

Е. П. ВАЛЬЯШИХИНА, К. Б. КЕПЕЖИНСКАЯ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ХЛОРИТОВ

(Представлено академиком Ф. В. Чухровым 14 IV 1972)

Железистые хлориты являются типоморфными минералами, представляющими значительный научный и практический интерес в связи с широким их распространением в природе как непосредственно в рудных телах сульфидно-касситеритовых, свинцово-цинковых, железорудных и других типов месторождений, так и во вмещающих рудные тела породах.

Диагностика железистых хлоритов, особенно тонкодисперсных образований, представляет значительную трудность. Термический анализ, позволяющий успешно определять многие тонкодисперсные образования, не был в достаточной мере использован при диагностике сильно железистых хлоритов, так как на их эталонной ДТА-кривой, полученной при нагревании образца на воздухе, фиксируется экзоэффект ($340-500^{\circ}$), переходящий непосредственно в эндотермический эффект ($450-650^{\circ}$). Такая форма ДТА-кривой не вскрывает структурных особенностей железистых хлоритов и тем самым затрудняет их диагностику.

Проведение термического анализа при нагревании образца в инертной атмосфере (^{2, 3}) исключает процесс окисления закисного железа и позволяет судить об изоморфном замещении $Mg-Fe$.

При нагревании в инертной атмосфере на ДТА-кривой четко фиксируются: I — сильный эндотермический эффект выделения структурной воды из «бруситоподобного слоя» и II — слабый эндотермический эффект — выделение воды из «слюдоподобного слоя», переходящий непосредственно в экзотермический эффект фазового превращения.

Настоящая работа посвящена исследованию железистых хлоритов в атмосфере азота с количественной оценкой связи между их составом (коэффициентами кристаллохимической формулы) и термическими данными при помощи корреляционного анализа, подробно изложенного в ряде работ (⁵) и др.) и применяемого многими исследователями в области петрографии и минералогии (⁴) и др.).

Предварительно все образцы были изучены химически, оптически и рентгенографически.

В табл. 1 приведены результаты химических анализов 21 образца железистых и 1 магнезиального хлоритов. Значительное содержание закиси железа ($41,16-24,07\%$) указывает на сильно железистый характер хлоритов. Расчет анализов на кристаллохимические формулы по Борнеман-Старынкевич (⁴) показал, что они хорошо укладываются в структурную формулу триоктаэдрических хлоритов.

Оптические исследования находятся в полном согласии с результатами химических анализов. Все образцы характеризуются высокими показателями преломления, которые изменяются в пределах $1,63-1,67 (N_m')$.

Для всех образцов были получены рентгендифрактограммы от ориентированных препаратов на дифрактометре УРС-50И, на которых четко фиксируется комплекс хлоритовых базальтовых отражений. Соотношения интенсивностей $(I_{002} + I_{004}) / (I_{001} + I_{003})$, а также величина значений d_{000} подтверждают принадлежность исследуемых хлоритов к сильно железистым триоктаэдрическим разностям.

Исследованные хлориты относятся к следующим генетическим типам (4): 1) сульфидно-касситеритовых месторождений (№№ 9; 10; 14; 16; 17; 21); 2) полиметаллических месторождений (№№ 3; 4; 7; 8; 12); 3) осадочно-железистых месторождений (№№ 11; 15); 4) кварцевых жил (№№ 5; 13; 20); 5) поверхностных гидротермальных месторождений (№№ 2; 6; 19).

Приведенные на рис. 1 ДТА-кривые охарактеризованных выше образцов железистых хлоритов (№№ 1—21) и для сравнения ДТА-кривая магнезиального хлорита (№ 22) позволяют сделать следующие выводы: а) количество термических эффектов, фиксируемых на ДТА-кривых одинаково (два эндотермических и один экзотермический). Для всех хлоритов характерен сильный эндотермический эффект, связанный с выделением воды из «бруситоподобного слоя» в количествах 7,12—9,90%, и слабый экзотермический эффект, отвечающий выделению воды из «слюдоподобного слоя» в количествах 1,01—2,50%; б) второй эффект переходит непосредственно в четко выраженный экзотермический эффект, отвечающий образованию оливиноподобной структуры (2). Температурное положение максимума экзоэффекта ДТА-кривой находится в обратной прямолинейной зависимости от содержания закиси железа в составе хлорита.

