

Т. Н. ИВАНОВА, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА
И СВОЙСТВ СПОДУМЕНОВ

Предыдущими исследованиями (Соседко, 1961, Гордиенко, Каленчук, 1936, Иванова, Теремецкая, 1969, Фекличев, Иванова, 1969) установлено, что в сподуменах недостаток Li восполняется ионами оксония $(\text{H}_3\text{O})^{+1}$. Эти результаты получены как расчетом анализов, так и измерением ИК-спектров. Отмечалось заметное замещение Li на Na (Гинзбург, 1959, Дир и др., 1965).

По связи оптических свойств с составом данные противоречивы. Дир и другие (1965) указывают на увеличение двупреломления и уменьшение показателя преломления n_p сподуменов в связи с замещением Li на Na, в работе А. И. Гинзбурга и М. Е. Яковлевой (1961) обогащенный Fe сподумен имеет большее двупреломление и меньшее среднее светопреломление, чем сподумен, обогащенный Na.

Для того чтобы выявить разновидности сподуменов с индивидуальной химической характеристикой, были изучены фундаментальные физические свойства разнообразных образцов (более 40) сподумена: светопреломление, удельный вес, микротвердость. Материалом послужили образцы из Минералогического музея АН СССР и личные сборы. Кроме того, изучены синтезированные в Институте кристаллографии АН СССР образцы сподумена. Результаты измерения микротвердости большинства этих образцов сообщались ранее (Иванова, Фекличев, 1973). Результаты измерения светопреломления и удельного веса сподуменов представлены на рис. 1.

Эти свойства позволили выявить сподумены с аномальной характеристикой и сделать из соответствующих образцов полные химические анализы, которые выполнялись в лабораториях ИМГРЭ, МГУ и ИГЕМ (табл. 1). Кроме этого, на проанализированных образцах были измерены другие важные свойства: магнитная восприимчивость, параметры элементарной ячейки, дополнительные оптические характеристики ($2V$, $C : Ng$). Из литературы собраны все сведения по составу и свойствам сподуменов.

Особенности проанализированных образцов

В работе использованы как совершенно новые анализы сподуменов, так и опубликованные в других работах авторов (Штернберг, Иванова, Кузнецов, 1972; Иванова, Филипенко, Фекличев, 1974; Иванова, Фекличев, 1975; Иванова, Теремецкая, 1971; Самсонова, Фекличев, 1962).

Искусственные сподумены: № 27 — обычный, № 213 — гидденит. Природные сподумены из гранитных пегматитов: кунциты № М-2 (с. — з.

