

УДК 549.517.2

МИНЕРАЛОГИЯ

академик АН АзербССР М. А. КАШКАЙ, Р. М. АЛИЕВ, И. А. БАБАЕВ

К КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИИ ГЕМАТИТА

Необычные, скелетные кристаллы гематита обнаружены в лавах Кельбаджарской наложенной мульды (Малый Кавказ), где наиболее крупные из них (до 2,5—3,0 см вдоль двойной оси симметрии) приурочены в основном к рыхлым массам, заполняющим трещины в андезитах и андезито-базальтах. Состав этих пород определяется главным образом микролитами

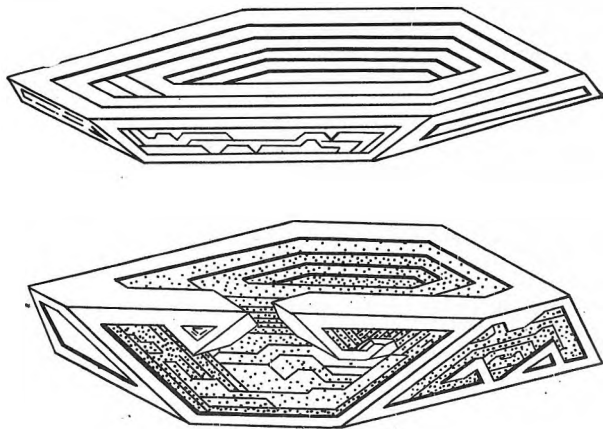
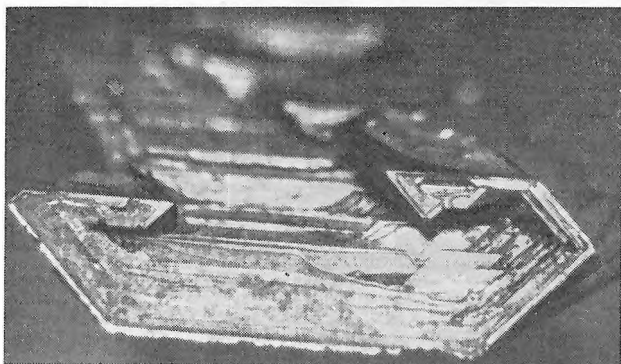


Рис. 1. Характер скелетного строения кристаллов гематита Кельбаджарского района. Фото — при линейном увеличении 6X

и лейстами плагиоклаза и призматическими зернами медово-желтого пироксена, весьма близкого к авгиту; встречаются также единичные зерна граната и кварца.

Интерес к этим кристаллам обусловлен отсутствием не только их самих в важнейших отечественных музеях, но даже упоминаний о подобных кристаллах гематита как в классических, так и в современных справочных руководствах.

Мелкие кристаллы обнаруживают под микроскопом равномерное развитие, зеркально-гладкие грани, слабую округленность ребер; с увеличением размеров сильно уменьшается отношение толщины кристаллов по L_2 к ширине по L_2 , что сопровождается огрублением рельефа граней и все более сильным развитием скелетного строения (рис. 1).

Это объясняется затруднением нормального роста граней после приобретения ими некоторого критического размера из-за наличия в среде значительного количества растворенных и механических примесей, неоднородности питательного материала и отсутствия нужного перемешивания при большой вязкости.

Скелетный характер формы кристаллов заключается в том, что середины граней имеют углубления (достигающие 2–3 мм при общих размерах в $4 \times 5 \times 10$ мм) со ступенчатыми, лестницеобразными краями; углубления имеют очертания, повторяющие контуры граней, на которых они развиты. Слои роста уступами распространяются от ребер к центру. Уступы ограничены поверхностями, соответствующими габитусным граням. Рост граней осуществлялся как плоско-параллельными, так и спиральными слоями, по механизму, тщательно описанному И. Сунагава (¹⁰).

Ограничение кристаллов определяется развитием пинакоида и единичного ромбоэдра с $\rho = 57^\circ 37'$, позволяющего вычислить геометрические константы кельбаджарского гематита $a:c = 1:1,3655$, что не отличается от данных Н. Кокшарова, вошедших в отечественные и зарубежные справочные руководства (^{1, 11} и др.). Морфологическое изучение кристаллов не позволяет определить точный символ этого ромбоэдра.

Любопытно, что в литературе по кристалломорфологии гематита существует сильный разнобой и отсутствуют точные данные, по которым можно было бы приписать определенный символ единичному ромбоэдру, т. е. различить зоны $[(0001) : (01\bar{1}1)]$ и $[(0001) : (10\bar{1}1)]$. В связи с этим появляется сомнение в достоверности приводимых разными авторами

символов, между тем как однозначный ответ на этот вопрос имеет принципиально важное значение как для современной генетической минералогии, так и для теории кристалломорфологии (^{2, 3, 12}).

