasperin, 1960) изоструктурна соединению UTa_2O_8 .

U'_1 - фаза, близкая к кислородному соединению ниобия (тантала) с ураном с $U : \text{Nb} = 1:3$, гексагональная ячейка $a_{U'_1} \cong a_U \times 2$;
 $c_{U'_1} = c_U \times 4$ (Комков, 1966)

U_1 - фаза, близкая к кислородному соединению ниобия и титана с ураном с $U : \text{Nb} : \text{Ti} = 1:2:1$, изоструктурна с U'_1 ,

U_2 - фаза, близкая к кислородному соединению ниобия с ураном с $U : \text{Nb} = 1:1,25$ (Комков, Дубик, см. следующую статью данного сборника)

U, U_1 , (U'_1), U_2

Prs

Фаза со структурой типа перовскита

в продуктах их прокаливания при 1000°C . В табл.2 для тантало-ниобатов различных минеральных групп и некоторых измененных тантало-ниобатов указаны возможные фазовые составы продуктов их прокаливания в воздушной среде при 1000°C . Здесь же указаны фазы, которые могут быть обнаружены у указанных метамиктных образований после их низкотемпературной термообработки в воздушной среде в условиях, обеспечивающих возможность получения сведений об их дометамиктных структурах. Обычно считается, что для получения достаточно четкой дифракционной картины метамиктные образования следует прокалывать длительное время. Например, Лима Де Фария (Lima-De Faria,

Таблица 2

Фазовые составы продуктов термообработки тантало-
ниобатов различных минеральных групп

Фазовый состав после термообработки при 1000°С	Фазовый состав после низкотемпературной обработки ^{*)} в условиях	Название минеральной группы (подгруппы) или характеристики продукта изменения
1	2	3
$Pu, Pu + Fs, Pu + Prs, Pu + Fs + Prs; Pu > Fs, Prs$	Pu	Пирохлоры
$Pu + Ru (Pu \gg Ru)$	Pu, Pu с небольшой примесью Ru ; Pu с небольшой примесью фазы U .	Бетафиты
$T, M(M'), T + M(M')$	$T, M(M')$	Фергусониты
	S	Самарскиты
$F + M + T + U_2 + S$ в разных количественных соотношениях вплоть до $T = 0, S = 0$	$S + U$ в разных соотношениях, вплоть до $S = 0$	Продукты частичного или полного окисления самарскитов
	Fe	Ферсмит
	Ac	Эшинит
Eu, Fe, Pr, Ac	Pr	Приорит
	Eu	Эвксенит
$Eu + Pr + Pu + Ru$ или $Ac + Pu + Ru$ в разных соотношениях вплоть до $Pr = 0, Pu = 0$ и $Ru = 0$	Pu' или Pu	Продукт полного метамиктного распада Ac, Pr или Eu
$Pu + U + U_1 + Ru$ в разных количественных соотношениях вплоть до $Pu = 0$ $I/I_0(331) > I/I_0(111, 311, 531, 533); a_{Pu} = (40, 24 - 10, 35) \text{ \AA}$	U, Pu' (Pu) от $Pu' (Pu) \gg U$ вплоть до $Pu' (Pu) = 0$	Продукты полного или частичного изменения бетафитов, связанного с выщелачиванием Ca (содержат уран, ниобий, титан и для $Pu > U$ - кальций). По Г.А.

1	1	2	1	3
				Сидоренко -- при $Ru = 0$, -- самире- зита
$Ru + T, M(M^1) + Ru,$ $T + M(M^1) + Ru, y Ru$ $I/I_0(331) > I/I_0(111,$ $311, 531, 533).$ $a_{Ru} = (10,37-10,38)A^\circ$		$Ru'(Ru), Ru'(Ru)+T$		Продукты изменения фергусонитов, свя- занного с обогаще- нием их Са (содер- жат иттрий, редкие земли, ниобий, кальций)
$Ru + M(M^1) + T + E+$ $Ru = +U_1^1(U)$		$Ru'(Ru), Ru'(Ru)+U,$ $Ru'(Ru) + S,$ $Ru'(Ru) + U + S$ $Ru'(Ru) > U, S$		Продукты изменения самарскитов, свя- занных с обогаще- нием их Са (содер- жат железо, уран, иттрий, редкие земли, ниобий, кальций и титан)
в разных количест- венных соотношени- ях вплоть до $U_1^1(U)=$ $= 0, Ru = 0, T = 0,$ $y Ru I/I_0(331) >$ $> I/I_0(111, 311, 531,$ $533); a_{Ru} = (10,36-10,38)A^\circ$				

х) Низкотемпературную термообработку для эпинитов, приори-
тов и эвксенитов следует проводить в зернах путем их
медленного нагревания от комнатной температуры до темпе-
ратуры $t \sim 750^\circ C$, а для остальных минералов -- путем быст-
рого нагревания до вспышки, помещая растертую в порошок
пробу в печь, заранее нагретую до температуры $t \approx 800^\circ C$,
и последующего быстрого охлаждения на воздухе.

1964) рекомендует вести термообработку метамиктных минералов
при $700^\circ C$ в течение 3-х часов. Проведенные нами исследова-
ния показали, что увеличение длительности прокаливания мета-
миктных тантало-ниобатов при сравнительно низких температу-
рах, когда наблюдается их переход из метамиктного состояния в
кристаллическое, в отдельных случаях может несколько улуч-
шить качество рентгенограмм продуктов прокаливания. Однако
длительное прокаливание образцов, содержащих значительное
количество железа и урана, может даже ухудшить их дифрак-
ционную картину (Комков, 1967).

Оказалось, что низкотемпературная термообработка, зак-
лючающаяся в быстром нагревании растертых проб до вспышки с

Таблица 3

Порошковые рентгенограммы фаз Pu и Prs
 (фаза Pu - природный кристаллический пирохлор, $a = 10,36 \text{ \AA}$,
 - прогретый до 700° бетафит, $a = 10,22 \text{ \AA}$,
 фаза Prs - природный минерал из группы перовскита,
 $a = 3,88 \text{ \AA}$)

hkl	Фаза Pu				Фаза Prs		
	пирохлор		бетафит		hkl	I/I_0	$d (\text{ \AA})$
	I/I_0	$d (\text{ \AA})$	I/I_0	$d (\text{ \AA})$			
III	19	5,99	-	-			
220	-	-	-	-	100	80	3,88
3II	18	3,12	-	-			
222	100	2,99	100	2,95			
400	20	2,592	30	2,550	110	100	2,75
33I	-	2,378	5	2,341			
5II	7	1,997	2	1,968	III	10	2,25
440	4I	1,833	50	1,805	200	70	1,94I
53I	4	1,754	-	-	2II	60	1,592
533	5	1,582	-	-	220	40	1,376
622	4I	1,564	35	1,542			и т.д.

последующим быстрым их охлаждением, может обеспечить раскристаллизацию дометамиктных структур у любых метамиктных тантало-ниобатов, за исключением приоритов, эшвинитов и эксени-тов, для восстановления дометамиктных структур которых требуется медленное нагревания в зернах (Комков, 1966).

После указанной кратковременной термообработки, как правило, тантало-ниобаты обнаруживают достаточно качественные рентгенограммы. У отдельных же образцов метамиктных приоритов и эшвинитов качество рентгенограммы может несколько улучшаться при увеличении длительности их прокаливания при температурах около 600°C .

После термообработки при 1000°C пирохлоры обнаруживают рентгенограммы, которые могут отвечать одной пирохлоровой фазе (фаза Pu) или смеси фаз Pu с фермитовой фазой

Таблица 4

Порошковые рентгенограммы фаз Т и М (Комков, 1957, 1967)
 (фаза Т - природный фергусонит, Сев.Урал, тетраг.ячейка
 $a = 5,16 \text{ \AA}$, $c = 10,91 \text{ \AA}$,

фаза М - синтетическое соединение DyNbO_4 , моноклинная
 ячейка $a = 5,320 \text{ \AA}$ $b = 10,984 \text{ \AA}$, $c = 5,080 \text{ \AA}$, $\beta = 94^\circ 30'$)

Фаза Т			Фаза М		
hkl	I/I ₀	d (Å)	hkl	I/I ₀	d (Å)
1	2	3	4	5	6
112	100	3,04	12 $\bar{1}$	100	3,14
			121	95	2,96
004	15	2,725	040	30	2,747
200	20	2,585	002	26	2,649
			200	20	2,593
			112	4	2,222
114	2	2,185	141	4	2,167
			150	7	2,018
204	30	1,879	20 $\bar{2}$ }	56	1,907
			042 }	42	1,860
220	20	1,825	240		
			202	17	1,763
			16 $\bar{1}$	21	1,651
116	20	1,630	12 $\bar{3}$, }	30	1,634
			161 }		1,623
312	25	1,566	32 $\bar{1}$	19	1,577
224	15	1,520	24 $\bar{2}$, }	30	1,562
			123 }		
	и т.д.			и т.д.	

(фазой F₈) и перовскитовой фазой (фазой P₈) с преобладанием обычно фазы P₄. Образование в процессе термообработки пироксенов, наряду с фазой P₄, фаз F₈ и P₈, по-видимому, можно объяснить удалением из минералов фтора и нарушением в них вследствие этого стехиометрических соотношений

Таблица 5

Порошковые рентгенограммы фаз М и М' для соединения $УТaO_4$
 (фаза М : $a = 5,322 \text{ \AA}$, $b = 10,936 \text{ \AA}$, $c = 5,056$; $\beta = 95,5^\circ$,
 фаза М' : $a = 5,296 \text{ \AA}$, $b = 5,455 \text{ \AA}$, $c = 5,109 \text{ \AA}$, $\beta = 96,30^\circ$)

Фаза М			Фаза М'		
hkl	I/I ₀	d (Å)	hkl	I/I ₀	d (Å)
I	2	3	4	5	6
020	4	5,47	010	4	5,46
-	-	-	001	10	5,08
110	20	4,76	-	-	-
011	5	4,57	-	-	-
101	16	3,84	-	-	-
-	-	-	110	11	3,79
-	-	-	011	8	3,72
12 $\bar{1}$	100	3,14	11 $\bar{1}$	100	3,16
130	5	3,00	-	-	-
121	93	2,938	111	85	2,929
040	32	2,734	020	20	2,728
200	23	2,650	200	30	2,632
002	17	2,514	002	21	2,539
-	-	-	201	6	2,442
-	-	-	120	9	2,119
220	4	2,385	-	-	-
112	2	2,308	-	-	-
-	-	-	012	1	2,002
022	1	2,285	-	-	-
211	5	2,210	-	-	-
14 $\bar{1}$	7	2,226	12 $\bar{1}$	2	2,233
-	-	-	112	2	2,190
141	20	2,150	121	19	2,145
150	9	2,021	211	4	2,070
231	4	2,030	-	-	-
051	4	2,006	-	-	-
20 $\bar{2}$	28	1,920	20 $\bar{2}$	18	1,938
240	30	1,903	220	26	1,894
042	25	1,851	022	26	1,859
060	8	1,822	030	3	1,819
202	20	1,810	202	15	1,734
	и т.д.			и т.д.	

128

Таблица 6

Порошковые рентгенограммы фаз S и F (Комков, 1967)
 (фаза S - природный самарскит после нагревания до вспышки
 ($t = 660^{\circ}\text{C}$): $a = 4,82 \text{ \AA}$, $b = 5,63 \text{ \AA}$, $c = 5,15 \text{ \AA}$, $\Delta a =$
 $= \Delta b = \Delta c = 0,01 \text{ \AA}$. фаза F - синтетическое соединение
 FeNbO_4 : $a = 4,640 \text{ \AA}$, $b = 5,617 \text{ \AA}$, $c = 4,947 \text{ \AA}$, $\Delta a =$
 $= \Delta b = \Delta c = 0,002 \text{ \AA}$)

фаза S			фаза F		
hkl	I/I ₀	d (Å)	hkl	I/I ₀	d (Å)
1	2	3	4	5	6
110	20	3,60	110	28	3,58
111	100	2,990	111	100	2,910
020	15	2,816	020	10	2,807
002	18	2,575	002	15	2,500
021	12	2,468	021	18	2,445
200	9	2,413	200	8	2,326
102	2	2,273	102	7	2,200
121	6	2,197	121	14	2,169
112	5	2,108	112	13	2,050
022	12	1,898	022	12	1,868
220	12	1,833	220	9	1,790
202	10	1,762	130	20	1,737
130	15	1,750	202	23	1,703
221	12	1,726	221	28	1,687
131	5	1,655			
113	8	1,554	113	18	1,511
222	4	1,492	222	8	1,457
311	11	1,482	023, 311, 132	28	1,431
023	4	1,466			
	и т.д.			и т.д.	

Таблица 7

Порошковые рентгенограммы фаз Eu и Fs (Комков, 1960, 1966¹)
 (Фаза Eu — синтетическое соединения $YNbTiO_6$, ромбическая
 ячейка $a = 5,550 \text{ \AA}$, $b = 14,61 \text{ \AA}$, $c = 5,19 \text{ \AA}$,
 Фаза Fs — синтетическое соединение $CaNb_2O_6$, ромбическая
 ячейка $a = 5,748 \text{ \AA}$, $b = 14,98 \text{ \AA}$, $c = 5,213 \text{ \AA}$)

Фаза Eu			Фаза Fs		
hkl	I/I_0	Δ (Å)	hkl	I/I_0	Δ (Å)
1	2	3	4	5	6
020	-	-	020	8	7,48
110	2	5,19	110	4	5,36
{130, 040}	10	3,66	130	21	3,76
			040	19	3,74
121	9	3,363	121	10	3,44
131	100	2,993	131	100	3,040
200	11	2,775	200	10	2,872
141	4	2,628	141	6	2,686
002	10	2,593	002	10	2,603
012	4	2,554	012	4	2,572
201	5	2,446	201	9	2,517
060	8	2,435	060	9	2,493
022	-	-	022	2	2,463
211	2	2,414		-	-
221	-	-	221	2	2,391
151	3	2,314		-	-
032	1	2,290	032	2	2,312
240	3	2,209		-	-
231	6	2,185	231	5	2,248
132	5	2,115	132	3	2,144
241	3	2,032	241	4	2,086
142	3	1,977	142	2	2,004
052	4	1,940	052	4	1,967
202	11	1,895	202	9	1,932
212	2	1,879	212	2	1,916
152	5	1,832		-	-

1	2	3	4	5	6
260	17	1,829	260	10	1,884
062	12	1,775	062	12	1,802
330	10	1,730	330	9	1,791
261	14	1,726	261	14	1,772
242	1	1,681		-	-
331	10	1,641	331	3	1,691
072	2	1,626	072	2	1,653
123	4	1,611	123	10	1,625
252	3	1,590		-	-
133	4	1,564	133	5	1,579
280	1	1,526		-	-
143	3	1,505		-	-
262	7	1,495	262	14	1,527
191	15	1,492			
и т.д.			и т.д.		

(Горжевская и др., 1974; Сидоренко, 1963). После нагревания до вспышки ($t = 650-750^{\circ}\text{C}$) пирохлоры дают, как правило, достаточно качественную рентгенограмму, которая позволяет отличать (Горжевская и др., 1974) по соотношению интенсивностей отражений 531 и 442 пирохлоры от микролитов (у собственно пирохлоров $I/I_0(531) \ll I/I_0(442)$, а у микролитов интенсивности этих отражений практически равны (Горжевская и др., 1974), а по параметру элементарной ячейки, который легко вычисляется из этой рентгенограммы, различать пирохлоры от бетафитов: у пирохлоров $a = (10,35 - 10,43) \text{ \AA}$, а у бетафитов $a = (5,10 - 5,18) \times 2 = (10,20 - 10,36) \text{ \AA}$ (Горжевская и др., 1974; Сидоренко, 1963).

Кроме того, на рентгенограммах бетафитов, как правило, интенсивности отражений 331 и 511 больше интенсивностей отражений 111, 311, 511, 533 ($I/I_0(331, 511) > I/I_0(111, 311, 533)$), и на этих рентгенограммах часто, кроме отражений, отвечающих фазе Ru , наблюдаются слабые отражения, отвечающие рутилу (фазе Ru) или фазе U (см. табл. 2). Появление

Таблица 8

Порошковые рентгенограммы фаз Pr и Ae (Комков, 1963, 1970)
 (фаза Pr - синтетическое соединение $YNbTiO_6$, ромбическая ячейка $a = 5,180 \text{ \AA}$, $b = 10,97 \text{ \AA}$, $c = 7,415 \text{ \AA}$,
 фаза Ae - Уральский эшнит после прокаливания при 1000°C , ромбическая ячейка $a = 5,34 \text{ \AA}$, $b = 10,97 \text{ \AA}$, $c = 7,50 \text{ \AA}$)

Фаза Pr			Фаза Ae		
hkl	I/I ₀	\angle (°)	hkl	I/I ₀	\angle (°)
1	2	3	4	5	6
020	10	5,47	020	-	-
110	3	4,68	110	-	-
021	10	4,41	021	-	-
101	6	4,25	101	-	-
111	10	3,95	111	-	-
120	2	3,77	120	-	-
002	12	3,70	002	-	-
022	28	3,066	022	30	3,10
130	75	2,986	130	80	3,02
112	100	2,907	112	100	2,94
131	20	2,769	131	20	2,80
040	7	2,740	040	-	-
122	4	2,644	122	-	-
200	25	2,592	200	25	2,64
041	6	2,571	041	6	2,58
210	3	2,525	210	-	-
140	9	2,422	140	7	2,44
211	1	2,390	211	-	-
132	3	2,326	132	-	-
141	2	2,304	141	-	-
023	5	2,251	023	2	2,28
021, 103	18	2,231	103, 221	15	2,27
042	12	2,205	042	12	2,22
230	8	2,114	230	7	2,16
231	8	2,032	231	8	2,07

132

I	2	3	4	5	6
150	5	2,021	-	-	-
222	20	1,984	222	25	2,020
151	14	1,949	151	17	1,984
133	10	1,904	133	10	1,922
240	8	1,885	240	-	-
004	23	1,853	004	20	1,874
241, 243	13	1,830	241, 043	13	1,850
061	7	1,775	061	6	1,780
223	7	1,701	223	-	-
301, 242	4	1,680	301, 242	- 15	1,730 1,705
062	5	1,640	062, 321	4	1,646
321	4	1,610			
134	28	1,575	134, 330, 312	35	1,592
330	18	1,563			
153, 312	10	1,552	153	9	1,574
252	10	1,529	252	15	1,545
204, 332	30	1,506	204	10	1,531
И т.д.			И т.д.		

в продуктах низкотемпературного прокаливания бетафитов небольшого количества рутила можно, по-видимому, объяснить частичным удалением в процессе термообработки из состава минерала фтора и частичным нарушением его стехиометрии, а появление фазы U - окислением в процессе термообработки небольшой части содержащегося в минерале урана. Это дает основание относить к батафитам не только образцы, которые при низкотемпературном прокаливании обнаруживают раскристаллизацию одной фазы Ru, но также и образцы, содержащие в продуктах низкотемпературной раскристаллизации в качестве незначительной примеси к фазе Ru также фазы Ru или U ; при этом фаза U после высокотемпературного прокаливания при

Таблица 9

Порошковые рентгенограммы фазы Ru.

