

Е. КОСТЫЛЕВА

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ЦИРКОНОВ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 10 II 1939)

Новый анализ циркона из районов Южного Урала с общей суммой 104.53, содержащего около 2.56% Na_2O и 69% ZrO_2 [Zr по предположению проф. Jakob'a (1) в низшей степени окисления], заставил автора в процессе изучения геохимии циркония критически пересмотреть старые и новые анализы цирконов СССР и произвести для некоторых специальные определения щелочей и для 3 образцов полные анализы. Анализы эти, произведенные Т. Переверзевой, не подтвердили в данных образцах нахождения значительных количеств щелочей и сумму анализа больше 100, которая заставила бы считать Zr в виде Zr_2O_3 и приписать этим цирконам какую-либо другую формулу. Анализы были произведены для цирконов следующих месторождений и следующих физических свойств (табл. 1).

Таблица 1

Месторождения	Цвет	Уд. вес		Дебайеграммы
		Сыро-го	Про-кал.	
Южный Урал	Обыч. бурый	4.45	4.79	Обычная для цирконов
Хибинские тундры	Светло- бурый, слегка желтый	4.14	4.23	Обычная для цирконов
Цейлон	Зеленый прозрачный	3.96	3.90	После прокали- вания линии ZrO_2 и SiO_2

По окончании анализов выяснилось несколько новых вопросов, заслуживающих рассмотрения: 1) вопрос об изоморфном замещении Zr элементами иной, чем Zr, валентности в связи с формулой циркона, 2) о различной растворимости цирконов в плавиковой кислоте, 3) о содержании U как причине метамиктного распада цирконов.

1. Вхождение в циркон элементов, изоморфно замещающих Zr и Si, может быть и O, должно быть подчинено закону компенсационного изоморфизма. С этой точки зрения изоморфное вхождение в решетку циркона (если верна формула ZrSiO_4) элементов той же валентности, как Hf, Th, U (вероятно U^{4+}), не требует компенсации электростатического баланса и не вызывает сопряженного изоморфного замещения аниона; вхож-

дение же элементов иной валентности, обнаруживаемых часто в цирконах как TR, Fe, Ca, Nb, должно вызвать вхождение аниона соответственно иной валентности. Из анионов, замещающих Si в цирконах, анализами устанавливается присутствие Al (Be), Fe и в последнее время P⁽³⁾. Обычно в цирконах эти примеси за исключением Fe настолько незначительны, что оставляются без внимания при пересчетах, но в разновидностях циркона—малаконе и циртолите—содержание как этих изоморфных примесей, так и расхождение в отношениях ZrO₂ и SiO₂ довольно большие и до сих пор формулой не связаны. Анализ № 2 из Хибинских тундр, произведенный Т. Переверзевой, очень интересен с этой точки зрения, так как, содержа CaO 1.48%, он не содержит иных кроме Si анионов (содержания P и Al не обнаружено). Специальными определениями серы в двух заново отобранных навесках циркона № 2 из того же месторождения, произведенными Л. Б. Тумилович, оба раза была обнаружена S; в одном случае количественное ее определение дало 0.75% SO₄; по видимому присутствие S в данном случае связано с комплексом (SO₄)⁻² не с анионом S'', и мы можем предполагать изоморфное вхождение в циркон молекулы CaSO₄ или же неопределенный твердый раствор CaSO₄ в растворителе ZrSiO₄. Обнаружение впервые в цирконе S, произведенное на основании теоретических предположений, приведенных выше, показывает, что анализы минералов группы циркона не всегда полны и точны и отклонения от соотношения ZrO₂: SiO₂=1 : 1, как это нужно по теоретической формуле, указывают скорее всего на неполноту и неправильность аналитических данных для минералов этой группы. Рентгенохимический анализ циркона № 2 из Хибинских тундр, по данным рентгенохимической лаборатории, кроме содержания четырехвалентных Hf и Th указывает еще на присутствие Sr, J и Nb—последних 2 элементов в незначительном количестве. Основная трудность при анализе минералов группы циркона связана с трудностью разложения минерала, методической трудностью прямого определения небольших количеств Al в присутствии большого количества Zr, в определении Nb и Ta и других элементов, как F, S.

