

М.Н. Логунова, Е.А. Васильев, М.А. Иванов**ОСОБЕННОСТИ
МИКРОЗОНАЛЬНОСТИ
ИСЛАНДСКОГО ШПАТА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ
«РАЗЛОМ» (СИБИРСКАЯ
КАЛЬЦИТОНОСНАЯ
ПРОВИНЦИЯ)***

Исследована микроразнообразие исландского шпата месторождения «Разлом». Методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определены концентрации микропримесей по зонам роста. Тонкая зональность в исландском шпате, проявляющаяся в оптической неоднородности – свилах, сильно снижает качество оптического сырья в промышленно ценных кристаллах, сдвойникованных по закону $6'/m'tm'$. Свиля приурочены к зонам призм (1120), имеющим более высокую ретикулярную плотность по сравнению с другими зонами. Проведено исследование оптически неоднородных образцов комплексом локальных методов. Впервые выявлена зональность исландского шпата в ИК поглощении, пространственно совпадающая с зонами оптической неоднородности. Выявлены не наблюдавшиеся ранее полосы поглощения: 1007 см^{-1} , 1405 см^{-1} , 1487 см^{-1} , 1181 см^{-1} .

Ключевые слова: исландский шпат, ИК поглощение, микроразнообразие, свиля, пластинка, Разлом, Сибирь.

Введение

Месторождение «Разлом» разрабатывалось до 1991 г. и являлось одним из самых крупных в России по запасам и качеству исландского шпата оптического качества. Располагалось в трапах формации нижнего триаса Среднесибирской кальцитонной провинции, приурочено к зоне скарирования и гидротермальной переработки туфов корвунчанской свиты и секущих их даек долеритов, в которых размещались тела с оптическим кальцитом [1].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности №5.2115.2014/К на 2014–2016 гг.

Промышленное значение имеют крупные (до 2,2 м вдоль оси L_3) кристаллы кальцита, в основном двойники прорастания по закону $6'/m'mm'$. В большом объеме таких кристаллов заключены значительные блоки кондиционного сырья. Качество этих блоков сильно зависит от внутренних неоднородностей материала, таких как зональность, которая может фиксироваться по первичным газово-жидким и твердым включениям, неравномерности окраски, свилеватости, следами растворения или нарастания других минералов во время перерывов в росте. Зональность в кристаллах является одним из основных дефектов, снижающих качество исландского шпата как оптического сырья.

В рамках данной работы мы изучили природу появления микрizonaльности, так называемых оптических свилей. Отрицательное влияние свилей в исландском шпате заключается в нарушении однородности поляризации света, в скрещенных поляризаторах не достигается полнота гашения поля зрения. При просмотре кристалла в проходящем свете на фоне черного экрана они выглядят как прозрачные полоски или волнистые нити, напоминающие струйчатость в неоднородных растворах или полоски Бекке на границе различных минералов, отличающихся между собой по показателю преломления. Свили представляют собой оптическую неоднородность, вызванную местными отклонениями величины показателя преломления от характерной для кальцита на величину до $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ [3].

Исследованием природы свилей в исландском шпате занимались Н.И. Андрусенко [1] и А.В. Скропышев [4]. Н.И. Андрусенко связывала причину появления свилей с изменением скорости роста кристаллов или химизма среды минералообразования. А.В. Скропышев предположил, что такая неоднородность может быть следствием ритмичного изменения физико-химических условий во время кристаллизации минерала и так же свидетельствовать о вхождении примесей других элементов в структуру минерала. Несмотря на проведенные авторами исследования, причина появления такой неоднородности в кристаллах исландского шпата так и не была установлена. Сложность заключалась в отсутствии приборов для исследования тонкой зональности на микроуровне (исландский шпат — один из немногих минералов, с содержанием примесей, не превышающих 0,1%).

Использование современной аппаратуры позволило выявить зональность в распределении редкоземельных элементов, Mn, Fe [7, 8], но оптические неоднородности в этих работах не исследовались.

