

Н. Н. МОЗГОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИЛЬВАИТА

При сборе литературы по ильваиту одним из авторов обнаружено, что по некоторым свойствам ильваита опубликованные данные весьма противоречивы, а ряд свойств этого минерала изучен недостаточно. Поскольку в руках авторов находился большой материал по ильваиту из скарновых месторождений Тетюхе, казалось целесообразным провести дополнительное изучение этого минерала. Помимо тетюхинского ильваита был привлечен материал из ряда скарновых месторождений СССР и зарубежных стран (всего 28 образцов). Часть образцов ильваита была получена из Минералогического музея АН СССР и от отдельных лиц, за что авторы выражают глубокую признательность. При исследовании применялись как обычные минералогические методы (минераграфические наблюдения, определения удельного веса и др.), так и методы, которые мало или совсем еще не используются советскими минералогами (копоскопия в отраженном свете, инфракрасная микроскопия).

Ильваит (лиеврит) впервые был найден свыше 150 лет назад Лилиевром на острове Эльба, по латинскому названию которого «Ива» он и был назван. Ильваит встречается в различных типах месторождений, но в основном связан со скарнами. Здесь он образует массивные, зернистые и шестоватые скопления, а в пустотах — друзы и щетки призматических кристаллов, иногда довольно значительной величины (до 5—6 см по удлинению). Главная масса ильваита выделяется после скарновых минералов, но до магнетита и сульфидов. В последнее время в литературе описаны (Хетчиков, 1956), и это согласуется с нашими наблюдениями, также более низкотемпературные его генерации. Они выделяются на самых поздних стадиях формирования месторождений и тесно ассоциируются с продуктами разложения скарновых минералов (например, стильномеланом).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Теоретический состав ильваита определяется эмпирической формулой $2\text{CaO} \cdot 4\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллохимическая формула — $\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[(\text{OH})\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$.

Очень характерно изоморфное замещение Fe^{2+} на Mn^{2+} , которое совершается в весьма широких пределах: отношение FeO к MnO , по данным 35 опубликованных в литературе полных химических анализов ильваита, колеблется от 59,9 (FeO — 33,48%, MnO — 0,56%, Урал, 1-й Северный рудник; Овчинников, 1960) до 1,51 (FeO — 19,46%, MnO — 12,77%; Болгария, месторождение Шаренка; Велчев, 1962). Наибольшее

содержание марганца характерно для ильваита из скарнов со свинцово-цинковым и оловянно-цинковым оруденением, как это уже отмечалось В. Велчевым (1962).

Довольно часто в ильваите отмечается повышенное содержание олова — до нескольких десятых процента. Форма нахождения Sn в ильваите до сих пор твердо не установлена. Г. П. Барсанов (1941) на основании близости ионных радиусов Sn^{4+} (0,74) и Fe^{3+} (0,67) (размеры радиусов по В. М. Гольдшмидту, 1912) предположил изоморфное вхождение олова в решетку ильваита¹. Согласно точке зрения В. С. Мясникова (1951), наличие Sn в ильваите может объясняться присутствием микро-включений станнина.

В ильваите многих месторождений присутствует также алюминий и магний (Al_2O_3 до 6,74%; MgO обычно не больше 1%). Остальные примеси наблюдаются в малых количествах и варьируют по составу от месторождения к месторождению. В статье С. Т. Бадалова и И. М. Голованова (1963) без каких-либо аналитических данных указывается на возможность наличия в ильваите более 10% цинка, что, по-видимому, ошибочно (в опубликованных химических анализах ильваита цинк отмечался лишь как незначительная примесь).

Изменчивость состава ильваита, по-видимому, должна сказываться на его свойствах. Возможно, именно этой причиной объясняется отчасти разноречивость в описании ильваита у разных авторов. Поэтому, предпринимая настоящее исследование, нами имелось в виду выявление зависимостей физических свойств ильваита от химического состава, а именно от содержания марганца, как наиболее преобладающей примеси, и от количества олова. Последний элемент выбран с целью решения вопроса о форме его нахождения в ильваите. В статье Леонарда и др. (1962) высказывались также соображения о возможном влиянии на свойства ильваита и других примесей (алюминия, галогенидов и пр.), но за отсутствием количественных данных роль этих элементов нами не рассматривается.

Все 28 изученных в настоящей работе образцов ильваита были проанализированы спектрально (аналитик А. С. Дудыкина), в 8 образцах определено содержание Sn рентгеноспектральным анализом (аналитики Г. Н. Муравецкая и Л. А. Воронова); в 5 образцах химически определен MnO (аналитик Л. П. Царева). Результаты анализов приведены в табл. 1. Из нее следует, что марганец присутствует во всех образцах и его содержание значительно колеблется (от 0,0% Mn до 12,17% MnO). Содержание олова варьирует от нуля до 0,96%, но отмечается в разнообразных типах скарновых месторождений. В то же время, в Тетюхе (как указывалось и Л. Н. Хетчиковым, 1956) олово наблюдается только в ранних генерациях ильваита (обр. 1 и 7). В поздних же выделениях (обр. 3, 23 и 24) его количества резко сокращаются (до 0,00n%), или оно совсем отсутствует.

Кристаллизуется ильваит в ромбической сингонии. Наиболее характерный тип кристаллов изображен на рис. 1. Основным мотивом кристаллохимической структуры (рис. 2), согласно Н. В. Беловой и В. Н. Мокеевой (1954), являются двоянные колонки из Fe^{2+} -октаэдров, которые проходят через вершины и центр элементарной ячейки параллельно оси *c* и несколько сдвинуты друг относительно друга. Между собой колонки соединяются диортосиликатными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В направлении оси *b*,

¹ В двух статьях С. Т. Бадалова и И. М. Голованова (1962, 1963) допущено досадное недоразумение: наличие олова в ильваите объясняется замещением комплексного аниона $[\text{SiO}_4]$ на $[\text{SnO}_4]^{4-}$ с ошибочной ссылкой на цитируемую работу Г. П. Барсанова.

Характеристика примесей в ильваните (по данным полуколичественного спектрального, рентгено-спектрального и химического анализов) и его удельный вес

Элементы N обр.	Южное Приморье, Гетюхе											Кавказ				Ср. Азия			Югославия	Италия	Силезия	Бал- гария	Япо- ния							
	Верхний рудник						1 Советский рудник					Хвостовый много отвод	Углов- ской	Тирны-Ауз-су			Малды Мукунан	Даш- кесан	Минфилак	Средорос	Ирисар	Третич	Касмет- трлице	Капа Каламита		Куп- фер- берг	?	Пед. дита		
	1	7	15	23	24	28	3	12	17	25	26	29	33* (82643)	19	22	30	34	36	32	42	43	31	37* (55219)	35* (10775)	38* (10784)	41* (51567)	45	39* (54650)		
As																														
Mn																														
Хим.ан. (MnO)					4,47%							10,64%	12,17%																	
Pb																														
Sn																														
Рентг. спектр. ан.	0,10%	0,17%			Нет						Нет					0,16%	0,08%	0,96%	0,57%	0,11%							0,30%			
Ga																														
Ge																														
In																														
Bi																														
Mo																														
Cu																														
Ag																														
Na																														
Zn																														
Ti																														
Co																														
Ni																														
Mg																														
Al																														
Уд. вес	4,06				3,89		3,98		3,97			3,81	3,30	4,04		3,96						3,96	4,06	4,02	3,94	4,08		4,01		

п* п п- ~1 0,п+ 0,п 0,п- 0,0п+ 0,0п 0,0п- 0,00п 0,00п 0,00п- 0,000п* 0,000п 0,000п

* Образцы из Минералогического музея АН СССР: в скобках указаны №№ по каталогу музея

т. е. перпендикулярно основным стержням ячейки, протягиваются цепочки из чередующихся Fe^{3+} -октаэдров и Са-полиэдров.

Размеры элементарной ячейки ильваита, приводимые разными авторами, несколько колеблются, что, согласно Грамлинг-Менде (1942), может объясняться разным содержанием Mn. Сходные соображения высказывали Бауэр (1890) и Бёггильд (1902) относительно гониометрического соотношения осей.

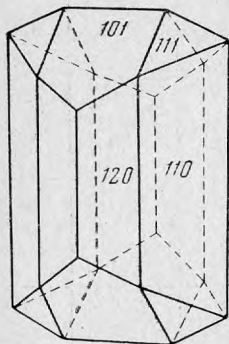


Рис. 1. Тип кристаллов ильваита из Тетюхе

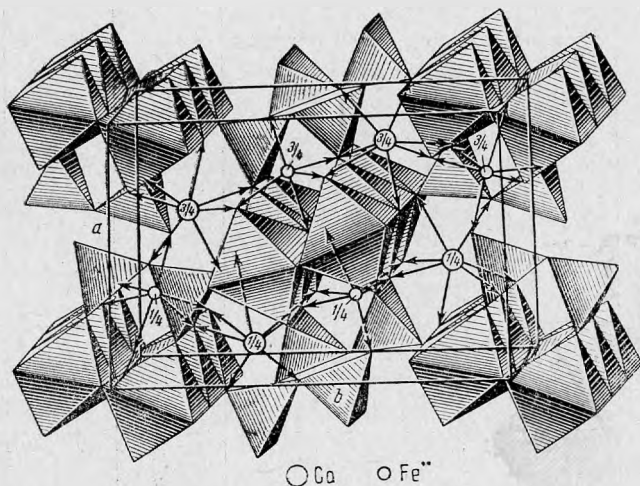


Рис. 2. Структура ильваита (по Белову и Мокеевой)

Для проверки этого предположения были сняты дебаеграммы четырех образцов ильваита с крайними содержаниями Mn (аналитик А. С. Анисимова). Съемка велась в камере с $2R=114$ мм на Fe -излучении, $d=0,6$ мм. Визуальное сравнение полученных пленок и расчеты межплоскостных расстояний показали, что по мере увеличения содержания Mn межплоскостные расстояния линий с большими углами отражения возрастают. Тем не менее однозначной зависимости установить не удалось. По-видимому, на изменение межплоскостных расстояний оказывают влияние также и колебания в соотношениях других окислов, как это предполагалось И. Г. Кузнецовым (1925) на основании сравнения соотношений гониометрических данных и химического состава.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В проходящем свете изучение свойств ильваита затруднено в связи с его интенсивной окраской и малой прозрачностью. Оптические свойства ильваита, приводимые разными авторами, очень разнообразны (табл. 2).