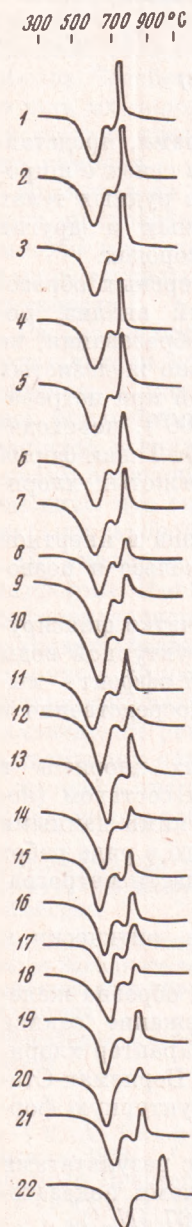


Рис. 1

Расчет парных коэффициентов корреляции между коэффициентами кристаллохимической формулы и данными нагревания (табл. 2) показал, что значимыми (с вероятностью $> 95\%$) оказались лишь следующие коэффициенты корреляции: а) между содержанием Fe^{2+} и началом, максимумом и концом первого эндоэффекта ($-0,44$; $-0,66$; $-0,71$); б) между содержанием Fe^{2+} и началом и концом второго эндоэффекта и максимумом экзоэффекта ($-0,71$; $-0,55$; $-0,62$). Близкие по абсолютной величине, но с противоположным знаком величины получены между содержанием Mg и перечисленными данными нагревания. Установлена положительная связь между содержанием Al^{IV} и максимумом экзоэффекта ($0,50$), а также содержанием ОН-групп и потерей веса, отвечающей второму эндоэффекту ($0,46$).

Эти результаты указывают на возможность определения содержания Fe^{2+} железистых хлоритов при помощи термических данных. Несмотря на то, что максимальными по абсолютной величине являются коэффициенты корреляции между содержанием Fe^{2+} и температурой конца первого эндоэффекта, а также началом второго эндоэффекта, для расчета уравнения регрессии использован коэффициент корреляции между содержанием Fe^{2+} и температурой максимума экзоэффекта. Это объясняется тем, что последняя величина наиболее четко и надежно фиксируется на термограммах. Расчетное уравнение имеет вид:

$$\text{Fe}^{2+} = 15,652 - 0,017(T_{\text{max экз}}^0 N) \pm 0,31 \text{ форм. ед.} \quad (1)$$

С целью проверки результатов количественного определения содержания Fe^{2+} в октаэдрических слоях расчетным путем по температурному положению максимума экзоэффекта ДТА-кривой (1), нами дополнительно были изучены шесть образцов железистых хлоритов. Как видно из табл. 3, содержания Fe^{2+} , установленные

Таблица 1

Химический состав железистых хлоритов (вес. %)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	21,48	25,92	23,60	26,50	26,53	24,94	22,18	24,29	23,50	24,53	25,70
TiO ₂	0,13	0,06	Сл.	0,13	0,18	0,04	0,23	Нет	Нет	0,02	1,08
Al ₂ O ₃	21,07	18,00	20,22	23,00	20,95	19,28	21,40	18,43	23,60	22,30	17,85
Fe ₂ O ₃	4,30	4,72	2,60	40,00	1,68	4,60	5,11	1,10	1,99	2,22	6,25
FeO	41,16	36,58	36,35	—	35,92	35,76	35,06	35,03	35,00	34,91	34,00
MnO	0,19	0,08	0,37	0,52	0,19	0,08	0,34	1,65	1,12	0,69	0,04
MgO	2,40	4,05	6,22	3,70	4,62	4,50	5,17	6,99	3,78	4,12	3,78
CaO	0,16	Нет	0,24	0,15	0,16	Следы	0,23	0,17	Нет	0,63	—
Na ₂ O	Нет	»	0,04	—	—	Нет	0,06	Нет	Нет	0,12	Нет
K ₂ O	»	»	—	—	—	»	0,06	»	»	—	»
H ₂ O ⁺	9,17	10,24	10,84	9,43	9,84	10,70	11,00	10,18	10,37	10,80	10,74
H ₂ O ⁻	—	0,44	0,14	—	—	0,24	0,20	2,01	0,23	—	—
Сумма	100,06	100,09	100,62	100,43	100,07	100,14	100,81	99,91	99,76	99,71	100,07

Компонент	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	22,56	24,69	23,97	24,48	24,00	27,85	25,90	23,50	27,62	27,62	30,96
TiO ₂	Нет	0,12	0,03	0,10	0,06	Нет	Нет	Нет	0,03	Сл.	Нет
Al ₂ O ₃	21,57	21,24	21,97	22,00	22,31	21,00	18,43	23,16	23,48	25,45	18,33
Fe ₂ O ₃	5,01	2,11	2,65	1,33	6,68	2,99	3,22	7,57	6,30	0,65	0,47
FeO	33,60	32,55	32,30	32,14	30,13	29,42	29,28	28,00	25,58	24,05	2,11
MnO	2,70	3,68	0,89	0,02	1,21	0,29	1,65	1,00	0,05	1,37	Нет
MgO	2,17	3,49	5,52	9,02	5,50	8,24	9,63	7,21	5,10	8,49	36,11
CaO	0,53	Нет	Нет	Сл.	0,25	Нет	0,12	Нет	Нет	0,73	Нет
Na ₂ O	Нет	Сл.	0,04	»	Нет	»	Нет	»	»	0,38	»
K ₂ O	»	»	0,12	»	»	»	»	»	»	—	»
H ₂ O ⁺	10,34	10,80	9,62	10,87	9,59	10,21	10,43	8,70	11,58	10,46	12,29
H ₂ O ⁻	1,00	0,56	0,41	—	0,40	—	1,58	0,93	—	0,53	—
Сумма	99,48	99,24	97,52	99,96	100,13	100,00	100,24	100,07	99,74	99,73	100,27