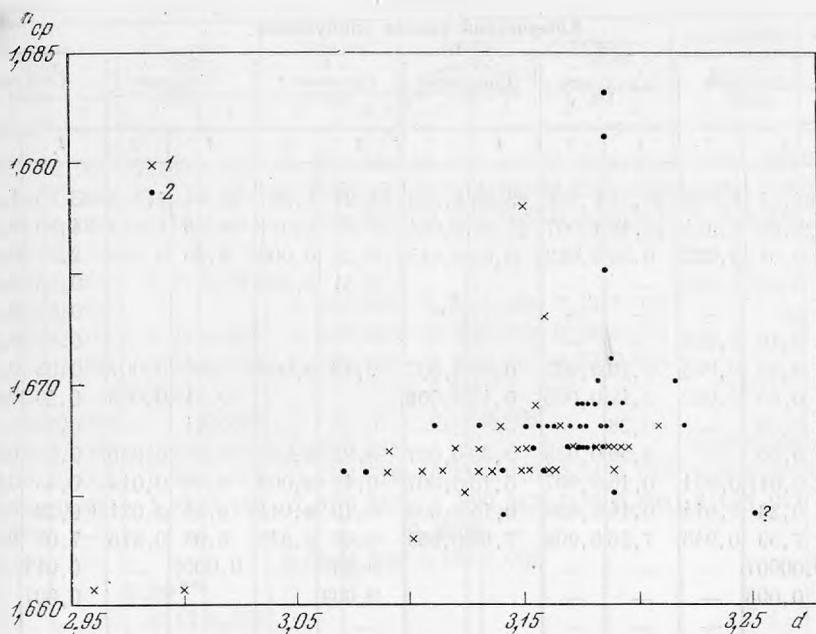


Таблица 1
Химический состав сподуменов

Оксид	Сподумен 56055		Сподумен 174		Сподумен 75		Сподумен * 68716		Сподумен 219		Сподумен 15537	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	64,21	1,993	63,73	1,981	63,36	1,966	64,21	1,997	62,84	1,959	63,05	1,992
Al ₂ O ₃	26,63	0,974	27,49	1,007	27,98	1,024	27,86	1,021	28,55	1,049	24,86	0,926
Fe ₂ O ₃	0,51	0,022	0,53	0,012	0,64	0,015	0,25	0,006	0,65	0,015	2,75	0,065
FeO	0,44	0,011	—	—	—	—	0,31	0,008	—	—	0,58	0,015
TiO ₂	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,001
MnO	0,10	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,002
CaO	0,10	0,003	0,70	0,023	0,20	0,007	0,18	0,006	0,20	0,007	0,08	0,003
MgO	0,05	0,002	0,12	0,005	0,13	0,006	—	—	0,11	0,005	0,20	0,009
H ₂ O ⁻	0,33	—	0,28	—	—	—	0,25	—	0,41	—	0,25	—
H ₂ O ⁺	0,00	—	0,50	0,035	0,39	0,027	0,81	0,056	0,52	0,036	0,80	0,056
K ₂ O	0,017	0,001	0,18	0,007	0,18	0,007	0,11	0,004	0,36	0,014	0,45	0,018
Na ₂ O	0,23	0,014	0,14	0,008	0,14	0,008	0,19	0,011	0,34	0,021	0,28	0,017
Li ₂ O	7,59	0,948	7,26	0,908	7,63	0,959	6,62	0,828	6,99	0,876	7,09	0,901
Rb ₂ O	0,00007	—	—	—	—	—	0,002	—	0,0001	—	0,014	—
Cs ₂ O	0,003	—	—	—	—	—	0,009	—	—	—	0,007	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,21	—	100,93	—	100,87	—	100,801	—	100,979	—	100,561	—
Аналитики:	Е. Я. Бондарева		Т. Н. Иванова		Т. Н. Иванова		Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук		Т. Н. Иванова		Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук	

* Содержания Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO взяты как средние двух определений.

** Из них ~ 1% CO₂ за счет включений графита и остаток H₂O⁺.

наружено микронеоднородное распределение этих элементов при большом увеличении (рис. 2). Na и K приурочены к одним и тем же извилистым полосам, но участки, занятые Na, шире тех, которые заняты K. Наблюдается на микросонде пятнистая катодолюминесценция зеленым и розовым цветом у этого образца.

В результате приходим к заключению, что Na и K в образце № 258 частично замещают Li, а частично образуют криптокристаллическую вкрапленность других фаз. Это согласуется с проведенными нами опытами (Иванова, Фекличев, 1973) и изучением свойств образца измененного сподумена № 10 с низким удельным весом и светопреломлением из Казахстана (табл. 2). Обязательно для низкого светопреломления повышенное содержание H₂O⁺. Образцы № 258 и 10 нуждаются в дополнительном изучении для установления пределов вхождения Na, K и (H₂O)⁺¹ в структуру сподумена. Однако первый этап их изучения показал, что понижение светопреломления и удельного веса и повышение размеров элементарной ячейки сподумена обусловлены дефицитом Li и повышенным содержанием H₂O⁺ и щелочей.

Это учитывается в дальнейшем рассмотрении зависимостей состав — свойства, но для количественных построений зависимостей данные для обр. 258 не используются.

Закономерности в химическом составе. Полные химические анализы сподуменов пересчитывались на формулу на 6 атомов кислорода

Сподумен * 62405		Гидденит ФС-5		Кунцит М-2		Кунцит А. Ф.		Кунцит 56080		Искусствен- ный споду- мен 27		Искусствен- ный гид- денит 2Г3	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
63,85	2,005	61,60	1,963	63,07	1,963	63,57	1,937	62,72	1,953	63,80	1,980	63,85	1,997
25,63	0,946	27,62	1,041	27,05	1,029	27,76	1,023	28,26	1,040	27,84	1,018	26,72	0,985
1,61	0,043	0,18	0,004	0,25	0,006	0,20	0,005	0,21	0,005	0,10	0,002		
0,35	0,009												
0,26	0,006	0,05	0,001										
0,22	0,006			0,24	0,006	0,03	0,002	0,29	0,003				
0,46	0,015	0,93	0,032	0,29	0,010	0,26	0,009	0,24	0,003				
0,13	0,006	0,33	0,016	0,41	0,019	0,37	0,017	0,22	0,010				
0,32	—	0,20	—			0,30							
0,79	0,055		0,078			0,12	0,008						
0,18	0,007	0,57	0,002	0,27	0,011					0,02	0,001	0,04	0,002
0,26	0,016	0,28	0,017	0,27	0,016	0,21	0,013	0,21	0,013	0,03	0,002	0,003	—
6,56	0,823	5,82	0,748	7,57	0,947	7,53	0,947	7,71	0,968	8,15	1,017	8,10	1,019
0,003	—					0,0079	—						
0,008	—			0,056	0,001	0,031	0,001						
		2,10 **											
		0,14	0,003									0,50	0,012
		0,31	0,006										
100,631		100,13		100,47		100,49		99,86		99,94		99,24	
Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук		С. И. Федорчук		Г. Е. Черепивская		Г. Е. Черепивская		Г. Е. Черепивская		В. А. Молева, Л. С. Абрамова, Г. Е. Каленчук		В. А. Молева, Л. С. Абрамова, Г. Е. Каленчук	

Примечание. 1 — вес. %, 2 — формульное количество.