(рутил (TiO_2), $a = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,960 \text{ \AA}$, высокотемпературная модификация FeNbO_4 , $a = 4,690 \text{ \AA}$, $c = 3,056 \text{ \AA}$)

hkl	Фаза Ru		FeNbO_4	
	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$
110	100	3,25	100	3,31
101	70	2,490	87	2,556
200	6	2,30	18	2,338
111	27	2,189	15	2,239
210	12	2,056	6	2,090
211	65	1,688	69	1,729
220	20	1,624	33	1,657
002	7	1,480	20	1,526
310	8	1,453	20	1,483
301	15	1,360	26	1,391
112	10	1,347	23	1,385

1000°C в неизмененных бетафитах обычно исчезает. При изучении бетафитов было установлено, что эти минералы могут образовываться в природе лишь при определенных соотношениях $U : Nb : Ti : Ca$, и в продуктах их вторичного изменения, связанного с выщелачиванием Ca, после их прокаливания при 1000°C наряду с фазами Ru и Ru образуются фазы U , U_1 . Причем количество фаз U и U_1 тем больше, чем меньше кальция в изучаемых пробах. После низкотемпературного прокаливания эти продукты изменения обнаруживают раскристаллизацию смеси двух фаз U и $\text{Ru}'(\text{Ru})$, находящихся в различных соотношениях от $\text{Ru}'(\text{Ru}) \gg U$ до $\text{Ru}'(\text{Ru}) \approx 0$. Продукты вторичного изменения тантало-ниобатов, которые при низкотемпературном прокаливании обнаруживают раскристаллизацию фазы U (при $\text{Ru} \approx 0$), С.А.Горжевская, Г.А.Сидоренко, А.И.Гинзбург (1974) предлагают выделить в самостоятельную минеральную группу, которую называет самирезитами. Однако вопрос о

Таблица 10

Порошковые рентгенограммы фаз U и U_2 (фаза U с параметрами элементарной ячейки $a = 4,020 \text{ \AA}$, $c = 6,43 \text{ \AA}$ в гексагональной установке и $a = 6,436 \text{ \AA}$, $b = 3,716 \text{ \AA}$, $c = 4,020 \text{ \AA}$ в ромбической установке; фаза U_2 с параметрами элементарной ячейки $a = 6,46 \text{ \AA}$, $b = 3,768 \text{ \AA}$, $c = 4,020 \text{ \AA}$ (для ромбической псевдоячейки))

Фаза U				Фаза U_2		
hkl (гекс.)	hkl (ромб.)	I/I_0	d (Å)	hkl (псевдо- ячейки)	I/I_0	d (Å)
001	001	60	4,02	001	95	4,02
110	200, 110	100	3,215	110	100	3,25
				200	45	3,22
111	201, 111	70	2,509	201, 111		2,526
	-	-	-	-	7	2,065
002	002	12	2,010	002	20	2,010
				020	15	1,884
300	310, 020	23	1,858	310	20	1,871
112	112, 202	22	1,705	202, 021, 112	43	1,710
301	021, 311	18	1,688	311	20	1,695
220	400, 220	9	1,609	220		1,628
	221, 401	10	1,493	221		1,510
				401		1,496
	и т.д.				и т.д.	

необходимости выделения среди тантало-ниобатов группы самирезита является дискуссионным (Комков, 1971; Комков, Дубжн, см. след. статью сб.), так как еще не выяснено, является ли фаза U результатом раскристаллизации всего метамиктного вещества этих минеральных образований или только его части. Среди соединений (Y , Ta) (Nb , Ta) O_4 , отвечающих по составу природным минералам группы фергусонита, в настоящее время известны три структурных разновидности: тетрагональный фергусонит (фаза T), β - фергусонит (моноклинная фаза M) и, кроме того, для соединения $YTaO_4$ - структура типа M' (табл. I).

Таблица II

Порошковые рентгенограммы фаз U_1 и U_1' (Комков, Дубик, см. след. статью сборника).

(Фаза U_1 — синтетическое соединение с U : $Nb:Ti \cong 1:2:1$, гексагональная ячейка $a = 12,60 \text{ \AA}$, $c = 16,31 \text{ \AA}$;

фаза U_1' — синтетическое соединение с $U:Nb = 1:3$, гексагональная ячейка $a = 12,77 \text{ \AA}$, $c = 15,91 \text{ \AA}$)

Фаза U_1			Фаза U_1'		
hkl	I/I_0	$\lambda (\text{ \AA})$	hkl	I/I_0	$\lambda (\text{ \AA})$
111	9	5,87	111	10	5,90
112,202	17	4,97	112,202	11	4,97
113	20	4,11	113	17	4,08
004	50	4,08	004	90	3,98
301	2	3,53	301	3	3,58
302	3	3,32	302	3	3,35
220	100	3,15	220	100	3,20
303	10	3,02	303	8	3,023
224	70	2,493	224	90	2,490
206	9	2,355	206	6	2,385
412	10	2,280	412	8	2,308
413	22	2,181	413	10	2,197
008	8	2,039	008	16	1,993
600	29	1,819	600	45	1,845
228	15	1,710	228	33	1,689
604		1,662	604	35	1,672
440		1,574	440	16	1,595
			444	14	1,481
и т.д.			и т.д.		

Продукты прокаливания природных фергусонитов при 1000°C могут состоять либо из чистых фаз Т, М или M' , либо из смесей фаз Т и М (M'), а продукты низкотемпературной обработки обычно содержат фазу Т, но теоретически могут содержать также и фазу М или M' . Наибольшая информация о химическом составе минералов группы фергусонита содержится в фазе М (Комков, 1959), которая практически в чистом виде образуется

Таблица 12

Участки порошковых рентгенограмм продуктов прокаливания при 1000°C пирохлора и фергусонита

Пирохлор			Фергусонит		
I/I ₀	λ (Å)	Интерпретация	I/I ₀	λ (Å)	Интерпретация
5	3,90	Prs (110)	100	3,14	М (12 $\bar{1}$)
7	3,754	Fs (130,040)	80	3,06	Т (112)
4	3,43	Fs(131)	95	2,96	М (121)
15	3,12	Py (311)	40	2,74	М (040) Т (004)
40	3,046	Fs (131)	25	2,65	М (002)
100	2,99	Py (222)	15	2,59	Т (200)
4	2,868	Fs (200)	15	2,53	М (200)
6	2,760	Prs (110)			
2	2,683	Fs (141)			
4	2,601	Fs (002)			
22	2,590	Py (400)			
3	2,517	Fs (201)			
3	2,480	Fs (060)			
1	2,380	Py (331)			
Смесь фаз Py, Fs, Prs			Смесь фаз М и Т		

после термообработки этих минералов при 1200°C в течение 1 часа. Самарскиты после прокаливания на воздухе при 1000°C могут образовывать смесь фаз F, M, T, U₂ и S, находящихся в различных количественных соотношениях (см. табл. 2), а после низкотемпературной обработки эти минералы обычно образуют одну фазу S, но могут также давать и смеси фазы S с фазой U и даже одну фазу U. Оптимальными условиями термообработки этих минералов следует считать такие, при которых в продуктах высокотемпературного прокаливания фаза S полностью будет отсутствовать. У большей части исследованных нами самарскитов это имело место после прокаливания их при температуре 1050°C в течение 1-2 часов.

Таблица 13

Участки порошковых рентгенограмм продуктов прокаливания самарскита и приорита при 1000°C

Продукт прокаливания самарскита			Продукт прокаливания приорита		
I/I ₀	λ (Å)	интерпретация	I/I ₀	λ (Å)	интерпретация
27	4,03	U ₂ (001)	12	3,65	Eu (130)
28	3,58	F (110)	7	3,36	Eu (121)
40	3,23	U ₂ (110, 200)	5	3,25	Ru (110)
40ш ^{х)}	3,12	M (121)	100	3,00	Eu (131)
15	3,05	T (112)	70	2,94	Py (220)
30ш	2,96	M (121)	10	2,771	Eu (200)
100	2,914	F (111)	4	2,623	Eu (141)
10	2,802	F (020)	11	2,589	Eu (002)
23	2,753	M (040)	20	2,547	Py (400)
10ш	2,650	M (002)	3	2,507	Ru
10	2,530	M (200)	2	2,442	Eu (201)
30ш	2,52	U ₂ (111, 201), F (002)	7	2,417	Eu (060)
16	2,445	F (021)	5	2,338	Eu (151), Py (331)
			4	2,304	Eu (032)
Смесь фаз F, M, T, U ₂			Смесь фаз Eu, Py (a = 10,16 Å) и Ru		

х) Ш - широкий, размытый пик.

Соотношение интенсивностей рентгеновских отражений фаз F, M(T) и U₂ позволяет судить о содержании железа, иттрия (редких земель) и урана в исследуемых минералах (Комков, 1967).

Если на рентгенограмме продуктов высокотемпературного прокаливания самарскита (см. табл. 13) интенсивность отражения 110, 200 фазы U₂ больше (или равна) интенсивности отражения 111 фазы F, то такой образец следует относить к

Таблица I4

Участки порошковых рентгенограмм продуктов изменения бета-фита и самарскита после их прокаливания при 1000°C в течение 1 часа

Продукт изменения бетафита			Продукт изменения самарскита		
I/I ₀	λ (Å)	интерпретация	I/I ₀	λ (Å)	интерпретация
7	4,97	U ₁ (II2)	2ш	4,02	U (001)
8	4,11	U ₁ (II3)	3	3,58	F (II0)
23	4,08	U ₁ (004)	7	3,29	Ra (II0)
53	4,02	U (001)	7ш	3,20	U (II0)
27	3,264	Ru(II0)	13ш	3,12	M (I2I)
			18	3,05	T (II2)
100	3,218	U (II0)	100	2,994	Py (220), M (I2I)
46	3,145	U ₁ (220)	15	2,907	F (III)
35	2,988	Py(222)	2	2,797	F (020)
8	2,587	Py(400)	9	2,758	M (040)
67	2,511	U (III)	5ш	2,660	M (002)
33	2,495	U ₁ (224), Ru(I01)	2I	2,592	Py (400)
			6ш	2,540	Ru (I01), M (200)
I	2,380	Py(331)	5	2,508	U (III)
5	2,353	U ₁ (206)	3	2,440	F (021)
			I	2,380	Py (331)
Смесь фаз U , U ₁ , Ru и Py ($\alpha=10,35$ Å)			Смесь фаз Py ($\alpha=10,37$ Å), T, M, F, Ru и U		

индикавиту-урановой разновидности самарскита; типичные соотношения интенсивностей указанных отражений фаз U₂ и F для собственно самарскитов близки к соотношениям, приведенным в табл.13. После прокаливания при 1000°C, а также и при низкотемпературной обработке ферсмит дает одну и ту же фазу

Гз , по которой он легко идентифицируется. В продуктах прокаливания эшнитов при 1000°C могут наблюдаться либо одна фаза Ae , либо смесь фаз Ae + Py + Ru , (Ru \ll Ae, Py), а после низкотемпературного прокаливания — фаза Ae, или Py', или Py , у которой среди отражений с нечетными индексами можно обнаружить слабые отражения 33I и 5II. Фаза Py'(Py) может возникать у образцов эшнитов, решетки которых претерпели полный метамиктный распад (Комков, 1959).

Приориты и эвксениты после прокаливания при 1000°C могут обнаруживать фазы Eu , Fz или смесь фаз Eu , Fz , Py и Ru , а после низкотемпературной обработки эти минералы могут обнаруживать рентгенограммы, отвечающие фазам Eu, Fz или Py'(Py) .

Фазы Eu и Fz , возникающие при низкотемпературной термообработке тантало-ниобатов, рассматриваются нами как результат восстановления дометамиктных структур исследуемых минералов и соответственно отождествляются с эвксенитами или приоритами; фаза Py'(Py) при низкотемпературном прокаливании может образовываться как у эвксенитов, так и у приоритов, если их решетки в результате метамиктного превращения полностью распались (Комков, 1959; 1966).

Ряд исследователей (Александров, 1959; Пятенко, 1970; Lima-De Faria , 1964) предлагают отождествлять эвксениты с приоритами, так как исследованные ими метамиктные образцы рассматриваемых минералов, имевшие форму кристаллов эвксенита, так же как образцы с формой кристаллов, отвечающей приоритам, после низкотемпературной термообработки обнаруживали фазу Eu или Py'. В этой связи следует отметить, что среди соединений (Y, TR) (Nb, Ti)₂O₆ , к которым относятся эвксениты и приориты, установлено (Комков, 1963) два типа структур — эвксенитовый и приоритовый. Эвксениты — это высокотемпературные минералы, стабильное существование которых возможно только при сравнительно высоких температурах и давлениях, а приориты — низкотемпературные минералы, которые стабильны при давлениях от 100 кг/см² и выше, а при температурах ниже 400°C.

Поэтому, по-видимому, метамиктные минералы с эвксенитовой формой кристаллов, которые при низкотемпературном

прокаливания дают раскристаллизацию в форме Pu , а не в форме Eu , являются псевдоморфозами приоритов по экваторам и могли образоваться как результат полиморфного превращения высокотемпературных эквситов в приориты при пониженной температуры с последующим их переходом в метамиктное состояние. Это обстоятельство указывает на то, что форма кристаллов метамиктных минералов не всегда может служить критерием при осуществлении их идентификации. Фазу Pu' , возникающую при низкотемпературной термообработке метамиктных тантало-ниобатов, ряд исследователей (Пятенко, 1959; Lima-De Faria, 1964; Горжевская и др., 1974) отождествляют с фазой типа CaF_2 и рассматривают ее как неупорядоченную пирохлоровую фазу.

Проведенные нами исследования различных синтетических пирохлоров, образовавшихся при прокаливании смесей окислов кальция, урана, ниобия и титана, показали, что резкой границы между фазами Pu и Pu' не существует, и при изменении состава интенсивности рентгеновских отражений с нечетными индексами постепенно могут уменьшаться вплоть до практически полного их исчезновения на рентгенограммах порошка при увеличении среднего атомного номера атомов в группе А и уменьшении среднего атомного номера атомов в группе В (формула этих минералов: $A_2B_2O_7$, где $A = Ca, U$ и $B = Nb, Ti$).

Это обстоятельство указывает на то, что, по-видимому, отсутствие отражений с нечетными индексами у фазы Pu' , которая образуется при низкотемпературной термообработке тантало-ниобатов, может быть связано не столько со степенью упорядоченности структуры этой фазы, сколько с ее химическим составом и образование при низкотемпературной обработке метамиктных минералов фаз Pu или Pu' в одних случаях объясняется восстановлением дометамиктной структуры и результатом раскристаллизации всего метамиктного вещества исследуемой пробы (пирохлоры-бетафиты), а в других — раскристаллизацией части вещества, слагающего метамиктное образование. При исследовании ряда образцов тантало-ниобатов, которые по составу были близки к минералам группы фергусонита и отличались от последних более высоким содержанием урана (от 6 до 8% U_3O_8) и кальция (от 3 до 4,5% CaO), было обна-

ружено, что при низкотемпературной обработке они образовывали не фазы Т или М (M'), а фазу $Pu'(Pu)$ или смесь фаз $Pu'(Pu)$ и Т, а после высокотемпературной обработки при $1000^{\circ}C$ эти образцы раскристаллизовались с образованием смеси фаз М и Pu . Эти образцы были идентифицированы нами как продукты вторичного изменения минералов группы фергусонита и образование при их низкотемпературной обработке фазы $Pu'(Pu)$ объясняется полным метамиктным разрушением исходной дометамиктной структуры этих минералов и вторичным их изменением, связанным с обогащением их кальцием; при этом фаза рассматривается как результат частичной раскристаллизации метамиктного вещества исследуемых образцов.

Образование одной фазы $Pu'(Pu)$ или в смеси с фазами U и S при низкотемпературном прокаливании нами было обнаружено у образцов тантало-ниобатов, близких по составу к самарскитам, но которые содержали повышенное количество кальция ($> 1,5\% CaO (Na_2O)$); эти образцы тантало-ниобатов также идентифицированы нами как продукты полного или частичного изменения самарскитов, связанного с обогащением этих минералов кальцием. Порошковые рентгенограммы продуктов термообработки при $1000^{\circ}C$ ряда образцов тантало-ниобатов приведены в табл. I2-I4.

Как видно из этих рентгенограмм, они содержат обычно большое число отражений, отвечающих разным фазам. Если учесть, что разные образцы тантало-ниобатов образуют смеси с различными количественными соотношениями фаз, а одноименные фазы у разных образцов могут существенно отличаться по рентгеновским характеристикам (см. табл. 9), то станет очевидным, что выполнить идентификацию метамиктных тантало-ниобатов по рентгенограммам продуктов их высокотемпературной обработки обычным методом сравнения межплоскостных расстояний и интенсивностей этих рентгенограмм с эталонными данными является задачей очень сложной, а в ряде случаев она может оказаться практически неразрешимой. Поэтому идентификацию метамиктных тантало-ниобатов следует, на наш взгляд, производить на основе фазового состава продуктов их термообработки, выявляемого при анализе соответствующих рентгенограмм; при этом целесообразно использовать фазовый подход путем применения

метода "проб и ошибок": на анализируемой рентгенограмме по известным характеристикам фаз выявляется их присутствие или отсутствие, и идентификация исследуемого метамиктного тантало-ниобата осуществляется по выявленному набору фаз.

Последовательность осуществления рентгеновской идентификации тантало-ниобатов по предлагаемой методике следующая:

1. Исследуемая проба предварительно тщательно изучается под бинокулярной лупой на предмет выяснения ее однородности, после чего она растирается в течение 1-2 минут в порошок и исследуется рентгенографически с целью выявления присутствия и идентификации в пробе возможного кристаллического компонента.

2. Затем растертая проба прокаливается в воздушной среде при 1000°C в течение не менее 30 минут, и после охлаждения продукт прокаливания исследуется рентгенографически. Если продукт прокаливания дал некачественную дифракционную картину, то необходимо увеличить продолжительность прокаливания исследуемого образца, и лишь после получения достаточно четкой дифракционной картины проводится ее анализ. Этот анализ сводится к выяснению вопроса присутствия в продукте прокаливания тех или иных фаз, указанных в табл. I. Анализ может быть проведен по рентгеновским данным, указанным в табл. 3-II, а в качестве примера могут служить данные табл. 12-14. При проведении анализа наиболее информативным участком рентгенограмм у тантало-ниобатов является участок с межплоскостными расстояниями от 5 \AA до $2,30 \text{ \AA}$, а при анализе учитываются данные табл. 2; при этом следует принимать во внимание возможные колебания в межплоскостных расстояниях и интенсивностях в искомым фазах, так как указанные в табл. 3-14 характеристики относятся к фазам вполне определенного состава и являются лишь опорными данными.

3. После выяснения вопроса о фазовом составе прокаленной пробы по данным табл. 2 предварительно определяют название минеральной группы или возможного продукта изменения минералов, на основе чего выбираются условия низкотемпературной и оптимальной термообработки исследуемого образца; после низкотемпературной термообработки проба вновь изучается рентгенографически, и на основании расшифровки фазового

состава продуктов этой обработки по данным табл.2 окончательно проводится идентификация исследуемого метамиктного образования.

4. В случае необходимости получения более детальных данных о химическом составе изучаемого образца он подвергается дополнительной оптимальной термообработке, после чего вновь анализируется рентгенографически.

