

УДК 539.26+539.4.016

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ И ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМФИБОЛОВ

© 2004 г. А. С. Батырмурзаев, А. Г. Алибеков, А. А. Бекиева

Представлено академиком М.Ч. Залихановым 29.12.2003 г.

Поступило 13.01.2004 г.

Амфиболы, являясь одним из распространенных породообразующих минералов, нашли широкое применение в качестве К–Аг- и Rb–Sr-геохронометров [1–4], и исследования их кристаллических структур рентгеноструктурными и термоаналитическими методами весьма актуальны. Кроме того, некоторые амфиболы, в частности арфведсониты, являются промышленно ценным минеральным сырьем, физико-механические свойства которого меняются в зависимости от химического состава. Анализ результатов рентгеноструктурных и термоаналитических анализов амфиболов помогут получить ряд ценных сведений об этих минералах как о промышленном сырье, а также даст возможность выявить некоторые причины искажения величин дискордантных калий-аргоновых возрастных данных.

Известно, что особенность амфиболов состоит в способности сохранять неизменным свой структурный тип в широком диапазоне изоморфных замещений, а также в значительных интервалах давлений и температур, чем объясняется их приуроченность к породам среднетемпературных фаций метаморфизма. В то же время очевидно, что различия в составах и *ТР*-условиях должны каким-то образом сказываться на структуре амфиболов и влиять на их линейные и объемные параметры.

Нам представляется, что комплексное кинетическое изучение поможет более глубокому

пониманию природы термических превращений в амфиболах. Требуются также детальные рентгенографические и термоаналитические исследования процессов, сопутствующих окислению железа в целом ряде этих минералов.

Исследованию были подвергнуты четыре образца: роговая обманка (Первоуральск), паргасит (Якутия), арфведсонит (Кольский п-ов) и рибекит (Кривой Рог), которые предварительно прогревались в течение 4 ч в воздушной атмосфере от комнатной температуры до 1000°C с интервалом в 100°C. После охлаждения с них снимали порошковые дифрактограммы на рентгеновском дифрактометре УРС-50 ИМ при условиях: Fe-излучение, Mn-фильтр, напряжение 30 кВ, ток накала 8 мА. Порошковые дифрактограммы снимали во вращающемся держателе в интервале углов 2θ от 30° до 90° по 3–5 раз, после чего результаты усредняли. В качестве внутреннего стандарта использовали α -кварц. Расчет параметров производили по наиболее характерным рефлексам, а именно: b – по 060.0.10.0, 0.12.0, a – по 600, c и β – по 261, 461, 661 и др. Объемы элементарных ячеек для моноклинной сингонии вычисляли по формуле: $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$ (Å³). Параметры элементарных ячеек исследованных амфиболов при комнатной температуре представлены в табл. 1.

Потери в массе снимали на комплексной установке термического анализа КУТА-1 и регистрировали на диаграммной ленте, а также снимали

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек исследованных минералов при комнатной температуре

Параметр	Роговая обманка	Арфведсонит	Паргасит	Рибекит
a , Å	9.870 ± 0.01	9.827 ± 0.01	9.930 ± 0.01	9.800 ± 0.01
b , Å	18.005 ± 0.01	18.048 ± 0.01	18.015 ± 0.01	17.850 ± 0.01
c , Å	5.208 ± 0.02	5.359 ± 0.02	5.223 ± 0.02	5.300 ± 0.02
β , град.	105°	103°50′	103°43′	103°50′
V , Å ³	893.95 ± 0.2	923.33 ± 0.2	898.52 ± 0.2	920.46 ± 0.02

