

УДК 550.4:549.651+548.314

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $KAlSi_3O_8$ – $KFeSi_3O_8$ ПРИ $P = 100$ МПа И $T 400$ – 600°C

© 2003 г. В. К. Тароев, Й. Готтлихер, А. А. Кашаев, В. В. Лашкевич,
В. Л. Таусон, Г. Кролл, Г. Пентинхаус, Л. Ф. Суворова, Х. Вульф-Бернотат

Представлено академиком Ф.А. Летниковым 25.03.2003 г.

Поступило 17.03.2003 г.

К явлению вхождения железа в состав калиевых полевых шпатов, благодаря их широкой распространённости, исследователи уже давно проявляют интерес с целью получения информации об условиях образования и структурных особенностях железосодержащих калиевых полевых шпатов (КПШ). Из литературных данных известно [1], что в природе существуют ограничения на вхождение Fe_2O_3 в КПШ, которые в сочетании с чрезвычайно медленными структурными превращениями в посткристаллизационный период и отсутствием закалки являются главными причинами неоднозначности интерпретации P - T - X -условий образования полевошпатсодержащих пород. Наиболее существенным ограничением для природных условий является летучесть кислорода, близкая к буферной ассоциации Ni – NiO или QFM.

В настоящей работе проведены экспериментальное изучение фазовых отношений и оценка структурного состояния твердых растворов в системе $KAlSi_3O_8$ – $KFeSi_3O_8$ в зависимости от условий гидротермального синтеза. В качестве исходной шихты при синтезе [2–4] использовали смеси оксидов Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 . Мольные соотношения $SiO_2 : Al_2O_3$ варьировали в пределах от 28.60 до 133.00; $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ – от 0.26 до 0.16. Весовое отношение раствора к шихте в большинстве опытов менялось от 4 : 1 до 12 : 1. Концентрация КОН в водном растворе составляла 15.25 мас.%. Фуги-

тивность кислорода в медных контейнерах “плавающего типа” поддерживалась буферной ассоциацией Cu – Cu_2O . Синтезированные фазы изучены рентгенодифракционным (дифрактометр Simens D5000) и микрорентгеноспектральным (JCHA 733 фирмы “JEOL”) методами, результаты которых показали, что продукты синтеза представляют собой кристаллы аллюмо-железо-калиевого полевого шпата моноклинной и триклинной модификаций. В продуктах синтеза установлены: делафоссит ($CuFeO_2$), куприт (Cu_2O), гематит (Fe_2O_3), незначительные количества железосодержащих кальсилита и нефелина в том числе, в виде включений в кристаллах Al - Fe -КПШ. Размеры этих включений и четкие границы с матрицей КПШ не создают трудностей в интерпретации результатов рентгеноспектрального анализа. Кристаллы моноклинной модификации идиоморфные, с хорошо развитыми гранями, имели размеры от 0.2 до 2–3 мм. Методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено изоморфное вхождение трехвалентного железа в наши образцы [5, 6].

Несмотря на большое соотношение масс раствора и шихты в условиях закрытой системы конкурирующие реакции образования делафоссита и гематита приводили к понижению концентрации железа в растворе и к прекращению дальнейшего роста кристаллов Fe - Al -КПШ. Последовательное уменьшение Al_2O_3 в системе, наряду с двух-трехкратным увеличением продолжительности опытов, приводило лишь к образованию зерен поликристаллов триклинной модификации размером 5–24 мкм. Достижение равновесия в ходе экспериментов проверяли постановкой опытов разной продолжительности [2].

Результаты экспериментов приведены на диаграмме (рис. 1) с координатами T , $^\circ\text{C}$, – x , при $P_{\text{общ}} = 100$ МПа, где x – мольная доля железистого минала в КПШ. На диаграмме имеется широкая область существования гомогенного моноклинного твердого раствора, стабильного при всех

Институт земной коры
Сибирского отделения
Российской Академии наук, Иркутск
Институт технической химии,
воды и геотехнологии,
Исследовательский центр Карлсруэ, Германия
Институт геохимии
Сибирского отделения
Российской Академии наук, Иркутск
Вестфальский университет им. Вильгельма,
Институт минералогии, Мюнстер, Германия