2. Различная растворимость цирконов в плавиковой кислоте зависит в значительной степени от явления метамиктного распада циркона. Это подтверждается полным практическим разложением в HF цейлонского зеленого циркона (анализ № 3) уд. веса 3.96 с дебайеграммой после прокаливании ZrO₂ и SiO₂. Но по видимому метамиктный распад—не единственная причина разложимости цирконов в плавиковой кислоте и не все «нормальные» цирконы одинаково противостоят действию HF. Нерастворимость уральского циркона в HF, установленная в литературе, подтверждается и в нашем случае на примере циркона из районов Южного Урала. Неожиданной явилась значительная растворимость (на 75%) циркона № 2 из Хибинских тундр при дебайеграмме нормального циркона. Опыты обработки макроскопически однородных кристаллов циркона этого месторождения выпариванием в течение 1 часа с HF на водяной бане обнаружили возникновение неоднородного строения кристаллов, как следствие неодинакового отношения к кислоте. После обработки кислотой в центре кристалла наблюдаются неправильные участки, делающиеся непрозрачными перламутрово-белого и голубоватого цвета, поддающиеся действию кислоты; к периферии эти участки располагаются зонально и чередуются с прозрачными, неизменными слоями циркона, которые образуют и самый наружный слой кристалла. В шлифе неоднородность в строении кристаллов иногда удается подметить в структурно несколько отличающихся участках и зонах иной более высокой интерференционной окраски. На ряде кристаллов циркона из пегматитовых жил Южного Урала полупрозрачных, но макроскопически однородных,

наблюдается также неодинаковое отношение к обработке HF и зональное строение кристаллов после обработки. Прозрачные мелкие гиацинтово-красные кристаллы циркона из Южного Урала не обнаружили этого явления. Неоднородность в строении кристаллов циркона доказывается и люминесцентным анализом, облучением их ультрафиолетовым светом: цирконы светятся неоднородно; темнобурые и бархатно-черные участки чередуются с ярко желтыми охряными участками. Обработка плавиковой кислотой указанных выше цирконов вызывает преобладание бурой охряножелтой окраски. Целые кристаллы циркона Хибинских тундр в ультрафиолетовом свете бархатно-черные, после обработки — ярко охряножелтые.

Приведенные выше факты показывают, что цирконы оказывают неодинаковое противодействие HF и что это явление стоит в связи с неоднородностью состава и неоднородностью строения решетки, наблюдаемыми для некоторых цирконов.

3. Распад решетки циркона на ZrO_2 и SiO_2 , как это установлено работами последних лет (4, 5, 6, 7), обуславливает понижение удельного веса цирконов до 3.9, оптическую изотропизацию и аномалию и изменение физических свойств (твердости, хрупкости, растворимости). Вопрос о причине такого полного распада в литературе не получил своего окончательного разрешения. В этом отношении анализ циркона № 3 Цейлона с типичными свойствами метамиктного циркона очень интересен, так как он показывает содержание 0.65% U_3O_8 . Определение U в трех различных цирконах Цейлона (по α -лучам в крупноизмельченном виде по сравнению с порошкообразным эталоном 0.1% U_3O_8) подтверждает содержание U в метамиктных цирконах. Определения произведены В. И. Барановым (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Месторождения	Цвет	Эквивалент U_3O_8
Циркон Цейлона	Светлый	0.21%
» »	Зеленый	0.61%
» »	Черный	1.19%

Таким образом несомненно, что причина метамиктного распада цирконов обуславливается α -излучением изоморфно-включенного в циркон U. Цирконы цейлонские с малым количеством U остались нормальными цирконами с нормальным удельным весом; цирконы с повышенным количеством U (0.65—1.14%) являются разложенными на ZrO_2 и SiO_2 ; степень этого распада обусловлена количественным содержанием U; α -излучение в данном случае вызывает по видимому не только распад решетки на ZrO_2 и SiO_2 , но и ненормальный для минерала зеленый и черный цвет. Согласно работам Lietz явления окраски и изменение этой окраски у цирконов, как и в случае щелочных галогенидов, обуславливаются выделением металлических атомов в узлах решетки (F и F' центры); последнее, можно предполагать, облегчается также влиянием α -излучения.

Поступило
17 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Jakob, Schweiz. Mineral. u. Petrograph. Mittheil., VIII, N. 1 (1937).
² В. Г. Хлопин, Химический состав циркона из Ильменских гор, Изв. Ак. Наук, 1907 (1915).
³ W. Prandtl, G. Meyer u. L. Büttner, ZS. f. anorg. u. allgem. Chemie, 230, N. 4 (1937).
⁴ Е. Костылева, О причине колебания удельного веса у цирконов, Тр. Ломоносовского ин-та, 207 (1935).
⁵ K. Chudoba u. M. v. Stackelberg, ZS. Kristallogr., 97 (1937).
⁶ Lietz, ZS. f. Kristallogr., 98 (1937).
⁷ Lietz, ZS. f. Kristallogr., 97, N. 5 (1937).