Нами, так же как в свое время Бёггильдом (1902), были изготовлены ориентированные по главным кристаллографическим сечениям предельно тонкие прозрачные шлифы крупных кристаллов ильваита из Тетюхе (обр. № 3)¹. При ярком освещении (осветитель ОИ-20 с лампочкой на

¹ Химический состав данного ильваита (вес.%) по Л. Н. Хетчикову (1956); SiO_2 — 29,60; Fe_2O_3 — 19,09; FeO — 26,29; MnO — 9,41; CaO — 12,66; MgO — 0,51; H_2O (+) — 2,54.

Таблица 2

Оптические свойства ильванта в проходящем свете (по данным разных авторов)

Автор	Плеохроизм	Ориентировка индикатрисы	Плоскость оптических осей	Знак	$2V$	Дисперсия $2V$	n_g	n_m	n_p	$n_g - n_p$
Лоренцен, 1881	a — светло-коричневый, b — коричнево-черный, почти непрозрачный, $b > a$	Острая биссектриса \perp (001)	(001)		Довольно велик					
Бёггильд, 1902	a — желтый наиболее светлый, b — коричневый, c — зеленый, наиболее темный, $c > b > a$	$N_g \parallel c$ $N_m \parallel a$ $N_p \parallel b$	(100)	+						
Сундьюс, 1915	c — зеленый; максимальная абсорбция	Острая биссектриса \perp (001)			2E, по Вюльфингу, $\sim 60^\circ$ откуда $2V \sim 21^\circ$					$n_m - n_p > 1,83$ (в плоскости бурой абсорбции)
Ларсен, 1921	$a = b$ — темно-зеленый, почти непрозрачный; c — желто-коричневый, светлый, $a = b > c$	$N_g \parallel c$ $N_m \parallel a$ $N_p \parallel b$	(100)	—	Мал	$r < v$ очень сильная	$1,91 \pm 0,01$ 1,92			Сильн.
Ниггли, 1926	Минимальная абсорбция $\parallel a$	Острая биссектриса \perp (001)	(100)	+						
Кузнецов, 1925	a — желто-бурый, наиболее светлый, $b = c$ — буро-черный, до непрозрачного, $c \gg b > a$		(010)							
Барсанов, 1941	c — красно-коричневый, a — черный $a > c$	$N_g \parallel a$ $N_p \parallel c$					$\sim 1,9$ (в сплавах)			

Винчелл, 1953	a — бурый, почти непрозрачный, b — буровато-желтый, c — темно-зеленый, $c > a > b$	$Ng \perp$ (001) $Np = b$	(100)	+	$2E = 60^\circ$	$r < v$ сильная	1,91—1,92 (по Ларсену)	1,89 (по Вюльфину)		Сильн.
Трегер, 1958	b — коричневым, очень темный, a — очень темно-коричневый, непрозрачный c — очень темно-зеленый, $c > a > b$	$Ng \parallel c$ $Nm \parallel a$ $Np \parallel b$	(100)	+	$\sim 60^\circ$	$r < v$ очень сильная	1,926	1,890	1,878	0,048
Белов, Мокеева, 1954			(100)*	—*						
Леонард и др., 1962	a — желто-коричневый, до коричневого, b — очень темно-коричневый, до непрозрачного, c — очень темно-коричневый до непрозрачного, $c > b > a$	$Ng \parallel a$ $Nm \parallel b$ $Np \parallel c$	(010)		$\sim 20^\circ - 30^\circ$ (измерен) $\sim 35^\circ$ (вычислен)	Очень сильная	$\sim 1,883$	$\sim 1,870$	$\sim 1,727$	$\sim 0,156$
М-ние Макгрей	c — дымчато-серый до непрозрачного, Nm — дымчато-бурый, Ng — коричневым до непрозрачного $Np \gg Ng > Nm$	$Np \parallel c$ Nm и Ng не опред.			$\sim 40^\circ$ (измерен) $\geq 30^\circ$ (вычислен)		$\sim 1,885$	$\leq 1,875$	$\leq 1,725$	$\geq 0,160$
Мозгова, Бородаев	a — темно-коричневый, b — желтовато-коричневый (изредка с зеленоватым оттенком), наиболее светлый, c — темно-зеленый до непрозрачного, $c > a > b$ $Np > Nm > Ng$	$Ng \parallel b$ $Nm \parallel a$ $Np \parallel c$	(100)	—	$\sim 37 - 48^\circ$ в белом свете (измерен); $25 - 29^\circ$ при $\lambda = 850 \text{ мкм}$ (измерен); 52° при $\lambda = 550 \text{ мкм}$ (вычислен)	$r < v$ очень сильная	1,976** $\pm 0,003$	1,865** $\pm 0,003$	1,681** $\pm 0,003$	0,255

* Значения получены теоретически из анализа структуры минерала.

** Определены А. Д. Рацесвым для $\lambda = 550 \text{ мкм}$ (обр. № 3)

относительно кристаллографических осей согласуются полностью с данными Трёгера и Винчелла: ориентировка же осей оптической индикатрисы в целом не совпадает ни с одним из значений, приводимых в литературе. Однако знак и положение плоскости оптических осей соответствуют теоретическим, выведенным из кристаллохимической структуры минерала (Белов и Моисеева, 1954).

В отраженном свете, как это уже указывалось Леонардом и др. (1962), ильваит изучен недостаточно.

Отражательная способность ильваита измерялась несколькими авторами как субъективными микрофотометрическими, так и объективными фотоэлектрическими методами (табл. 3). Как видно из этой таблицы, отражательная способность ильваита невелика и для средней части спектра в общем лежит в пределах 11—5%. Данные по ориентировке наименьшей оси индикатрисы отражательной способности, согласно большинству авторов, совпадают — $R_p \parallel c$; и лишь по данным Грея и Милмана параллельно оси c устанавливаются максимальные значения R . Сведения о расположении двух других осей индикатрисы (R_g и R_m) менее определены. Отражательная способность приводится лишь для 3—5 монохроматических участков спектра, что не дает возможности достаточно полно представить характер дисперсии R .

Нами исследовалась дисперсия отражательной способности ильваита для 8—13 интервалов видимого спектра. В качестве объекта исследования были взяты точно ориентированные полированные срезы по (100), (010), (001) тех же самых кристаллов из Тетюхе, которые изучались в проходящем свете (обр. 3). Для большей объективности изучение проводилось на двух фотоэлектрических приборах: на установке геологического факультета МГУ, смонтированной и подробно описанной А. Д. Ракчевым (1960), и в ЦНИГРИ на приборе ФМЭ-1, усовершенствованном П. С. Бернштейном.

В установку А. Д. Ракчева входит монохроматор УМ-2, дающий возможность производить измерения при любых длинах волн; принимающим устройством служит фотоэлектронный умножитель ФЭУ-19. В качестве эталона использовался пирит, отражательная способность которого была определена абсолютным методом на специальном приборе (Ракчев, 1964). Точность измерений — десятые доли процента.

Таблица 3

(по опубликованным данным) (в %)

Фотоэлектрический метод							Пудовкина (1957)
Капдеком, Журавский (1937)			Грей, Милман (1962)				
о. Эльба			λ , мик	$R_g \parallel c$	$R \parallel (001) \parallel a-b$	$R \parallel \text{призма} \parallel a-b$	
λ , ммк	$R_g \parallel b$	$R_p \parallel c$					
600—700	9,8	5,6	700	9,7	9,5	5,7	
			600	10,7	10,5	7,2	
589	9,9	6,4	575	9,5	9,0	7,0	
			520	13,0	12,2	12,0	
465	10,2	8,5	470	16,0	15,0	15,0	
				10,7	10,5	6,4	

На установке ФМЭ-1 в ЦНИГРИ монохроматический свет создается серией интерференционных фильтров, входящих в комплект прибора. В качестве эталона использовалось оптическое стекло тяжелый флинт—ТФ-10, отражательная способность которого была вычислена на основании известных показателей преломления. Использование дополнительных устройств по стабилизации тока на этой установке позволяет повысить точность измерений с 2% (точность фабричного прибора) до 0,8% от измеряемой величины. В обоих случаях применялся метод электрической компенсации изменчивости чувствительности фотоумножителя к различным областям спектра.

Таблица 4

Дисперсия отражательной способности ильванта из Тетюхе (%)

λ , мкм	На приборе А. Д. Ракчеева (МГУ)			На приборе ФМЭ-1 (ЦНИГРИ)		
	Rg	Rm	Rp	Rg	Rm	Rp
	b	a	c	b	a	c
668				9,4	9,4	5,15
662	9,5	9,5	6,7			
636	9,7 (a)	9,5 (b)	6,1			
624				10,0	9,9	6,05
613	9,9	9,5	6,0			
589				10,0	9,8	6,65
583	9,9	9,0	6,2			
559				9,4 (a)	9,3 (b)	6,7
558	9,9	9,3	7,0			
537	10,2	9,7	7,5			
518	10,2	9,7	8,1	10,25	9,7	7,5
500	10,2	9,8	8,0			
486	10,2	9,8	8,6			
482				10,6	10,1	8,4
472	10,2	9,8	8,7			
469				10,2	9,8	8,2
459	10,0	9,6	8,6			
447	10,1	9,9	9,1			
436	10,2	10,0	9,3			
433				10,4	9,8	8,6

Отражательная способность на каждом ориентированном срезе измерялась в направлении кристаллографической оси (шлиф устанавливался кристаллографической осью параллельно направлению колебаний поляризатора). При одном положении шлифа измерения проводились на 1—3 участках размером в несколько десятков микрон. Показатель отражения для заданной длины волны по определенной оси вычислялся как среднее арифметическое. Результаты сведены в табл. 4 и в виде кривых дисперсии показаны на графике (рис. 3).

Проведенные измерения дали близкие значения R для обоих приборов по всей области спектра и наиболее соответствуют опубликованным данным Леонарда и др. (1962). Умеренная отражательная способность ильванта, полученная экспериментально, довольно хорошо согласуется со значениями R, вычисленными по формуле Френеля на основании измеренных А. Д. Ракчевым показателей преломления (см. табл. 2 и рис. 3):

$R_g = 10,4\%$, $R_m = 9,1\%$, $R_p = 6,4\%$ ($\lambda = 550$ мкм; обр. 3). (По Рамдору — 1962, вычисленное значение R по направлению a равно 10%).