(табл. 1, 3). Сопоставление формульных количеств главных и примесных компонентов показало на удовлетворительную компенсацию дефицита Li примесями Na, Ca, K, Cs, (H₂O)⁺ и замещение Al примесями Fe, Mg, Mn, Cr, V (рис. 3). Обращает внимание постоянно наблюдающийся избыток Al (с учетом замещения) и недостаток Li, что заставляет предположить нахождение части Al в шестерной координации на месте Li.

Связь состава и оптических свойств. Выявлено закономерное увеличение показателей преломления n_p , n_m , n_g с увеличением суммы (Fe₂O₃, FeO, MnO, Cr₂O₃, V₂O₅) + Li₂O% или с увеличением разности [(Σ Fe₂O₃, FeO, MnO, Cr₂O₃, V₂O₅) - H₂O]%. При этом заметно параллельное уменьшение двупреломления $n_g - n_p$ (табл. 4, рис. 4). Комплексный химический показатель $\Sigma = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}\%$ хорошо (линейно) характеризует изменение светопреломления сподуменов, так как увеличение содержания «цветных» компонентов, замещающих алюминий, увеличивает светопреломление, а дефицит лития уменьшает светопреломление сподуменов. Дефицит лития компенсируется содержанием воды. Другой комплексный химический показатель $\Delta = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) - \text{H}_2\text{O}\%$ также линейно связан со светопреломлением. Примеси переходных элементов: Fe, Mn, Cr, V повышают светопреломление сподуменов, так как по сравнению с Al обладают большей поляризующей способностью. Гидратация сподумена как и у большинства силикатов приводит к снижению светопреломления. По мате-

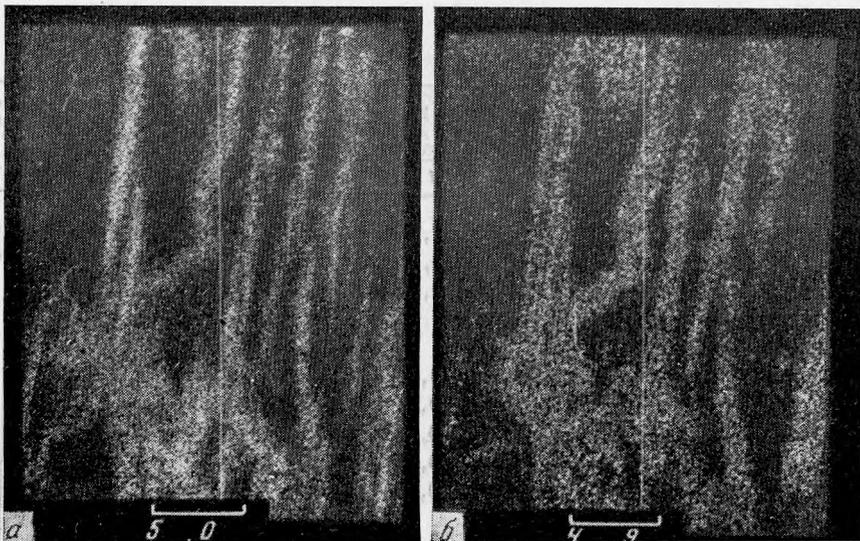


Рис. 2. Распределение щелочных элементов в измененном сподумене, обнаруженное на рентгеновском микрозонде, увел. 800

a — распределение $K K_{\alpha}$. *б* — распределение $Na K_{\alpha}$

риалам таблицы 4 построен график (рис. 5) изменения среднего светопреломления сподумена в зависимости от соотношения в формуле $\Sigma F = (Fe^{+3} + Fe^{+2} + Mn + Cr + V)$ и $(H_2O)^{+1}$.

В связи с разбросом данных на зависимостях оптических свойств сподуменов от состава применялась методика статистической обработки. По составленной нами программе на ЭВМ «Наири-2» вычислялись по методу наименьших квадратов параметры вероятнейших прямых для функций n_p (состав), n_m (состав), n_g (состав). Для зависимостей от состава главных показателей преломления положительный знак коэффициента

Таблица 2
Сопоставление свойств измененных сподуменов

Свойство	№ 75 до опыта	№ 8 (№ 75 после опыта)	№ 258	№ 10
Li_2O	7,68	7,36	4,30	4,31
Na_2O	0,14	0,12	3,44	0,38
K_2O	0,18	0,87	1,86	0,12
H_2O^+	0,33	0,54	1,22	2,30
n_g	1,678	1,673	1,670	1,670
n_p	1,660	1,655	1,651	1,652
d	3,165	3,12	2,94—2,93	3,00—3,08
a_0	9,466	9,475	9,524	9,513
b_0	8,405	8,413	8,413	8,405
c_0	5,221	5,216	5,265	5,260
β	110°04'	110°08'	110°49'	110°43'
V	390,1773	390,3796	394,3877	393,3615

Примечание.