Таким образом, предлагаемая схема осуществления рентгеновской идентификации метамиктных минералов предполагает в общем случае проведение 3-х разовой термообработки изучаемой пробы и 3-х разовой рентгенографической съемки. Однако в конкретных случаях для однозначной идентификации метамиктного тантало-ниобата может оказаться вполне достаточным проведение одной высокотемпературной термообработки при 1000°C и одной рентгенографической съемки (например, в случае пироклоров - бетафитов) или двух термообработок (низкотемпературной и при 1000°C) и 2-х разового рентгеновского исследования. В заключение отметим, что в данной статье использованы как результаты, полученные автором статьи при изучении тантало-ниобатов, так и опубликованные результаты других авторов. При этом рассмотрены наиболее часто встречающиеся метамиктные тантало-ниобиевые минералы и некоторые продукты их изменения. Естественно, что в настоящее время изучены не все возможные случаи вторичного изменения тантало-ниобатов и не все возможные составы метамиктных тантало-ниобиевых минералов, и вполне вероятно, что в дальнейшем при изучении минералов этого класса среди продуктов их прокаливании могут быть выявлены дополнительно новые кристаллические фазы и дополнительные соотношения между ними.

Литература

Александров В.Б., Пятенко Ю.А. Рентгенометрические исследования некоторых метамиктных титано-ниобатов, ДАН СССР, т.124, № 1, 1959.

Александров В.Б. Минералы ниобия и тантала (эвксенит, тантэвксенит, тантполикраз, поликраз). В кн. "Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов", т.2 (Минералогия редких элементов). М., Наука, 1964.

Александров В.Б., Курова Г.А. Кристаллическая структура NbTaO_4 . ДАН СССР, т.201, № 5, 1971, стр.80-87.

Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии, Недра, М., 1976.

Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т.1, 2-й полутом, 1951.

Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты, Недра, М., 1974.

Комков А.И. О фергусоните. ЗВМО, ч.86, вып.4, 1957.

Комков А.И. О рентгеновской диагностике минералов группы фергусонита. ЗВМО, ч.88, вып.6, 1959.

Комков А.И. О минералах серий эксенит-поликраз и приорит-бломстрандин. ДАН СССР, т.126, № 3, 1959.

Комков А.И. О пространственной группе и параметрах элементарной ячейки ферсмита и его искусственного аналога. ЗВМО, ч.89, 1960, стр.455-458.

Комков А.И. Эксенит и приорит - полиморфные модификации YbTiO_6 . ДАН СССР, ч.148, № 3, 1963₁.

Комков А.И. Рентгеновское исследование эшинитов. Труды ВСЕГЕИ, ч.96, минер. вып.3, 1963₂.

Комков А.И. О кристаллической структуре и химической конституции самарскитов. ДАН СССР, т.160, № 3, 1965.

Комков А.И. Влияние термообработки на рентгеновскую диагностику минералов ряда эксенит-поликраз и приорит-бломстрандин. Рентгенография мин.сырья, вып.5. Недра, 1966₁.

Комков А.И. Рентгеновские характеристики продуктов твердофазных реакций в системе $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Рентгенография мин.сырья, вып.5, Недра, 1966₂.

Комков А.И. Рентгеновское исследование самарскитов. Рентгенография мин.сырья, вып.6, Недра, 1967.

Комков А.И. Рентгеновское исследование соединений (Y, TR) NbTiO_2 со структурой типа эшинита-приорита. Рентгенография мин.сырья, вып.№ 7, Недра, 1970.

Комков А.И. Замечания к статье С.А.Горжевской и Г.А.Сидоренко "Структурный тип самирезита". Рентгенография мин.сырья, вып.№ 8, Недра, 1971.

Комков А.И., Дубик О.Ю. Кристаллические фазы в системах $\text{UO}_2(\text{U}_3\text{O}_8) - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ и $\text{UO}_2(\text{U}_3\text{O}_8) - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ и их

рентгеновские характеристики. Рентгенография мин.сырья, вып. № 8, Недра, 1978.

Комков А.И., Дубик О.Ю. Рентгенографическое исследование бетафитов. Рентгенография мин.сырья, 12, 1977.

Кривоконова Г.К., Сидоренко Г.А. О сущности метамиктного превращения пироклоров. Геохимия, № 2, 1971, стр.187-199.

Пятенко Ю.А. Некоторые аспекты кристаллохимии минералов пироклоровой группы. Кристаллография, т.4, 1959, стр. 204-208.

Пятенко Ю.А. О поведении метамиктных минералов при нагревании в связи с общей проблемой метамиктизации. Геохимия, № 9, 1970.

Сидоренко Г.А. Рентгенографическая идентификация метамиктных минералов. Рентгенография мин.сырья, вып.№ 3, 1963

Berman J. Identification of metamict minerals by X-ray diffraction. Am. min., v. 40, 1955, p. 805-827.

Gasperin, M. Contribution a l'etude de quelques oxydes doubles que forme le tantalum avec l'etain l'uranium et le calcium. Bull. Soc. franç. mineral et crist., v. 83, N 1-3, 1960, p. 1-21.

Lima De Faria. Identification of metamict minerals by X-ray powder photographs. Lisboa, 1964.

Roth R.S., J.L. Waring. Ixiote and other polymorphes types of $FeNbO_4$. Am. min., v. 49, N 3-4, 1964, p. 242-247.

Wolten G.M., Chase A.B. Synthetic fergusonites and a new polymorph of yttrium tantalate. Am. min., v.52, 1967, p. 1536-1541.

А.И.Комков, О.Ю.Дубик

Кристаллические фазы в системах
 $UO_2(U_3O_8)-Nb_2O_5-TiO_2$ и $UO_2(U_3O_8)-Ta_2O_5-TiO_2$ и их рентгено-
графические характеристики
(ВСЕГЕИ)

При рентгенографическом изучении природных метамикт-ных тантало-ниобиевых минералов из группы бетафита нами было обнаружено, что после прокаливании в воздушной среде при температурах 900–1200°C эти минералы давали дифракционные картины, которые не могли быть полностью расшифрованы по имеющимся в литературе эталонным рентгеновским константам природных минералов и синтетических соединений.

В связи с этим нами была предпринята попытка исследования синтетических систем $UO_2(U_3O_8)-Nb_2O_5-Ta_2O_5-TiO_2$, которые можно было рассматривать в качестве аналогов отмеченных выше природных минералов. В результате удалось установить, что при прокаливании механических смесей окислов $UO_2(U_3O_8)$, Nb_2O_5 и TiO_2 в воздушной среде при температурах 900–1200°C образуются неизвестные до сих пор кристаллические фазы, являющиеся кислородными соединениями U, Nb и Ti. Исходная проба, содержащая смесь окислов U, Nb и Ti \times) с примерным отношением U : Nb : Ti \cong 1:0,5:0,75, после указанного выше прокаливании образовывала соединение, рентгеновская дифракционная картина которого представлена

\times) В качестве окислов урана использовались как UO_2 , так и U_3O_8 ; при этом в обоих случаях получались одинаковые результаты.

в табл. I. Эта дифракционная картина (диффрактограмма), также как и другие диффрактограммы, приведенные в табл. I и табл. 2, получена на рентгеновском диффрактометре типа ДРОН-1 на фильтрованном Cu -излучении, скорость движения образца $0,5^\circ/\text{мин}$; систематические ошибки в межплоскостных расстояниях исправлены по снимку смеси исследуемого вещества с NaCl . Анализ указанной дифракционной картины показал, что она характеризует кристаллическую фазу ромбической сингонии; при этом наиболее сильные отражения индифференцируются в ромбической псевдоячейке с параметрами: $a = (6,374 \pm 0,005) \text{ \AA}$,
 $b = (3,732 \pm 0,003) \text{ \AA}$,
 $c = (3,988 \pm 0,003) \text{ \AA}$.

Обозначим эту ромбическую фазу через А. Для того, чтобы определить химическую формулу этой фазы, необходимо знать валентность содержащегося в ней урана. К сожалению, нам это сделать пока не удалось, и вопрос о химической формуле фазы А остается нерешенным.

Проба, содержащая смесь окислов U , Nb и Ti с отношением $\text{U} : \text{Nb} : \text{Ti} \cong 1:2:1$, при температурах выше 900°C дает в воздушной среде соединение, рентгеновская дифракционная картина которого представлена в табл. 2. Анализ этой картины позволил установить, что она характеризует кристаллическую фазу гексагональной сингонии с параметрами $a = (12,61 \pm 0,01) \text{ \AA}$, $c = (16,31 \pm 0,01) \text{ \AA}$. Оказалось, что эта фаза (назовем ее фазой В) изоструктурна фазе δ (с отношением $\text{U} : \text{Nb} = 1:3$), установленной ранее (Комков, Белополюский, 1964) в системе $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Исследования показали также, что при температурах $1100-1200^\circ\text{C}$ фазы В и δ могут давать непрерывные изоморфные смеси. Для фазы δ была предложена (Ковба, Сироткина и др., 1965) формула $\text{UNb}_3\text{O}_{10}$. Эта формула была бы справедлива, если бы уран в фазе δ находился в форме U^{5+} , или U^{6+} и U^{4+} содержались бы в ней в одинаковых количествах. Однако этого не наблюдается (Комков, Белополюский, 1964). Поэтому вопрос о химических формулах фазы δ (с $\text{U} : \text{Nb} = 1:3$) и изоструктурной с ней фазы В (с $\text{U} : \text{Nb} : \text{Ti} \cong 1:2:1$) пока остается нерешенным и для его решения необходимы дополнительные исследования.

Таблица I

Рентгеновские характеристики фаз, синтезированных в воздушной среде при 1200° из смесей U, Nb(Ta) и Ti при соотношении U : Nb(Ta) : Ti = 1:0,5:0,75 (длительность синтеза 1 час)

Фаза А (ниобиевая) — продукт прокаливания смеси окислов U, Nb и Ti с отношением U : Nb : Ti ≅ 1:0,5:0,75			Фаза А (танталовая) — продукт прокаливания смеси окислов U, Ta и Ti с отношением U : Ta : Ti = 1:0,5:0,75		
I	d(Å)	hkl'	I	d(Å)	hkl'
18	5,00		33	4,98	
6	4,64		8	4,64	
85	3,99	001	90	3,99	001
4	3,587		4	3,587	
10	3,378		20	3,377	
100	3,225	110	100	3,222	110
47	3,193	200	45	3,187	200
6	2,894		9	2,885	
60	2,501	III	54	2,502	III
6	2,455		9	2,454	
12	2,324		22	2,320	
5	2,298		4	2,295	
5	2,165		8	2,163	
3	2,125		3	2,121	
7	2,088		-	-	
6	2,065		-	-	
11	2,033		15	2,029	
21	1,993	002	22	1,994	002
4	1,949		5	1,946	
7	1,914		8	1,911	
16	1,868	020	19	1,864	020
20	1,852	310	22	1,846	310
7	1,853		7	1,836	
5	1,794		8	1,770	
4	1,749		8	1,747	
4	1,723		7	1,722	

I	d(Å)	hkl'	I	d(Å)	hkl'
43	1,693	021, 112	42	1,693	112, 021
19	1,680		17	1,650	
16	1,612	220	20	1,610	220
4	1,600		3	1,597	
6	1,561		5	1,565	
			5	1,554	
4	1,548		5	1,548	
	и т.д.			и т.д.	

Примечание. Указанные в таблице индексы hkl' соответствуют ромбической псевдоячейке с параметрами $a = 6,374 \text{ \AA}$, $b = 3,732 \text{ \AA}$ и $c = 3,988 \text{ \AA}$ (для ниобиевой фазы) и $a = 6,385$, $b = 3,735$ и $c = 3,985$ (для танталовой фазы).

Следует отметить, что смеси окислов урана, ниобия и титана при температурах выше 900°C в воздушной среде с отношением в исходных пробах $U : Nb : Ti$ равном $1 : >0,5 <$ $< 2 : 1$ дают смесь фаз А и В, и с отношениями $U : Nb : Ti = 1 : < 0,5 : 0,75$ и $U : Nb : Ti = 1 : > 3 : 1$ дают соответственно смеси фаз: $A + U_3O_8$ и $B + Nb_2O_5$; при увеличении содержания в исходных пробах титана в продуктах термообработки наблюдается избыточная титановая фаза в форме рутила^{х)}.

Аналогичное поведение в воздушной среде при температурах выше 900°C обнаружили и смеси окислов урана и титана с окисью тантала. При соотношении $U : Ta : Ti$ в исходной пробе равном $1 : 0,5 : 0,75$ образуется ромбическая фаза А с

$$a = (6,385 \pm 0,005) \text{ \AA}$$

$$b = (3,735 \pm 0,005) \text{ \AA}$$

$$c = (3,485 \pm 0,005) \text{ \AA},$$

а при соотношении $U : Ta : Ti$ примерно равном $1 : 2 : 1$ — гексагональная фаза В с параметрами $a = (12,79 \pm 0,01) \text{ \AA}$

$$c = (15,90 \pm 0,01) \text{ \AA}.$$

^{х)} На дифрактограммах продуктов прокаливания смесей окислов урана, ниобия и титана дифракционные пики, отвечающие рутилу, остаются только у проб, в которых титана содержится больше, чем урана.

Таблица 2

Рентгеновские характеристики фаз, синтезированных в воздушной среде при 1200°C из смесей окислов U, Nb(Ta) и Ti при соотношении U : Nb(Ta) : Ti = 1:2:1 (длительность синтеза 1 час)

Фаза В (ниобиевая)-продукт прокаливания смеси окислов U, Nb и Ti с отношением U : Nb : Ti = 1:2:1			Фаза В (танталовая)-продукт прокаливания смеси окислов U, Ta и Ti с отношением U, Ta : Ti = 1:2:1		
I	d(Å)	hkl	I	d(Å)	hkl
9	5,87	III	--	--	--
17	4,97	II2,202	5	4,98	II2
20	4,12	II3	3	4,08	II3
50	4,08	004	64	3,979	004
3	3,538	301	--	--	--
5	3,320	302	--	--	--
100	3,154	220	100	3,202	220
10	3,019	303	--	--	--
70	2,493	224	95	2,491	224
9	2,355	206	1	2,390	206
11	2,285	412	3	2,310	402
21	2,181	413	3	2,196	413
8	2,039	008	14	1,986	008
5	1,960	333	--	--	--
28	1,819	600	28	1,845	600
5	1,791	416,109	--	--	--
15	1,710	228	40	1,682	228
28	1,662	604	32	1,674	604
13	1,574	440	12	1,599	440
и т.д.			и т.д.		
Параметры элементарной ячейки:			Параметры элементарной ячейки		
a = (12,61 ± 0,01) Å			a = (12,79 ± 0,01) Å		
c = (16,31 ± 0,01) Å			c = (15,90 ± 0,01) Å		

Дифрактограммы фаз А и В из системы $UO_2(U_3O_8) - Ta_2O_5 - TiO_2$ приведены в табл. I и 2.

Отметим, что полученные рентгеновские дифракционные картины синтетических фаз А и В позволили нам однозначно расшифровать и объяснить дифракционные картины продуктов прокаливания изученных нами образцов минералов из группы бетафита, и, очевидно, они могут быть также использованы при анализе рентгеновских дифракционных картин продуктов прокаливания и других тантало-ниобиевых минералов, содержащих в своем составе значительные количества урана и титана.

Литература

Комков А.И., Белополюский М.П. О продуктах твердофазных реакций в системе $U_3O_8 - Nb_2O_5$. ДАН СССР, 1964.

Ковба Л.М., Сироткина Е.И. и др. Журн. неорг. химии, т. 10, № 2, 1965, с.188-189.

*В.В.Наседкин, Н.Г.Органова, Г.Б.Бокий,
А.М.Бондарь, А.И.Горшков, Т.А.Зиборова,
И.М.Марсий, Г.О.Пилюян, К.Е.Фролова,
Е.А.Самсонова, В.В.Голубков, Ю.Г.Соколов,
А.П.Титов*

Комплексное изучение вулканического стекла (ИГЕМ АН СССР)

При изучении технологических свойств вулканических стекол и, в частности, обсидианов, среди большого количества образцов, непригодных для промышленного использования, была обнаружена разновидность обсидиана, из которого при вспучивании был получен продукт с хорошими техническими свойствами (объемная масса, пористость, прочность, водопоглощение). Данная работа была направлена на выяснение причин различного поведения обсидианов при обжиге.

Однако, предпринимая это исследование, авторы ставили себе и другие задачи. Неизменное вулканическое стекло, обсидиан, можно рассматривать в качестве частицы магматического материала, выброшенного на поверхность при извержении и застывшего в результате быстрого охлаждения. Поэтому важное значение имело исследование в стекле структурных мотивов ближнего порядка. О состоянии магмы на глубине свидетельствуют формы вхождения в стекло легколетучих соединений, таких как вода, гидроксил, CO_2 , F и др.

Авторы также ставили своей задачей показать, как условия охлаждения вулканических тел влияют на физические свойства стекла и, в частности, на его промышленные свойства. В ко-

вечном счете имелось в виду, что выяснение условий формирования промышленно важных разновидностей вулканического стекла будет способствовать правильной организации поисковых, геологоразведочных и добычных работ на различных стадиях изучения и эксплуатации месторождений вулканического стекла.

Применение для исследования вулканического стекла комплекса методов позволило авторам получить результаты, которые невозможно получить ни одним, взятым в отдельности, методом.

Характеристика образцов

Для исследования были взяты 2 разновидности обсидиана: дымчато-серый обсидиан (обр.А-1) и серебристый (Д-1).

Образец дымчатого обсидиана взят в пределах вулканического комплекса Арteni, расположенного к западу от г.Еревана. Обнажение представляет краевую часть вулканического потока. Оно состоит из 2 зон: нижняя — мощностью 4-5 м представлена обсидианом, верхняя — мощностью 20-30 м — перлитом.

Обсидиан по химическому составу относится к классу липарита. Он представлен однородным, прозрачным в тонком слое стеклом с характерной дымчатой окраской (см.табл.1). В стекле присутствуют редкие полосы, вероятно, дислокационного происхождения, вдоль которых расположены дендритовидные кристаллики рудного минерала.

Вторая разновидность обсидиана (образец Д-1) взята в пределах Гюмуш-Джабраберского экструзивного купола, в 35 км к северу от г.Еревана. Серебристый обсидиан залегает в верхней периферии экструзива, на границе массивного обсидиана и литоидной пемзы. Запасы обсидиана оцениваются сотнями тыс.м³. Obsидиан имеет темно-серую окраску и полосчатую текстуру. Полосчатость вызвана ориентировкой пор. Пори имеют вытянутую веретеновидную форму. Длина пор 0,01 мм, в сечении — эллипс, длинная ось которого — 0,02-0,5, короткая — 0,005 мм. Уд.вес 2,364 г/см³, объемный вес — 2,343 г/см³. На плоскостях, параллельных полосчатости, наблюдается характерный серебристый блеск.

Процесс вслучивания обеих разновидностей обсидиана при

медленном нагреве наблюдался в нагревательный микроскоп. Дымчатый обсидиан (обр. А-1) начинает вспучиваться при 825° , интенсивное вспучивание происходит при $910-950^{\circ}$. Интервал вспучивания порядка $100-125^{\circ}$. При вспучивании методом "термоудара" интенсивное вспучивание происходит при $1150-1200^{\circ}$. Для вспученного обсидиана характерны крупные до $0,1-5$ мм поры с тонкими перегородками (рис. 1а). Объемная масса вспученного продукта $0,2 - 0,4$ г/см³, водопоглощение $30-90\%$, прочность на сжатие $- 1-2$ кг/см².