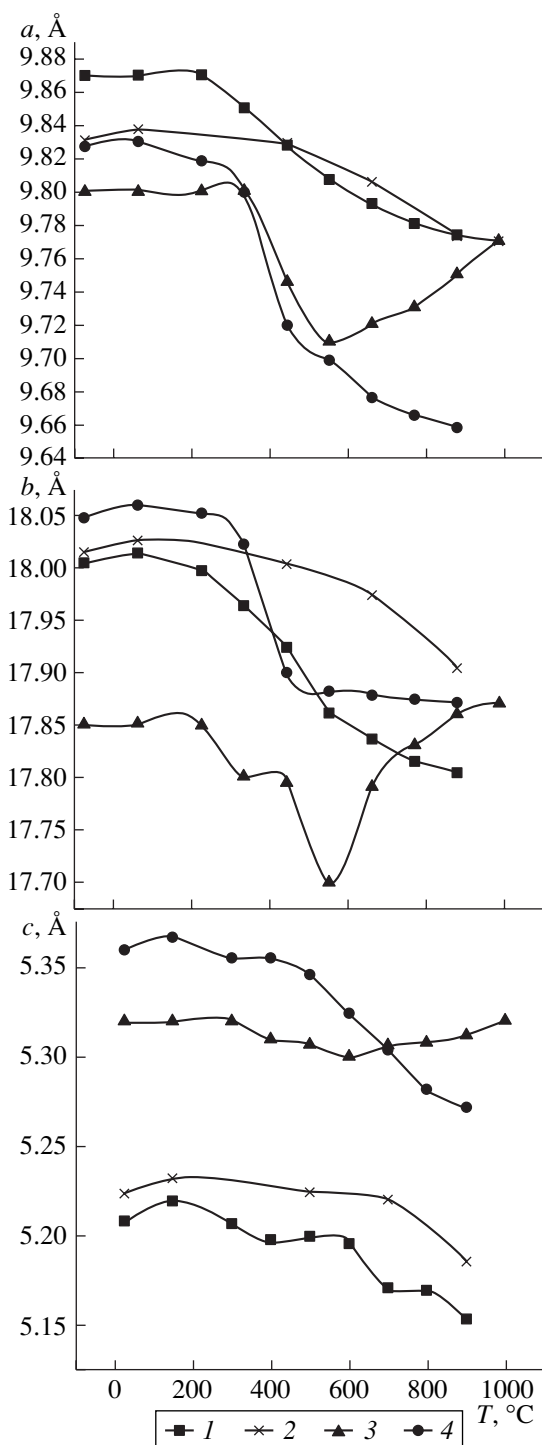


Рис. 1. Зависимость параметров решетки амфиболов от температуры. Здесь и на рис. 2 и 3: 1 – роговая обманка, 2 – паргасит, 3 – рибекит, 4 – арфведсонит.

визуально на торзионных весах. Эксперименты по окислению железа проводили по методике, предложенной Г.С. Гормашевой и др. [5]. Относительная погрешность определения закиси железа $\pm(5-6)\%$.

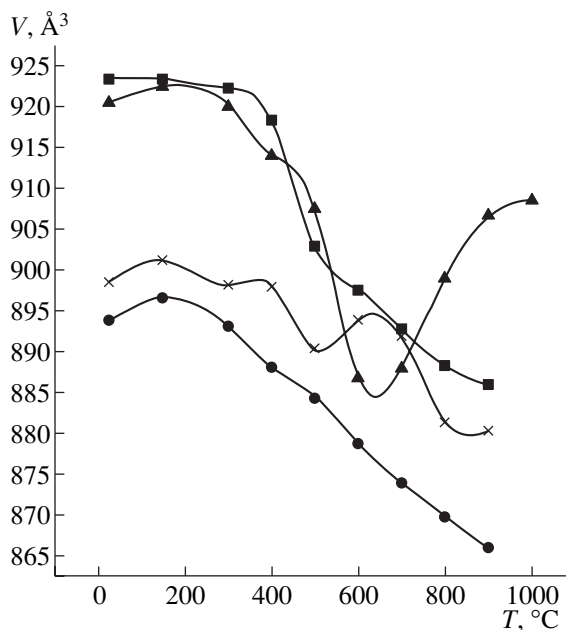


Рис. 2. Зависимости необратимых изменений объемов элементарных ячеек амфиболов от температуры.

Цель настоящей работы – определение необратимых изменений параметров элементарных ячеек исследуемых минералов после 4-часовых изотермических прогревов.

В результате исследований обнаружено, что потеря массы в амфиболах сопровождается изменением параметров элементарной ячейки. Как видно из графиков рис. 1 и 2, все исследованные образцы амфиболов до 300–400°C хорошо сохраняют свою структуру, после чего объемы элементарных ячеек резко изменяются. Резкое изменение объемов элементарных ячеек арфведсонита и рибекита начинается при 500°C. В отличие от остальных амфиболов зависимость объема элементарной ячейки рибекита от температуры проходит через минимум при 600°C, после чего, примерно к 800–900°C, вновь увеличивается, приближаясь к своему первоначальному значению. Аналогичная зависимость $V = f(T)$ получена также рядом исследователей [6] для тувинского рибекита и для синтетического гидроксилрихтерита. В [7] также исследовалась зависимость $V = f(T)$ арфведсонита из Казахстана. При этом выявились некоторые расхождения результатов этих авторов с нашими для хибинского арфведсонита. Вероятно, в нашем случае имел место частичный изоморфизм: арфведсонит \rightleftharpoons рибекит. Из рис. 1 и 2 видно, что параметры элементарных ячеек всех исследованных амфиболов при прогреве до 100°C незначительно увеличиваются. Такое увеличение, по-видимому, обусловлено обычным тепловым расширением кристаллов [8]. Последу-

