Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

МИНЕРАЛОГИЯ

В. В. ЛАПИН

О РАСТВОРИМОСТИ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ В ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ШПИНЕЛЯХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 7 III 1955)

В природных шпинелях обычно выдерживается нормальное соотношение $RO : R_2O_3$. Однако в последнее время появились работы, отмечающие избыточное содержание R_2O_3 в формуле природных шпинелей. Так, например, Д. П. Сердюченко и В. А. Молева (1) описали хромпикотитовую шпинель состава $(Mg, Fe^{\cdot\cdot})\ (Cr, Al)_2O_4$ — 84 мол % + $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ $[(Cr, Al, Fe^{\cdot\cdot})_2O_4]_3$ — 16%, в решетке которой около 5% мест $R^{\cdot\cdot}$ было свободно в связи с частичным замещением $R_3^{\cdot\cdot\cdot}$ на $R_2^{\cdot\cdot}$. Таким образом, в этой шпинели установлен большой избыток $R_3^{\cdot\cdot\cdot}O_3$ по сравнению с $R^{\cdot\cdot}O$ (1,00 RO : 1,25 R_2O_3), что авторы связывают со своеобразным генезисом их шпинели (низкая температура и нормальное атмосферное давление), а не с частичным окислением $Fe^{\cdot\cdot}$ за счет вторичных процессов.

К. А. Бобков и Ю. В. Казицын (2) нашли в районе р. Гон в джелтулинской метаморфической толще, относимой Д. С. Коржинским (3) к верхней части разреза архейских пород Алданской плиты, новый минерал, названный ими магналюмоксидом и относящийся к шпинели сложного состава: $5(Mg, Fe)\ (Al, Fe)_2O_4 \cdot 4(Al, Fe)_2O_3$, или $(Mg, Fe)_5\ (Al, Fe)_{18}O_{32}$. Светопреломление шпинели $N = 1{,}745 \pm 0{,}001$. В этом минерале на 32 иона кислорода, образующих плотнейшую кубическую укладку, приходится 5 $Mg^{\cdot\cdot}$ и 18 $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, в то время как в обычной шпинели 8 $Mg^{\cdot\cdot}$ и 16 $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, т. е. вместо 3 Mg при переходе от шпинели к твердому раствору $Al_2O_3 — MgAl_2O_4$ появляются два иона Al.

Д. П. Сердюченко и В. А. Молева (4), исследуя подобную же шпинель из диопсидо-флогопито-кальцито-шпинелевой породы из района р. Гон, показали, что, по химическому анализу В. А. Молевой, эта шпинель относится к нормальному типу с $RO : R_2O_3 = 1 : 1$; светопреломление шпинели $N = 1{,}736 \pm 0{,}002$. Выводы Бобкова и Казицына основывались по Сердюченко и Молевой на ошибочном определении в их минерале закиси железа и на необоснованной расшифровке рентгеновских данных.

Однако И. А. Бобков и Ю. В. Казицын (5) приводят некоторые данные рентгенографического анализа, подтверждающие, по их мнению, правильность трактовки их шпинели как твердого раствора $Al_2O_3 — MgAl_2O_4$.

Приведенные выше показатели светопреломления шпинелей Бобкова и Казицина, с одной стороны, и Сердюченко и Молевой, с другой, говорят о некотором различии в составе этих минералов, но все же не столь большом, как это вытекает из сравнения содержания железа по анализам в названных шпинелях: в первом случае Fe_2O_3 11,37%, FeO 0,99% и во втором Fe_2O_3 3,28%, FeO 8,23%.

Нам представляется, что химические данные В. А. Молевой вполне убедительно показывают соотношение в шпинели $RO : R_2O_3 = 1 : 1$. Приходится, таким образом, отметить, что отклонения от этого нормального соотношения в природных шпинелях являются пока что, по литературным данным, только редкими случаями.

Что касается не природного, но технического камня, то в литературе нет указаний на наличие в последнем твердых растворов шпинели типа $R_2O_3 — R^{\cdot\cdot}R_2^{\cdot\cdot\cdot}O_4$.

Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования шлака *

№№ линий	Шлак 392		Шпинель		β-глинозем (щелочной)		$MgO \cdot 3ZrO_2$		Примечание
	интенс. линии	d, Å	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	
1	сл.	$2{,}92_3$	—	—	—	—	2,927	III	—
2	ср.	$2{,}82_7$	$2{,}82_4$	022	—	—	—	—	—
3	о. сл.	$2{,}60_8$	—	—	2,62	113	—	—	—
4	о. сл.	2,552	—	—	—	—	—	—	—
5	ср.	2,500	—	—	2,505	114	—	—	—
6	о. я.	2,410	2,408	113	—	—	—	—	—
7	ср. сл.	2,305	2,306	222	—	—	—	—	—
8	ср. шир.	2,222	—	—	2,225	204	—	—	—
9	ср.	2,129	—	—	2,136	—	—	—	—
10	сл.	2,077	—	—	—	—	—	—	—
11	сл. шир.	$2{,}03_2$	—	—	$2{,}04_1$	206	—	—	2,022
12	ср. я.	2,000	1,997	004	—	—	—	—	Fe-мет.
13	о. о. сл.	1,824	—	—	—	—	—	—	—
14	о. сл.	1,784	—	—	—	—	1.793	022	—
15	о. сл.	1,732	—	—	—	—	—	—	—
16	о. о. сл.	1,711	—	—	—	—	—	—	—
17	о. о. сл.	1,666	—	—	—	—	—	—	—
18	ср. сл.	1,632	1,630	224	—	—	—	—	—
19	о. о. сл.	1,616	—	—	—	—	—	—	—
20	ср.	1,587	—	—	1,593	—	—	—	—
21	ср.	1,537	1,537	333	—	—	—	—	—
22	я. т. т.	1,412	1,412	044	1,414	2.0.13	—	—	—
		—	—	—	1,402	—	—	—	—
23	ср.	1,400	—	—	1,397	308 220	—	—	—
24	о. о. сл.	1,374	—	—	1,368	2.1.11	—	—	—
25	ср. сл. ш.	1,330	—	—	1,342	3.1.0	—	—	—
26	о. о. сл.	1,281	—	—	—	—	—	—	—
27	ср. сл.	1,263	1,263	026	—	—	1,268	004	—
28	о. о. сл. ш.	1,249	—	—	—	—	—	—	—
29	сл. ср.	1,239	—	—	1,240	317	—	—	—
30	ср. я.	1,218	—	—	—	—	—	—	—
31	о. о. сл.	1,196	—	—	—	—	—	—	Fe-мет.
32	о. о. сл.	1,168	—	—	—	—	—	—	1,166
33	ср. сл.	1,153	1,153	444	—	—	—	—	—
34	о. о. сл.	1,131	—	—	—	—	—	—	—
35	о. о. сл.	1,119	1,119	117	—	—	—	—	—
36	о. о. сл.	1,110	1,108	046	1,113	408	—	—	—
37	о. о. сл.	1,089	—	—	—	—	—	—	—
38	ср.	$1{,}067_5$	1,067	246	—	—	—	—	—
39	о. о. сл.	1,059	—	—	1,055	411	—	—	—
40	ср. ш.	1,050	—	—	1,052	412	—	—	—
41	ср. я.	1,040	1,040	137	—	—	—	—	—
42	сл. ш.	0,9221	0,9221	555	—	—	—	—	β-линия
43	ср.	0,9984	0,9984	008	—	—	—	—	—

* Съемка производилась на ионнойтрубке с железным анодом без фильтра (напряжение 25 кв, ток 6 ма); диаметр кассеты 56 мм.