Полученные результаты подтверждают, что наименьший показатель отражения в ильваите всегда располагается параллельно оси c . Тем самым, по-видимому, данные Грея и Милмана в этом отношении ошибочны. Два других показателя отражения близки друг к другу по величине и для некоторых длин волн совпадают (табл. 4). В основном ориентировка этих осей индикатрисы — $R_g \parallel b$, $R_m \parallel a$ и только в одном участке спектра в их ориентировке отмечается инверсия (см. рис. 3).

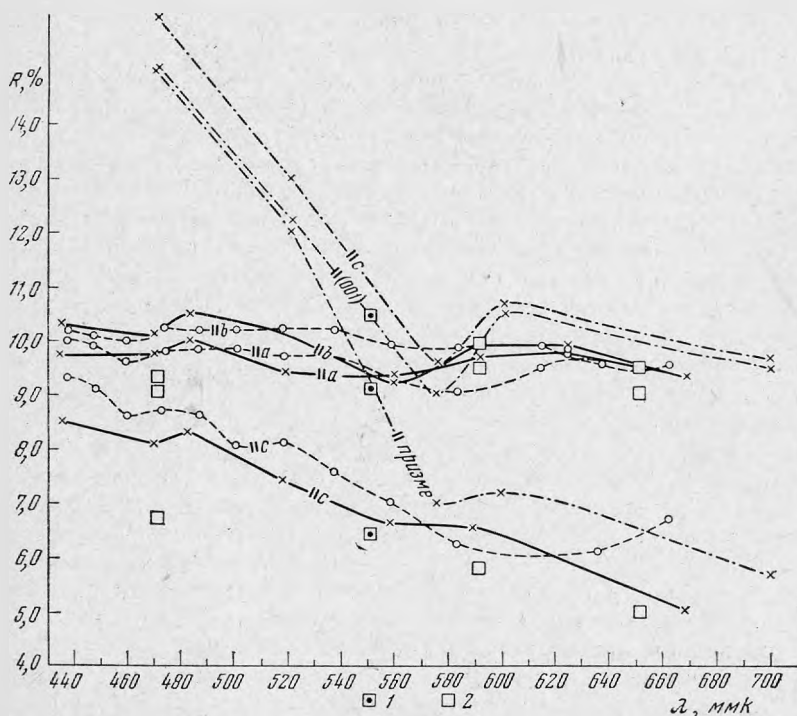


Рис. 3. Дисперсия отражательной способности ильваита: — — — по замерам в МГУ; — — — в ЦНИГРИ; — · — · — по данным Грея и Милмана

Измерения на ориентированных срезах еще нескольких образцов ильваита из других месторождений показали такое же расположение оптической индикатрисы.

Максимальная дисперсия отражательной способности, как это намечалось и по данным других авторов, присуща $R_p \parallel c$; с возрастанием λ величина R_p уменьшается, и на графиках в красной области спектра имеет место значительный прогиб или опускание кривой (см. рис. 3). Дисперсии R в направлении осей a и b практически не происходит; на графиках для этих осей заметны лишь небольшие прогибы в области средних и длинных волн. Сравнение с данными Грея и Милмана (1962), наиболее полными из опубликованных по дисперсии R ильваита, затруднительно, поскольку ими не приведена точная ориентировка замеров отражательной способности. В целом основная тенденция — понижение R с длиной волны — совпадает, но значения R в области зеленого и синего света по сравнению с нашими довольно сильно завышены.

Полученные количественные характеристики отражательной способности ильваита хорошо согласуются с визуальными наблюдениями. По оси c

минерал серый с голубовато-синим оттенком, что соответствует значительному прогибу кривой дисперсии в красной длинноволновой области спектра. По осям a и b окраска приблизительно одинаковая — серая с розоватым оттенком (по b при непосредственном сравнении с a наблюдается светло-серая окраска с очень слабым голубоватым оттенком). Розоватый оттенок, по-видимому, связан с незначительным подъемом кривых в длинноволновой области. Таким образом, максимальный плеохроизм отражения наблюдается в сечениях (100) и (010).

Попытки Леонарда и др. (1962) увязать разноречивость опубликованных данных по плеохроизму отражения ильваита с химическим составом не привели к положительному результату. Проведенное нами измерение дисперсии на трех шлифах ильваита, резко различающихся по содержанию Mn, показало одинаковый характер дисперсии. Таким образом, различия в характеристике плеохроизма у разных авторов, по-видимому, обусловлены лишь субъективным восприятием цветового оттенка.

На тех же ориентированных аншлифах кристаллов ильваита (обр. 3, Тетюхе) были изучены так называемые вращательные свойства по методу, разработанному Кемероном (1950). Теоретические основы метода, так же как и его практическое использование на отечественной аппаратуре, описаны одним из авторов в специальной статье (Бородаев, 1965).

В основе метода лежит свойство полированной поверхности при отражении падающего на нее сходящегося поляризованного света поворачивать, или вращать, плоскость поляризации. В случае анизотропных сред возникает дополнительное вращение, обусловленное анизотропией. Сущность метода сводится к определению углов этого вращения, характерных для каждого минерала, путем изучения возникающих в сходящемся свете поляризационных фигур¹. В результате устанавливаются следующие константы и свойства: A_r — видимый угол вращения плоскости поляризации, вызванного анизотропией минерала; DA_r — относительная дисперсия видимого угла вращения ($r > v$ или $v > r$) и ее численная величина, определяемая по разности A_r для крайних длин волн; степень расхождения изогир, позволяющая судить об интенсивности вращения; DR_r — относительная дисперсия вращения плоскости поляризации, вызванного отражением ($r > v$ или $v > r$); RS — направление вращения, вызванного анизотропией, по отношению к каким-либо кристаллографическим элементам минерального зерна (удлинению, спайности, двойниковым швам и др.). Дополнительным качественным признаком служит характеристика внешнего вида поляризационных фигур и прежде всего цвет и густота окраски кайм дисперсии вдоль изогир. Последние, хотя в некоторой степени и зависят от применяемой микроскопической системы, тем не менее позволяют приближенно оценивать величину дисперсии вращения.

Вращательные свойства ильваита уже исследовались некоторыми авторами за рубежом (Кацдеком, 1946; Кемерон и др., 1961; Леонард и др., 1962). Изучение проводилось разными методами в различных участках спектра и не для всех сечений минерала, в связи с чем результаты трудно сопоставимы и не отличаются полнотой (табл. 5).

Для определения вращательных свойств главных сечений ильваита нами использовались микроскоп МИН-8 с опак-иллюминатором ОИ-12 и микроскоп «MeF» фирмы Рейхерт. В обоих случаях в качестве верхнего николя применялся накладной анализатор Лейца. Для получения сходящегося света при работе с МИН-8 использовался объектив $40\times$, с микроскопом Рейхерта — $85\times$. Монохроматический свет на МИН-8 получался с

¹ Углы вращения менее точно могут быть измерены также в параллельном свете методом, описанным Кацдеком (1946).

Таблица 5

Углы вращения плоскости поляризации ильваита
(по опубликованным данным)

Автор и метод определения ¹	λ , мкм	A_r в сечениях		
		(100)	(010)	(001)
Кемерон и др. (1961), в сходящемся свете	470*	3,4°	—	—
	520	4,7	—	—
	546	5,8	—	—
	589*	8,2	—	—
	620*	10,4	—	—
	650	11,6	—	—
Капдеком (1946), в параллельном свете	Голубой	3°+	2,5°	—
	Желтый	7	6	<1°
	Красный	8+	7+	—
Капдеком (1946),** вычислено	Голубой	2,5°	—	—
	Желтый	6,5	—	—
	Красный	8,5	—	—
Капдеком (1946),*** вычислено	Зеленый	—	4°	—
	Желтый	—	7	—
	Красный	—	6,5	—

* Подчеркнуты значения, полученные при длинах волн, близких к использованным в настоящей работе.

** Вычисления проведены по показателям отражения, определенным Л. Журавским.

*** Вычисления проведены по показателям отражения, определенным П. Рамдором и Г. Шнейдерхеном.

помощью имеющихся в микроскопе интерференционных светофильтров. На микроскопе Рейхерта применялись фильтры прибора ОКФ-1. Результаты изучения всех трех ориентированных срезов ильваита сведены в табл. 6.

Измерения A_r , проведенные на двух различных микроскопах, показывают высокую степень сходимости результатов, к которым довольно близки и данные остальных авторов. Исключение составляют несколько завышенные результаты Кемерона и др. (1961) при длинах волн 589 и 620 мкм. Как указывают Леонард и др. (1962), их данные измерений A_r ильваита оказались также несколько меньшими по сравнению с данными Кемерона. К сожалению, авторы не приводят численных характеристик. Качественная характеристика поляризационных фигур у Леонарда и др. в основном совпадает с нашими данными, за исключением относительной дисперсии вращения отражения (DR_r), которая у этих авторов получилась $v > r$, благодаря обратному расположению цветных кайм.

Рассмотрение табл. 6 показывает, что вращательные свойства ильваита и прежде всего величина A_r зависят от ориентировки разрезов и непосредственно связаны со степенью анизотропии этих сечений. Несколько меньшее значение величин A_r в срезе (010) по сравнению с A_r сечения (100) еще раз подтверждает правильность ориентировки осей индикатрисы R_g и R_m соответственно параллельно кристаллографическим осям b и a .