1. Анализы щелочей выполнены методом пламенной фотометрии Г. Е. Каленчук, Т. Н. Ивановой.
2. Опыт № 8 заключался в пятидневной обработке сподумена № 75 в водном растворе KF при $t = 400^\circ$ и $P = 1200$ атм.

Таблица 3

Состав сподуменов для анализов из литературы

Окисел	Гордиенко, Каленчук, 1966						Quensel, 1938		Grip, 1941		Angel, 1933		Böttcher, 1956		The Tanco pegmatite, 1972			
	1033a		1033e		1341к		1	2	1	2	1	2	1	2	SPD-1		SPD-2A	
	1	2	1	2	1	2									1	2	1	2
SiO ₂	62,94	1,971	62,48	1,955	63,30	1,986	64,34	2,008	65,05	2,002	63,21	1,998	64,32	1,989	63,45	1,984	63,20	1,979
Al ₂ O ₃	27,21	1,004	27,76	1,024	26,69	0,987	27,01	0,997	26,70	0,969	26,92	1,003	27,79	1,013	27,40	1,010	27,63	1,022
Fe ₂ O ₃	0,38	0,009	1,18	0,028	0,78	0,018	0,24	0,006	0,04	0,001	1,58	0,038	—	—	0,053	0,001	0,087	0,002
FeO	He обн.	—	He обн.	—	0,22	0,006	0,00	—	—	—	—	—	0,67	0,017	—	—	—	—
TiO ₂	0,05	0,001	0,06	0,001	0,03	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0,10	0,007	0,11	0,003	0,15	0,004	0,01	—	—	—	сл.	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0,40	0,013	0,18	0,006	0,15	0,005	0,00	—	0,09	0,003	сл.	—	0,17	0,006	0,16	0,005	0,00	—
MgO	0,35	0,016	0,21	0,010	0,12	0,006	0,00	—	—	—	сл.	—	—	—	0,012	0,001	0,013	0,001
H ₂ O ⁻	He обн.	—	He обн.	—	0,42	—	0,07	—	0,17	—	—	—	} 0,12	0,008	0,11	—	0,03	—
H ₂ O ⁺	0,30	0,021	0,20	0,014	0,70	0,049	0,24	0,017	—	—	0,77	0,054			0,30	0,021	0,36	0,025
K ₂ O	0,10	0,004	0,08	0,003	0,25	0,010	0,08	0,003	0,21	0,008	0,52	0,021	—	—	0,038	0,001	0,019	0,001
Na ₂ O	0,43	0,026	0,20	0,012	0,53	0,032	1,04	0,063	1,68	0,100	1,16	0,071	0,55	0,033	0,114	0,007	0,125	0,003
Li ₂ O	7,45	0,938	7,57	0,953	7,12	0,893	7,00	0,879	6,35	0,786	5,83	0,741	7,45	0,927	7,87	0,987	7,80	0,333
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002	—	0,001	—
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	—	0,001	—
Сумма	99,805		99,096		100,44		100,03		100,29		99,99		101,07		99,53		99,40	
Прочие	P ₂ O ₅ 0,04	BeO 0,005	P ₂ O ₅ 0,006	BeO 0,06														

1 — вес. %, 2 — формульное количество.

Таблица 4
Физические свойства сподуменов

Источник, образец	56055	174	75	68716	219	15537	62405	ФС-5	М-2	А-Ф	56080
Цвет	светло-зеленый	серый	светло-серый	серый	серый	зеленый	зеленый	светло-зеленый	сиреневый	светло-розовый	розовато-лиловый
n_p	1,661	1,660	1,660	1,656	1,658	1,670	1,665	1,664	1,660	1,659	1,660
n_m	1,667	1,667	1,668	1,665	1,667	1,676	1,670		1,666	1,665	1,666
n_g	1,678	1,678	1,678	1,677	1,676	1,687	1,680	1,678	1,676	1,676	1,677
$n_{ср.}$	1,668	1,668	1,668	1,666	1,667	1,678	1,673	1,671	1,666	1,667	1,667
$n_g - n_p$	0,017	0,018	0,018	0,021	0,016	0,017	0,015	0,014	0,016	0,017	0,017
$c:Ng$	26,5		25,5	26		28	26		29		28,5
$+2V_{изм.}$	62,5		61,5	66	65	55	63,5		63	62	63
$d_{выч.}$	3,203	3,213	3,206	3,211	3,218	3,239	3,238		3,209	3,210	3,215
$d_{изм.}$	3,21	3,14	3,165	3,137	3,12	3,155	3,160	3,08	3,195	3,18	3,185
$\mu/10^{-6}$	1,90	0,62	1,41	1,80	0,75	5,90	5,24	3,88	0,27	0,32	0,89
a_0	9,459	9,474	9,466	9,467	9,466	9,488	9,466		9,482	9,483	9,460
b_0	9,413	8,405	8,405	8,413	8,405	8,413	8,413		8,404	8,397	8,404
c_0	5,219	5,222	5,221	5,220	5,2206	5,234	5,216		5,231	5,229	5,222
β	109°58'	110°06'	110°04'	110°00'	110°04'	110°08'	109°52'		110°20'	110°20'	110°06'
V	390,3498	390,4994	390,1773	390,6822	390,1773	392,2640	390,6734		390,8721	390,4383	339,3850
M	188,3689	188,9448	188,4006	188,8778	189,0931	191,3571	190,5365	189,9348	188,9248	188,7292	188,5103