В нашей работе мы поставили задачу продолжить исследование природы оптических свилей в кристаллах исландского шпата. Для исследования, были отобраны 6 кристаллов призматического габитуса, сдвойникованных по закону $6'/m'mm'$, как наиболее часто встречающиеся и имеющие промышленное значение.

Детали эксперимента

В огранении кристаллов были представлены следующие основные кристаллографические формы: ромбоэдри ($10\bar{1}1$), призма ($11\bar{2}0$) и скаленоэдры ($21\bar{3}1$), ($35\bar{8}4$).

Для изучения внутренних неоднородностей, кристаллы были распилены на ориентированные по пинакоиду (0001) пластины толщиной 10 мм. Такие заготовки позволяют оценить качество как внутренних, так и внешних зон кристаллов. С помощью метода коноскопических фигур (в скрещенных николях, полярископ «Клио»), в зонах призм $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ и областей, расположенных вдоль двойниковых швов были выявлены оптически неоднородные участки, которые фиксировались псевдодвуосными коноскопическими фигурами, не характерными для одноосных кристаллов. Угол $2V$ варьировал от $20-30'$ до 1° . Зона ромбоэдра $\langle 10\bar{1}1 \rangle$, и скаленоэдров $\langle 21\bar{3}1 \rangle$, $\langle 35\bar{8}4 \rangle$, были оптически однородными.

С помощью эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр «ОПТИМА-430» фирмы «Perkin-Elmer», лаборатория ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) были определены состав и концентрации элементов примесей в бездефектных зонах $\langle 35\bar{8}4 \rangle$ и оптически-неоднородных $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Исследовался тонкий порошок вещества, переведенный в раствор смесь кислот.

В результате исследования проб были установлены следующие примеси: Mn, Ti, Y, P, Zn, Ga, Ce, Sr, Ag, Sn, TREE (см. рис. 1, а, б).

На графике видно значительное превышение концентраций элементов примесей в зоне призмы $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, причем Mn и редкие земли превышены в разы, по сравнению с бездефектной зоной $\langle 35\bar{8}4 \rangle$, в которой значимое превышение показывает, только Sr.

Для исследования распределения примесей по зонам роста $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, из толстых пластин были выпилены перпендикулярно зональности пластинки толщиной около 1 мм. На пластинках с помощью микроскопа Leica M205C, камера DSC450 фиксировались тонкие полоски (свилы), толщина которых ва-

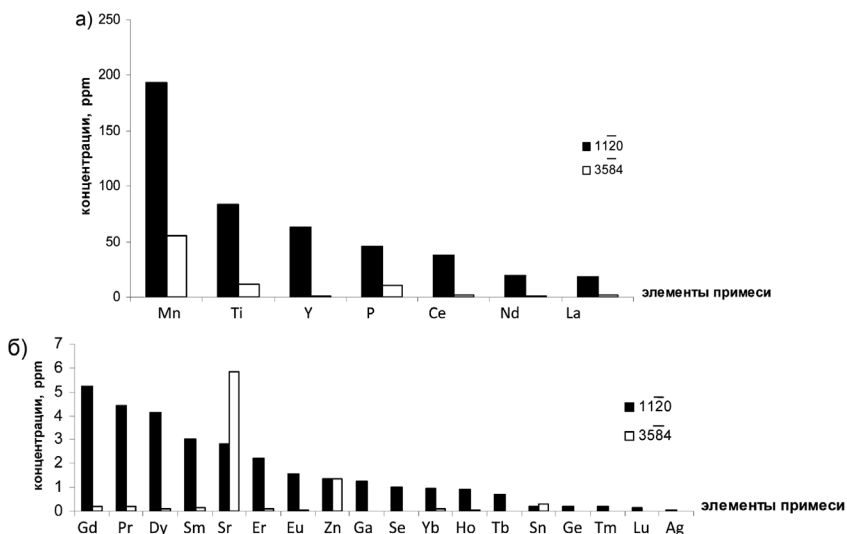


Рис. 1. Средние концентрации элементов примесей в пирамидах роста призмы < 1120 > и скаленоздра < 3584 > исландского шпата месторождения «Разлом» (а); средние концентрации элементов примесей в пирамидах роста призмы < 1120 > и скаленоздра < 3584 > исландского шпата месторождения «Разлом» (б)