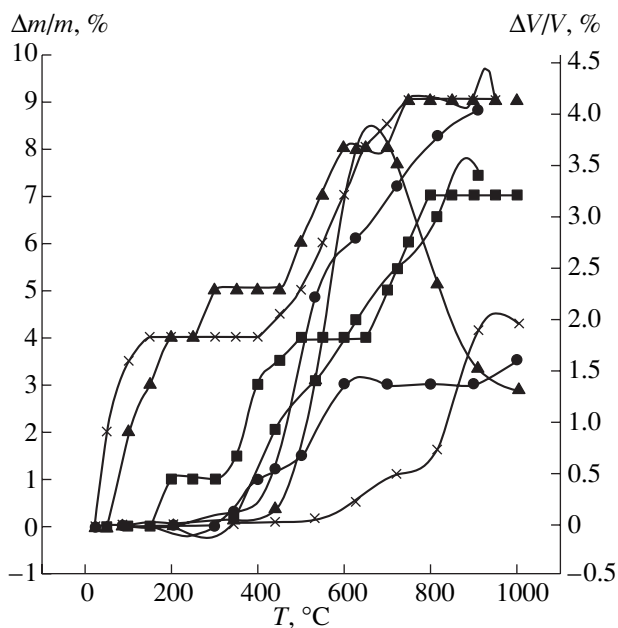


Рис. 3. Кривые зависимости относительных изменений: объема элементарной ячейки ($\Delta V/V$) и потери массы (воды) ($\Delta m/m$) амфиболов от температуры.

ющее изменение объемов элементарных ячеек амфиболов с ростом температуры мы связываем с полной потерей воды и окислением двухвалентного железа, которое вызывает изменение первоначальной окраски исследованных образцов на красно-коричневую.

Из рис. 3 видно, что ощутимые изменения объемов элементарных ячеек начинаются с 300°C , а потери массы – с 200°C . Энергия активации дегидратации, вычисленная по кривым потери массы, составляет 40–45 ккал/моль; энергия активации диффузии радиогенного аргона в интервалах температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$ составляет 40–50 ккал/моль [4, 7]; в то время как энергия активации процесса окисления железа для роговой обманки и арфведсонита составляет для $300\text{--}700^\circ\text{C}$ – 26–30 ккал/моль, а для $700\text{--}900^\circ\text{C}$ – 2.5–3 ккал/моль [4, 6]. Характерно, что ощутимый выход радиогенного аргона в исследованных амфиболов начинается также в интервале $600\text{--}1000^\circ\text{C}$; а до 600°C аргон полностью удерживается кристаллической решеткой [1–4].

Наблюдаемые изменения параметров элементарных ячеек a , b , c , β и V (рис. 1, 2) и одинаковые значения энергий активации дегидратации и диффузии радиогенного аргона в амфиболов говорят о

том, что процессы дегидратации и диффузии, а также изменения параметров решетки происходят в области температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$, т.е. являются результатом тепловой активации, при которой начинается разрушение кристаллической решетки.

Исходя из изложенного выше, можно сделать следующие выводы:

1) параметры элементарных ячеек амфиболов претерпевают значительные изменения в интервале температур $500\text{--}900^\circ\text{C}$;

2) объемы элементарных ячеек – V и параметры решеток (a , b , c) роговой обманки, арфведсонита и паргасита, начиная с 500°C , уменьшаются вплоть до 900°C , а объем элементарной ячейки рибекита проходит через минимум при 600°C ;

3) угол β для всех исследованных амфиболов в интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$ остается постоянным, что говорит о способности амфиболов сохранять неизменным свой структурный тип в широком диапазоне температур;

4) благодаря термоустойчивости структуры кристаллических решеток амфиболов сохраняют радиогенный аргон практически полностью, что является необходимым условием для определения их возраста К–Аг-методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 03–05–64607).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханов Х.И., Брандт С.Б., Бартницкий Е.Н., Войткевич Г.В. // ДАН. 1959. Т. 126. № 1. С. 160–162.
2. Бурксер Е.С., Котловская Ф.И. В кн.: Методические вопросы изотопной геологии. М.: Наука, 1965. С. 145–160.
3. Герлинг Э.К. Современное состояние аргонового метода абсолютного возраста и его применение в геологии. М.; Л., 1961. С. 185.
4. Батырмурзаев А.С. Миграция калия и радиогенного аргона в минералах. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1982. С. 207.
5. Гормашева Г.С., Новиков В.М., Труфанов В. В кн.: Ежегодник Института геохимии СО АН СССР. Иркутск, 1972. С. 376–380.
6. Липидес И.Л., Коваленко В.И., Брандт С.Б. Конституция и свойства минералов. Киев: Наук. думка, 1970. В. 4. С. 37–51.
7. Брандт С.Б., Вороновский С.Н. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1964. № 11. С. 78–82.
8. Поваренных А.С. // Тр. Минерал. музея. 1957. В. 8. С. 78–88.