Примечание. В наших измерениях светопреломление n_D измерялось методом «фокального экранирования» и на приборе ППМ-1 с точностью $\pm 0,001-0,002$; удельный вес d определялся методом гидростатического взвешивания и методом микроплавки с точностью $\pm 0,005-0,01$; точность определения параметров элементарной ячейки $a_0, b_0 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c_0 \pm 0,001 \text{ \AA}$; точность определения магнитной восприимчивости $\mu \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 4 (окончание)

Источник, образец	27	213	Гордиенко, Каленчук, 1966			Quensel, 1938	Grip, 1940	Angel, 1933	Böttcher, 1956	The Tanco Pegmatite, 1972	
			1033a	1033e	1341					SPD-1	SPD-2A
Цвет	бесцветный	голубовато-зеленый	белый	зеленый			бесцветный	зеленый	голубовато-зеленый	бесцветный	бесцветный
n_p	1,661	1,663	1,659	1,663	1,662	1,661	1,653	1,663	1,663	1,660	1,661
n_m	1,666	1,668	1,665	1,667	1,667	1,666	1,659	1,668	1,667	1,666	1,667
n_g	1,674	1,677	1,675	1,677	1,677	1,676	1,677	1,679	1,678	1,675	1,677
n_{cp}	1,667	1,669	1,666	1,669	0,669	1,668	1,663	1,670	1,669	1,667	1,668
$n_g - n_p$	0,013	0,014	0,016	0,014	0,015	0,015	0,024	0,016	0,015	0,015	0,016
$c:Ng$	27	28	24	23	24		25	26		26	25
$+2V_{изм}$	64	62	60	58	58		66	67,5			
$d_{выч}$	3,197	3,198								3,198	3,207
$d_{изм}$	3,146	3,155	3,161	3,193	3,15	3,130	3,140	3,216	3,174	3,153	3,156
$\mu \cdot 10^{-6}$	-2,0	2,72									
a_0	9,466	9,463		9,442	9,450					9,465	9,467
b_0	8,390	8,391		8,229	8,227					8,392	8,393
c_0	5,2184	5,2193		5,228	5,224					5,227	5,213
β	110°10'	110°10'		110°20'	110°20'					110°05'	110°09'
V	339,0386	389,1928								389,8146	388,8573
M	187,3298	187,4063								187,7016	187,8117

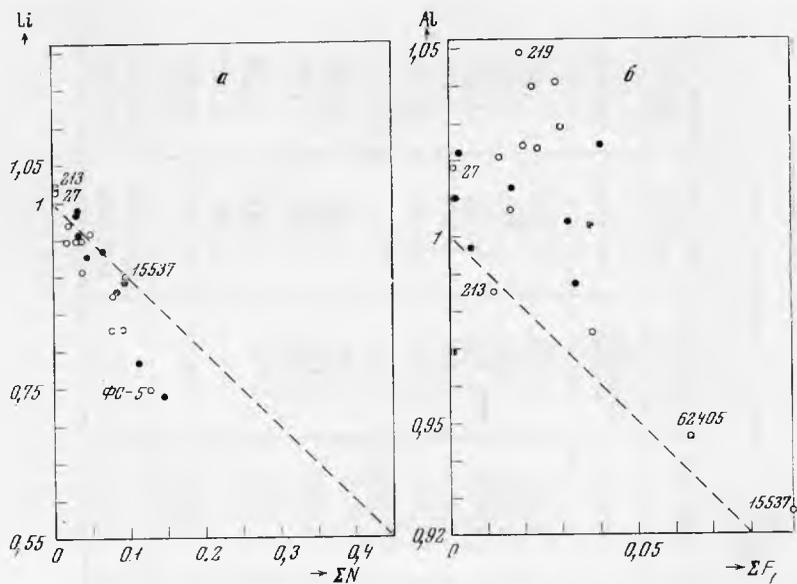


Рис. 3. Зависимость между количествами атомов в формуле сподумена
 а — Li и $\Sigma N = \text{Na} + \text{Ca} + \text{K} + \text{Cs} + (\text{H}_2\text{O})^{+1}$; б — Al и $\Sigma F_1 = \text{Fe}^{+2} + \text{Fe}^{+3} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{V} + \text{Mg}$