рыировала от 1×10^{-5} – 1×10^{-4} м. Изучение характера распределения примесей производилось рентгено-спектральным микроанализом (лазерный микроанализатор ЛАММА). Параллельно с профилем кальция по той же линии сканирования был снят профиль распределения марганца. Исследование распределения редкоземельных элементов не проводилось из-за концентраций ниже предела обнаружения. В результате исследования была установлена обратно пропорциональная зависимость концентрации кальция и содержания марганца.

Исследование распределения значимых примесей в зоне < 1120 > с концентрациями менее 10 ppm и выявление возможных структурных дефектов в исландском шпате производилось методом инфракрасной (ИК) спектроскопии и комбинационного рассеяния (КР). Для решения этой задачи были изготовлены клиновидные образцы с утонением до 10 мкм (рис. 2).

По тонкой части клиновидных образцов регистрировали спектры поглощения в диапазоне $600\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и шагом 30 мкм на спектрометре Vertex-70 с микроскопом Nupreion-1000, объектив $\times 15$. По этим профилям регистрировали спектры комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминес-

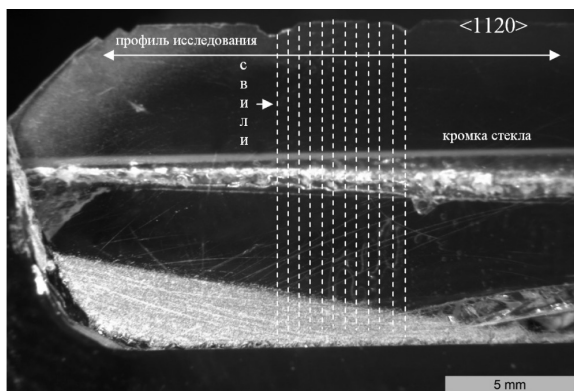


Рис. 2. Пластика исландского шпата (образец № 140), с толщиной тонкого края 10 мкм. Образец ориентирован перпендикулярно микрозональности, направление $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Штрихами показан участок со свиями

ценции (ФЛ) с возбуждением лазерами 785 нм и 488 нм с разрешением $1,5 \text{ см}^{-1}$ на спектрометре Renishaw InVia. Исследование в тонком слое позволило обойти проблему высокой оптической плотности кристаллов исландского шпата: амплитуда оптической плотности в максимуме поглощения на 1550 см^{-1} составила 2. Такой подход позволил впервые выявить зональность в ИК поглощении, пространственно совпадающую с зонами оптической неоднородности и выделить не наблюдавшиеся ранее [9] полосы поглощения. Как видно на рис. 3, в спектре поглощения

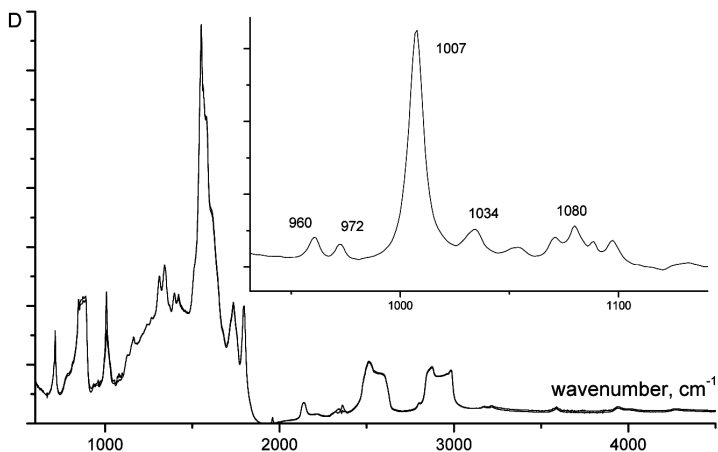


Рис. 3. Спектр поглощения в тонком слое образца № 140. На вставке приведена разность между наиболее отличными спектрами в диапазоне $950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$