При определении A_r в оранжевом свете (583 мкм) на срезе (100) для ряда образцов ильваита с разным содержанием Mn и Sn наметилась лишь

Таблица 6

Вращательные свойства различных сечений ильванта из Тетюхе, определенные на микроскопах МИН-8 и MeF фирмы Рейхерт

		(100)	(010)	(001)
МИН-8	Видимый угол вращения A_r			
	486 м.мк	3,6°	3,2°	0,4°
	589 м.мк	6,9	5,2	0,8
	620 м.мк	8,2	6,3	0,9
	Величина дисперсии видимого угла вращения для интервала 620—486 м.мк	4,6	3,1	0,5
MeF	Видимый угол вращения A_r			
	479 м.мк	4,2	3,1	0,4
	583 м.мк	6,7	5,1	0,8
	628 м.мк	8,5	6,8	1,0
	Величина дисперсии видимого угла вращения для интервала 628—479 м.мк	4,3	3,7	0,6
Расхождение изогир в приближенных % к диаметру поля зрения		50%	50%	5%
Относительная дисперсия видимого угла вращения DA_r		$r > v$ очень сильная	$r > v$ очень сильная	Не проявляется
Относительная дисперсия вращения отражения DA_r		$r > v$ слабая	$r > v$ слабая	Нет
Направление вращения, вызванного анизотропией RS		(—) ось c		(+) ось b
Поляризационные фигуры после вращения анализатора		Черные изогирь; светло-оранжевые каймы на вогнутых сторонах на (100) более яркие; бледные зеленовато-серые — на выпуклых		Черные изогирь на белом поле
Поляризационные фигуры при положении минерала под 45°; николи-		Черные узкие изогирь; широкие цветные каймы: на вогнутых сторонах — яркие синезеленые, на выпуклых — яркие оранжево-красные; поле между изогирями также оранжево-красное		Черные размытые изогирь на белом фоне; в середине поля серые каймы обеих изогирь смыкаются

зависимость между A_r и количеством Mn; при малом содержании Mn ($0, n\%$) $A_r = 6,2^\circ$, при большом (10,64% MnO) — $7,5^\circ$.

Сопоставление полученных данных по ориентировке осей индикатрис проходящего и отраженного света ($Rp \parallel Np \parallel c$ и т. д.) показывает их полное соответствие. Проведенное ранее Кацдекомом (1946) подобное сопоставление своих замеров в отраженном свете ($Rp \parallel c$) с данными Ларсена и Бермана (1921) для проходящего света ($Ng \parallel c$) заставило его высказать сомнение относительно правильности последних определений. Комплексное оптическое исследование, выполненное на одних и тех же образцах, показало справедливость высказываний Кацдекома, и таким образом основной спорный вопрос по оптике ильваита, по-видимому, находит свое разрешение.

Оптические свойства ильваита, как уже указывалось Н. В. Беловым и В. Н. Мокеевой (1954), определяются расположением наиболее оптически активных ионов Fe^{2+} . Плотность ионов Fe^{2+} максимальна в направлении оси c и минимальна по оси b (см. рис. 2). В соответствии с этим параллельно оси c в ильваите определяются меньшие показатели преломления и отражения, а по оси b — максимальные. В направлении сдвоенных колонок Fe^{2+} -октаэдров отмечается также и максимальная дисперсия отражения.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В некоторых старых сводках (Хинце, Ниггли) указывалось, что ильваит является хорошим проводником электричества, однако в более поздней литературе данные по электрическим свойствам ильваита отсутствуют.

Исследование термоэлектрических свойств нами проводилось в минералогической лаборатории ВИМС при консультации Г. А. Горбатова и У. Г. Муратова на опытной установке УТЭМ-1. Прибор обеспечивает измерение термо-э.д.с. компенсационным способом. Холодным электродом служит массивный латунный никелированный столик, температура которого соответствует комнатной; горячим электродом служит плоско заточенный спай хромель-алюмелевой термопары. Разность температур между электродами в наших опытах поддерживалась около $120^\circ C$. Собственная термо-э.д.с. датчика, обусловленная разнородностью материала горячего и холодного электродов, в среднем 5 мкв/град . При измерении кристаллы или осколки (размером от десятых долей до целых единиц сантиметра) зажимаются между «холодным» и «горячим» электродами. Результат записывается в виде коэффициента термо-э.д.с. (α , мкв/град).

Первые измерения термо-э.д.с. ильваита, а также замеры его диэлектрической проницаемости показали, что ильваит относится к минералам — полупроводникам с преобладающей проводимостью электронного типа, близким к диэлектрикам (отрицательные термо-э.д.с., $\epsilon > 80$). Кроме того, обнаружались значительные колебания величин термо-э.д.с. при измерении на осколках ильваита — от нуля до $30\text{--}40 \text{ мкв/град}$, что намного превышает погрешность определения на данном приборе — $5\text{--}6 \text{ мкв/град}$. Это заставило предположить наличие анизотропии изучаемого свойства и провести специальное исследование.

Анизотропия термо-э.д.с. изучалась на кристалликах ильваита из Тетюхе (обр. 3) размером от $0,5$ до $1,5 \text{ см}$ по оси c . Измерения проводились перпендикулярно к граням призмы (110), (101), а также в направлении всех осей второго порядка (следовательно, вдоль координатных осей a , b , c). Результаты измерений (табл. 7) показывают, что величина термо-э.д.с. действительно заметно колеблется в зависимости от направления в кристалле. Наличие анизотропии кроме того специально проверялось на отдельных мелких изометричных осколках. Оказалось,

Таблица 7

Анизотропия коэффициента термо-э.д.с. (α , *мкв/град*) кристаллов ильваита из Тетюхе*

Направление в кристалле	Образец № 3			Образец № 29
	крупный	средний	мелкий	мелкий
\perp (110)	7,1	3,9	9,0	
\perp ($\bar{1}\bar{1}0$)	13,6	9,1	4,5	
$\parallel b$	23,4	18,1	21,4	
$\parallel a$	34,5	25,9	31,1	
$\parallel c$	—	—	—	
\perp (101)				Следы

* Каждое значение — среднее из 5—6 измерений.

что при различной ориентировке одного и того же осколка значения термо-э.д.с. существенно изменялись.

Судя по минералогической литературе, подобная анизотропия термо-электрических свойств для минералов еще не описывалась. В то же время физиками на ряде монокристаллов интерметаллических соединений (CdSb , ZnSb и др.) установлена анизотропия электрических свойств, включая термо-э.д.с., и делались попытки ее теоретической интерпретации (Андроник, 1957; Кот и Крецу, 1959). Так, в частности И. К. Андроником, анизотропия термо-э.д.с. CdSb увязывалась с различной концентрацией акцепторов и доноров.

Сопоставление полученных данных по термо-э.д.с. с кристаллохимической моделью ильваита (см. рис. 2) показывает, что описанная анизотропия, подобно оптическим свойствам, обусловлена расположением ионов железа. Изменение величины термо-э.д.с. происходит в обратной зависимости от плотности этих ионов. Так, в направлении оси c значение α -термо-э.д.с. минимально, а плотность ионов Fe^{2+} наибольшая. Перпендикулярно к грани (110), а также по осям b и a плотность ионов Fe^{2+} последовательно снижается, а термо-э.д.с. в тех же направлениях соответственно возрастает. Поскольку известно, что величина термо-э.д.с. обратно пропорциональна количеству носителей тока, можно сделать вывод, что в данном случае основными донорами в структуре являются ионы Fe^{2+} .

Таким образом, при изучении термоэлектрических свойств минералов надо иметь в виду возможную анизотропию этих свойств. При замерах на неориентированных зернах и шлифах анизотропия может быть причиной значительного разброса получаемых результатов (аналогично тому, как это установлено при изучении микротвердости).

Зависимость между термо-э.д.с. ильваита и его составом (содержанием олова). Для этой цели были взяты крайние в отношении олова образцы ильваита: без олова — № 31, № 42; и с максимальным содержанием олова — № 34 ($\text{Sn} = 0,96\%$), № 41 ($\text{Sn} = 0,9\%$) и № 1 ($\text{Sn} = 0,1\%$). Для каждого образца проводилось по 50—100 испытаний на осколках с величиной ребер 1—2 мм. Полученные результаты сгруппированы в вариационные ряды распределения, как это рекомендуется Г. А. Горбатовым. Ширина интервалов для всех рядов выбрана 10 *мкв/град*, что превышает в два раза ошибку измерения и должно нивелировать разброс, связанный с погрешностью прибора (рис. 4, на графике представлены для ясности лишь три кривые).

Все образцы показали довольно значительный разброс величин, обусловленный, видимо, описанной выше анизотропией, и характеризуются,

за исключением образца 42, одновершинными (одномодалными) кривыми. (На кривой образца 42, содержащего мельчайшие включения магнетита, отмечается 3 максимума и наибольший разброс значений. Подобного рода кривые были получены и Г. А. Горбатовым на материале, неоднородном по своим термоэлектрическим свойствам.) Кривые образцов оловосодержащего ильваита имеют меньшую на один интервал модалную величину коэффициента термо-э.д.с. (5—15 мкв/град против 15—25 мкв/град у ильваита без олова.)

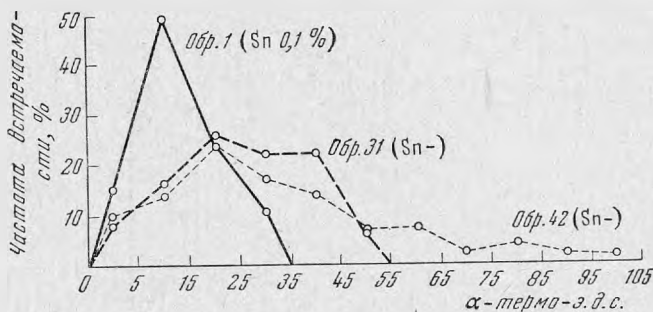


Рис. 4. Вариационные кривые α -термо-э.д.с. образцов ильваита с разным содержанием олова

Полученные результаты хорошо согласуются с предположением Г. П. Барсанова (1944) об изоморфном вхождении олова в ильваит. Во-первых, форма вариационных кривых оловосодержащего ильваита указывает на отсутствие механических примесей (ср. с кривой обр. 42). Отсутствие примесей подтверждено также прямым наблюдением полированных шлифов в отраженном свете ($\times 2200$; микроскоп «MeF»), а также визуальным просмотром угольных реплик со скола кристалла оловосодержащего ильваита (обр. 1) под электронным микроскопом ($\times 6000$).