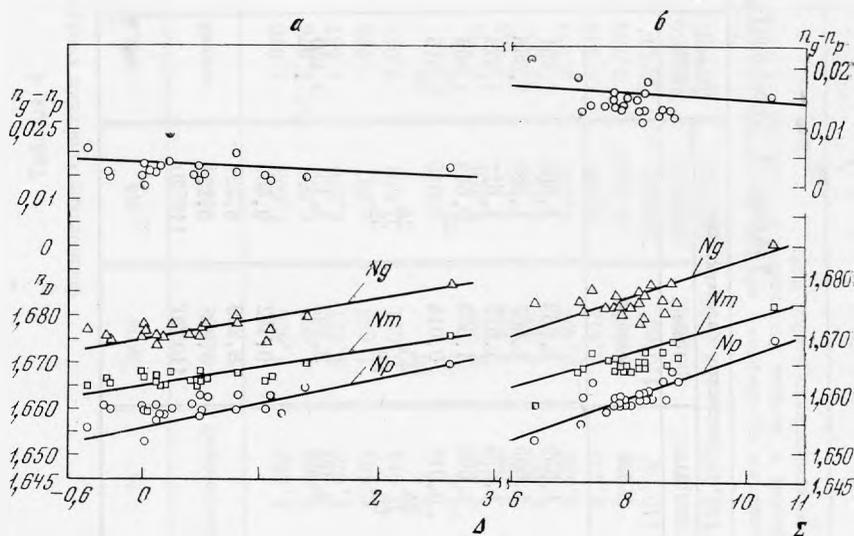


Рис. 4. Зависимость светопреломления сподумена от комплексных химических показателей
 а — $\Sigma = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{O}\%$; б — $\Delta = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5) - \text{H}_2\text{O}\%$

корреляции, для двупреломления — отрицательный. Данные из работы А. И. Гинзбурга и М. Е. Яковлевой (1961) резко выпадают из этой зависимости.

Связь состава и удельного веса. Удельный вес в наших образцах определялся достаточно точно (метод микроплавка и гидростатический), и это позволяет его использовать для сопоставлений. Наблюдается корреляция удельного веса со средним светопреломлением, правда с большим разбросом (рис. 1). Экспериментальный удельный вес самый большой у образцов, содержащих много железа и других примесей, наимень-

ший у гидратированных образцов. Матовые образцы имеют меньший экспериментальный удельный вес, чем прозрачные.

Вычисленный удельный вес по объемам элементарных ячеек и молекулярному весу (табл. 4) находится в лучшей корреляции с составом, чем экспериментальный. Он систематически больше экспериментального удельного веса, что обычно. Вычисленный экспериментальный вес теоретически чистого $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ с помощью объема элементарной ячейки синтетического сподумена (обр. № 27) оказался 3,191. Это объясняет то, что вычисленный вес сподуменов с примесями Fe вместо Al и Na вместо Li еще больше. Объемы элементарных ячеек сподуменов ближе, чем молекулярные веса, которые и определяют, в основном, разницу в удельном весе. Молекулярный и вычисленный удельный вес у железистого сподумена (обр. № 15537) наибольшие.

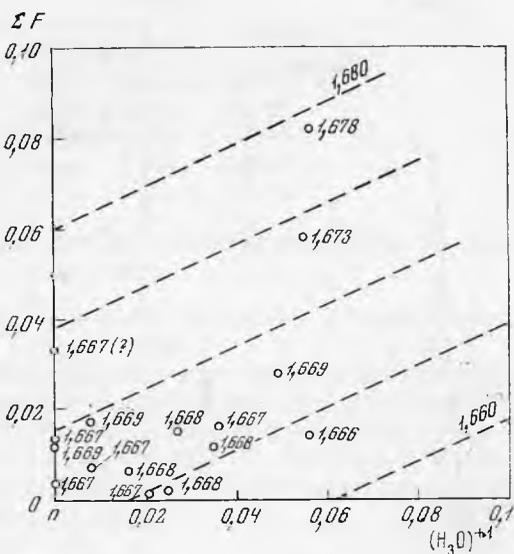


Рис. 5. Зависимость среднего светопреломления сподуменов от соотношения величины $\Sigma F = \text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{V}$ и количества $(\text{H}_2\text{O})^{+1}$

Связь состава и магнитных свойств. Магнитная восприимчивость сподуменов измерялась М. Н. Лисуновой на установке в МГУ (Геологический факультет) по методу Фарадея.