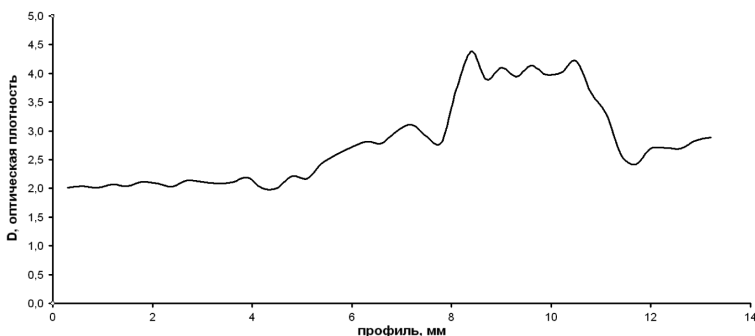


Рис. 4. График изменения ИК поглощения пика 1007 см^{-1} вдоль профиля, проложенного через зону со свиллями образца № 140

пластины нет типичных для порошковых проб полос поглощения 785 и 713 см^{-1} , однако регистрируется много полос, соответствующих обертонам внутренних (анионных) и внешних (решеточных) колебаний [6]. Регистрируется полоса 848 см^{-1} , обнаруженная в спектрах отражения [5], которая может быть обертоном третьего порядка колебания ν_1 . В образце № 140 по профилю изменяется коэффициент поглощения полосы 1007 см^{-1} , которая может быть обертоном мод $\nu_6(294\text{ см}^{-1})$ и $\nu_4(713\text{ см}^{-1})$ (рис. 4).

В образце С-12 спектры имеют следующие отличия: полоса 1007 см^{-1} не регистрируется, в этой области присутствуют две полосы с максимумами 1000 см^{-1} и 1013 см^{-1} . По профилю изменяется поглощения полос с максимумами 1405 и 1440 см^{-1} , 1487

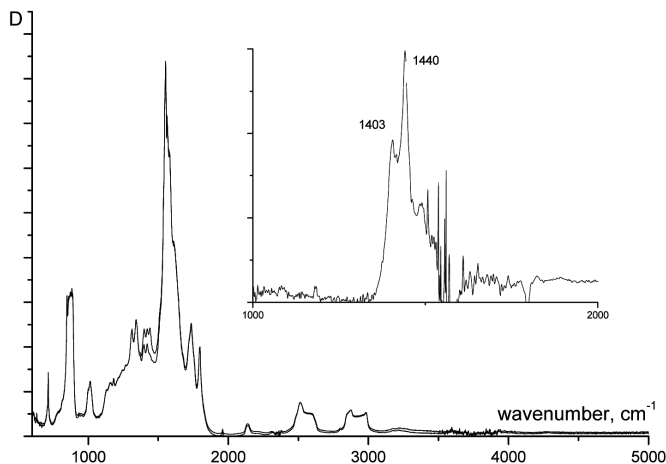


Рис. 5. Два наиболее отличных спектра образца № С12. На вставке приведен спектр их разности в диапазоне $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$

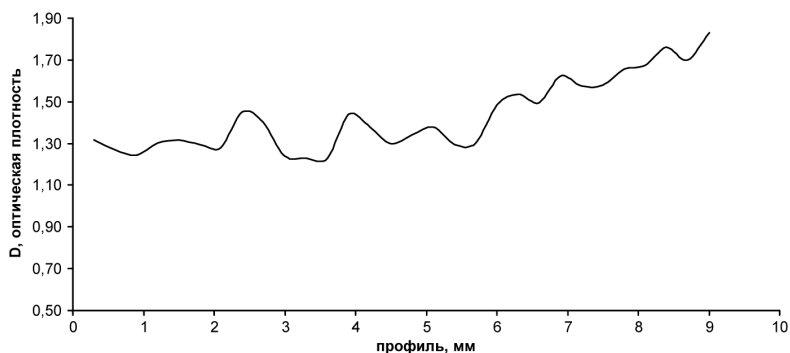


Рис. 6. График изменения ИК поглощения пиков 1440 см^{-1} вдоль профиля, проложенного через зону со свиями, образца № С12