Таблица I

Химический состав обсидианов, вес. %

	А-1	Д-1		А-1	Д-1
SiO ₂	74,84	74,46	CaO	0,40	0,43
TiO ₂	0,06	0,14	Na ₂ O	4,14	4,36
Al ₂ O ₃	13,74	13,96	K ₂ O	4,70	4,08
Fe ₂ O ₃	0,73	1,13	H ₂ O ⁻	не обн.	не обн.
FeO	0,21	0,65	H ₂ O ⁺	0,35	0,42
MnO	0,10	0,10		не обн.	не обн.
MoO	0,28	0,21	F	0,04	0,04
			Сумма	99,59	99,98

Серебристый обсидиан (обр. Д-1) при медленном нагревании начинает вспучиваться при 800° , интенсивное вспучивание происходит при 850° . Интервал вспучивания — относительно короткий, около 50° . При быстром нагреве интенсивное вспучивание происходит при 1150° . Для вспученного обсидиана (рис. 1б) характерны равномерно распределенные по всему объему образца мелкие поры. Размер пор $0,1-0,2$ мм и меньше. Объемная масса вспученного продукта $0,25 - 0,45$ г/см³, водопоглощение $- 10-20\%$, прочность на сжатие $5-10$ кг/см².

Вспученный обсидиановый щебень из разновидности Д-1 выгодно отличается от обсидианового щебня, полученного из разновидности А-1. Обе разновидности имеют близкий химический состав, примерно одинаковое содержание таких летучих компонентов, как H₂O и F. В то же время эти разновидности по-разному ведут себя при нагревании. После обжига из них образуется вспученный обсидиан с различными техническими характеристиками.

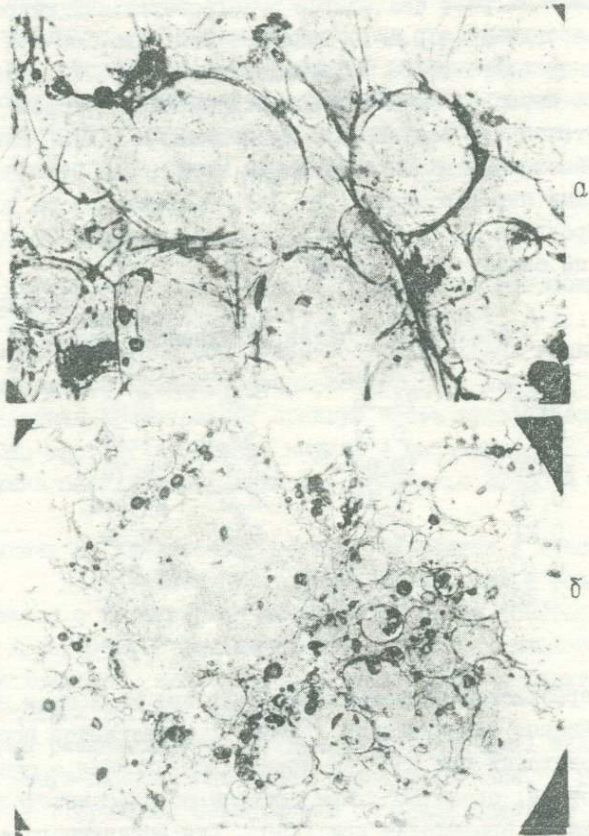


Рис. I. Вспученный обсидиан

а. Разновидность А-І, видны крупные поры. Вспучивание производилось при температуре 1180° , ув. 70 при одном никеле.
 б. Разновидность Д-І. Характерны мелкие поры, равномерно распределенные по всей массе образца. Ув. 70, при одном никеле.

Результаты исследования различными методами

Рентгенография обсидианов. Рентгенографическое исследование включает фазовый анализ обсидианов, точное измерение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей по всей области рассеяния для изучения ближнего порядка, метод рентгеновского рассеивания под малыми углами.

Фазовый анализ производился фотометодом в дебаевских камерах и камере Гинье, а также на дифрактометре и применялся как к исходным, так и образцам, прокаленным при 400 и 600°.

Съемка образцов на дифрактометре показала, что рассеяние рентгеновских лучей для них практически одинаково (рис.2). Кристаллическая фаза в образцах этим методом не зафиксирована. В стекле обоих образцов после прогрева при 400° в течение 3-х часов установлен кварц, после прогрева при 600° в обр.А-I установлен кристобалит, а в обр. Д-I - кристобалит и кварц. Аморфная составляющая также претерпевает небольшие изменения, что обнаруживается на дифрактограмме в области 5°, где в обоих случаях максимумы смещаются.

Исследование ближнего порядка. Съемка образцов в порошке производилась на дифрактометре с $Mo_{K\alpha}$ -излучением с графитовым монохроматором в интервале углов от 0 до 100° 2 θ через 0,5° с экспозицией в каждой точке 100 сек. Съемка одной кривой занимает 5 час.

Кривые интенсивности обр.А-I и Д-I по всей угловой области совпадают с точностью до ошибки эксперимента, что указывает на одинаковый ближний порядок в изученных образцах (рис.3). Из-за сложности составов пересчет полученных кривых в функции межатомного распределения не производился.

Метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Обсидиан А-I не дал рассеяния под малыми углами. Субмикроскопических неоднородностей (от 20 до 1000 Å) в нем не обнаружено.

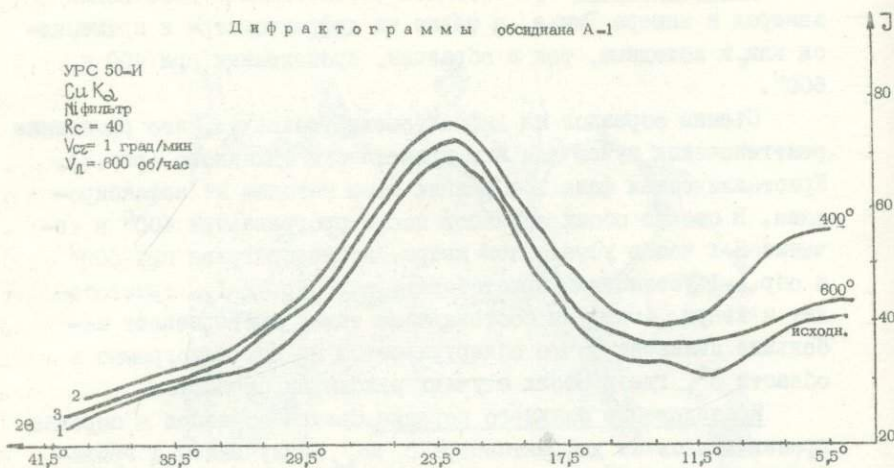
Образец Д-I дал заметное рассеяние. Кривая интенсивности разложилась на два радиуса: первый 100 Å, второй - 240 Å. Рассеяние может быть связано с присутствием второй фазы субмикроскопических размеров. Это может быть стекло с плотностью, отличающейся от плотности основной массы, субмикроскопические тела с кристаллической структурой или поры.

Измерения показали, что первый тип неоднородностей имеет $(\Delta \bar{\rho})^2 = 2 \cdot 10^{-5}$, а второй $(\Delta \bar{\rho})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

$$(\Delta \bar{\rho})^2 = (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2) \cdot w_1 w_2 = \frac{1}{2\pi^2 V} \int_0^\infty J_{pmu} S^2 dS$$

$(\Delta \bar{\rho})^2$ - средний квадрат флуктуаций электронной плотности в

Дифрактограммы обсидиана А-1



Дифрактограммы обсидиана Д-1

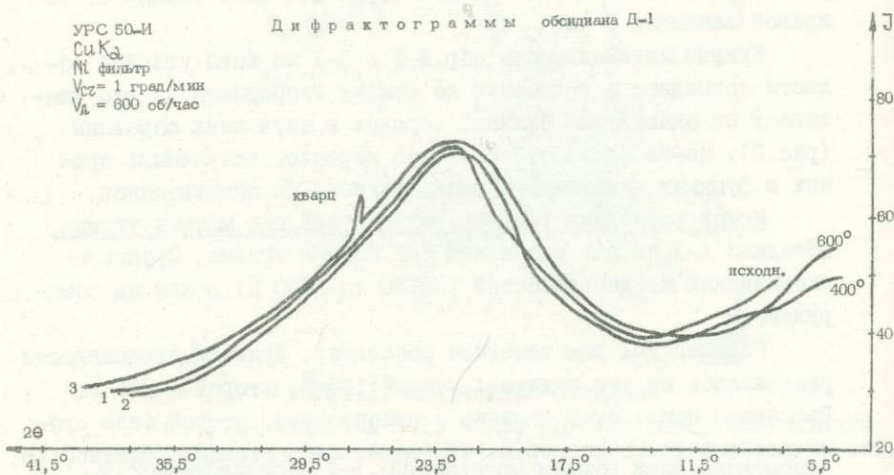


Рис.2. Дифрактограммы обсидианов сняты на УРС-50-И, CuK α , Ni-фильтр, R c = 40, V $c\omega$ = 1 град/мин., V ω = 600 об/час. (а - обр. А-1; б - обр. Д-1)
1 - исходный обсидиан; 2 - прокаленный при 400°, 3 - прокаленный при 600°.

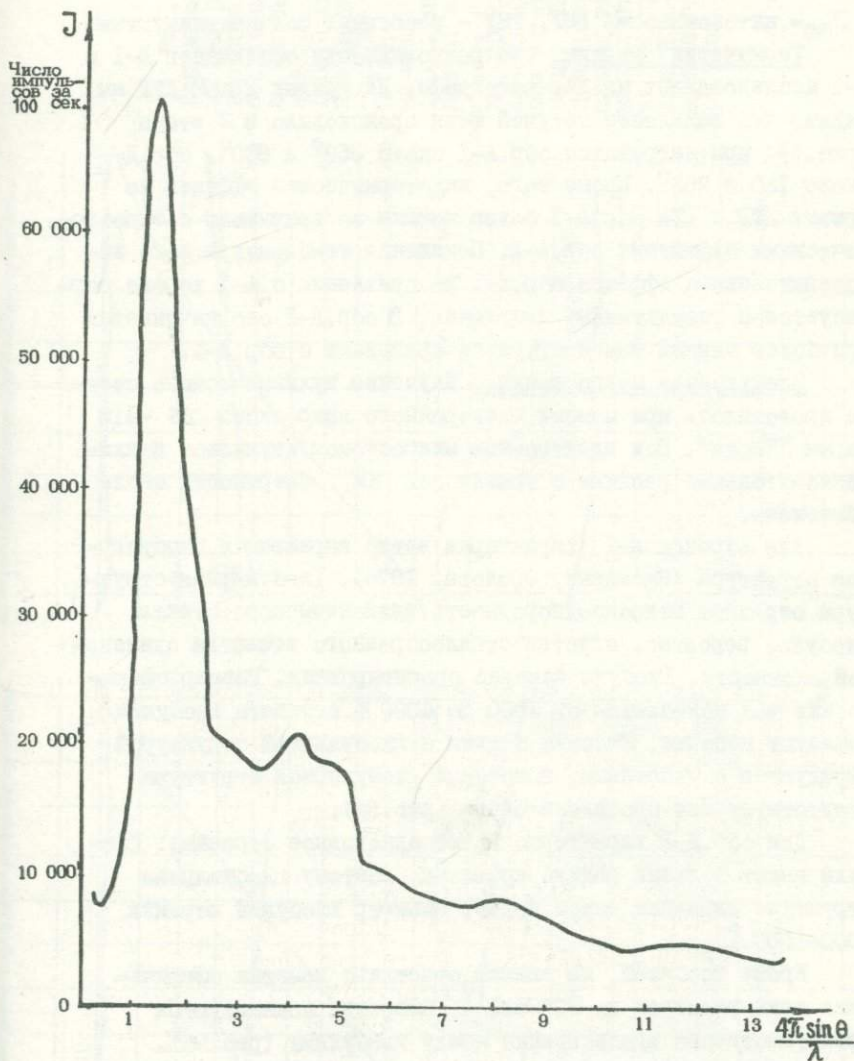


Рис.3. Кривая интенсивности обр.А-I и Д-I.

стекле, разделившимся на две фазы, занимающие объемные доли w_1 и w_2 и имеющие средние электронные плотности $(\bar{\rho}_1)$ и $(\bar{\rho}_2)$;
 V - рассеивающий объем,

J_{PMU} - интенсивность РМУ, РМУ - рассеяние под малыми углами.

Термический анализ. Обе разновидности обсидианов Д-1 и А-1 исследовались на дериватографе. На кривых ДТА и ДТГ мы видим, что выделение летучей фазы происходило в 2 этапа (рис.4): при нагревании обр.А-1 около 350° и 800° , обр.Д-1 около 150 и 750° . Кроме того, эндотермические эффекты на кривых ДТГ и ДТА обр.Д-1 более четкие по сравнению с эндотермическими эффектами обр.А-1. Понижение температуры 2-го эндотермического эффекта обр.Д-1 по сравнению с А-1 хорошо согласуется с результатами плавления. В обр.Д-1 оно начинается при более низкой температуре по сравнению с обр.А-1.

Электронная микроскопия. Изучение вулканического стекла проводилось при помощи электронного микроскопа BS-413 фирмы "Тесла". Под электронным микроскопом изучались целлюлозно-угольные реплики с травленной HF-поверхности скола обсидиана.

Для образца А-1 характерна четко выраженная глобулярная структура (Наседкин, Фролова, 1975). Глобулярная структура отражает микронеоднородность вулканического стекла. Глобули, вероятно, ступки стеклообразного вещества одинаковой плотности. Глобули заметно ориентированы. Размер сферических тел колеблется от 1000 до 4000 Å. Агрегаты глобулей образуют цепочки. Участки стекла с глобулярной структурой чередуются с участками, в которых глобулярная структура отсутствует или проявлена слабо (рис.5а).

Для обр.Д-1 характерно более однородное строение. Глобули имеют больший радиус кривизны, поэтому глобулярная структура выражена менее четко. Диаметр глобулей порядка 5000-6000 Å.

Кроме глобулей, на снимке отчетливо заметны сферические тела размером до 200-500 Å. Сферонды локализируются преимущественно вдоль границ между глобулями (рис.5б).

С целью выяснения различий в морфологических особенностях и элементарном составе 2-х обсидианов (обр.А₁ и Д₁) было проведено их изучение на аналитическом электронном

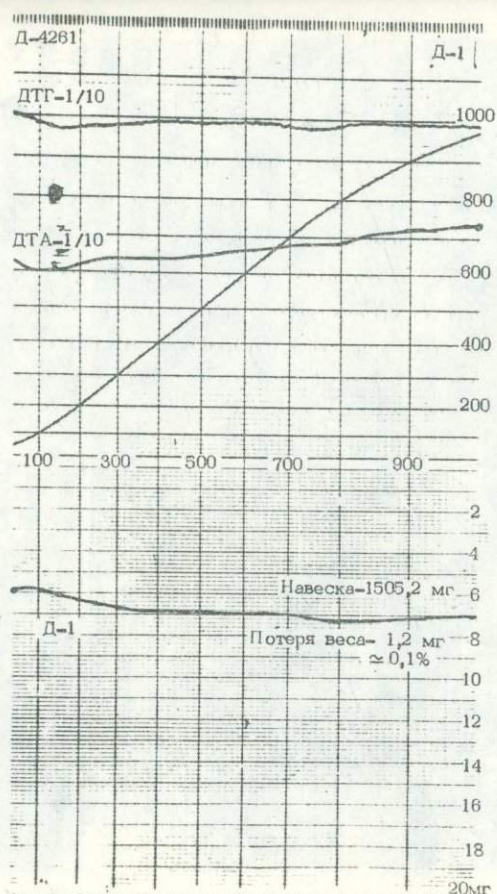
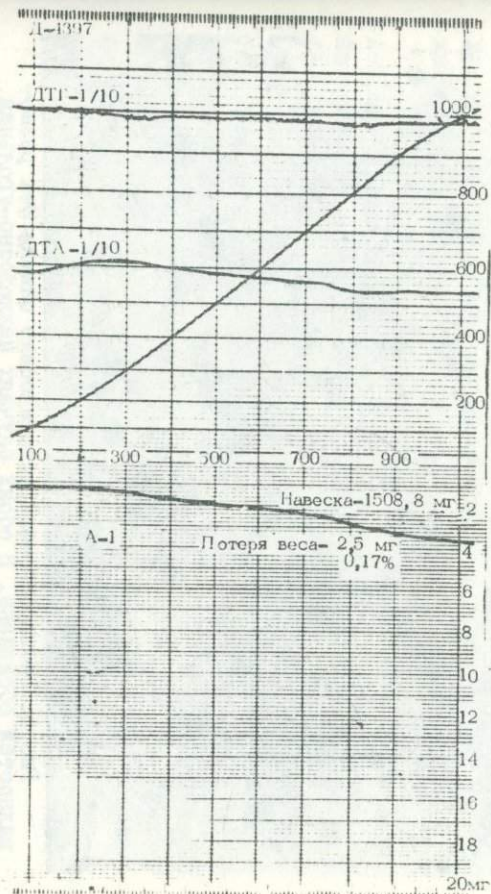


Рис.4.
Дериватограммы 2-х разновидностей обсидиана.
а- обр. А-1, навеска 1508,8 мг, потеря веса -0,17%,
б- обр. -1, навеска 1505,2 мг, потеря веса -0,1%,
ДТГ - дифференциальная кривая потери веса;
ДТА - дифференциальная термоаналитическая кривая;
ГГ - кривая потери веса.

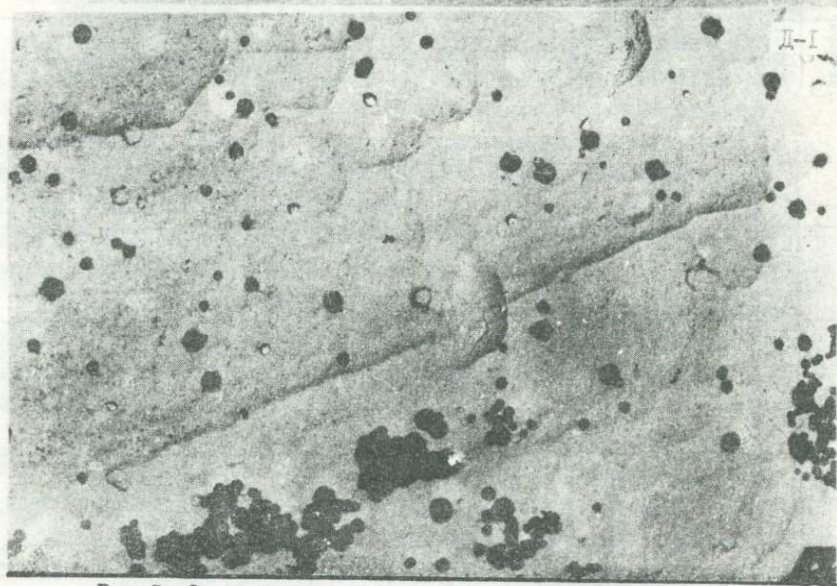
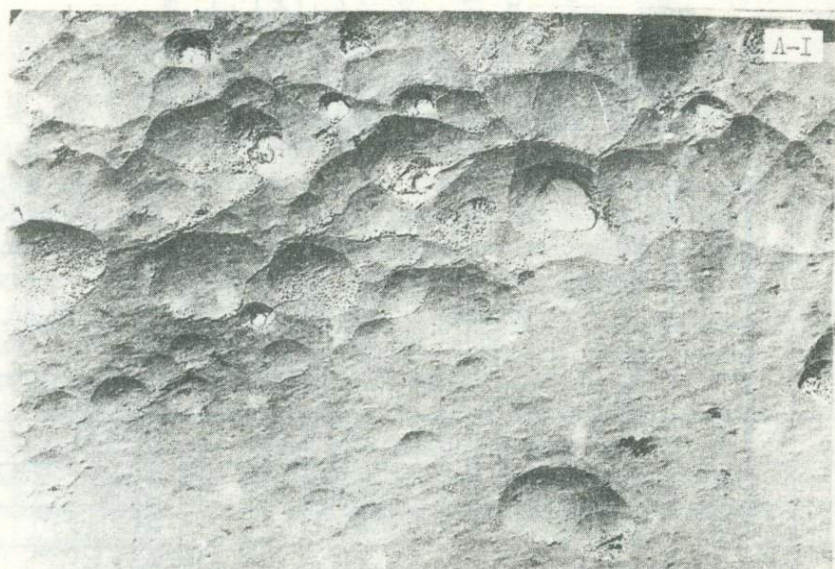


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки 2-х разновидностей обсидиана. В обоих случаях целлюлозно-угольная реплика. Образец протравлялся в 50% HF в течении 1 часа, ув. 6000. а - обр. А-1; б - обр. Д-1.