Атомные веса, значения эффективных магнитных моментов ионов переходных элементов V^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} различаются значительно меньше, чем на порядок. Поэтому можно предположить в первом приближении аддитивную зависимость магнитной восприимчивости силикатов, содержащих примеси этих ионов, от суммы весовых процентов окислов этих переходных элементов. Ниже сопоставляются атомные веса A и теоретические значения эффективных магнитных моментов M_B (в магнитонах Бора) ионов переходных элементов (Селвуд, 1958), входящих в состав сподуменов:

Ион	V^{+3}	Cr^{+3}	Mn^{+3}	Mn^{+2}	Fe^{+3}	Fe^{+2}
A	50,94	51,99	54,94	54,94	55,85	55,85
M_B	2,83	3,87	4,90	5,92	5,92	4,90

Влияние примесей V и Cr, с одной стороны, и Mn и Fe, с другой стороны, все же несколько различно. Построенная зависимость магнитной восприимчивости (ее функции) и суммы окислов рассматриваемых элементов подтвердила сделанные предположения (табл. 4, рис. 6).

Сподумены, содержащие Fe и Mn, и гиддениты образуют две разные зависимости. Расчеты с учетом формульных содержаний ионов и их магнитных моментов обнаружили близкие закономерности.

Железистый сподумен № 15537, содержащий 2,75% Fe_2O_3 и 0,58 FeO, подвергался термомагнитному исследованию на той же установке. Измерения велись в вакууме при напряженности магнитного поля 8900 эрстед в температурном интервале 25—700° С. На рис. 7 показаны термомагнитные кривые железистого сподумена. Кривая охлаждения располагается выше кривой нагревания.

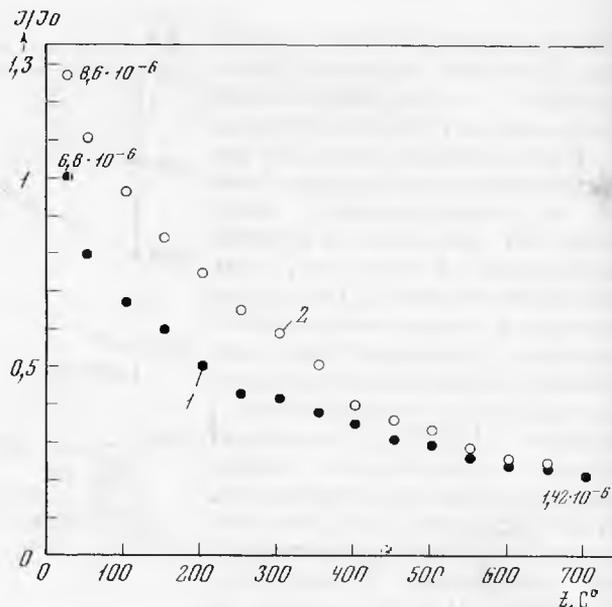
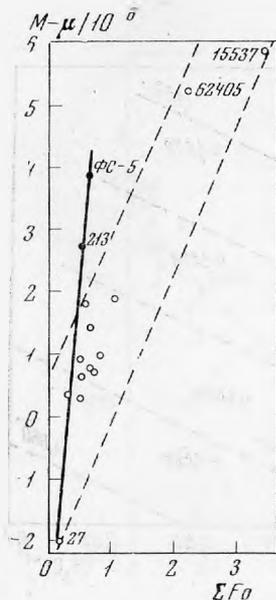


Рис. 6. Зависимость от $\Sigma F_0 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ величины $M = \mu/10^{-6}$, где μ — магнитная восприимчивость

Рис. 7. Термомагнитные кривые железистого сподумена (обр. 15537)

1 — кривая нагревания; 2 — кривая охлаждения; I/I_0 — отношение магнитных восприимчивостей

Магнитная восприимчивость образца после нагревания до 700°C и охлаждения изменилась, что говорит о том, что железо частично перешло в другое состояние (окисление $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$, выделение Fe_3O_4).

Связь состава и размеров элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки сподуменов рассчитывались в Институте экспериментальной минералогии АН СССР из измерений угловых положений максимумов отражений (020), (021), (310), (111), профили которых записывались по точкам с шагом $0,01^\circ$ (в шкале θ) на дифрактометре TuRM62 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. В качестве внешнего стандарта использовался кремний с $a_0 = 5,43005 \text{ \AA}$. Проиндиферированная дебаграмма взята из ASTM.

Полученные размеры элементарной ячейки сопоставлялись с химическим составом (табл. 4, рис. 8). Объем элементарной ячейки сподуменов имеет тенденцию к увеличению по мере замещения Al на Fe, Cr и т. п. (возрастание величины ΣF_0), а Li на Na, H_2O и т. п. (уменьшение Li_2O).

Сопоставление размеров элементарной ячейки жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (Дир и др., 1965), искусственного соединения $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ (Strunz, 1970), искусственного сподумена (обр. № 27), измененного сподумена (обр. № 258) и железистого сподумена (обр. № 15537) позволяет качественно оценить изменение первых.

