

УДК 549.07+548.32

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ МОНОКЛИННОГО АЛЮМО-ЖЕЛЕЗО-КАЛИЕВОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА

© 2002 г. В. К. Тароев, Й. Готтлихер, В. В. Лашкевич, Г. Кролл, Г. Пентинхаус,
Х. Вульф-Бернотат, Л. Ф. Суворова, В. Л. Таусон, А. А. Кашаев

Представлено академиком Ф.А. Лстниковым 17.04.2002 г.

Поступило 06.05.2002 г.

Калиевый полевой шпат (КПШ) относится к числу главных породообразующих минералов земной коры. Он устойчив в широком диапазоне *PT*-условий. Неудивительно, что литература по исследованию его структурных особенностей и химического состава весьма обширна и разнообразна. Вместе с тем вопросам изучения условий и пределов вхождения в него железа как одного из наиболее распространенных элементов не уделялось должного внимания. В природных ферриалюмосиликатных КПШ содержание Fe_2O_3 обычно не превышает 0,5 мас. %, иногда достигает 3 мас. %, но предел его вхождения дискуссионен, поэтому представляется интересной задача синтеза КПШ с максимально возможным содержанием железа. Принципиальная возможность синтеза высокожелезистых твердых растворов показана в [1–4], однако существующие экспериментальные данные противоречивы. По-видимому, в экспериментах имеет место метастабильное фазообразование, и недостаточное внимание уделяется контролю окислительно-восстановительной обстановки при росте смешанных кристаллов.

Цель настоящего исследования – установление пределов вхождения Fe в КПШ при контролируемой активности кислорода и анализ влияния химического состава на структурные характеристики смешанных кристаллов. Синтез кристаллов твердых растворов $K(Al,Fe)Si_3O_8$ проводили по

ранее разработанной методике [5, 6] при температурах 400, 500 и 600°C и давлении 100 МПа. Синтез осуществлен в медных контейнерах. В состав шихты входили следующие компоненты: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . В качестве минерализатора использовали водные растворы КОН с содержанием щелочи 15,25 мас. %. В опытах варьировали соотношение Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Фугитивность кислорода поддерживалась буферной ассоциацией $Cu-Cu_2O$. Рентгенодифракционный (дифрактометр Simens D5000) и микрорентгеноспектральный (микроанализатор JCHA 733 фирмы JEOL) анализы показали, что продукты синтеза представляют собой кристаллы Fe-содержащего КПШ моноклинной модификации. Исследование методами Лауэ и вращения–качания нескольких отобранных монокристаллов различных составов подтвердили эти результаты. В качестве дополнительных фаз во всех опытах присутствуют делафоссит ($CuFeO_2$), куприт (Cu_2O) и в незначительных количествах – железосодержащие кальцит и нефелин. Параметры и объем элементарной ячейки КПШ монотонно возрастают по мере увеличения доли железистого минала, и характер этих изменений близок к линейным зависимостям. Параметры элементарной ячейки смешанных кристаллов указывают на различную степень (Al,Fe),Si-упорядоченности, что подтверждают точки, попавшие в промежутки между линиями для высоких и низких рядов упорядоченности Al и Fe – конечных членов (рис. 1). Подобные отклонения могут быть следствием напряжений в кристаллах, вызванных присутствием когерентных доменов. Различные степени (Al,Fe),Si-упорядоченности наглядно отображаются в координатах параметров *b* и *c* (рис. 2).

Полученные данные позволяют утверждать, что синтезирован широкий ряд твердых растворов моноклинных железосодержащих полевых шпатов с максимальным содержанием железа при 500–600°C 18,2 мас.% Fe_2O_3 (67 мол.% $KFeSi_3O_8$), отвечающим границе фазового перехода моно-