микроскопе ЛЕМ -100 С. Исследование выполнялось методом суспензий в сочетании с микрорентгено-спектральным анализом. Суспензирование образцов осуществлялось в бидистилляте.

Было установлено, что обр.А-I имеет сравнительно однородную структуру. Стеклообразующие компоненты Si, Al, K и Na распределены равномерно по всему объему образца.

В обр.Д-I наблюдаются флуктуации состава. На общем фоне однородной матрицы стекла выделяются флуктуации размером до 100-200 Å, резко обогащенные Na и, по-видимому, водой, т.к. под электронным пучком они всучиваются.

Инфракрасная спектроскопия. Съемка ИК-спектров производилась с пластинок размером 10x10 мм и толщиной 0,5 мм. Одинаковая толщина пластинки выдерживалась по всей ее площади. На ИК-спектре обр.А-I присутствуют полосы колебаний групп CO₂ (2380 см⁻¹), H₂O (3500-3000 см⁻¹) и OH (3600 и 3650 см⁻¹), последние, по-видимому, координируют октаэдрические катионы. Характерно также присутствие полосы 4500 см⁻¹, которая свидетельствует о существовании в структуре стекла связи Si - OH.

На ИК-спектре обсидиана Д-I обнаружены полосы группы CO₂, молекулярной воды и OH. Полоса 4500 см⁻¹ отсутствует. Из сравнения спектров обеих разновидностей обсидиана видно, что в обр.Д-I среди OH-группировок молекулярная вода играет большую роль, нежели в обр. А-I (рис.6).

ИК-спектры обсидианов, прогретых при 400 и 600° (рис.7), подтвердили результаты рентгено-фазового анализа. При нагревании до 400° в стеклах появляется кристаллическая фаза - кварц при частотах 780-800 см⁻¹.

Протонный магнитный резонанс. На ПМР спектрах обсидианов А-I и Д-I, снятых при комнатной температуре (рис.8а,б), видна одиночная синглетная линия производной ПМР поглощения (с расстояниями между максимумами производной для истинной формы линии, составляющими 1,1 ÷ 1,6 Гс). Эта линия могла бы быть приписана как гидроксильным группировкам, входящим в структуру стекла, так и H₂O мелких газовой-жидких включений, в которых частично ограничена подвижность воды. Спектры ПМР, снятые при температуре кипения жидкого азота (-196°С), показали, что сигнал ПМР остается синглетным и практически не изме-

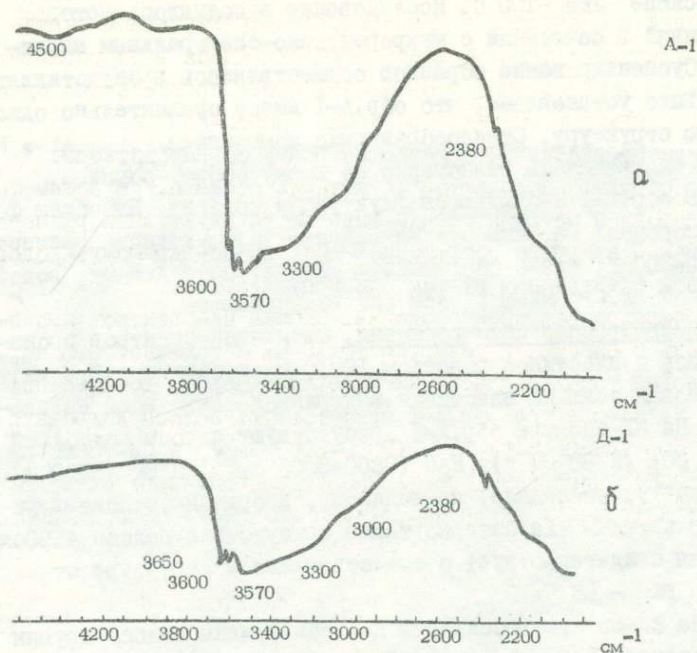


Рис.6. Инфракрасные спектры обсидианов
 а - обр. А-І, б - обр.Д-І. Пояснение см. в тексте.

няется по ширине и форме линии. Таким образом, его следует относить в основном к одиночным группам ОН, координирующим катионы. При комнатной температуре обнаруживается слабая угловая зависимость спектров ИМР в образце Д-І, что указывает на присутствие преимущественных направлений ориентаций ОН-группировок в текстурированном обсидиане.

Обсуждение результатов

І. Две рассмотренные разновидности обсидиана образовались в различных условиях: обсидиан Д-І при относительно медленном остывании крупных масс стеклоподобного расплава в верхней части экструзивного купола. Стекло, из которого образовался обсидиан А-І, вероятно, затвердело при более высоких температурах в краевой части сравнительно маломощного вулканического тела.

Обе разновидности обсидиана содержат примерно одинаковое количество летучих: ОН - группировки, F, CO₂. Однако пла-

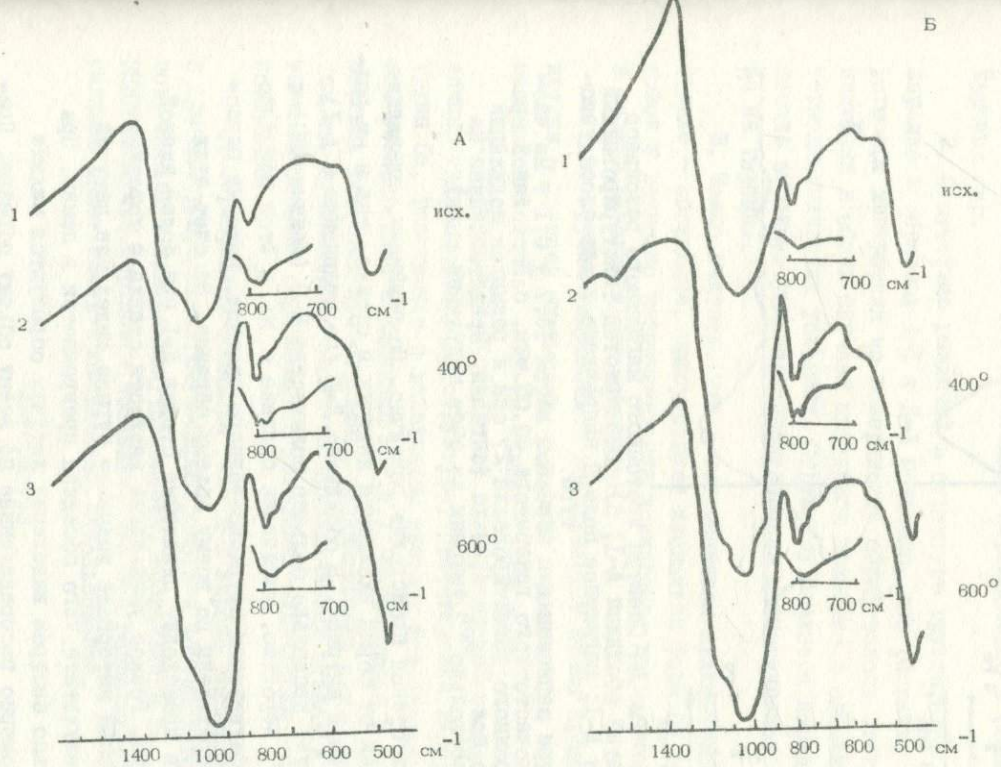


Рис. 7. Инфракрасные спектры обсидианов в области 500-1400 см⁻¹ до (1) и после прокаливания при 400° (2) и 600° (3). а - обр. А-1; б - обр. Д-1.

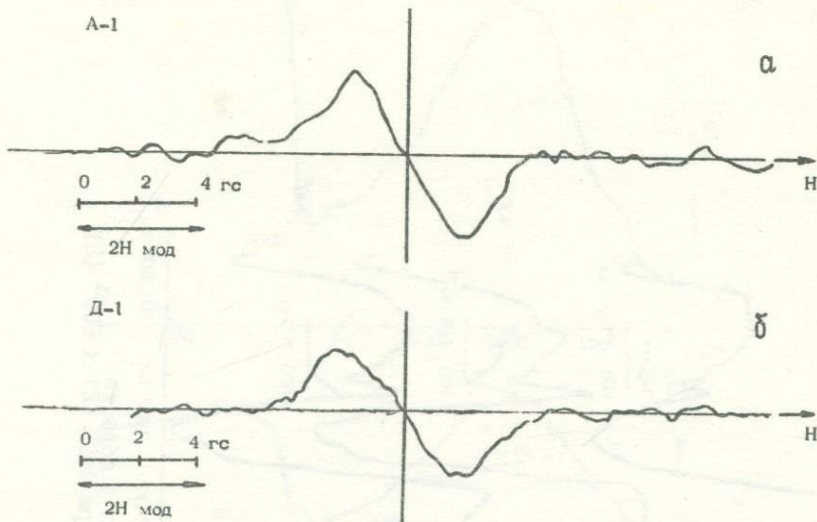


Рис. 8. Спектры протонного магнитного резонанса а) дымчатый обсидиан А-1; б) серебристый текстурированный обсидиан Д-1; магнитное поле H направлено вдоль слоев текстуры.

Спектры записаны для образцов весом $14,7 + 0,1$ г на частоте высокочастотного генератора $40,03$ мгц, с постоянной времени синхронного детектирования 27 сек и размахом модуляции магнитного поля $2H_{\text{мод}} = 4,24$ гс (сигналы, представленные на рисунке, несколько уширены за счет модуляции поля).

ление этих стекол происходит различно. По-видимому, плавление зависит как от формы вхождения летучих в стекло, так и от различий в самой матрице. В обсидиане Д-1 (по сравнению с А-1) присутствует несколько большее количество H_2O (данные ИРС) и CO_2 . Вода, вероятно, химически связана с Na , и этот комплекс образует флуктуации натриево-водного состава, которые равномерно распределены по всему объему образца. За счет этих комплексов происходит плавление стекла Д-1 при более низкой температуре. Резкое уменьшение вязкости стекла в коротком температурном интервале вызывает бурное выделение летучей фазы, в результате чего обсидиан превращается в пемзу. При относительно быстром выделении летучих образуются мелкие поры, равномерно распределенные по всему объему образца. Присутствие в Д-1 рентгеноаморфной фазы иного, чем матрица, химического состава, было также зафиксировано методом малоуглового рассеивания.

Присутствующие в обсидиане (А-І) легко летучие соединения OH , CO_2 , F , вероятно, более прочно связаны в структуре стекла и выделяются постепенно при высокой температуре. Обсидиан имеет большой интервал размягчения ($>100^\circ$), поэтому вспучивание его происходит неравномерно с образованием крупных пор.

2. Отсутствие различий в структуре группировок ближнего порядка в образцах А-І и Д-І показало, что расплав, из которого при извержении на поверхность образовалось стекло, до излияния в обоих случаях находился примерно в одинаковых термодинамических условиях. Структуру ближнего порядка в стекле отражает условия существования магматического расплава на глубине.

3. Можно считать, что в неизмененном вулканическом стекле — обсидиане, присутствует несколько форм OH группировок и возможно незначительное количество воды, входящей в состав газовой-жидких включений.

Одна группа гидроксильных координирует атомы кремния, а другая — по всей видимости, щелочные катионы. При этом в обсидиане А-І связь Si-OH сильнее, чем в Д-І.

4. Структурные особенности вулканических стекол (различные типы глобулярной структуры, ориентировка глобулей и групп OH , расслоение с выделением твердых фаз, концентрирующих легколетучие соединения и т.д.) формируются в поверхностных условиях при остывании вулканических тел. Следовательно, промышленные свойства вулканических стекол в значительной степени определяются условиями охлаждения лавы на поверхности.

5. Серебристый обсидиан типа Д-І широко распространен в Армении в пределах Гюмуш-Джраберского и Фонтанского массивов. Исследования на вспучиваемость, проведенные во ВНИИСТРОМ Н.И.Сергеевым показали, что эта разновидность обсидиана может иметь промышленное использование.

Литература

Наседкин В.В., Фролова К.Е. Микроструктура обсидиана по данным электронной микроскопии. Изв.АН СССР, сер.геологическая, № 3, 1975, с.84-88.

*М. А. Кашкай, А. А. Алиев, С. А. Махмудов,
Б. В. Мустафазаде*

Рентгенографическое исследование пирротинов колчеданно-полиметаллических месторождений южного склона Большого Кавказа

(В ПРЕДЕЛАХ АЗЕРБАЙДЖАНА)

(Институт геологии АН Аз.ССР)

Моносulfиды железа, получившие широкое развитие в месторождениях различных генетических типов, характеризуются несколькими модификациями, отличаются количественным соотношением железа к сере и соответственно размерами параметров элементарной ячейки. Природные пирротины в большинстве случаев образуют тонкие сростания фаз различного состава и имеют близкие оптические свойства, что, естественно, затрудняет их диагностику обычными методами микроскопии. Поэтому рентгенографический метод приобретает все большее значение для установления модификации и состава пирротинов.

Пирротины являются главными рудообразующими минералами колчеданно-полиметаллических месторождений и проявлений южного склона Большого Кавказа — Физичайского, Кацдагского и др. Эти колчеданно-полиметаллические месторождения локализованы в песчано-глинистых сланцах аалена, являются наиболее значительными среди Белокано-Шекинской колчеданной провинции (южный склон Большого Кавказа). Ге-

Незис этих месторождений как типичных представителей стратиформных образований является предметом дискуссии исследователей. Однако большинство геологов (ЦИНИГРИ, Управления СМ Азерб.ССР по геологии, института геологии АН Азерб.ССР) и авторы настоящего сообщения склонны к гидротермальной природе рудообразующих растворов.

Естественно, что детальные исследования по минералогии и геохимии этого месторождения могут в определенной мере помочь в выяснении физико-химических условий рудообразования.

На месторождениях выделяются два главных типа руд — колчеданно-полиметаллический (ранний) и медно-пирротинный (более поздний).

Минеральный состав руд представлен главным образом пирротином, калькопиритом, пиритом, сфалеритом и галенитом, а также другими спорадическими и второстепенными минералами, значительно уступающими в количественном отношении.

Пирротин из Белоканского рудного поля упоминался в работах С.В.Лишина (1946), Э.М.Джафарова и И.Н.Ситковского (1961) и других исследователей. Но в этих работах не были выделены различные модификации пирротинов, их взаимоотношения и форма образования.

Пирротин как главный рудообразующий минерал изучался нами путем детальных минераграфических и рентгенографических исследований с использованием методов магнитной порошковой дифракции и структурного травления, что позволило установить наличие в рудах трех модификаций: троилита, гексагонального и моноклинного пирротинов, присутствующих в различных количественных соотношениях. В обоих месторождениях преобладает гексагональный пирротин, которому значительно уступают моноклинный пирротин и троилит. Троилит находится в резко подчиненном количестве.

Под микроскопом пирротины представлены неравномерно-зернистыми агрегатами зерен округлой, удлиненной или чаще неправильной формы. Размеры пирротиновых выделений варьируют в пределах от 0,001 до 1 мм и более. Более крупные выделения пирротина характерны для прожилкового типа руд.

Характерно неравномерное окрашивание поверхности зерен в несвежеотполированных шлифах, что обусловлено различным окислением различных срезов минерала.

В отраженном свете отмеченные модификации пирротинов практически не отличимы вследствие близости оптических и других физических свойств. Точная диагностика различных модификаций пирротина проводилась нами рентгенографическим методом съемки дебаеграмм из микроколичеств вещества (Niemstra, 1956; Генкин, Королев, 1961) и методом магнитной порошковой дифракции (Грабовский, Сквородкин, Жерденко, 1961).

Известно, что параметры элементарной ячейки пирротина зависят от соотношения $Fe : S$ в его составе. Елисеев Э.Н. и Денисов А.П. (1957) и Зленко Ф.Ф. (1965) предложили графики зависимости состава пирротина от величины параметров элементарной ячейки c и a . Р. Арнольд (1966) на основе экспериментальных работ разработал методику определения состава моносulfидов железа по рентгенометрическим данным. Им установлена зависимость величины межплоскостного расстояния наиболее интенсивной линии дебаеграммы пирротина от содержания железа (и, соответственно, серы). П. Ш. Тулмин и П. Б. Бартон (1968) дополнили и уточнили график Р. Арнольда, представили кривую определения состава пирротина по величине межплоскостного расстояния $d_{11\bar{2}4}$, которой мы и воспользовались в настоящей работе.