Во-вторых, уменьшение α -термо-э.д.с. в присутствии олова в ильваите находится в согласии с теоретическими представлениями о зависимости термо-э.д.с. от изоморфных примесей: при замещении Fe^{2+} на Sn^{4+} число носителей тока увеличивается и термо-э.д.с. соответственно уменьшается. С учетом новых радиусов ионов Аренса: $R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71$, $R_{\text{Fe}^{2+}} = 0,74$, $R_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$ (по Штрунцу, 1962) надо ожидать изоморфное замещение оловом именно Fe^{2+} , а не Fe^{3+} , как это первоначально предполагалось Г. П. Барсановым на основании ионных радиусов В. М. Гольдшмидта.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА — МИКРОТВЕРДОСТЬ, МИКРОХРУПКОСТЬ, УПРУГОСТЬ

В справочниках для ильваита указывается твердость по Моосу — $5\frac{1}{2}$ —6. Отмечалась анизотропия твердости царапания: $\parallel c$ — 6, $\perp c$ — меньше (Лоренцен, по Хинце). Опубликованные спорадические сведения по микротвердости ильваита приведены в табл. 8.

Нами проведено систематическое изучение ильваита методом микротвердости на двух приборах: отечественном микротвердометре ПМТ-3¹ и пенетрометре, прилагаемом к универсальному микроскопу «MeF» фирмы Рейхерт.

¹ Тарирован по каменной соли: при $P = 5 \text{ г}$, $H_{\text{NaCl}} = 19,5 \text{ кг/мм}^2$.

Таблица 8

Микротвердость ильваита по данным разных авторов

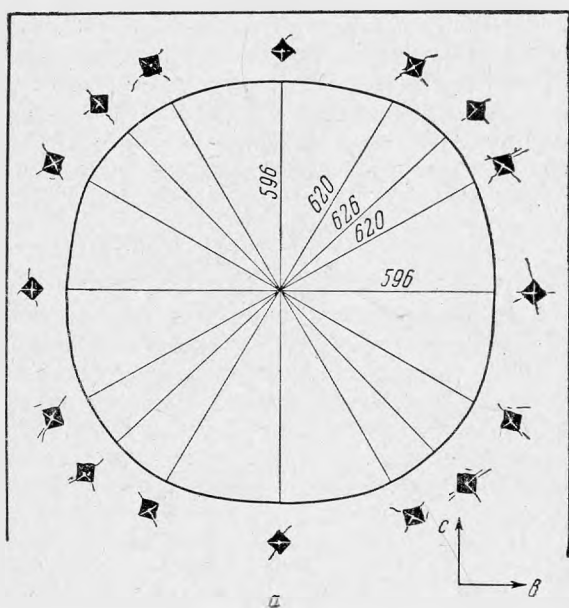
№ п/п	$H_{\text{ср.}}$, кг/мм ²	$H_{\text{max.}}$, кг/мм ²	$H_{\text{min.}}$, кг/мм ²	Нагрузка, Г	Автор	Примечание
1	820	1050	614	100—200	Лебедева, 1963	
2	805	—	—	50	Велчев, 1962	MnO — 12,77%
	774	—	—	100		Sn—0,03—0,06%
3		579	430		Пудовкина, 1957	
4		642	593		Бадалов, Голованов, 1962	MnO — 3,47%
5		713	471		Янулова, 1963	

Анизотропия микротвердости исследовалась на ориентированных шлифах тех же кристаллов тетюхинского ильваита (обр. № 3), вырезанных по трем главным кристаллографическим сечениям.

Для изучения векторных свойств твердости, т. е. полярной анизотропии, по С. Д. Дмитриеву (1951), или анизотропии I рода, по С. И. Лебедевой (1963), использовался пенетрометр Рейхерта, поскольку на этом микроскопе имеются поляриды и необходимое вращение столика на 360° , отсутствующие на ПМТ-3. На каждом из выбранных разрезов испытание (нагрузка 50 г) проводилось при повороте шлифа относительно плоскости колебания поляризатора на следующие углы: 0, 30, 45, 60, 90, 120, 135, 150, 180, 210, 225, 240, 270, 300, 315, 330° . При нулевом положении шлифа с плоскостью колебания поляризатора совпадала одна из кристаллографических осей кристалла.

Результаты измерений (табл. 9) — среднее арифметическое из симметричных замеров — нанесены в определенном масштабе на круговые графики — розетки твердости (рис. 5, а, б, в). На них же показаны отпечатки (микрофото), получающиеся при соответствующих углах поворота кристалла.

Как следует из табл. 9 и рис. 5, на всех разрезах минимальные значения H соответствуют горизонтальным и вертикальным диаметрам, совпадающим со следами плоскостей (001), (010) и (100), в то время как максимальные значения характерны для диагональных направлений. Это значит, что наименьшая микротвердость ильваита отмечается в направлении его плоскостей спайности. Такая закономерность уже отмечалась в литературе для других минералов (Toubeau, 1962), и ее предлагалось использовать в некоторых случаях для выявления спайности в полированных



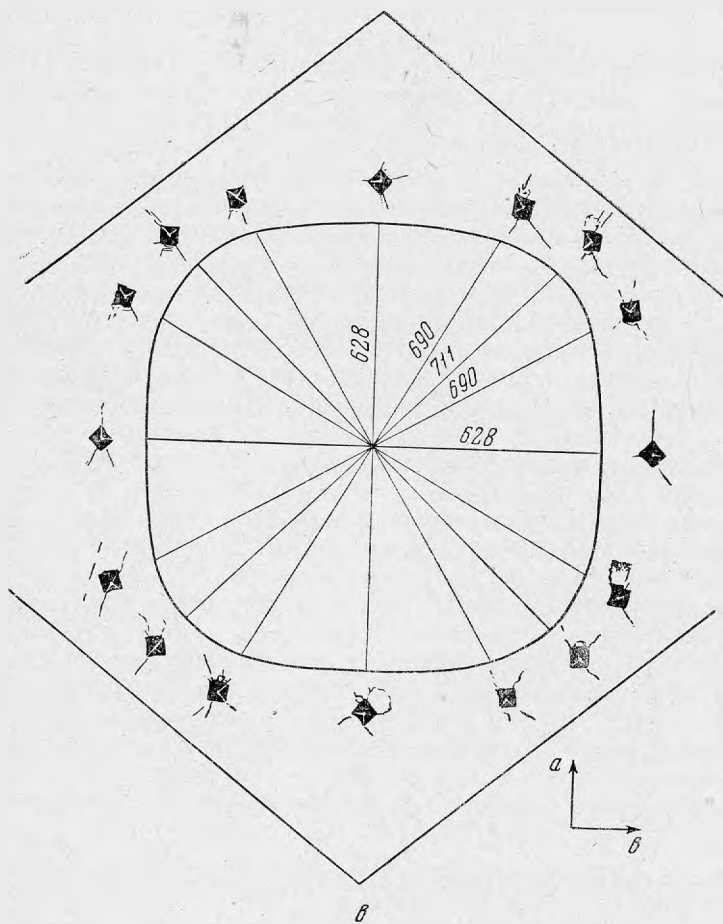
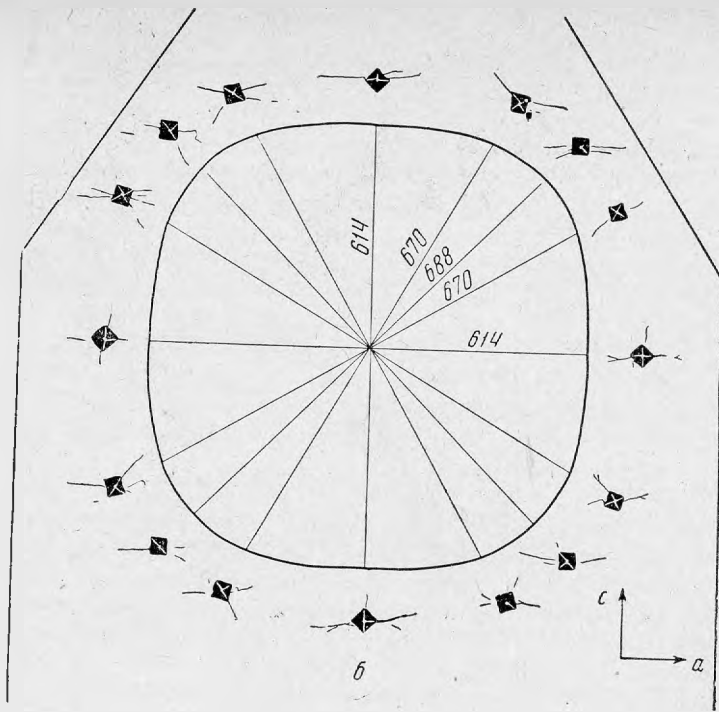


Рис. 5. Розетка микротвердос-
ти и отпечатки
ильваита на
разрезах:

a — (100); б —
(010); в — (001)

Таблица 9

Результаты измерения полярной анизотропии микротвердости

Разрез кристалла	Микротвердость (H , $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$)					$H_{\text{ср}}$, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ для каждого разреза	$\Delta H = H_{\text{max}} - H_{\text{min}}$	K_H кристалла
	при углах поворота							
	0°	30°	45°	60°	90°			
(001)	628	690	711	690	628	669,5	83	$\frac{711}{596} = 1,19$
(010)	614	670	688	670	614	651	74	
(100)	596	620	626	620	596	611	30	

шлифах. Анизотропия твердости в пределах каждой плоскости в общем незначительна, но выдержана (см. ΔH в табл. 9). На небольшую величину полярной анизотропии указывает и форма отпечатков: она почти не отклоняется от квадратной. Максимального значения анизотропия достигает на разрезе (001) $\Delta H = 83 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, где отмечаются следы наиболее ясной (010) и наиболее слабой (100) спайности.

Выбранные сечения ильваита несколько различаются между собой по средним значениям микротвердости (см. $H_{\text{ср}}$ в табл. 9). Следовательно, для ильваита характерна также и гранная анизотропия, или анизотропия II рода по С. И. Лебедевой. Коэффициент этого вида анизотропии $K_H = \frac{669,5}{611} = 1,10$. Близкие значения по гранной анизотропии для тех же шлифов дали замеры на ПМТ-3 (нагрузка 100 г): на (001) — 674,6; (100) — 656,4; (010) — 587,0 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, откуда $K_H = \frac{674,6}{587,0} = 1,14^*$. С учетом всего разброса значений, порожденного анизотропией обоих типов, т. е. общей анизотропией структуры кристалла в целом, коэффициент увеличивается до 1,19 (см. табл. 9). Большой же разброс значений может быть порожден другими причинами (примеси, несовершенства кристалла и др.).