В связи с этим представляет интерес описание подобного явления, встреченного нами при исследовании шлака, полученного при выплавке специального сплава, содержащего наряду с железом титан, алюминий, магний, цирконий и бор. В этом шлаке преобладала шпинель в шлифе слегка желтоватая, предположительно из-за небольшой примеси в ней титана (TiO?). Светопреломление шпинели $N = 1{,}738 \pm 0{,}002$. Ей сопутствуют в шлаке: β-глинозем, однокись титана, немного сульфида и металла, а также, по данным рентгенографического исследования, магнезиально-циркониевая фаза. β-Глинозем обладает плеохроизмом от почти бесцветного по N_0 до зеленовато-голубого по N в связи с вхождением в его состав полуторакиси титана, что согласуется и с сильно повышенным светопреломлением минерала, а именно: N_0 колеблется от 1,795 до 1,804. В иммерсионных препаратах найден также бесцветный щелочеизвестковый β-глинозем со светопреломлением $N_0 = 1{,}702$, $N = 1{,}666$. Встречались, кроме того, яркополяризующие зерна щелочного β-глинозема с $N_0 = 1{,}685$. Однокись титана в прозрачном шлифе черная, непрозрачная, а в полированном шлифе, в отраженном свете, латунно-желтая.

По нашей просьбе Ю. П. Симановым было произведено рентгенографическое исследование шлака (см. табл. 1).

Для β-глинозема вычислены постоянные гексагональной решетки:

Таблица 2

Расчет химического анализа шлака на составляющие его фазы

	Вес. %	Мол. кол.	Одноокись титана		Сульфид		β-глинозем щелочной		β-глинозем кальциевый титансодержащий		Магнезиально-циркониевая фаза ($MgO \cdot 3ZrO_2$)		Металл, вес. %	Шпинель		То же на 100%	Нерассчит. остаток
			мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %		мол. кол.	вес. %		
SiO_2 . . .	0,30	0,0050	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30
Ti_2O_3 . . .	1,27	0,0088	—	—	—	—	—	—	0,0088	1,27	—	—	—	—	—	—	—
TiO . . .	5,00	0,0783	0,0783	5,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3 . . .	74,20	0,7279	—	—	—	—	0,0374	3,81	0,2108	21,50	—	—	—	0,4797	48,89	86,13	—
ZrO_2 . . .	5,80	0,0471	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0471	5,80	—	—	—	—	—
CaO	2,72	0,0485	—	—	0,0119	0,67CaO = 0,48Ca	—	—	0,0366	2,05	—	—	—	—	—	—	—
MgO . . .	8,50	0,2108	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0157	0,63	—	0,1951	7,87	13,87	—
MnO . . .	0,40	0,0056	—	—	0,0056	0,40MnO = 0,31Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe-мет. . .	0,63	0,0113	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63	—	—	—	—
S	0,56	0,0175	—	—	0,0175	0,56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B_2O_3 . . .	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,20
Na_2O . . .	0,21	0,0034	—	—	—	—	0,0034	0,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K_2O . . .	нет	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,79	—	—	5,00	—	1,35	—	4,02	—	24,82	—	6,43	0,63	—	56,76	100,00	0,50

$a = 5{,}59$ Å, $c = 22{,}6$ Å. По данным рентгенографического исследования на основании исследований Бюссема, Шустериуса и Унгевисса ([6]) определяется присутствие небольшого количества цирконата магния, отвечающего составу $MgO \cdot 3ZrO_2$ с постоянной кубической решетки $a = 5{,}07$ Å. Согласно более поздним данным ([7, 8]), мы имеем здесь скорее всего кубический твердый раствор MgO в двуокиси циркония. По исследованию авторов работы ([8]) при содержании от 0 до 10 мол. % MgO при высоких температурах (2000°) существуют тетрагональные твердые растворы двуокиси циркония, переходящие при охлаждении в моноклинную форму;

при содержании от 10 до 15 мол. % MgO присутствуют две фазы- тетрагональные и кубические твердые растворы; при 16—27,5 мол. % MgO — однофазное поле кубической двуокиси циркония, содержащей MgO в твердом растворе; для составов, содержащих выше 30 мол. % MgO, существует двухфазный участок, в котором присутствуют кубические твердые растворы двуокиси циркония и свободная MgO. При низких температурах устойчивы на всем участке от 0 до 50 мол. % MgO моноклинные твердые растворы двуокиси циркония плюс периклаз. По данным работы ([8]), твердый раствор 25 мол. % MgO в ZrO_2, отвечающий составу $MgO \cdot 3ZrO_2$, должен иметь параметр решетки 5,06 кХ, т. е. несколько ниже, чем указано выше (5,07 Å) для соединения $MgO \cdot 3ZrO_2$ по ([6]).