Было исследовано 19 образцов пирротинов из Филизчайского месторождения и 11 образцов из Кацдагского. Условия съемки: Fe - излучение, 30 кв. 10 ма, $D = 57,3$ мм, $d = 0,4 - 0,5$ мм, $h = 6-15$ час., асимметричная закладка пленки. Величина межплоскостного расстояния $d_{11\bar{2}4}$, соответствующие ей состав и формулы пирротинов представлены в табл. I. Ряд образцов рентгенографически исследован на дифрактометре УРС-50ИМ (железное и медное излучение, без фильтра, скорость 0, 05 в мин., внешний стандарт - кварц). Производилось сканирование пика $d_{11\bar{2}4}$. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Эти данные вполне сравнимы с результатами химических анализов пирротина из собственно Белоканского месторождения,

Таблица I

Состав пирротинов

№ обр.	$d_{11\bar{2}4}$ ρ	Состав по рентгеновским данным, ат. %		Формула
		Fe	S	
Филизчайское месторождение				
456 _I	2,093	50,0	50,0	FeS
456 ₂	2,086	49,2	50,8	Fe ₃₀ S ₃₁
457 _I	2,075	48,1	51,9	Fe ₁₃ S ₁₄
I	2,075	48,1	51,9	Fe ₁₃ S ₁₄
II03 _{Ia}	2,074	48,0	52,0	Fe ₁₂ S ₁₃
288	2,073	47,9	52,1	Fe ₁₁ S ₁₂
457 ₂	2,072	47,9	52,1	Fe ₁₁ S ₁₂
456 ₃	2,069	47,6	52,4	Fe ₁₀ S ₁₁
4II	2,069	47,5	52,5	Fe ₁₀ S ₁₁
I364	2,067	47,4	52,6	Fe ₉ S ₁₀
III-I	2,067	47,4	52,6	Fe ₉ S ₁₀
I043	2,066	47,3	52,7	Fe ₉ S ₁₀
I375	2,066	47,3	52,7	Fe ₉ S ₁₀
I92	2,066	47,3	52,7	Fe ₉ S ₁₀
I052	2,065	47,2	52,8	Fe ₈ S ₉
II4I	2,063	47,1	52,9	Fe ₈ S ₉
50 _{I0}	2,062	47,0	53,0	Fe ₈ S ₉
I27I _I	2,061	46,9	53,1	Fe ₈ S ₉
9I	2,057	46,5	53,5	Fe ₇ S ₈
Кацдагское месторождение				
4022	2,083	48,9	51,1	Fe ₂₃ S ₂₄
3707 ₂	2,079	48,5	51,5	Fe ₁₆ S ₁₇
4172	2,077	48,3	51,7	Fe ₁₄ S ₁₅
3679	2,068	47,5	52,5	Fe ₉ S ₁₀
3707 _I	2,065	47,2	52,8	Fe ₈ S ₉
4162	2,064	47,1	52,9	Fe ₈ S ₉
4255	2,063	47,1	52,9	Fe ₈ S ₉
4152	2,061	46,8	53,2	Fe ₇ S ₈
4259 _I	2,060	46,8	53,2	Fe ₇ S ₈
417I	2,060	46,8	53,2	Fe ₇ S ₈
4095	2,057	46,5	53,5	Fe ₇ S ₈

Таблица 2

Состав пирротинов, исследованных на дифракто-
метре УРС - 50 ИМ

№ проб	$d_{11\bar{2}4}=102$ Å	Состав по рентгенов- ским данным, ат. %		Формула	
		Fe	S		
Филизчайское месторождение					
1	2,0707	47,72	52,28	$Fe_{11}S_{12}$	$FeO,913S_{1,000}$
2	2,0700	47,66	52,34	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,911S_{1,000}$
3	2,0694	47,61	52,39	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,909S_{1,000}$
Кацдагское месторождение					
4	2,0707	47,72	52,28	$Fe_{11}S_{12}$	$FeO,913S_{1,000}$
5	2,0697	47,63	42,37	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,910S_{1,000}$
6	2,0697	47,63	52,37	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,910S_{1,000}$
7	2,0687	47,54	52,46	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,906S_{1,000}$
8	2,0686	47,53	42,47	$Fe_{10}S_{11}$	$FeO,906S_{1,000}$
9	2,0677	47,45	52,55	Fe_9S_{10}	$FeO,903S_{1,000}$
10	2,0668	47,37	52,63	Fe_9S_{10}	$FeO,900S_{1,000}$

входящего совместно с Филизчайским, Кацдагским и другими проявлениями в единую колчеданную формацию. По результатам химических анализов пирротин Белоканского месторождения имеет состав Fe_8S_9 ($FeO,894S_{1,000}$) и $Fe_{12}S_{13}$ ($FeO,921S_{1,000}$).

Микронзондовые исследования пирротинов на кобальт, никель и мышьяк выявили следующие содержания их. Количество кобальта варьирует в пределах 0,00–0,05 вес.%, никель значительно ему уступает (обычно он отсутствует, в редких случаях – менее 0,01%). Мышьяк в пирротинах содержится в пределах 0,00 – 0,58 вес.%, а в ассоциациях с арсенидами достигает до 1,12 – 1,36 вес.%.

Как видно из всего аналитического материала, состав пирротинов Филизчайского месторождения варьирует от троилита FeS (Алиев, Махмудов, Мустафазаде, 1974) до Fe_7S_8 , а состав пирротина Кацдагского месторождения также до Fe_7S_8 , или в атомных процентах от 50,0 Fe и 50,0 S до 46,5 Fe и 53,5 S.

Построенные гистограммы показали, что в Филизчайском месторождении наиболее распространенными являются пирротины состава $Fe_8S_9 - Fe_{12}S_{13}$ ($Fe_{0,89}S_{1,00} - Fe_{0,92}S_{1,00}$), в Кацдагском месторождении $Fe_7S_8 - Fe_9S_{10}$ ($Fe_{0,87}S_{1,00} - Fe_{0,90}S_{1,00}$), а по двум месторождениям $Fe_8S_9 - Fe_{12}S_{13}$ ($Fe_{0,89}S_{1,00} - Fe_{0,92}S_{1,00}$), т.е., в основном, гексагональный пирротин. По этому признаку месторождения Белокано-Шекинской колчеданной провинции не отличаются от других месторождений пирротинов, в которых также преобладает гексагональный пирротин (Генкин, Логинов, Органова, 1965; Arnold, 1967).

Согласно литературным данным, троилит отвечает стехиометрическому FeS , гексагональный пирротин имеет переменный состав с 48,1 ат. % Fe и 51,9 ат. % S до 47,5 ат. % Fe и 52,5 ат. % S, а моноклинный пирротин содержит 46,5–46,8 ат. % Fe и 53,5 – 53,2 ат. % S.

Исследованные пробы в основном отвечают этим интервалам, однако некоторые пробы оказались тонким сростанием тех или иных модификаций, и для них получены средние (промежуточные) значения, что более характерно для Кацдагского месторождения. Дифрактометрическое исследование мономинеральных выделений пирротина обоих месторождений также показало преимущественное развитие гексагональной модификации.

Рентгенометрически исследовались нами также и выделения пирротинов, отличающихся по окраске поверхности зерен, — светлые и темноокрашенные. Выявился сходный их состав, показывающий, что окисляемость пирротинов не зависит от состава и принадлежности их к той или иной модификации. Это явление, скорее всего, связано с различной ориентировкой зерен пирротина.

Моноклинный пирротин, обладающий ясно выраженными ферромагнитными свойствами, выявлялся с помощью магнитной суспензии. Размещение магнитных частиц суспензии происходит по периферии зерен в виде каемок, вдоль микротрещин в базальной отдельности гексагонального пирротина. Иногда наблюдалось развитие моноклинного пирротина в виде небольших пятен в сравнительно крупных зернах его гексагональной модификации. Характерны также и пламенивидные выделения моноклин-

ного пирротина, приуроченные к микротрещинам гексагональных образований.

В количественном отношении моноклиная модификация значительно уступает гексагональному пирротину и самостоятельных выделений его пока не установлено.

Образование моносulfидов железа происходило в последовательности: троилит — гексагональный пирротин — моноклиный пирротин. В начале могли существовать твердые растворы троилит — гексагональный пирротин. Постепенное увеличение содержания серы, наряду с выносом железа из троилита, обуславливало образование преимущественно гексагонального пирротина. Моноклиная фаза образовалась, главным образом, за счет гексагональных пирротинов под воздействием на них остаточных порций растворов и при сравнительно низких температурах. В результате такого изменения условий среды местами метасоматическим путем образовались пирит и магнетит (нередко с сидеритом). Некоторая часть моноклиного пирротина могла образоваться вследствие "тепловой инверсии" при медленном охлаждении гексагональной фазы (выделившейся при температуре выше 325°C). Это касается небольших пятнообразных включений моноклиного пирротина в полях выделений гексагонального.

Исследования позволили выявить, что процесс дисulfидного изменения затрагивает как гексагональный, так и моноклиный пирротины, но большее развитие получил в пределах первого.

Учитывая сосуществование исследованных пирротинов с пиритом, на основе работ Р.Арнольда (1966), П.Ш.Тулмина и П.Б.Бартона (1968), по кривой пирит-пирротинового солидуса находим температуру минералообразования в пределах $310-500^{\circ}\text{C}$.

Литература

Алиев А.А., Махмудов С.А., Мустафазаде Б.В. О находке троилита в Филизчайском колчеданно-полиметаллическом месторождении. Сб. "Минералогия и рудные месторождения", Баку, изд-во "Элм", 1974.

Арнольд Р. Равновесные соотношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°C. В кн. "Проблемы эндогенных месторождений", изд. Мир", вып.3, 1966.

Генкин А.Д., Королев Н.В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. Геол.рудн. м-ний, № 5, 1961.

Генкин А.Д., Логинов В.П., Орбанова Н.И. О взаимоотношениях и особенностях размещения гексагональных и моноклинных пирротинов в рудах. Геол.рудн.м-ний, № 3, 1965.

Грабовский М.А., Жерденко О.Н., Сковородкин Ю.П. О возможности применения метода магнитных порошков при исследовании пирротиновых руд. Изв.АН СССР, сер.геоф., № 5, 1961.

Джафаров Э.М., Ситковский И.Н. Белоканская группа медно-пирротиновых рудопроявлений. В кн. "Геология Азербайджана", т.6, изд.АН Азерб.ССР, 1961.

Елисеев Э.Н., Денисов А.П. Рентгенометрическое исследование пирротинов. Вестник ЛГУ, № 18, 1957.

Зленко Б.Ф. Детальное исследование моносulfидов железа ряда троилит-пирротин на примере руд Вавилонского месторождения Алтая. В кн. "Экспериментально-методич.исслед. рудн.минер.", изд."Наука", 1965.

Кашкай М.А., Алиев А.А., Мустафазаде Б.В. О составе пирротинов Кацдагского месторождения (восточный склон Б.Кавказа). Изв.АН Азерб.ССР, сер.наук о Земле, № 2, 1973.

Липин С.В. О природе пирротина и троилита. ЗВМО, № 4, 1946.

Тулмин П.Ш., Бартон П.Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. В кн. "Термодинамика постмагматических процессов", изд."Мир", 1968.

Arnold R.G. Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. Canad. Mineral., v.9, N 1, 1967.

Hiemstra S.A. An easy method to obtain X-ray diffraction pattern of small amounts of material. Amer. Miner., v.41, N 5-6, 1956.

*Е.А.Косяк, В.Ю.Тойбаева,
А.П.Яровой, В.Б.Макаров*

Рентгенографическое исследование борнита (ИГН АН Каз.ССР)

Кристаллическая структура борнита неизвестна и, несмотря на значительное число работ, выполненных с целью ее определения, минерал "до сих пор остается кристаллохимической загадкой" (Белов, Победимская, 1970). В значительной степени это объясняется исключительно редкими находками его монокристаллов.

Имеющийся экспериментальный материал по литературным данным показывает, что борнит из разных месторождений имеет различную симметрию и объем элементарной ячейки. Этот факт объясняется двойникованием низкотемпературной формы борнита с параметрами тетрагональной ячейки $a = b = 10,94$, $c = 21,88 \text{ \AA}$ и пространственной группой $P4_2I^2C$ (Morimoto, Kollerud, 1961). Однако в работе (Morimoto, 1964) указано, что правила погасания, которые давали ключ к разгадке двойникования метастабильной формы, для низкотемпературной формы не сохраняются. По мнению Моримото, эта проблема при отсутствии любого оптического или морфологического признака в пользу двойникования может быть решена лишь структурными определениями. Необходимость дальнейших исследований борнита обусловлена также тем, что его природные кристаллы с указанной выше ячейкой обнаружены не были.

Нами для исследования были отобраны единичные кристаллы, а также различные образцы минерала из руд Джезказганского месторождения: жильный борнит (мономинеральный и ассоциирующийся с халькозином), примазка борнита на слое кальцита и аномальный борнит (тонкозернистая вкрапленность в песчанике). Отличительной чертой последнего является выделение в нем халькопиритоподобной фазы при нагревании выше 200°C (Brett, 1962).

Монокристаллы борнита размером 2–3 мм в поперечнике обнаружены в пустотке песчаника среди щеток вторичного кварца. Их облик в основном октаэдрический с матовой поверхностью граней. При микроскопическом изучении шлифов установлено, что большая часть поверхности кристаллов покрыта коркой халькозина толщиной 10 мкм, а участки борнита на контакте с халькозином содержат пластины халькопирита, образующие иногда решетчатые структуры.

Для съемки использовались обломки монокристалла размером — 0,5 мм, свободные от включений других минералов. По рентгенограммам, полученным на камерах РКОП — I А и РГНС-2 ($\text{CuK}\alpha$), определены параметры элементарной ячейки. Обнаружено два типа кристаллических форм: кубический с $a = 21,91$ и тетрагональный с $a = b = 21,91$ и $c = 10,95 \text{ \AA}$ (пространственная группа этих образцов не определялась). Оба типа ранее были описаны в работе Куллеруда и др. (Kullerud и др., 1960). Ими получены следующие параметры: $a = 21,94$ и $a = b = 21,90$ и $c = 10,95 \text{ \AA}$. Ячейки характеризовались как примитивные с симметрией не выше орторомбической. Пространственная группа приведена не была. Обе формы объяснялись как результат двойникового отмеченной вначале тетрагональной ячейки. Для низкотемпературного природного кристалла орторомбическая симметрия и параметры $a = b = 21,94$ и $c = 10,97$ были найдены также Фру (Fruech, 1950). Однако позже Фру предположил, что исследованный им образец представлял собой поликристалл и что для более мелких фрагментов должна быть верной тетрагональная ячейка с $a = 10,97$ и $c = 21,94 \text{ \AA}$ (Kullerud и др., 1960).

Для проверки монокристалличности используемых образцов

нами применен следующий способ. Установлено, что под действием индентора микротвердомера образующийся вокруг отпечатка набор трещин по спайности в пределах монокристалльного зерна сохраняет свой узор. При пересечении границы зерна этот узор изменяется (Косьяк и др., 1974). Проверка этим способом описанных выше монокристаллов показала, что некоторые из них на самом деле представляют собой сростки различно ориентированных кристаллов. Не исключено, что обнаружение нами, как и другими авторами, различных типов ячеек низкотемпературного борнита обусловлено использованием поликристаллических образцов. Однако прямая проверка этого предположения сопряжена со значительными методическими трудностями.

При выполнении настоящей работы были определены также параметры ячейки жильного борнита (борнит-халькозиновая руда). Монокристалльные зерна для отбора проб выявлялись в шлифах по трещинам спайности. Кроме рентгенограмм вращения, для этого образца получены также кфорограммы (камера КФОР-4, $\text{CuK}\alpha$). Установлены тетрагональная сингония и параметры: $a = b = 21,91$ и $c = 10,95 \text{ \AA}$. На основании правил погасания тетрагональной сингонии, установленных по кфорограммам, определена пространственная группа $P4n2$.

Другие образцы борнитов исследовались методом порошкограмм. Дебаеграммы получены на камере РКУ-114,6. Препарат готовился в виде столбика диаметром 0,1 мм из смеси порошка борнита и резинового клея. Условия съемки: излучение $\text{FeK}\alpha$ (Mn), 35 кв, 10 ма, экспозиция - 24 ч. Интенсивность линий определялась на микрофотометре G - 2 (Карл Цейс, Йена). Рентгенограммы отличались интенсивностью отдельных линий, их количеством и фоном.

В таблице приведена порошкограмма монокристаллического борнита, наиболее полная из всех полученных. По ней удалось установить, что широкая линия, отнесенная к $d = 2,50 \text{ \AA}$ (323 по ASTM) состоит из двух разных по интенсивности линий (№ 14 и 15 в таблице). Более явно проявились линии (№ 1, 2, 7, 9, 16, 17, 20, 23, 24), едва различимые на других рентгенограммах. Все линии в таблице проиндексированы в тетрагональной ячейке с параметрами $a = b = 21,910$, $c = 10,957$ и пространственной группой $P4n2$.

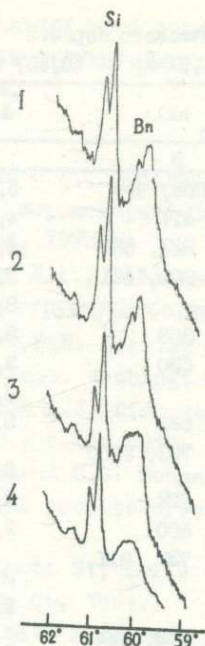


Рис.
Кривые фотометрирования рентгенограмм борнитов.
Камера РКЭ, FeK_{α} .
Отражения борнита - 888 , кремния - 422 .
1- жильный борнит, 2- аномальный борнит, нагретый до $250^{\circ}C$, 3- аномальный борнит, исходный, 4- монокристаллический борнит.

Для установления возможного различия параметров исследуемых борнитов были проведены съемки на камере РКЭ (FeK_{α}). Фокусировались отражения $(888)_{d_1}$ и $(888)_{d_2}$ (№ 34 в таблице). В качестве эталона применялся кремний. Какого-либо сдвига в положении линий с точностью до $0,000X$ в пересчете на d не обнаружено. Различие наблюдается лишь в степени разрешения дублета. Так для исходного аномального борнита наблюдается одна широкая линия. Дублетность проявляется лишь после прогрева образца выше $200^{\circ}C$. Неразрешенным оказался также дублет на рентгенограмме монокристаллического борнита (рис.).

Таким образом, выполненная работа позволяет предположить, что выявленные нами, а также описанные в литературе различные типы кристаллических структур низкотемпературного природного борнита могут быть следствием либо поликристалличности изученных образцов, либо различной степени их упорядоченности. Установлена возможность использования для структурных исследований не только монокристаллов, но так-

Рентгенограмма монокристаллического борнита
FeK_L(Mn), D-II4,6, a = b = 21,91 Å, c = 10,957 Å

I	d _{эксп.}	hkl	d _{теор.}
1	2	3	4
2	5,481	002, 400	5,470
3	4,777	212, 411	4,775
10	4,067	501, 322, 520	4,064
10 III	3,641	422, 600, 441	3,647
12	3,484	620	3,460
30	3,316	223, 303	3,300
15	3,263	541, 630	3,262
42	3,163	442	3,158
6	3,095	710, 532	3,094
13 III	3,022	612, 701, 720, 413	3,005
22	2,806	503, 632	2,801
43	2,740	004, 800	2,735
12 III	2,635	214, 722, 811, 741	2,634
25	2,512	661	2,510
30	2,498	324, 543, 652, 831	2,493
6	2,321	723, 832	2,319
10	2,180	105, 614, 541, 743	2,177
35	2,135	215, 544, 10.11, 852	2,135
15	2,109	225, 663	2,105
10	1,953	575, 933	1,949
100	1,937	804, 880	1,934
13 III	1,849	625, 545, 10.61	1,849
13 III	1,821	006, 844	1,823
15 III	1,669	665, 10.63	1,668
30 III	1,652	12.42, 446	1,649
15 III	1,583	884	1,579
15 III	1,534	14.21; 227	1,532
8 III	1,473	507, 437	1,473
15 III	1,425	627, 10.65	1,424
18 III	1,3698	16.00, 008	1,368
10	1,2644	12.46	1,263
10	1,2258	808, 16.80	1,223
5 III	1,2038	16.82	1,201
30 III	1,1191	888, 16.84	1,117

же минеральных проб борнита из руд, что позволяет исследовать связь структурных характеристик этого минерала с его генезисом.

Литература

- Белов Н.В., Победимская Е.А. "Ковеллин-халькозин (акантит, штроемейрит)-борнит". Рентгенография мин. сырья, № 7, Недра, 1970.
- Косяк Е.А., Тойбаева В.Ю., Яровой А.П. "К методике определения структуры борнита". Вестник АН Каз.ССР", № 7, 1974.
- Brett P.R. Heating experiments on natural bornites. Carnegie Inst. Washington Year Book 61, 1962.
- Fruech A.J. Disorder in the mineral bornite, Cu_5FeS_4 . Am. miner., v.35, 1950.
- Kullerud G.G. Donnay G., Donnay V.D.H. A second find of euhedral bornite crystals on barite. Am. miner., v.45, 1960.
- Morimoto N., Kullerud G. Polimorphism in bornite. Am. miner., v. 46, 1961.
- Morimoto N. Structures of two polymorphic form of Cu_5FeS_4 . Acta crystall., v. 17, 4, 1964.