Наблюдающаяся анизотропия микротвердости не совпадает с указанной выше анизотропией царапания. По-видимому, это связано с квадратной формой пирамиды, благодаря которой могут различаться лишь ортогональные и диагональные положения индентора, поэтому направления \parallel с и \perp с, отличающиеся по твердости царапания, в данном случае одинаковы. Вероятно, анизотропия микротвердости по этим направлениям должна проявиться при использовании пирамиды Кнупа с ромбическим основанием.

Полученные данные по микротвердости ильваита находятся в согласии с кристаллохимической структурой минерала. Наибольшая твердость характерна для плоскости (001), которая отличается и большей плотностью атомов, чем остальные сетки (см. рис. 2). Анизотропия микротвердости связана в данном случае с наличием спайности, которая в свою очередь обусловлена расположением в структуре островных групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. По Н. В. Белову и В. Н. Мокеевой (1954), степень совершенства спайности ильваита (010), (001) и (100) уменьшается обратно пропорционально количеству общих вершин у островных групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и Fe^{2+} -октаэдров.

Анизотропия микрохрупкости и упругости исследовалась по искажению формы отпечатков и расположению вокруг них трещин.

* Вычислялось среднее арифметическое из 10 замеров, поскольку полярная анизотропия незначительна.

Наиболее заметно изменение формы отпечатка на плоскости (100) (см. рис. 5, а). У всех отпечатков стороны отклоняются от прямолинейных: в ортогональных положениях они вогнуты, в диагональных — вертикальные стороны слабо вогнуты, а горизонтальные часто представлены выпуклыми линиями. Трещины разрыва вокруг отпечатков обычно незначительны по величине, иногда извилисты, зазубрены и располагаются в основном в диагональных направлениях, т. е. не совпадают со следами спайности. При косых положениях индентора отмечаются небольшие ровные горизонтальные трещинки, по-видимому, следы скольжения. Таким образом, данный разрез характеризуется сильным проявлением упругих сил без ярко выраженной их анизотропии и незначительной хрупкостью.

На плоскости (010) (см. рис. 5, б) стороны отпечатков отклоняются от прямолинейных только при косых положениях индентора. (Горизонтальные стороны остаются почти прямолинейными, а две другие превращаются в вогнутые.) Трещины разрыва обычно четко выражены — длинные, часто очень ровные. Трещины скольжения не отмечаются совсем. Наиболее выдержанное направление трещин — горизонтальное, т. е. совпадающее со следом ясной спайности по (001). Следовательно, для данного разреза характерна меньшая величина силы упругости, большая хрупкость и ясно выраженная анизотропия этих свойств: наибольшая упругость в горизонтальном, а наибольшая хрупкость в вертикальном направлении.

На последнем разрезе (001) (см. рис. 5, в) искажение формы отпечатков менее закономерно. Очень характерны крупные трещины разрыва, разнообразные сколы и следы скольжений. Из трещин только часть прослеживается в вертикальном или близком к нему направлении, т. е. совпадает со следом наиболее ясной спайности ильваита. Скольжения, как и на плоскости (100), наблюдаются при косой ориентировке индентора в горизонтальном направлении. Этот разрез может расцениваться как самый хрупкий, а действие упругих сил на нем менее выразительно.

Относительно связи описанных свойств ильваита с его кристаллохимическим строением можно отметить следующее. Согласно Д. Б. Гогоберидзе (1952), трещины, возникающие при фигуре удара, идут не только вдоль мест наименьшей прочности, но и в направлении максимальных упругих натяжений. В случае, когда эти направления в кристалле не совпадают, образующиеся трещины не всегда следуют плоскостям наименьшей прочности, т. е. спайности. Гогоберидзе в качестве примера приводит каменную соль, в которой трещины удара располагаются по плоскостям ромбодоэкаэдра, а не по плоскостям спайности — по кубу. Направления трещин вокруг отпечатков в ильваите также в большинстве случаев не проходят по спайности, и таким образом, максимальные

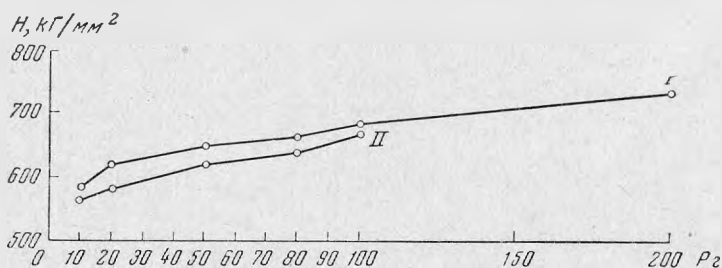


Рис. 6. График зависимости микротвердости ильваита от нагрузки
I — замеры на ПМТ-3; II — замеры на микроскопе «МеГ»

упругие натяжения, по-видимому, также не совпадают со спайностью. В связи с этим можно предположить, что распределение упругих сил в ильваите определяется не группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, как в случае спайности (см. выше), а другими структурными единицами.

Действительно, упругость и хрупкость ильваита обнаруживают большую связь с расположением сдвоенных колонок Fe^{2+} -октаэдров. Разрез (100), характеризующийся максимальной упругостью и минимальной хрупкостью, почти параллелен широкой сдвоенной плоскости колонок (см. рис. 2). В разрезе (010) с меньшей упругостью и большей хрупкостью наблюдается только одинарная цепочка октаэдров из сдвоенной колонки. И, наконец, на плоскость (001) с наименьшей упругостью и максимальной хрупкостью колонки выходят торцом. Однако некоторое влияние оказывает и распределение групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Так, анизотропия упругости практически не проявляется на (100), где сдвоенные колонки Fe^{2+} -октаэдров соединяются сверху и внизу поперечными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Максимальная анизотропия этих свойств наблюдается на плоскости (010), в пределах которой поперечные группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ отсутствуют. И как раз именно в этом разрезе трещины вокруг отпечатков следуют по плоскостям спайности. Распределение $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -групп является, по-видимому, определяющим при скольжении: следы скольжения наблюдаются только $\parallel b$, т. е. в направлении, в котором вытянуты все группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ своей длинной осью.

Таблица 10

Зависимость микротвердости ильваита от содержания олова

№ п/п	№ образца	Месторождение	Mn, %	Sn, %	$P_{\text{ср}}$, кг/мм ²	H_{max}	H_{min}	K_H
1	34	Малый Мукулан		0,96	738	774	691	1,1
2	35	Италия, Капа Каламита		0,28—0,30	718,4	794	652	1,2
3	41	Силезия	<i>n</i>	0, <i>n</i> +	707,0	734	678,8	1,08
4	7	Тетюхе (Верхний р-к)	0, <i>n</i> +	0,17	656,4	744	554,6	1,19
5	19	Тырны-Ауз	0, <i>n</i> +	0,16	651	683	642	1,07
6	17	Тетюхе (1 Сов. р-к)	<i>n</i>	0,1	696,3	774	572	1,34
7	32	Дашкесан	<i>n</i> —	0,11	683,6	774	586	1,32
8	1	Тетюхе (Верхний р-к)	0, <i>n</i>	0,10	683	762	642	1,19
9	37	Югославия	<i>n</i>	0,1	645,6	691,2	507	1,11
10	39	Япония	<i>n</i> —	0,1	626,7	683	572	1,19
11	43	Гиссарский хр., Сангар- дак	<i>n</i> +	0,0 <i>n</i>	617,4	707,6	537,2	1,31
12	38	Италия	1	0,0 <i>n</i> +	609,6	674,8	479	1,41
13	12	Тетюхе (Верхний р-к)	0, <i>n</i> +	0,0 <i>n</i> —	608,4	683	548,8	1,25
14	22	Тырны-Ауз	0, <i>n</i>	0,0 <i>n</i> —	605	674,6	525,6	1,28
15	28	Тетюхе (Верхний р-к)	1	0,0 <i>n</i>	601,4	674,8	489	1,39
16	31	Югославия, Тречча		0,00 <i>n</i> —	656	674,6	587	1,14
17	23	Тетюхе (Верхний р-к)	1	0,00 <i>n</i>	600,4	683	537,2	1,27
18	15	То же	0, <i>n</i> +	0,00 <i>n</i> +	589	642	566	1,14
19	25	Тетюхе (1 Сов. р-к)	0,44	0,00 <i>n</i>	575,4	614	509	1,2
20	29	Тетюхе (Хруст. Отв.)	10,64	—	584,6	658,4	484	1,36
21	42	Минбулак, Чаткальский хр.	<i>n</i>	—	574,7	707,6	379,7	1,88
22								
23	33	Угловское, Приморье	12,17	—	569,4	691	397,8	1,71
	24	Тетюхе (Верхний р-к)	4,47	—	549	614	464	1,36

Таким образом, формы отпечатка, расположение трещин вокруг них и анизотропия микротвердости самым тесным образом связаны с кристаллохимическим строением минералов.

Влияние нагрузки на значение микротвердости ильваита исследовалось на ПМТ-3 при нагрузках 10, 20, 50, 80, 100 и 200 г и на пенетрометре Рейхерта при тех же нагрузках, кроме 200 г (ограничение вызвано техническими условиями устройства прибора). При каждой нагрузке производилось по 5 замеров и вычислялось среднее арифметическое. Результаты (рис. 6) показывают, что микротвердость ильваита с увеличением нагрузки постепенно возрастает (на ПМТ-3 от 583,1 кг/мм² при $P = 10$ г до 733 кг/мм² при 200 г). Наименее достоверны самые крайние значения: при 10 г в связи с очень малой величиной диагонали отмечается больший разброс значений; при 200 г появляются крупные трещины.