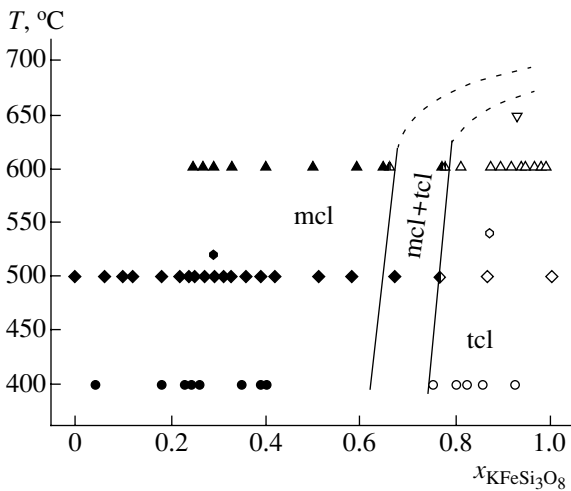


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы $KAlSi_3O_8-KFeSi_3O_8$ при $P = 100$ МПа, построенная на основе экспериментальных данных. Сплошные линии обозначают экспериментально установленные фазовые границы, пунктирные – предполагаемые фазовые границы по литературным данным [7, 12]. Черные точки соответствуют твердым растворам Al-Fe-КПШ (mcl) моноклинной модификации, светлые – твердым растворам Al-Fe-КПШ (tcl) триклинной модификации, частично зачерненные – совместному присутствию в эксперименте (mcl + tcl) моноклинной и триклинной модификаций.

изученных температурах. В продуктах синтеза отдельных экспериментов обнаружено совместное присутствие моноклинной и триклинной фаз. Составы этих фаз совпадают с экспериментальными данными для однофазных кристаллов в области моноклинно-триклинного перехода. Дальнейшее повышение содержания железа в кристаллах приводит к образованию твердых растворов триклинной модификации. Триклинная полиморфная модификация КПШ, являющаяся краевой фазой на диаграмме, существует в более узком интервале составов исследуемой системы и стабильна в изученном интервале температур. Параметры элементарной ячейки и ее объем (рис. 2) имеют тенденцию к увеличению с ростом концентрации железа. Однако все параметры и объем претерпевают скачок в области 60.0–70.0 мол. % $KFeSi_3O_8$, наиболее заметный для параметра c и объема ячейки.

Полученные таким образом данные согласуются с результатами ранее проведенных экспериментов [7], показывающих разрыв смесимости в моноклинно-триклинной серии твердых растворов. Однако, если на диаграмме [7] наблюдается несколько дополнительных фаз, то в нашем случае наблюдаются только моноклинная и триклинная фазы. Это различие, возможно, объясняется фазовыми размерными эффектами [8].

Как показывают настоящие результаты, ведущим механизмом образования кристаллов Fe-со-