Для ориентировки в химическом составе шпинели в исследованном нами шлаке мы произвели расчет химического анализа шлака (аналитик В. А. Молева) на слагающие его фазы. Результат расчета дается в табл. 2. При расчете нами из аналитически определенной Ti_2O_3 переведено согласно подсчету в полированном шлифе 5,00 % в TiO, а остаток показан в виде Ti_2O_3. После вычета условного сульфида рассчитывался β-глинозем щелочной по Na_2O (принимая формулу $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$) и известковый по CaO (формула $CaO \cdot [6(Al, Ti)_2O_3)]$. Вся двуокись циркония отнесена на магнезиально-циркониевую фазу условного состава $MgO \cdot 3ZrO_2$. В составе металла показано лишь железо и не показаны входящие в сплав Zr, Al, Mg, B и пр., суммарное количество которых не превышает 0,4—0,5%. На долю металла по подсчету в полированном шлифе приходится около 1%, что хорошо согласуется с аналитическими данными. Остаток отнесен на шпинель, соотношение глинозема к магнезии в которой получалось равным 2,46 благодаря наличию твердого раствора глинозема в шпинели. Согласно диаграмме Ринне ([9]), характеризующей зависимость светопреломления от состава для синтетических твердых растворов глинозема в шпинели, наша шлаковая шпинель при указанном выше соотношении $Al_2O_3 : MgO$ должна иметь светопреломление $N = 1{,}726$. Фактически оно немного выше: $N = 1{,}738$, что согласуется с нашим предположением о вхождении в решетку шпинели небольшого количества титана (TiO?).

В работе ([9]) приводятся следующие данные для изменения постоянной решетки твердых растворов глинозема в шпинели:

	Природная шпинель	Синтетические шпинели состава:			
	с о. Цейлон	$MgO \cdot Al_2O_3$	$MgO \cdot 3Al_2O_3$	$MgO \cdot 4Al_2O_3$	$MgO \cdot 5Al_2O_3$
a, Å	8,04 (8)	8,02 (2)	7,96 (4)	7,92 (2)	7.91 (9)

Для нашей шлаковой шпинели вычислено $a = 7{,}98$ Å, что хорошо увязывается с отношением в ней $Al_2O_3 : MgO = 2{,}46$. Только что приведенная величина постоянной решетки шлаковой шпинели отвечает по данным ([10]) примерному составу 85% Al_2O_3 и 15% MgO (в $MgAl_2O_4$ содержится 71,6% Al_2O_3), что почти точно совпадает с нашими расчетными данными (86% Al_2O_3 и 14% MgO — см. табл. 2).

Приведенные пока что единичные факты наличия твердых растворов полуторных окислов в магнезиальной шпинели из природных и технических образований заслуживают дальнейшего внимания.

Поступило
5 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. П. Сердюченко, В. А. Молева, ДАН, **67**, № 6, 1089 (1949). [2] Н. А. Бобков, Ю. В. Казицын, Зап. Всес. минер. общ., **80**, № 2, 108 (1951). [3] Д. С. Коржинский, Тр. НИГРИ, 86 (1936). [4] Д. П. Сердюченко, В. А. Молева, ДАН, 88, № 3, 547 (1953). [5] Н. А. Бобков, Ю. В. Казицын, Зап. Всес. мин. общ., 83. № 2, 163 (1954). [6] W. Büssem, C. Schusterius, A. Ungewisz, Ber. Dt. Keram. Ges., 18, № 10, 433 (1937). [7] Н. А. Жирнова, ЖПХ, **12**, № 3, 1278 (1937). [8] P. Duwer, F. Odell, F. H. Brown, J. Am. Ceram. Soc., **35**, № 5, 107 (1952). [9] F. N. Rinne, Jahrb. Min., Beil. B. **58**, Abt. A, 43 (1928). [10] G. L. Clark, E. E. Howe, A. E. Badger J. Am. Ceram. Soc.. **17**, № 1, 7 (1934).