Опыт работы с близкими к гематиту в кристаллографическом отношении минералами (^{4, 5}) показывает, что указанный пробел может быть восполнен, по крайней мере в теоретическом кристалломорфологическом аспекте, проведением структурно-геометрического анализа граней (^{7, 13}).

Размеры элементарной ячейки кристаллов кельбаджарского гематита определены методом вращения, при железном антикатоде (в режиме 40 кв;

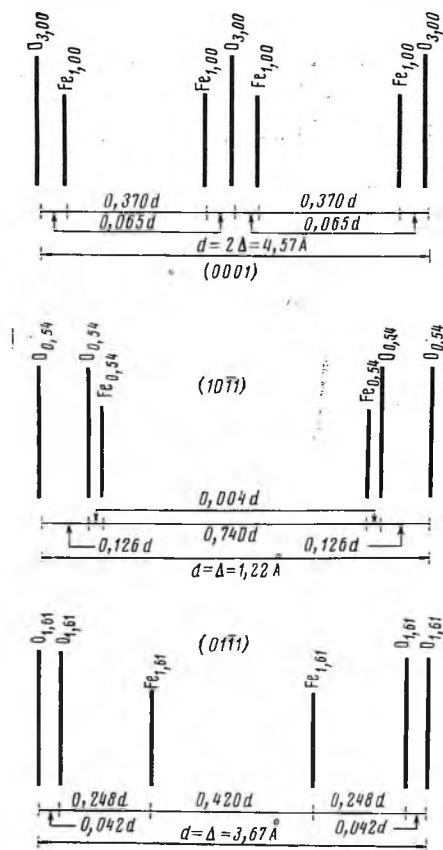


Рис. 2. Схема атомного строения граней гематита. Индексы у символов химических элементов показывают плотность данной плоской сетки по этому элементу

20 ма; 8 час.): $a_H=5,02$ Å, $c_H=13,70$ Å, что соответствует ромбоэдрической ячейке с $a_0=5,41$ Å, $\alpha=55^\circ 17'$, содержащей $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (федоровская группа $R\bar{3}c-D_{3d}^6$), где атомы железа занимают позиции $4c$ ($x=0,105$), а атомы кислорода $6e$ ($x=0,292$) (⁶). Из структурных данных для граней 10 простых форм гематита вычислены значения межплоскостных расстояний (d_{hkl}), выяснены характер чередования плоских сеток в пределах d_{hkl} и схемы распределения в них меченых атомов. Выяснение картины взаимного распределения атомов в пределах слоя d_{hkl} позволило выделить теоретические элементарные слои роста граней (Δ_{hkl}), толщины которых у некоторых граней оказались меньше значения d_{hkl} .

Таблица 1

Структ. характеристика	01 $\bar{1}$ 1	10 $\bar{1}$ 2	1 $\bar{1}$ 20	0001	22 $\bar{4}$ 3	20 $\bar{2}$ 1	10 $\bar{1}$ 0	10 $\bar{1}$ 1	10 $\bar{1}$ 2	02 $\bar{2}$ 1
d_{hkl} , Å	3,67	2,69	2,51	4,57	2,20	4,14	1,45	1,22	0,90	1,38
Δ_{hkl} , Å	3,67	2,69	2,51	2,28	2,20	2,07	1,45	1,22	0,90	0,69
E_{hkl} , отн. ед.	8,05	5,90	5,50	5,00	4,82	4,54	3,18	2,68	1,97	1,51

Результаты этого анализа сведены в табл. 1, где показаны также атомные плотности (E_{hkl}) элементарных слоев граней, вычисленные по эталонной грани (0001) (⁷). Приводимые в ней теоретически выделенные элементарные слои роста граней находят свое экспериментальное подтверждение на примере пинакоида, на котором применением фазово-контрастной микроскопии и многолучевой интерферометрии И. Сунагава (¹³) выявил элементарный слой роста с толщиной 2,3Å, при теоретическом $\Delta_{0001}=2,28$ Å. Символы граней в табл. 1 расположены в порядке, демонстрирующем их значение в теоретическом морфологическом аспекте. Становится очевидным важное значение для гематитовой структуры формы {01 $\bar{1}$ 1} не только по сравнению с {10 $\bar{1}$ 1}, но и вообще. Этот вывод находится в полном согласии с данными, получаемыми применением метода Доннея — Харкера (¹⁵), выявившим следующую последовательность важности форм гематита: {01 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2}, {1 $\bar{1}$ 20}, {0001}, {22 $\bar{4}$ 3}, {20 $\bar{2}$ 1}.