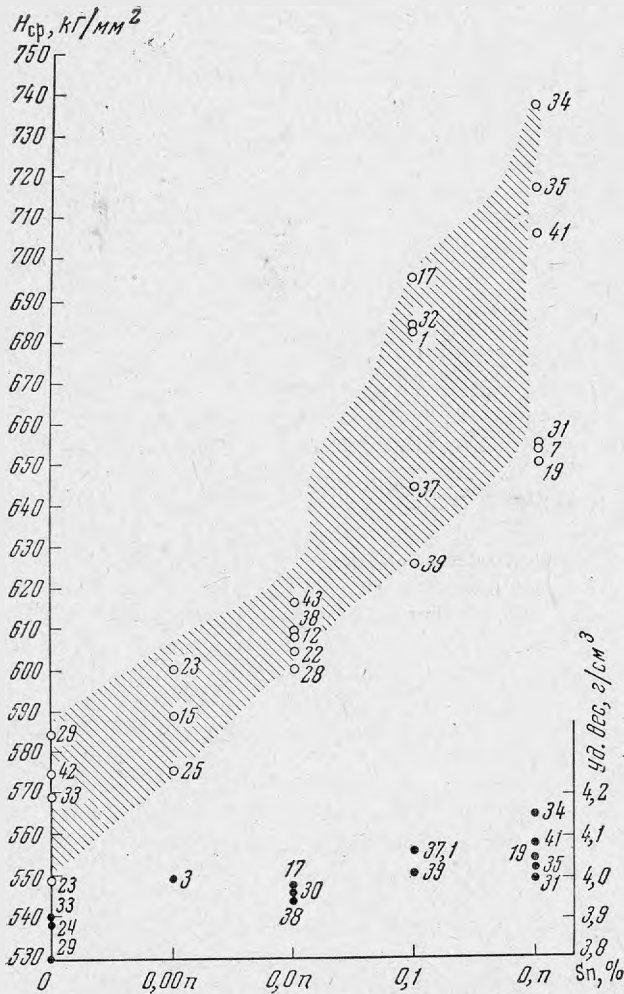


Рис. 7. Зависимость микротвердости и удельного веса ильваита от содержания в нем олова. Заштрихована область разброса значений H , лежащая в пределах коэффициента анизотропии микротвердости

Зависимость микротвердости от химического состава ильваита изучалась на 24 полированных запрессовках разноориентированных зерен ильваита. Первоначально на пяти наугад выбранных образцах (№№ 24, 29, 35, 37, 43) было произведено по 30—40 замеров. Модальные значения микротвердости на полученных вариационных кривых оказались близкими среднему арифметическому значению, что вполне соответствует незначительной величине коэффициента анизотропии (см. выше). В связи с этим в дальнейшем определения велись вычислением среднего арифметического из 10 замеров на каждой запрессовке. Результаты измерений приведены в табл. 10 и показаны на рис. 7.

Как видно из табл. 10, между содержанием Mn в образцах ильваита и их микротвердостью связи не устанавливается, что и следует ожидать, исходя из одинаковой валентности и близости ионных радиусов Mn^{2+} и Fe^{2+} . Ясно намечается прямая зависимость между микротвердостью ильваита и содержанием в нем олова: H ильваита без олова — 550—580 $\kappaГ/мм^2$, при содержании олова 0,5—0,9% — $H = 650—740 \kappaГ/мм^2$.

Это находится в полном соответствии с представлением об изоморфном вхождении олова в ильваит на место двухвалентного железа — увеличение вдвое валентности одного из элементов структуры ильваита должно вызывать как раз возрастание его микротвердости¹. Если же допустить наличие в ильваите микровключений станнина, то при небольшом их количестве микротвердость ильваита должна оставаться постоянной, а при значительном — уменьшаться, поскольку H станнина всего около 200 $\kappaГ/мм^2$. (Микротвердость микрогетерогенных сростаний специально изучалась для металлов — см. Глазов и Вигдорович, 1962.)

ПРОЧИЕ СВОЙСТВА

Удельный вес ильваита в справочниках указывается 3,8—4,12 (вычисленный — 4,02). Определение удельного веса 10 образцов ильваита с различным содержанием олова показало (см. рис. 7), что в общем с увеличением количества олова удельный вес ильваита возрастает от 3,81 до 4,08 (метод гидростатического взвешивания и микрометод; лаборанты В. С. Амелина и Е. Л. Погодина).

Травление ильваита в полированных шлифах, согласно П. Рамдору, изучено недостаточно. По Леонарду и др. (1962), из стандартных реактивов положительную реакцию травления имеет только HCl, из нестандартных — царская водка. Бёггильд (1902) отмечал положительное действие на ильваит концентрированных HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ и др. кислот, а также щелочей при разной длительности воздействия (от нескольких секунд для HF до нескольких недель для щелочей).

Нами проведено травление ориентированных полированных шлифов HCl (1 : 1). При воздействии этой кислоты в течение одной минуты обнаружена анизотропия: в сечении (001) выявляется двойниковое строение кристалла, тогда как на других срезах даже при наблюдении полисинтетических двойников в скрещенных николях результаты травления оказывались отрицательными и подобного эффекта не возникало.

Инфракрасный спектр поглощения ильваита в литературе уже описан (Лазарев, 1960) (рис. 8, б). С целью выявления химических различий методом инфракрасной спектроскопии 5 образцов ильваита с разным содержанием Sn и Mn были исследованы Е. С. Руд-

¹ Теоретически зависимость твердости от заряда иона рассмотрена В. М. Гольдшмидтом (1911), А. С. Поваренных (1959), экспериментально для щелочно-галлоидных соединений показана С. Д. Дмитриевым (1951), для слюд — Ф. Блоссом и др. (1959).

ницкой (ИГЕМ) на спектрофотометре ИКС-14 с призмой NaCl. Препараты готовились путем осаждения тонкоизмельченного образца из суспензии в бутиловом спирте на полированную пластинку NaCl. Полученные спектры (рис. 8, а) оказались практически одинаковыми и сходными с опубликованным. Положение пиков основной полосы поглощения между 1050—800 $см^{-1}$ совпадает в пределах ошибки измерения (табл. 11). Следовательно, указанные выше примеси в ильваите не сказываются на его ИК-спектрах.

В том случае, если бы в ильваите имелись включения станина, первый пик на основной полосе поглощения ильваита, вероятно, сместился бы в сторону больших частот, поскольку сернистые соединения, согласно Ханту и др. (1950), имеют полосу поглощения с максимумом 1080—1020 $см^{-1}$. Однако исследование искусственной смеси ильваита с 5% станина показало, что подобное количество примеси для данного минерала лежит за пределами чувствительности метода.

Таким образом, для суждения об изменчивости химического состава ильваита метод ИК-спектрометрии оказывается мало пригодным.

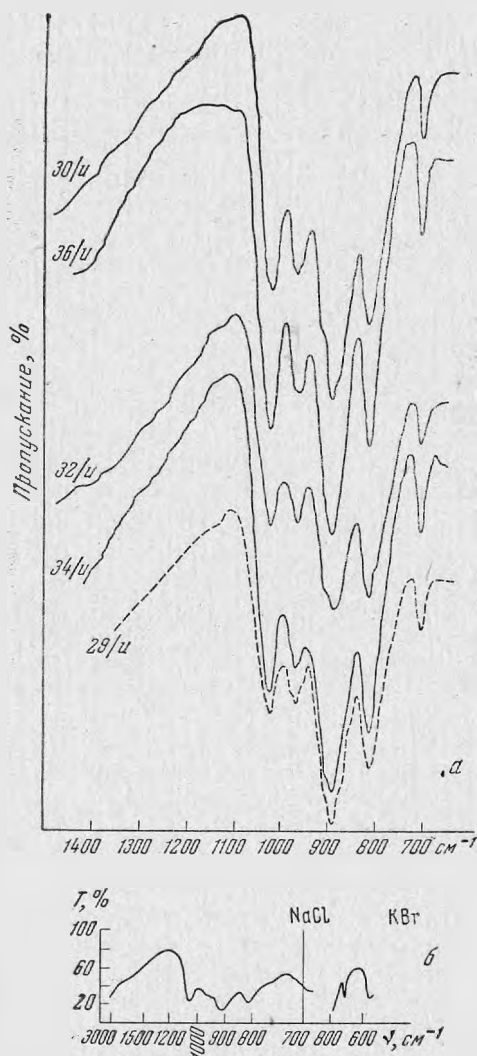


Рис. 8. Кривые поглощения ильваита в инфракрасной области
 а — по Е. С. Рудницкой; б — по А. Н. Лазареву

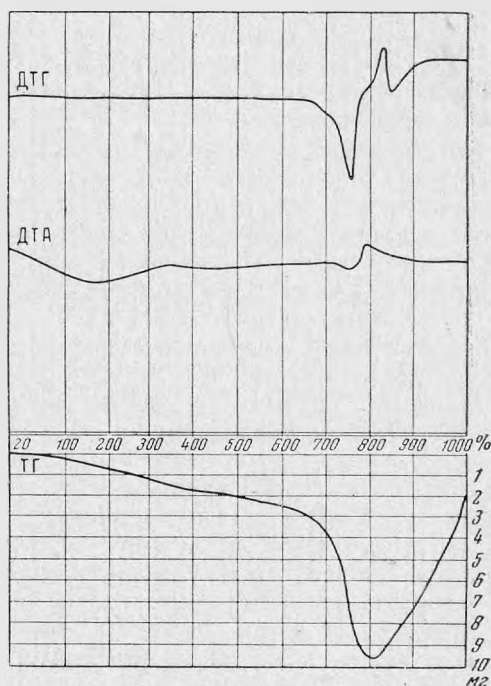


Рис. 9. Термические кривые ильваита (обр. 32), полученные на дериватографе (навеска 940, 2 мг, потеря веса 1%)

ТГ — термогравиметрическая кривая; ДТА — дифференциальная термическая кривая; ДТГ — производная по кривой потери веса

Таблица 11

Максимумы основной полосы ИК-спектров ильваита

№ п/п	№ образца ильваита	Mn, %	Sn, %	Положение полосы поглощения, см ⁻¹				
1	Ильваит, по Лазареву	—	—	1032		900	820	700
2	34	n—	0,96	1028	967	890	809	700
3	36	n—	0,57	1032	967	888	809	703
4	32	n—	0,11	1028	965	891	819	703
5	30	0, n	0,08	1034	967	891	815	707
6	29	10,64 (MnO)	—	1028	966	890	810	700

Поведение при нагревании. Термическое изучение ильваита уже проводилось, но опубликованные результаты весьма противоречивы. Согласно Кокко и Гаравелли, при нагревании ильваита (месторождение Капа Каламита, о-в Эльба) до 1000° С на кривой ясно выражен лишь один экзотермический максимум — около 800° С. Кривая нагревания уральского ильваита, по данным Л. Н. Овчинникова (1960), характеризуется двумя эндотермическими пиками при 766 и 800° С и экзотермическим максимумом при 775—780° С. Нагревание сопровождается потерей веса (в целом на 2%), которое происходит двумя этапами — при 300—350° С и при 650—800° С. Для ильваита из Сангардака (Узб. ССР) С. Т. Бадаловым и И. М. Головановым (1962) приведена кривая с двумя эндотермическими эффектами при 650 и 760° С (предполагают выделение гидроксила) и с одним экзотермическим пиком при 820° (предполагают окисление железа).