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

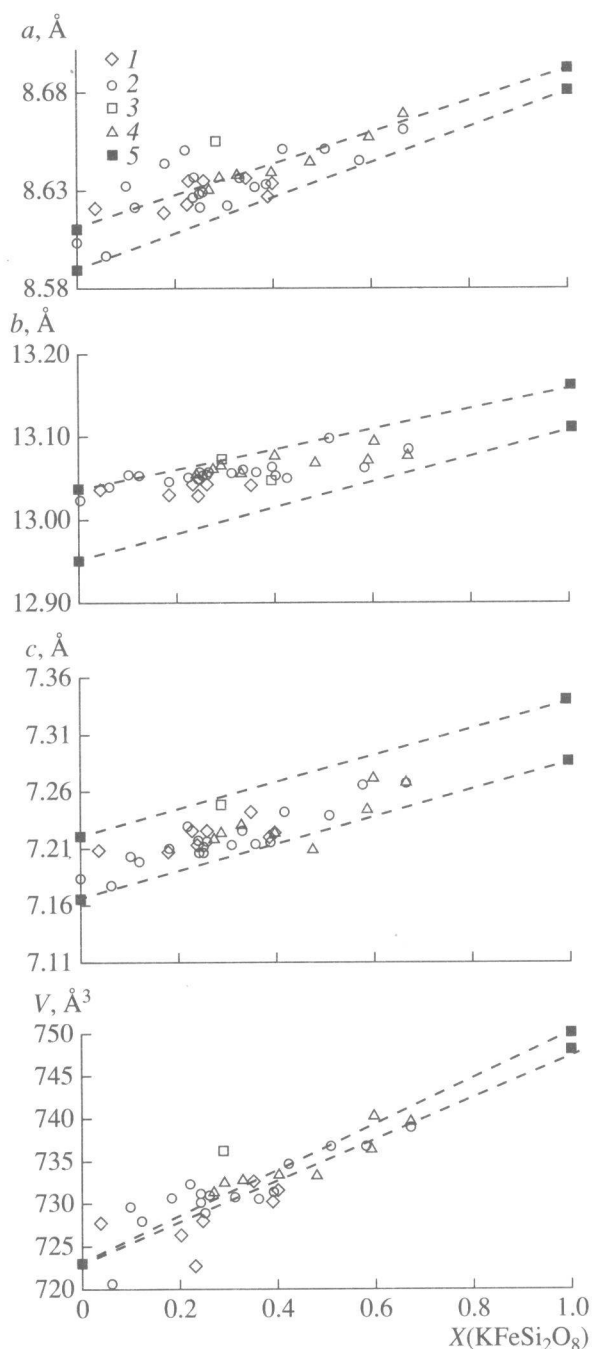


Рис. 1. Зависимости параметров и объема элементарной ячейки алюмо-железистых КПШ от содержания железистого минала. Температура образования кристаллов 400 (1), 500 (2), 520 (3), 600°C (4). 5 – крайние члены (высокий, низкий) изоморфной серии. Штриховые линии ограничивают различные состояния упорядоченности в сериях твердых растворов высоких и низких форм $K(\text{Al,Fe})$ -полевых шпатов.

клинный-триклинный КПШ. По результатам мёссбауэровской спектроскопии [7] железо в смешанных кристаллах находится в трехвалентном состоянии. Это подтверждают и данные уточнения атомной структуры синтезированного образ-

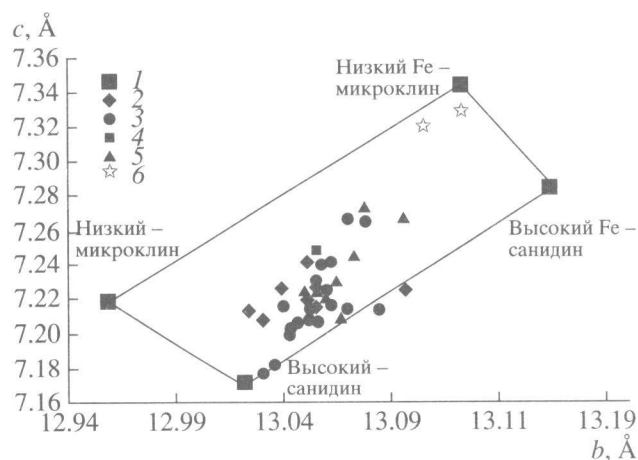


Рис. 2. Диаграмма b - c -параметров элементарной ячейки в системе KAlSi_3O_8 - $\text{KAlFeSi}_3\text{O}_8$. Видно, что полученные фазы характеризуются промежуточными состояниями (Al,Fe),Si-упорядоченности. 1 – крайние члены: высокий, низкий; T , °C = 400 (2), 500 (3), 520 (4), 600 (5), 600 (6). 2–5 – кристалл моноклинный, 6 – триклинный.

ца с содержанием Fe_2O_3 7.50 мас.% [8]. По мере роста содержания Fe_2O_3 в системе, в синтезированных кристаллах КПШ содержание Al последовательно уменьшается, а Fe увеличивается. Параметры элементарной ячейки их монотонно возрастают, что, предположительно, свидетельствовало о размещении атомов Fe в тетраэдрических позициях. И как показало уточнение структуры образца с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7.50$ мас.%, координационные тетраэдры в высокожелезистом КПШ увеличены по сравнению с обычными полевыми шпатами, и наиболее заметен этот эффект на тетраэдрах T_1 [8]. Следовательно, тетраэдры в структуре Fe-содержащих КПШ содержат железо, которое в соответствии с полученными данными должно быть трехвалентным, что согласуется с данными мёссбауэровской спектроскопии [7]. Поэтому можно утверждать, что в синтезированном ряде твердых растворов происходит увеличение содержания Fe^{3+} в тетраэдрических позициях, преимущественно в T_1 .

Таким образом, синтез и изучение Fe-содержащих полевых шпатов позволили получить надежные данные по вхождению Fe в КПШ как главного, а не примесного элемента при параметрах гидротермального синтеза. Наши данные говорят о непрерывности моноклинного ряда твердых растворов KAlSi_3O_8 - KFeSi_3O_8 . Установление разрыва смесимости в этом ряду [4], возможно, было связано с отсутствием контроля активности кислорода, что создало более восстановительные условия и вызвало ограничение вхождения Fe в КПШ, связанное с появлением слюды [5, 6].

Результаты экспериментов являются ключом к пониманию условий образования высокожелезистых полевых шпатов и могут быть использованы в целях геотермобарометрии для интерпретации посткристаллизационных процессов термической истории формирования пород.

Работа выполнена при финансовой помощи РФФИ (грант 02-05-64472) и Программы поддержки научных школ (грант 00-15-98573).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faust G.T. // Amer. Miner. 1936. V. 21. P. 735–763.
2. Wones D.R., Appleman D.E. // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 1961. № 424. С. P. 309–310.
3. Wones D.R., Appleman D.E. // J. Petrol. 1963. V. 4. P. 131–137.
4. Eberhard E. // Tscherma's miner. und petrogr. Mitt. 1965. Bd. 10. H. 1/4. S. 400–408.
5. Тароев В.К., Таусон В.Л., Суворова Л.Ф. и др. // ДАН. 1994. Т. 337. № 2. С. 246–249.
6. Taroev V.K., Tauson V.L., Kroll H., Goettlicher J. // Acta crystallogr. A. 1996. V. 52 Suppl. P. 339.
7. Вылегжанин К.В., Изотов В.Г., Кальчев В.П. и др. Программа и тезисы докладов IV совещ. по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. Ужгород 26–28 июня 1991. М.: Изд-во МГУ, 1991. С. 113.
8. Надежина Т.Н., Пушаровский Д.Ю., Тароев В.К. и др. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 6. С. 77–82.