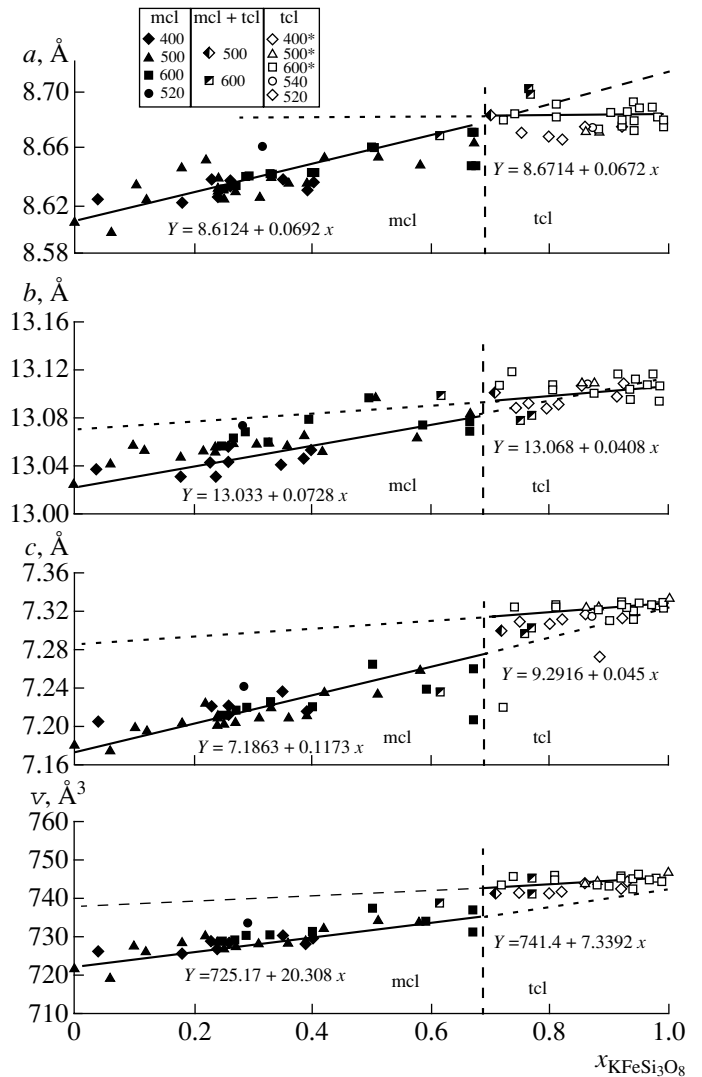


Рис. 2. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки и объема моноклинных и триклинных Al-Fe-КПШ от содержания железистого минала. Пунктирная линия обозначает фазовый триклинно-моноклинный переход. Темные точки соответствуют твердым растворам Al-Fe-КПШ (mcl) моноклинной модификации, синтезированным при $T, ^\circ C$, указанных на рисунке; светлые – твердым растворам Al-Fe-КПШ (tcl) триклинной модификации, частично зачерненные – совместному присутствию в эксперименте (mcl + tcl) моноклинной и триклинной модификаций.

держащих полевых шпатов является изменение мольных отношений оксидов кремния, алюминия и железа в исходной шихте. Эти же соотношения ответственны за фазовый переход моноклинный Al-Fe-КПШ – триклинный Al-Fe-КПШ в отличие от природных безжелезистых КПШ, где аналогичный фазовый переход из триклинного КПШ в моноклинный связан с отжигом выше $500^\circ C$ [9].

Образование железистых полевых шпатов в природных условиях может быть связано с резко окисленными флюидами зон глубинных разло-

мов, где их состав определяется степенью диспергирования пород [10] или лампроитовыми расплавами [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02–05–64065, НШ–767.2003.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coombs D.S.* // *Miner. Mag.* 1954. V.30. № 226. P. 24–66.
2. *Тароев В.К., Таусон В.Л., Суворова Л.Ф. и др.* // *ДАН.* 1994. Т. 337. № 2. С. 246–249.
3. *Тароев В.К., Готтлихер Й., Лашкевич В.В. и др.* // *ДАН.* 2002. Т. 387. № 1. С. 95–97.
4. *Taroev V.K., Tauson V.L., Kroll H., Goettlicher J.* // *Acta crystallogr. A.* 1996. V. 52. Suppl. P. 339.
5. *Вылегжанин К.В., Изотов В.Г., Кальчев В.П. и др.* Программа и тезисы докладов IV совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. 26–28 июня 1991. Ужгород. М.: Изд-во МГУ, 1991. С. 113.
6. *Надежина Т.Н., Пуцаровский Д.Ю., Тароев В.К. и др.* // *Кристаллография.* 1993. Т. 38. № 6. С. 77–82.
7. *Eberhard E.* // *Tschermaks miner. und petrogr. Mitt.* 1965. Bd. 10. H. 1/4. S. 400–408.
8. *Урусов В.Д., Таусон В.Л., Акимов В.В.* *Геохимия твердого тела.* М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
9. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 338 с.
10. *Летников Ф.А., Шкандрий Б.О.* *Термодинамический режим метаморфизма.* Л.: Изд-во Наука, 1976. С. 79–86.
11. *Kess Linhout K., Lustenhower W.J.* // *Miner. Mag.* 1993. V. 57. № 6. P. 289–299.
12. *Wones D.R., Appleman D.E.* // *J.Petrol.* 1963. V. 4. № 1. P. 131–137.