Н.П.Вяхурев

Модернизированная защита к рентгеновским дифрактометрам ДРОН-1,5 и ДРОН-2 (КИМС)

Дифрактометры ДРОН-1,5 и ДРОН-2, выпускаемые отечественной промышленностью, комплектуются защитой из 2-х мм просвинцованной резины, отличающейся несовершенством конструкции и недолговечностью, или же и вовсе без нее (просвинцованное стекло, установленное со стороны оператора на ДРОН-2 не может служить защитой ни от прямого, ни от рассеянного излучения).

Отдельные типы защиты были известны и ранее (Хейкер, Зевин, 1963), однако их конструкция предусматривала установку ее непосредственно на столик образцов гониометра, что приводило к его излишней загрузке, а малый диаметр цилиндра затруднял смену образцов. Изготовление подобной защиты требовало трудоемких токарных работ.

В связи с этим возникла необходимость модернизации известных типов защиты и создания такой модели, в которой использовались бы общедоступные элементы, которая была бы легка в изготовлении, удобна в работе и независима от столика образцов гониометра. Общий вид предлагаемой защиты, а также отдельные ее узлы, размеры, рабочее и нерабочее состояние показаны на рисунках 1, 2, 3, 4 и 5.

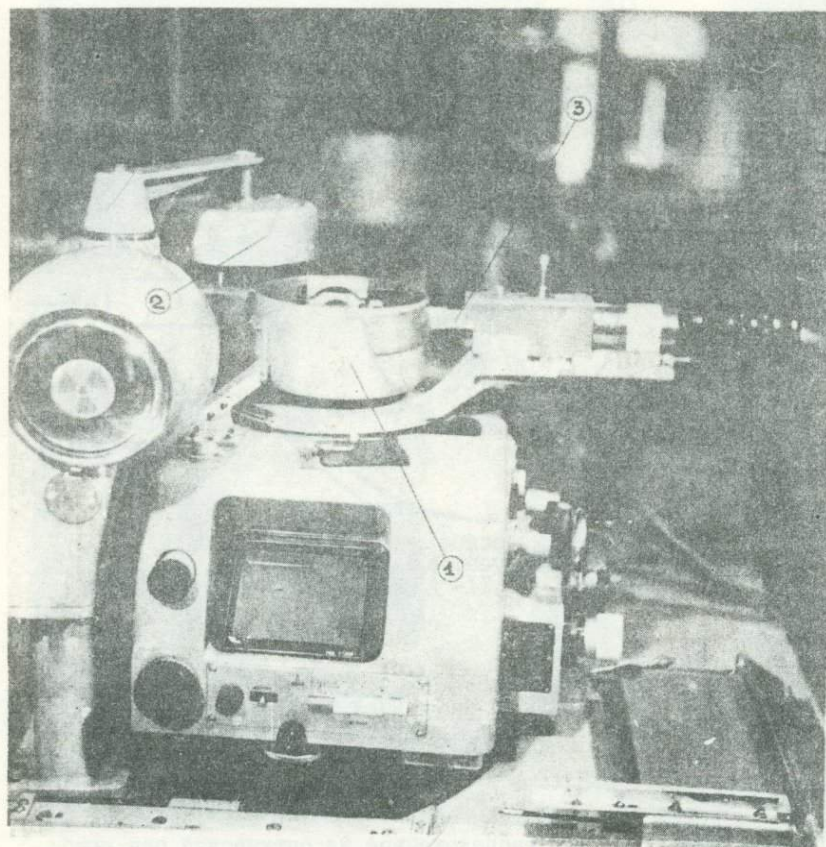


Рис.1. Исходное положение защиты: крышка поднята, закреплена стопорным винтом на трубчатой направляющей и посредством подвижного кронштейна смещена в сторону.

1 — нижняя неподвижная часть защиты, 2 — верхняя подвижная часть защиты, 3 — щелевая защита заводского изготовления.

Устройство защиты

Нижняя неподвижная часть защиты ($\varnothing = 160$ мм, $h = 85$ мм) (рис.1-1) изготовлена из алюминиевой каструли соответствующего диаметра (излишняя высота ее срезается). Внутренняя часть алюминиевого корпуса выложена листовым свинцом толщиной 2 мм. Во избежание смещения свинцовой футеровки и корпу-

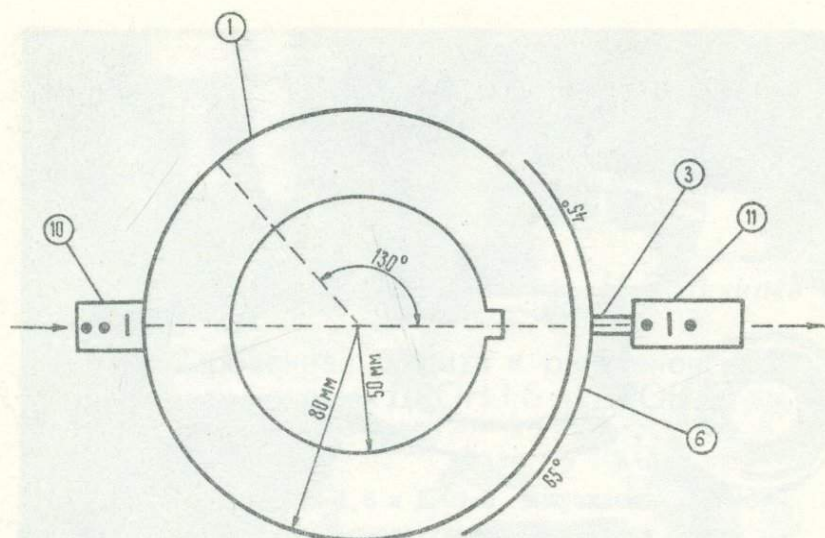


Рис.2. Схематическое изображение защиты:
 1- неподвижная часть корпуса, 3- щелевая защита, 6- защитный латунный сегмент, 10,11- корытчатые свинцовые защиты.

са они скрепляются 6-ю (через 60°) алюминиевыми 3-х мм заклепками. В дне нижнего корпуса вырезается отверстие $\varnothing=100$ мм с выступом, как показано на рис.2, для установки гониометрической приставки ПП-5 и независимого вращения столика образцов гониометра. В боковой стенке вырезается входное окно размерами 6×20 мм, расположенное на оптической оси прибора, а также выходное окно (рис.5-12) высотой в 20 мм, охватывающее сектор в 130° (рис.2), начиная с нулевого угла.

Верхняя (рис.1-2) подвижная часть защиты того же диаметра (160 мм) и высотой 50 мм изготовлена аналогичным способом. Подвижная часть защиты посредством соосных завальцованных трубок (рис.3-4), позволяющих ей смещаться в вертикальном направлении, крепится к подвижному кронштейну (рис.3-5). При вертикальных смещениях верхней части защиты (опущенное - рабочее и поднятое - нерабочее) она крепится стопорным винтом (рис.4-8). В верхней же части защиты над всем выходным окном на расстоянии 5 мм от корпуса крепится свин-

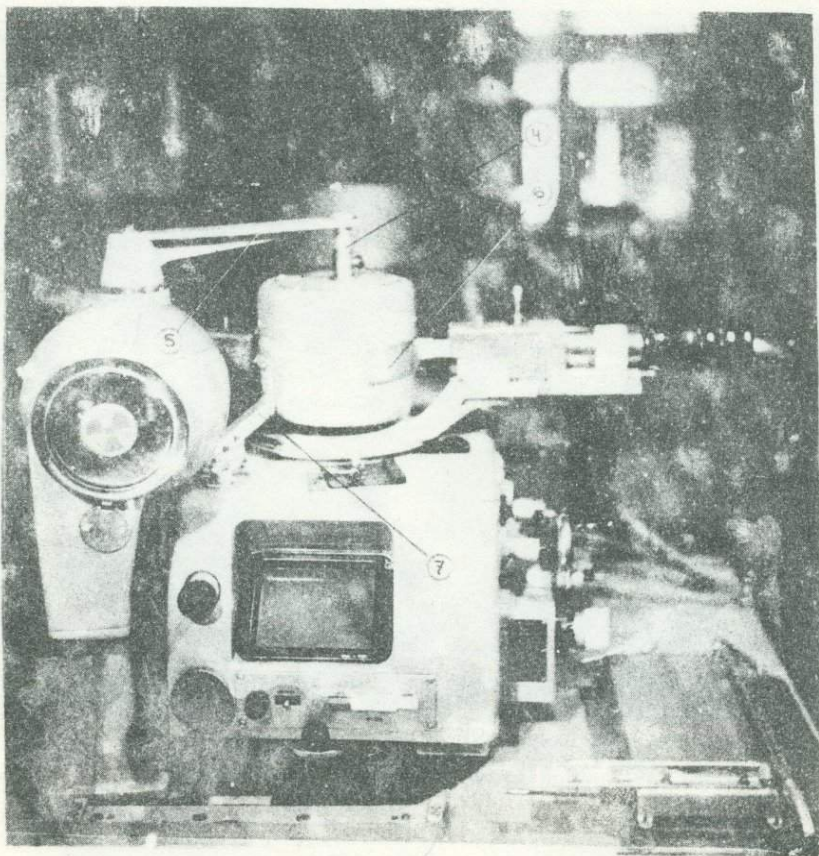


Рис.3. Рабочее положение защиты: крышка развернута, опущена вниз и закреплена стопорным винтом в зависшем состоянии (для снижения весовой нагрузки на нижний корпус) над неподвижной частью защиты.

4 - соосные трубчатые направляющие, 5 - подвижной кронштейн, 6 - защитный латунный сегмент, перекрывающий выходное окно, 7 - неподвижный кронштейн для крепления нижнего корпуса.

цовая бахрома в 3 слоя (бахрома привязывается капроновой нитью к трем проволочным направляющим) (рис.4-9). По мере передвижения детектора бахрома раздвигается, принимая затем первоначальное вертикальное положение. Дифрагированный рентгеновский луч выводится щелевой защитой (рис.1-3), крепя-

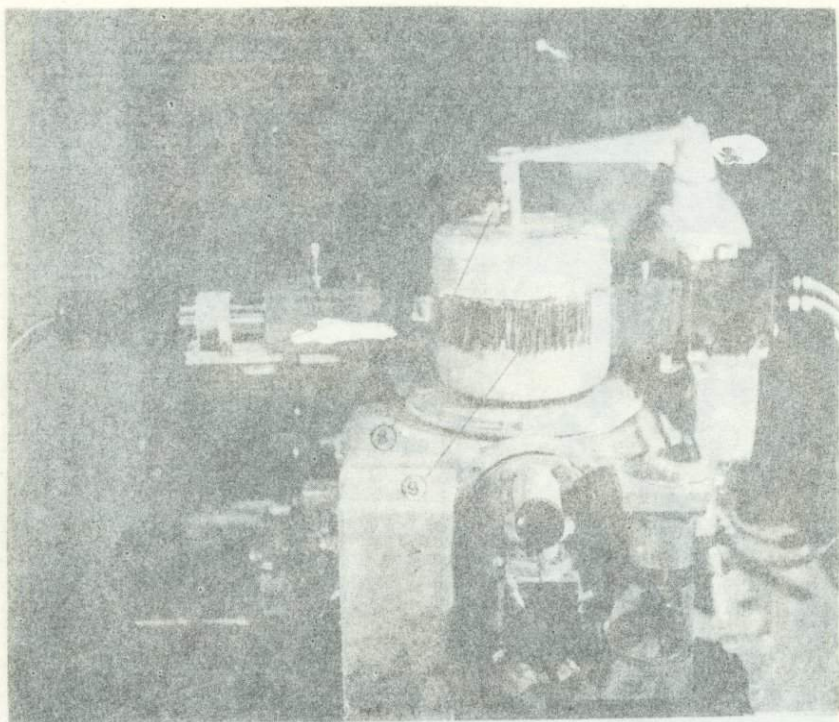


Рис.4. Рабочее положение защиты.
8 - стопорный винт, 9 - свинцовая бахрама

шейся к кронштейну детектора. На ней же укреплен латунный защитный сегмент (рис.2,3-6), перекрывающий $65^{\circ} + 45^{\circ} = 110^{\circ}$ выходного окна. Учитывая двойную скорость движения детектора по отношению к держателю образца и то, что сам образец, начиная с определенного угла поворота, является препятствием для прямого луча, такая конструкция полностью гарантирует оператора от прямого и рассеянного излучения. Нижний корпус защиты неподвижным кронштейном (рис.3-7), в котором использованы части заводского кронштейна резиновой защиты (для ДРОН-2 кронштейн изготавливается вручную полностью), крепится на установочное плато гониометра.

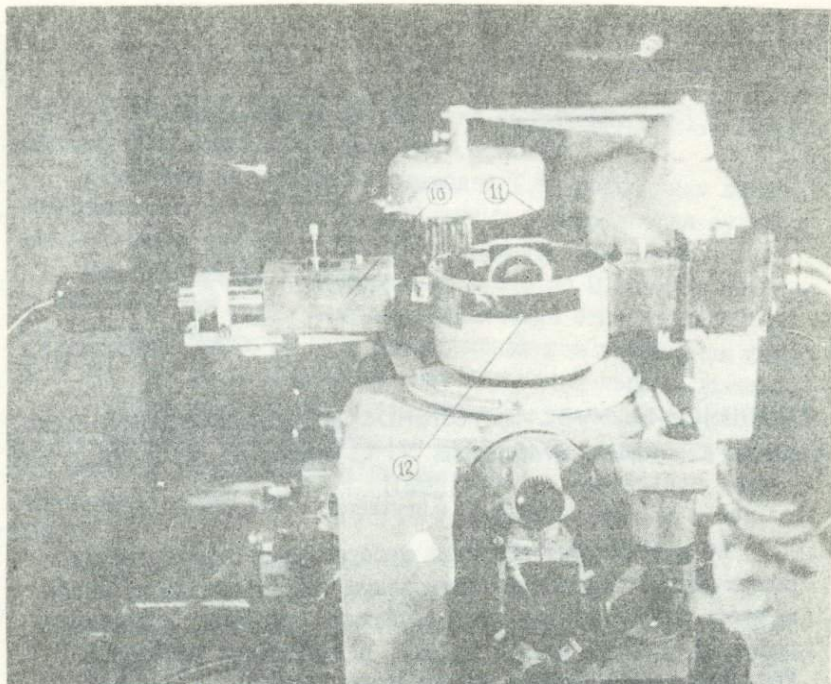


Рис.5. Положение защиты в момент перезарядки образцов:

10,11 -- коробчатая защита, 12 -- выходное окно.

Система входных и выходных щелей, являющаяся источником рассеянного излучения, также изолирована коробчатой защитой (рис.5-10,11), изготовленной из 2-х мм листового свинца.

Корпус защиты окрашивается в предупреждающий красный цвет, а коробчатые части - в желтый, в цвета, составляющие знак радиоактивности.

Литература

Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., 1963.

Н.П.Вяхирев

Увеличение чувствительности регистрационной схемы дифрактометров УРС-50И и УРС-50ИМ (КИМС)

Во многих рентгеновских лабораториях страны наряду с современными высокочувствительными дифрактометрами, снабженными светосильными рентгеновскими трубками, продолжают работать и более ранние модели, в частности, УРС-50И и УРС-50ИМ. Как показала многолетняя практика их использования, они отличаются большой надежностью в работе и легкостью управления. Основным недостатком их при выполнении рядовых задач фазового анализа является невысокая чувствительность регистрационных схем. Для ее увеличения при регистрации дифрагированного излучения предусмотрен переход со шкалы 1000 имп/сек на шкалу 200 имп/сек интенсиметра. Однако в этом случае, наряду с пятикратным увеличением полезного сигнала и фона, сильно возрастают флюктуационные колебания пера самописца, которые затрудняют расшифровку дифрактограмм и требуют для своей нейтрализации частичного "загрубления" интенсиметра путем подбора соответствующей постоянной времени.

Нами предлагается иной способ плавной регулировки чувствительности регистрационной схемы, заключающийся в изменении напряжения источника питания (сухой батареи) в цепи мостовой схемы потенциометра ЭПМ-09 М2 от 1,5 вольт (по

техническим требованиям при падении напряжения до I, I вольт батареи необходимо сменить!) до 0,3 вольта.

Изменение напряжения производят I Вт переменным сопротивлением в 0,5 килоом, установленным в коробке для сухих батарей (штифт выводится наружу) в корпусе ЭШ-09 М2.

При уменьшении напряжения от I,5 в до 0,3 в уже на шкале 1000 имп/сек можно получить увеличение относительной интенсивности рефлексов (при пропорциональном увеличении фона) до 5 раз без роста флюктуационных колебаний пера самописца.

Сочетая этот способ с возможностью усиления интенсивности рефлексов при переходе со шкалы 1000 имп/сек на шкалу 200 имп/сек, можно достичь 25-кратного их увеличения, что существенно расширяет возможности приборов УРС-50И и УРС-50ИМ.

В.В.Варга.

Проекционная рентгеновская микроскопия и ее применение для изучения минералогических объектов (на микроскопе МИР-2) (ВИМС)

Изучение состава и строения некоторых минералов и руд методами минераграфии представляет значительные трудности. Например, минералы бывают близки по отражательной способности, что затрудняет их диагностику, определение текстур и структур. Обычные методы диагностики не всегда позволяют обнаружить особенности внутреннего строения минералов. Методы рентгеновской микроскопии позволяют преодолеть эти трудности.

Возникновение рентгеновской микроскопии было связано с возможностью исследовать микроскопическое строение объектов, непрозрачных для видимого света, с помощью рентгеновских лучей.

Существуют три метода рентгеновской микроскопии, основанных на абсорбции рентгеновских лучей и различающихся по принципу получения теневого рентгеновского изображения. Это — метод контактной микрорентгенографии, метод проекционной рентгеновской микроскопии и метод отражения от кривых зеркал.

В методе контактной микрорентгенографии рентгеновские

лучи проходят через образец, находящийся в непосредственном контакте с фотопластинкой, на которой получается изображение объекта в натуральную величину (рис.1а).

В методе проекционной рентгеновской микроскопии образец располагается вблизи источника, а не в контакте с фотопластинкой, и увеличенное теневое изображение образца получается непосредственно при съемке (рис.1б,в). Увеличение пропорционально отношению расстояния от источника до изображения к расстоянию от источника рентгеновских лучей до объекта.

Для метода необходим "точечный" источник рентгеновского излучения, дающий расходящийся пучок лучей. Геометрические условия съемки, то есть правильный выбор расстояния образца и пленки от анода и их соотношение, имеют большое значение для получения резкого контрастного изображения.

В настоящее время существует несколько типов рентгеновских микроскопов, в основу конструкции которых положен один из двух возможных принципов получения "точечного" источника рентгеновских лучей.

В микрофокусной трубке, созданной В.Косслетом и В.Никсоном в 1953 году (рис.1б), электроны, испускаемые раскаленной нитью — катодом, фокусируются магнитными линзами на аноде-мишени. Рентгеновские лучи исходят от этого фокусного пятна через очень тонкую мишень, которая служит в качестве окошка в рентгеновской трубке. Объект, помещенный вблизи этой мишени, может дать увеличенное изображение на фотопластинке, расположенной на некотором расстоянии (Косслетт, 1960).

В микропроекторе конструкции Б.М.Ровинского, В.Г.Лютцау, А.И.Авдеенко (1956) фокусировка электронов осуществлялась электростатически. Анодом служила тонкозаточенная игла, на которую направлялся пучок электронов (рис.1в). Рентгеновские лучи возникали при действии электронов на раскаленный катод и излучались в направлении, обратном движению электронов, что предохраняло пленку от их воздействия.