Для термического анализа нами были взяты образцы №№ 1, 3, 22, 23 с разным содержанием Mn и Sn. Кривые нагревания были получены в термической лаборатории ИГЕМ, а также на дериватографе Геологического факультета МГУ Н. Д. Топором. Результаты на обоих приборах подтвердили кривую Кокко и Гаравелли. (По-видимому, кривая уральского ильваита снята с загрязненного материала, тем более, что и дебаграмма этого образца также не соответствует рентгеновским данным ильваита. Причина отличия кривой ильваита из Сангардака неясна.) Все образцы независимо от колебаний состава показали наличие лишь одного экзотермического максимума около 800° С. Изменение веса при этом очень незначительно — от нуля до 1—1,19%. Судя по дифференциальной термогравиметрической кривой (рис. 9, кривая ДТГ), изменение веса в области экзотермического максимума происходит двумя скачками: сначала наблюдается его уменьшение, по-видимому, за счет дегидратации, и затем почти равное по величине возрастание, вызываемое вероятно окислением Fe²⁺. В целом же эти взаимообратные изменения веса практически почти нивелируют друг друга. Порошкограмма, снятая с материала, прокаленного при 900° С, не показала какого-либо определенного минерального вида, но наиболее близка к геденбергиту по интенсивности линий и межплоскостным расстояниям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные в результате проведенной работы зависимости — увеличение микротвердости и удельного веса, уменьшение термо-э.д.с. с возрастанием содержания олова, а также прямое наблюдение шлифов ильваита и реплик при больших увеличениях, подтвердили предположение Г. П. Барсанова об изоморфном вхождении олова в ильваит. С этим вполне согласуется наличие повышенных содержаний олова в пределах отдельных месторождений именно в высокотемпературных генерациях и отсутствие его в поздних (Тетюхе). Как известно, изоморфизм при низких температурах более ограничен.

Высказывалось мнение, что наличие Sn в ильваите может служить геохимическим признаком на возможность нахождения гидротермального оруденения с оловом (Бадалов, Голованов, 1962). Сходные соображения приведены и в работе Леонарда и др. (1962). По-видимому, это положение вряд ли сможет считаться вполне справедливым. Во-первых, оловосодержащий ильваит отмечается не только в оловянных месторождениях (М. Мукулан), но и в таких, где самостоятельных минералов олова вообще нет и отмечается оно лишь в спектральных количествах (Тетюхе). Во-вторых, как уже указывалось, ильваит одного и того же месторождения в зависимости от генерации может быть и оловоносным и лишенным олова. Таким образом, данный вопрос требует еще уточнения.

При исследовании выяснилось, что для решения тонких минералогических задач далеко не все методы изучения пригодны в одинаковой степени. Так, если рассматривается изоморфизм с участием оптически активных ионов (например, Mn и Fe), могут быть эффективны оптические методы; в случае же гетеровалентного изоморфизма можно с успехом использовать методы микротвердости и термоэлектрические.

Считаем своим долгом принести искреннюю благодарность П. С. Бернштейну, Г. А. Горбатову, А. Д. Ракчеву и Н. Д. Топору за полученные консультации и предоставленную возможность воспользоваться приборами, а также всем лицам, помогавшим в проведении настоящего исследования. Выражаем глубокую признательность доктору геол. мин. наук Э. М. Бонштедт-Куплетской за ценные указания при подготовке рукописи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

- А н д р о н и к И. К. Некоторые электрические свойства монокристаллов CdSb.— Уч. зап. Кип. Гос. ун-та, 29, 1957, стр. 215.
- Б а д а л о в С. Т., Г о л о в а н о в И. М. Новые находки ильваитовых скарнов в Узбекистане.— Докл. АН Уз. ССР, 1962, № 1, 26—29.
- Б а д а л о в С. Т., Г о л о в а н о в И. М. Сравнительная минералого-генетическая характеристика ильваита.— Узбек. геол. ж., 1963, № 6, 7—14.
- Б а р с а н о в Г. П. О нахождении олова в ливерите.— Докл. АН СССР, 1941, 31, 594—597.
- Б е л о в Н. В., М о к е е в а В. Н. Кристаллическая структура ильваита.— Труды Ин-та кристаллогр. АН СССР, № 9, 1954, стр. 47—102.
- Б о р о д а е в Ю. С. Опыт применения метода сходящегося отраженного света для изучения минералов на микроскопе МИН-8.— Сб. «Экспериментальные и методические исследования по диагностике рудных минералов». Изд-во «Наука», 1965.
- В е л ч е в В. Н. Ильваит (ливерит) от месторождения «Шаренка» Родопете. Списание на Българского геологическо дружество, година XXIII, кн. 3, 1962, 348—353.
- В и н ч е л л А. Н., В и н ч е л л Г. В. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953, стр. 508.
- Г л а з о в В. М., В и г д о р о в и ч В. Н. Микротвердость металлов. Металлургия, 1962.
- Г о г о б е р и д з е Д. Б. Твердость и методы ее измерения. Машгиз, 1952.
- Г о л ь д ш м и д т В. М. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 1, 1933.

- Дмитриев С. Д. Анизотропия микротвердости и микротвердость галондных соединений одновалентных щелочных металлов.— Труды Совещания по микротвердости. Изд-во АН СССР, 1951, стр. 193—196.
- Кот М. В., Крещу И. В. Некоторые электрические свойства монокристаллов соединения $ZnSb$.— Уч. зап. Кнш. Гос. ун-та, 39, 1959, стр. 39.
- Кузнецов И. Г. О ливрите (ильваите) из Джимарипского мышьякового месторождения на Северном Кавказе.— Изв. Геол. комитета, 1925, 44, № 6, 728—740.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры силикатов. I. Инфракрасные спектры силикатов с анионами типа $[Si_2O_7]^{2-}$.— Оптика и спектроскопия, 1960, 9, вып. 2, стр. 195.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Мясников В. С. Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 82—83.
- Овчинников Л. Н. Контактво-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала.— Труды Горно-геол. ин-та УФАИ СССР, 39, 1960.
- Поваренных А. С. Вычисление твердости минералов на основании кристаллохимических данных.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 13, 1959, стр. 84—106.
- Пудовкина И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов.— Сб. «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». М., ВИМС, 1957, стр. 139—183.
- Ракчев А. Д. К методике получения эталонных значений отражательной способности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1964, № 1 стр. 88—93.
- Ракчев А. Д. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов.— Докл. АН СССР, 1960, 130, № 4, 758—761.
- Ракчев А. Д. Измерение дисперсии отражательной способности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1960, № 3, 118—120.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срastания. ИЛ, 1962, стр. 1039—1041.
- Трэггер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов.— Госгеолтехиздат, 1958, стр. 41, 140.
- Хетчиков Л. Н. Об ильваите скарново-полиметаллических месторождений.— Минер. сб. Львовск. минер. общ-ва, 1956, 10, стр. 298—304.
- Штрунд Х. Минералогические таблицы.— Госгортехиздат, 1962, стр. 530.
- Янулова М. К. Минералогия скарново-барито-полиметаллического месторождения Карагайлы (Центральный Казахстан). Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1962.
- Bloss F. D., Shekarchi E., Shell H. R. Hardness of synthetic and natural micas.— Amer. Miner., 1959, 44, N 1—2, p. 33—49.
- Bauer M. Beitrage zur Mineralogie, VI Reihe 13. Über den Lievrit von Herbornseelbach in Nassau. N. J. für Miner., 1890, 1, 31—48.
- Böggild O. B. On Ilvaite from Siorarsuit at Julianehaab. Medd. om Grönland. 25, 1902, 43—89.
- Cameron E. N., Davis J. H., Guilbert J. M., Larson L. T., Mancuso J. J., Sorem R. K. Rotation properties of certain anisotropic ore minerals.— Econ. Geol., 1961, 56, 569—583.
- Cameron E. N., Green L. H. Polarization figures and rotation properties of ore minerals in reflected light.— Econ. Geol., 1950, 45, 719—754.
- Capdecombe L. Propriétés optiques nouvelles de quelques minerais de fer orthorhombiques.— Soc. franc. Minér., Bull., 1946, 69, p. 24—41.
- Capdecombe L., Jouravsky G. Sur les indicatrices de pouvoirs réflecteurs de cristaux peu absorbants.— Comptes Rendus Akad. Sci., Paris, 1937, 204, N 1, 137—139.
- Gossner B., Reichel Ch. Über das Kristallgitter einiger sog. Orthosilikate.— Zbl. Miner., Geol., Pal., Abt. A, 1932, 225—229.
- Gramling-Mende I. Über den Lievrit von Campiglia Maritima in Toskana.— Zbl. Miner., Abt. A, № 6, 1942, 107—110.
- Grey I. M., Millman A. P. Reflection Characteristics of Ore Minerals.— Econ. Geol., 1962, 57, N 3, p. 325—349.
- Hunt S. M., Wisherd M. P., Bonhan L. C. Infrared absorption spectre of minerals and other inorganic compounds.— Anal. Chem., 1950, 22, № 12, p. 1478.
- Kokkoros P. Über die Gitterkonstanten und die Raumgruppe des Lievrits. Die Naturwissenschaften, 1936, 24, 619.
- Larsen E. S. The microscopic determination of the nonopaque minerals. U.S. Geol. Surv. Bull., 1924, p. 91, 273.
- Leonard B. F., Hildebrand F. A., Vlisidis A. C. Members of the ludwigite—vonsenite series and their distinction from ilvaite. Petrologic Studies. A volume to honor A.F. Buddington, November, 1962, 523—568.
- Niggli P. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin, 1926, 635.
- Reichi O. Sci. Rept. Tohoku Univ., ser. 3, 1961, 7, N 1, p. 101—130.
- Sundius N. Lievrit från Dannemora.— Geol. För. Förhandl., 1915, 37, hft. 4, 299.
- Toubeau G. Mesure de la microdureté Vickers des minéraux opaques et son intérêt en minéralogie.— Bull. Soc. belge Géol., 1962, 71, N 2, 242—267.