В связи с вышеизложенным наиболее вероятным для ромбоэдрических граней кристаллов кельбаджарского гематита мы считаем символ {01 $\bar{1}$ 1}.

Этот вывод подтверждает рис 2, демонстрирующий структурное различие (01 $\bar{1}$ 1) и (10 $\bar{1}$ 1) при сравнении с эталонной формой {0001}, обусловившее различие их роли в теоретическом морфологическом аспекте и одновременно позволяющее предвидеть неодинаковость их генетико-информационной значимости.

Анализ гематитовой структуры методом Хартмана (^{8, 16}) также выявляет принадлежность именно отрицательного ромбоэдра {01 $\bar{1}$ 1} к структурно-важным F -формам гематита, в списке которых оказывается {0001}.

Таким образом, рост кристаллов кельбаджарского гематита осуществлялся F -гранями.

Однако по своему теоретическому значению, согласно табл. 1 и данным методов Доннея—Харкера и Хартмана (^{8, 15}), грани {0001} должны уступать по крайней мере двум другим F -формам: {10 $\bar{1}$ 2} и {1 $\bar{1}$ 20}, в то время как наши кристаллы огранены именно {0001} и {01 $\bar{1}$ 1}. Это свидетельствует о том, что морфология их не определяется всецело структурой, но также и факторами среды. Согласно Хартману (⁸), это могло бы быть обусловлено наличием каких-нибудь примесей, определивших большую интенсивность связей в соответствующих зонах структур.

Количественно-спектральным анализом в кельбаджарском гематите выявлено 0,05% Mn, 0,004% Cu, 0,22% Ti, 0,1% V. Специальные исследова-

дования мёсбауэровских спектров показали почти полное отсутствие Fe^{2+} .

Кельбаджарский гематит (удельный вес $4,91 \text{ г/см}^3$) лишен твердых включений, проявляет иногда тонкополосчатое полисинтетическое двойниковое строение. На его гранях $\{0001\}$ и $\{01\bar{1}1\}$, соответственно по 50 и 40 замерам на ПМТ-3, определено среднее значение микротвердости 1023 и 818 кг/мм^2 .

Эти данные подтверждают наличие у кристаллов гематита анизотропии микротвердости и позволяют надеяться на возможность физического контроля данным методом за кристаллографической установкой, так как, согласно литературным данным ⁽⁹⁾, на гранях $\{10\bar{1}1\}$ гематита твердость равна 1269 ($1046-1506$) кг/мм^2 .

Однозначное решение этого вопроса имеет очень важное значение. Оно возможно при дополнительных исследованиях с учетом всех факторов, влияющих на микротвердость.

Институт геологии им. И. М. Губкина
Академии наук АзербССР
Баку

Поступило
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Минералы, Справочник, т. 2, в. 2, Изд-во АН СССР, 1965. ² Д. П. Григорьев, Кристаллография, т. 16, в. 6, 1226 (1971). ³ И. Н. Шафрановский, Сб.: Минералогия и минералогическая кристаллография, Изд-во Свердловск. горн. ин-та, 1971. ⁴ Р. М. Алиев, Сб. докл. IV Всесоюзн. совещ. по росту кристаллов, Механизм и кинетика роста кристаллов, Изд. АН АрмССР, 1972, стр. 322. ⁵ В. Г. Фекличев, Р. М. Алиев, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 102, в. 2, 194 (1973). ⁶ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., Изд-во МГУ, 1954. ⁷ Н. З. Евзикова, Структурно-геометрический анализ форм роста кристаллов минералов, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1963. ⁸ П. Хартман, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 91, в. 6, 672 (1962). ⁹ Л. В. Петрова, Л. И. Домнина, Зап. Всесоюзн. мин. общ., т. 104, в. 1, 84 (1975). ¹⁰ J. Sunagawa, Am. Mineral., v. 47, 1139 (1962). ¹¹ C. Hintze, Handb. d. Mineral., B. 1, Abh. 2, Hälfte 1, Leipzig, 1915, S. 1782. ¹² V. G. Pheklichev, R. M. Aliiev, Intern. Mineral. Assoc. General Meeting VII Intern. Assoc. Genesis of Ore Deposits Tokyo — Kyoto Meeting 70 Collect. Abstr., Tokyo, 1970, p. 18. ¹³ R. M. Aliiev, Kristall u. Technik, B. 9, 4, 331 (1974). ¹⁴ J. Sunagawa, Am. Mineral., v. 46, № 11/12, 216 (1961). ¹⁵ J. D. H. Donnay, D. Harker, Am. Mineral., v. 22, 446 (1937). ¹⁶ P. Hartman, Soc. Ital. Mineral. e Petrol. Rend., v. 29, 153 (1973).