Для получения увеличенного теневого изображения Б.М.Ровинский и В.Г.Лютцау (1956) применили также камеру-обскуру

с диаметром точечного отверстия в 0,5 мм (рис.1г).

Разрешающая способность в проекционном микроскопе определяется прежде всего размерами источника. Кроме того, она зависит от расстояния образца до источника рентгеновских лучей и от длины волны излучения. Чем меньше источник излучения, чем ближе находится объект от источника излучения и чем короче длина волны применяемого излучения, тем выше разрешение, которое может быть достигнуто в рентгеновском микроскопе (Ровинский, Лютцау, Авдеенко, 1956).

Разрешающая способность теневого микроскопа Косслетта и Никсона достигает 0,1-0,2 микрона (Nixon, 1955). В микропроекторе Равинского, Лютцау, Авдеенко достигнутое разрешение составляет 0,6 микрон.

С камерой обскуры получены теневые рентгеновские изображения с разрешением менее 1 микрона.

Предельное оптимальное увеличение микроскопа Косслетта и Никсона до 2000х достигается последующим фотографическим увеличением. Непосредственное увеличение микроскопа Равинского, Лютцау, Авдеенко составляет 600х, а с камерой - обскуры ими получены изображения с увеличением 200х.

Проекционная рентгеновская микроскопия имеет более широкое применение по сравнению с контактной микрорентгенографией. Она используется в металлургии, в биологии и медицине для качественного изучения объектов и для количественного микроанализа.

В минералогии известны несколько работ, в которых использовался этот метод для изучения минералов. Например, железные руды изучались Лютцау и Вайншенкером, тухолитовая руда - Джексоном, минералы титана и кальция - Мозли и Виковым

В 1956 г. К.Джексон (Jackson, 1957) в Англии впервые применил метод проекционной микрорентгенографии для изучения урановых минералов с целью выявления соотношения между урановой смолкой и гизингеритом, тесно прорастающих и трудно различимых в отраженном свете. В исследованиях К.Джексона показано, что относительное поглощение этих двух минералов зависит от отношения их плотностей, которое составляет 18:1,2; а отношение их поглощений 7.5:1. Поэтому эти минера-

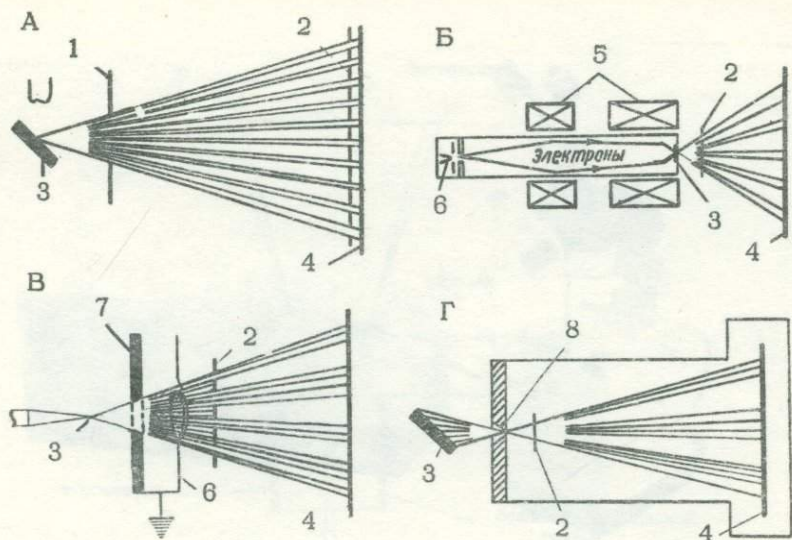


Рис.1. Способы получения рентгеновского теневого изображения (Лютцау и др., 1959).

а- контактная микрорентгенография; б- проекционная рентгеновская микроскопия по принципу Косслетта и Никсона; в- проекционная рентгеновская микроскопия по принципу Ровинского, Лютцау, Авдеенко; г- рентгеновская микроскопия с помощью камеры-обскуры.

1 - ограничительная диафрагма, 2 - образец, 3 - анод, 4 - пленка, 5 - электромагнитные линзы, 6 - катод, 7 - электростатические линзы, 8 - диафрагма.

лы контрастно отличаются на микрорентгенограмме, что позволяет отчетливо видеть распределение их выделений в руде.

Дальнейшее развитие метода абсорбционного анализа нашло выражение в работе американских ученых В.Мозли и Р.Викова (Mosley, Wuskoff, 1958), в которой описан способ использования широкого диапазона излучений в рентгеновском микроскопе, а также в контактном методе с флуоресцентным излучением, для чего необходима трубка с бериллиевым окном.

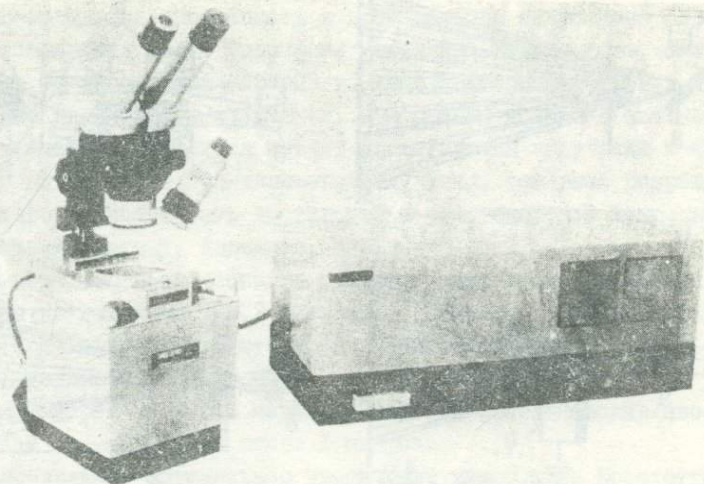


рис.2. РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОСКОП МИР-2.

Авторы проводили съемку образцов на рентгеновском микроскопе Косслетта и Никсона (с излучением Cu и Ti). В контактном методе они применили флуоресцентное излучение, полученное при поглощении рентгеновских лучей пластинками кальция, хрома, поставленными непосредственно за рентгеновской трубкой.

В.Мозли и Р.Виков для отработки методики проводили качественное определение содержания кальция, железа, титана в образцах горных пород, а также пытались установить количественные содержания этих элементов путем измерения поглощения.

Применение метода проекционной рентгеновской микроскопии для изучения минералов и руд в нашей стране стало возможным после создания в СКБ рентгеновской аппаратуры рентгеновского микроскопа теневого типа - МИР-2.

Он состоит из двух основных частей: собственно рентгеновского микроскопа и блока питания (рис.2). Основной частью собственно рентгеновского микроскопа является основание, в котором размещается отпаянная микрофокусная рентгеновская трубка.

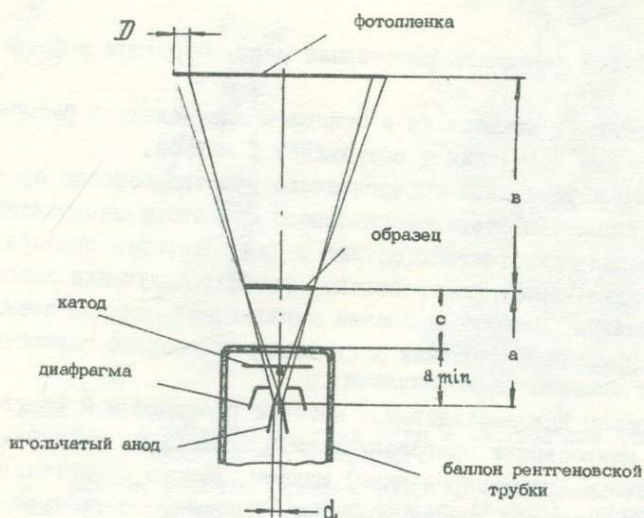


Рис.3. Принцип действия рентгеновского микроскопа МИР-2.

Рентгеновская трубка состоит из катода, выполненного в виде петли, диафрагмы, играющей роль одиночной электростатической линзы, и анода в виде иглы с радиусом закругления менее 0,5 мк.

Электроны, испускаемые катодом, ускоряются высоким напряжением ($3 \div 10$ кВ), которое подается на анод рентгеновской трубки от блока питания, и, фокусируясь одиночной электростатической линзой на игольчатый анод, затормаживаются на нем, возбуждая рентгеновское излучение (рис.3).

Рентгеновские лучи, проходя через образец, проектируют его теневое изображение на фотопленку.

Прямое увеличение образца, даваемое микроскопом, обычно называется рентгеновским (достигает 150 крат) и определяется как отношение расстояния от источника излучения до образца плюс расстояние от образца до фотопленки к расстоянию от источника излучения до образца.

Для изменения увеличения применяется переходный тубус, состоящий из нескольких частей. Набирая различные элементы

тубуса, можно увеличить расстояние между образцом и фото-
ленкой.

Разрешение микроскопа в основном определяется разме-
ром источника излучения и составляет 1 микрон.

Выбор и установка определенного участка образца произ-
водится с помощью стереоскопического светового микроскопа
МБС, который одновременно служит и для встировки прибора.

Питание канала рентгеновской трубки, получение высоко-
го напряжения, питание лампочки накаливания для подсветки
образца при его наблюдении в световом микроскопе осуществ-
ляется с помощью блока питания.

Образец для исследования методом проекционной рентге-
новской микроскопии готовится аналогично прозрачно-
полированным (комбинированным) шлифам. Вместо предметного
стекла применяется тонкая подложка, например, покровное
стекло. Толщина шлифа должна быть в пределах 0,03 - 0,05 мм.
Оптимальная толщина образца зависит от нескольких факторов.
Во-первых, от химического состава исследуемых минералов,
во-вторых, от величины зерен минералов в шлифе.

Для получения снимка образец закрепляют в держателе и
вставляют в камеру образцов микроскопа.

В зависимости от выбранного увеличения устанавливает-
ся необходимый тубус в направляющие камеры образца. Съемка
проводится на рентгеновскую пленку марки РТ-1, устанавливае-
мую в тубус.

Режим съемки: напряжение на трубке 8 кв, сила тока 5 ма.

Рентгеновский теневой микроскоп МИР-2 был применен для
изучения минералогических объектов: как рудных, так и не-
рудных минералов.

Всего исследовано на микроскопе более 30 минералов из
класса сульфидов, сульфосолей, окислов. Кроме руд, на рент-
геновском микроскопе изучались образцы горных пород.

По степени поглощения рентгеновских лучей, при излуче-
нии вольфрама, все исследованные минералы можно разделить
на слабо,- средне,- и сильнопоглощающие.

Сильнопоглощающие: пирит, шмальтин, хлоантит, церуссит,
стефанит, вольфрамит, магнетит, молебодшеелит, колумбит,

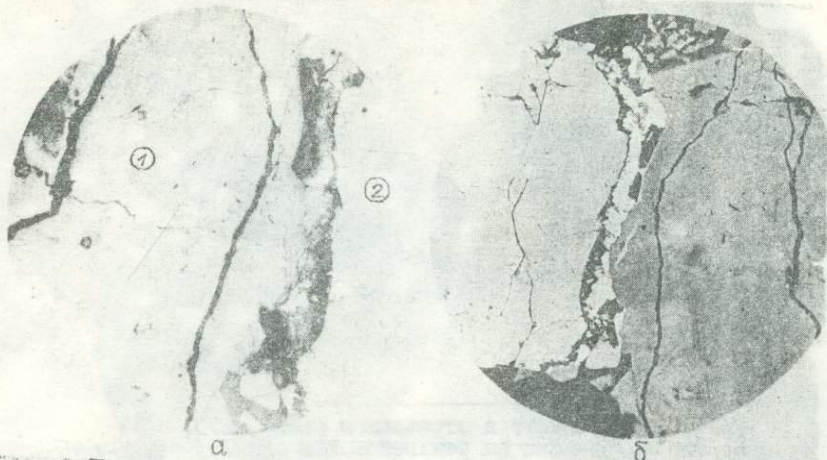


Рис.4. а - Образец блеклой руды в отраженном свете, х 40. 1 - теннантит, 2 - тетраэдрит.

б - Тот же участок блеклой руды на рентгеновском снимке: теннантит (темно-серый), тетраэдрит (серый). Видно тонкое зональное строение теннантита, не обнаруженное в отраженном свете. Излучение вольфрама, экспозиция 2 часа. х30.

танталит, слюды (мусковит, флогопит, протолитионит).

Среднепоглощающие: кварц, карбонаты, полевые шпаты.

Таким образом, микроскоп МИР-2 был опробован при исследовании различных минералов, для некоторых из них он позволил выявить особенности внутреннего строения, форму кристаллов, а также установить текстурно-структурные взаимоотношения минералов в руде.

Ниже на конкретных примерах демонстрируются результаты изучения минералов на проекционном теневом микроскопе МИР-2

1. В образце блеклой руды из месторождения Дарасун в отраженном свете с трудом устанавливается различие в отражательной способности двух соседних зерен (рис.4 а). В то же время на рентгеновском снимке видны два минерала: теннантит (темный) и тетраэдрит (серый) (рис.4б). Кроме того, выявляется концентрически-зональное строение теннантита, которое не обнаруживается в отраженном свете.

2. В образце полиметаллической руды из зоны окисления в отраженном свете хорошо видны характерные для этого типа

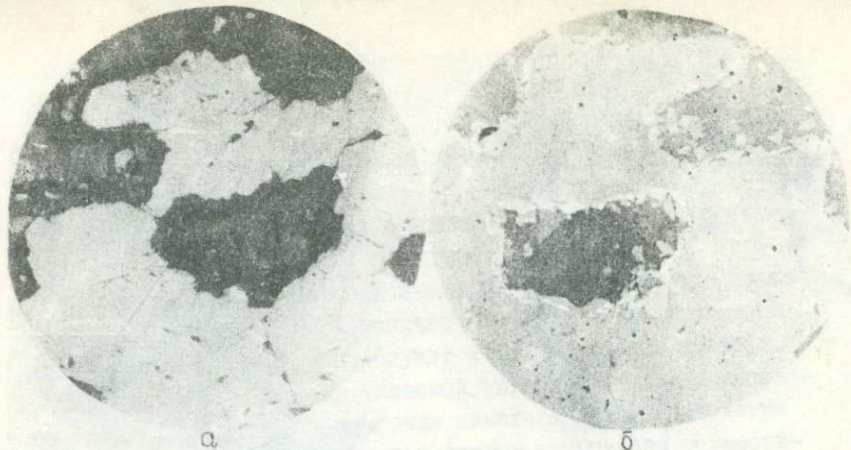


Рис.5. а) Сфалерит в отраженном свете. х70.
 б) Тот же образец на рентгеновском снимке: темно-серо-серно-сфалерит, белые кристаллы-церуссит. Излучение вольфрама, экспозиция 2 часа, х.70.

руд минералы: сфалерит, галенит, пирротин (рис.5а). На рентгеновском снимке среди жильных минералов четко выделяется минерал, не обнаруженный в отраженном свете (церуссит) (рис.5б). Он образует правильные кристаллы, инкрустирующие пустотки, а также каемки вокруг сфалерита.

Таким образом, выявляется друзовидная текстура и уточняется последовательность минералообразования. Этот пример показывает перспективность применения рентгеновской микроскопии при изучении гипергенных руд.

3. Исследование молибденитов из нескольких месторождений показало, что на рентгеновских снимках выявляются некоторые особенности строения этого минерала, не обнаруженные или с трудом наблюдаемые в отраженном свете, иногда вследствие того, что молибденит в шлифе имеет плохую полировку.

На рентгеновских снимках выявляется форма зерен, микроструктурные особенности строения агрегата зерен (спутанно-волокнутое, лучистое), зональное строение отдельных зерен молибденита.

4. Изучение образцов горных пород с тонкорассеянными рудными минералами показало, что на рентгеновских снимках

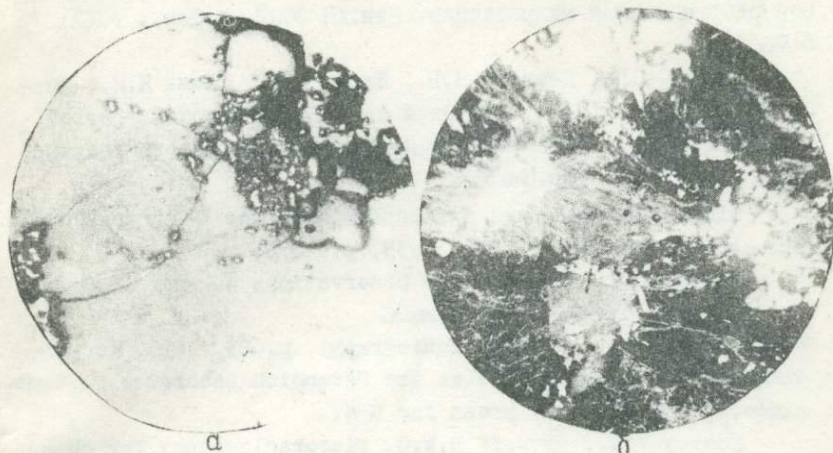


Рис.6. а) Битуминозная порода с зернами пирита в отраженном свете. $\times 70$.

б) Тот же участок образца на рентгеновском снимке: хорошо видна тонкодисперсная рудная минерализация. Излучение вольфрама, экспозиция 30 минут. $\times 70$.

хорошо выявляется форма выделения зерен рудного минерала и характер распределения тонкодисперсных рудных минералов (рис.6а,б).

Таким образом, метод проекционной рентгеновской микроскопии, не являясь самостоятельным при изучении минералов и руд, позволяет дополнить данные, получаемые для них методами рудной микроскопии.

Литература

Косслетт В. Микроскопия с помощью рентгеновских лучей. УФН, том LXX, вып.3, 565, 1960.

Лютцау В.Г. Рентгеновская теневая микроскопия включений, неоднородности состава зерен и примесей по их границам. Зав.лаб., т.XXV, № 3, 1959, с.311.

Ровинский Б.М., Лютцау В.Г., Авдеенко А.И. Игольчатый рентгеновский микропроектор. Изв.АН СССР, с.физ., т.XX, № 7, 1956.

Ровинский Б.М., Лютцау В.Г. Камера - обскура для тене-
вой рентгеновской микроскопии. Изв.АН СССР, с.физ., т.ХХ,
№ 7, 1956.

Братов О.П., Денисов Н.В., Жижин И.П., Комяк Н.И., Лют-
цау В.Г., Талалай Г.М., Шишацкий А.В. Рентгеновский теневогой
микроскоп МИР-1. Аппаратура и методы рентгеновского анализа,
вып.4, Л., 1969, стр.3-13.

Nixon W.C. Improved Resolution with the X-Ray Projection
Microscopy. Nature, v. 175, 1955, p. 1078.

Jackson C.K. Preliminary Observations on some Geologi-
cal and Metallurgical Specimens.

X-Ray Microscopy and Microradiography, p.623, 1957. Procee-
dings of a symposium held at the Cavendish Laboratory, Camb-
ridge, 1956. Academic press inc N 4.

Mosley V.M., Wyckoff R.W.G. Microradiography for absorp-
tion analysis. J. Ultrastructure Research, v.1, 1958, pp.
337-348.

Заказ № 18. Л-93685. 26/У-78г. Объем 11,0 уч.-изд.л.
Тираж 500. Цена 88 коп.

Ротапринт ОЭП ВИМСа

2745

Цена 88 коп.