Примечание. Аналитики: Н. А. Матвеева — №№ 2; 8; 11; 12; 13; 15; 16; 17; 19; 21; В. А. Молева — № 6; А. И. Гусева — № 1; О. П. Острогорская — № 20; И. К. Кузнецова (Институт геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР) — №№ 3; 4; 5; 7. Образцы с анализами №№ 9; 10; 14; 18 были получены от С. В. Козыренко (Институт геохимии и аналитической химии АН СССР), образец с анализом № 22 — от В. С. Мясникова.

Таблица 3

Сравнительные результаты определения Fe²⁺ в октаэдрических слоях железистых хлоритов

№ обр.	T _{max} экз., °C	Содерж. Fe ²⁺ (форм. ед.), получ. путем расчета		Аналитик
		из термич. данных (1)	из хим. ана- лиза	
63/4	732	3,21	3,07	А. И. Гусева
E-25—1	727	3,29	3,54	Е. И. Ломейко
112 ^б	722	3,38	3,38	Р. Л. Телешева, Н. А. Матвеева
112/1	731	3,23	3,20	То же
313	720	3,41	3,13	Н. А. Матвеева
60	710	3,58	3,48	»

Температурное положение термических эффектов и данные изменения веса для железистых хлоридов

№№ п.п.	I эндозффект			II эндозффект		T _{max} экз., °C	Навес- ка, мг	Потеря веса, рассчитанная по ТГ-кривой, вес. %		
	нач.	макс.	конец	нач.	конец			низко- темп. вода	I эндо- ффект	II эндо- ффект
1	400	540	600	600	736	708	300	1,00	8,15	1,88
2	360	584	664	664	739	724	300	1,65	8,03	1,32
3	428	567	632	632	751	722	200	—	8,68	1,50
4	433	570	645	645	754	726	200	—	8,50	1,50
5	425	577	642	642	774	730	200	—	7,75	1,01
6	400	560	650	650	735	726	300	0,99	8,58	1,13
7	436	571	640	640	764	733	200	—	9,00	1,32
8	470	586	658	658	800	730	300	0,66	8,02	1,50
9	472	584	658	658	772	733	300	0,66	7,46	1,98
10	442	590	653	653	780	735	300	0,66	8,82	1,32
11	400	573	635	635	721	715	300	2,10	7,43	—
12	425	566	655	655	751	741	300	0,99	7,46	1,32
13	447	576	652	652	758	743	300	1,32	7,82	1,65
14	463	592	650	650	800	744	300	1,00	7,87	1,65
15	446	600	674	674	786	749	300	—	9,20	1,47
16	472	590	662	662	800	745	300	0,99	8,02	1,65
17	485	597	666	666	772	753	300	1,98	7,21	1,47
18	460	592	666	666	768	747	300	1,65	8,22	1,99
19	460	600	676	676	800	751	300	1,32	8,28	1,74
20	400	580	665	665	758	740	300	1,32	9,06	1,17
21	470	600	672	672	815	764	300	1,32	8,40	1,01

путем расчета термических данных, близки к таковым по химическим определениям и вполне укладываются в допустимую ошибку ($\pm 0,31$ форм. ед.).

Авторы выражают сердечную признательность акад. Ф. В. Чухрову за ценные советы при подготовке рукописи к печати.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Д. Борнеман-Старынкевич, В сборн. Методы химического анализа и состав минерала, «Наука», 1971. ² Е. П. Вальяшихина, Е. В. Власова, Б. М. Кобцев, В сборн. Идеи академика Д. С. Белянкина в области петрографии и их дальнейшее развитие, «Наука», 1971. ³ Е. П. Вальяшихина, Л. М. Лурье, Д. О. Онтоев, Мин. сборн. Львовск. гос. унив. им. Ив. Франко, 1971, № 25, в. 2. ⁴ К. Б. Кепежинская, Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы, «Наука», 1965. ⁵ В. Ю. Урбах, Биометрические методы, «Наука», 1964