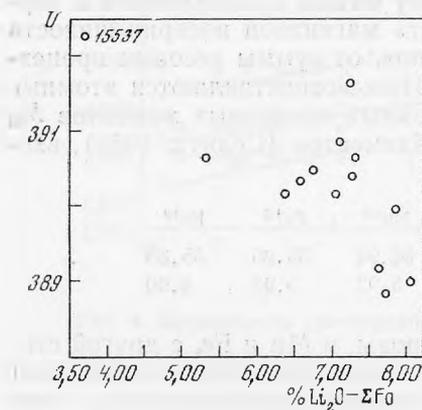


Рис. 8. Зависимость объема элементарной ячейки V сподуменов от величины $\text{Li}_2\text{O} - \Sigma F_0$, где $\Sigma F_0 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{Mn} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$

образец	a_0	b_0	c_0	β
NaAlSi ₂ O ₆	9,50	8,61	5,24	107°26'
N 258	9,524	8,413	5,266	110°49'
LiAlSi ₂ O ₆	9,466	8,390	5,2184	110°10'
N 15537	9,483	8,413	5,234	110°08'
LiFeSi ₂ O ₆	9,66	8,67	5,29	110°09'

При замещении и Li и Al все параметры увеличиваются. Однако параметр c_0 ведет себя значительно постояннее.

Состав и свойства сподуменов довольно постоянны и колеблются в незначительных пределах.

Кроме разновидности, можно выделить еще железистый сподумен с замещением Al на Fe (повышенное светопреломление, удельный вес, размеры элементарной ячейки и магнитная восприимчивость) и измененный сподумен с замещением Li на Na и (H₂O)⁺, обладающий пониженными светопреломлением, удельным весом, микротвердостью, повышенными размерами элементарной ячейки.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Сподумен и процессы его изменения.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Гинзбург А. И., Яковлева М. Е. О некоторых явлениях перетолжения сподумена в пегматитах.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 11, 1961.
- Гордиенко В. В., Каленчук Г. Е. О химической природе сподумена.— Зап. Всес. минер. общ-ва, 1966, ч. ХСУ, в. 2.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы, т. 2, «Мир», 1965.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Исследование сподуменов, подверженных изменению и псевдоморфизации в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири.— Сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. Исследование микротвердости сподуменов.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. К минералогии кунцитов. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 24, 1975.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. Опыты по гидротермальному изменению сподумена.— IX Всес. совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов, 1973.
- Иванова Т. Н., Филипенко О. С., Фекличев В. Г. О минералогии и кристаллографии искусственного α -сподумена и гидденита.— Новые данные о минералах, СССР, вып. 23, 1974.
- Калита А. П. Особенности минерализации гранитных пегматитов редкоземельного ряда восточной части Балтийского щита.— Сб. «Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов». Изд-во «Наука», 1965.
- Латыш И. К., Зарицкий А. И., Корниченко Т. Г. Аксессуарный сподумен в Западном Приазовье.— Минер. сб. Львовского ун-та, 1968, № 22, вып. 3.
- Самсонова Н. С., Фекличев В. Г. Гидденит из гранитных пегматитов Сибири.— Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.
- Селвуд П. Магнетохимия. ИЛ, 1958.
- Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
- Фекличев В. Г., Иванова Т. Н. Закономерности химического изменения сподумена в пегматитах.— Сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Штернберг А. А., Иванова Т. Н., Кузнецов В. А. Сподумен — минерал-профундометр.— ДАН СССР, 1972, 202, № 1.
- Angel F. Spodumen und Beryll aus dem pegmatiten von St. Radegund bei Graz.— Min. Petr. Mitt. (Tschermak), 43, 1933.
- Böttcher G. Zur Kenntnis des Kunzits und Hiddenits.— Hamburger Beiträge zur Angewandten Mineralogie und Kristallophysik. Berlin, 1956.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 11/2, 1917.
- Grip E. A lithium pegmatite on Kluntarna in the archipelago of Pitea.— Geol. För. Förh. Stockholm, 62, 1941.
- Lacroix A. Les mineaux des fiboux de pegmatites à tourmaline lithique di Madagascar.— Bull. de la Soc. franc. de Mineralogie. Paris, 1908, 31.
- Mäkinen E. Die Granitpegmatite von Tamela, Finland.— Bull. de La Com. Geol. de Finlande. 1913, N 53.
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. X. Spodumene and its alteration products.— Geol. For. Förh. Stockholm 1938, 60.
- Rao B. R., Rao M. D. R. Spodumene and its associated minerals from the Oregum mine, Kolar gold field.— Rec. Mysore Geol. Dept. 1939, 37.
- Schaller W. T. Spodumene from San Diego, California.— Bull. Univ. California. Dep. Geol., 1903, 3, № 13.
- The Tanco pegmatite at Berniclake. Manitoba.— Canadian Mineralogist, 1972, 11, part 3.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.