и независимо от них полосы 1181 см^{-1} (рис. 5, 6). Из простых обертонов к этим частотам ближе комбинация $\nu e1'$ (397 см^{-1}), $\nu e1''$ (342 см^{-1}) и $\nu 1$ (1083 см^{-1}).

В спектрах КР изменений по профилям не выявлено. В спектрах ФЛ при возбуждении 785 нм регистрируется система полос, интерпретируемая в работе [2] как люминесценция Nd. Интенсивность этой системы ФЛ изменяется по профилю в образце № 140 симбатно полосе поглощения 1007 см^{-1} .

Выводы

1) Тонкая зональность исландского шпата месторождения «Разлом», так называемые свии, сильно снижающие качество

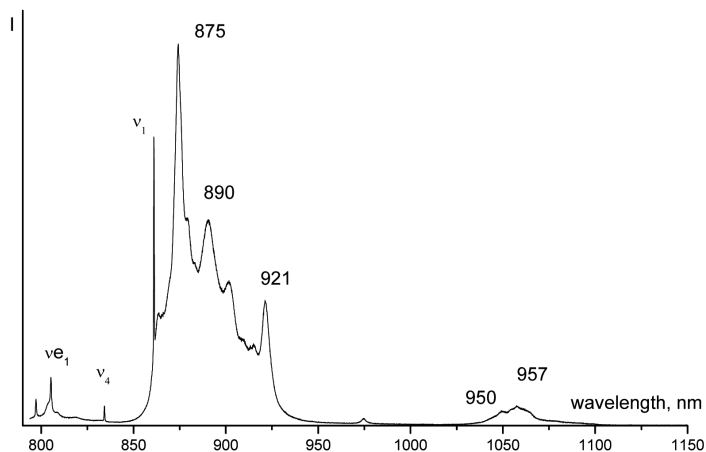


Рис. 7. Спектр КР и ФЛ образца № 140 при возбуждении 785 нм

оптического сырья в промышленно ценных сдвойникованных по закону $6'/m'mm'$ кристаллах, приурочены к зонам призм $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Высокая ретикулярная плотность $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ по сравнению с другими кристаллографическими зонами способствует повышенному содержанию примесей.

2) Появление микрозональности в зоне призмы $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ главным образом связано с вхождением в структуру исландского шпата ионов марганца, изоморфно замещающих кальций, что приводит к незначительному сдвигу показателя преломления в сторону его увеличения и появлению свилей.

3) В тонких пластинах исландского шпата впервые выявлена зональность в ИК поглощении, пространственно совпадающая с зонами оптической неоднородности. Зарегистрированы не наблюдавшиеся ранее полосы поглощения: 1007 см^{-1} , 1405 см^{-1} , 1440 см^{-1} , 1487 см^{-1} , 1181 см^{-1} ритмично изменяющиеся в зонах свилей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрусенко Н. И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. – М.: Недра, 1971. – 228 с.
2. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. – М.: РИЦ ВИМС, 2001. – 312 с.
3. Кукуй А. Л., Атабаев К. К., Мамеева О. П. Исландский шпат России. – СПб.: ФГОУ ВПО СПГУВК, 2009. – 195 с.
4. Скропышев А. В., Кукуй А. Л. Исландский шпат. – Л.: Недра, 1973. – 193 с.
5. Lane M. D. Midinfrared optical constants of calcite and their relationship to particle size effects in thermal emission spectra of granular calcite // J. GEOPHYS. RESEARCH, 1999. Vol. 04, no E6, pp. 14099–14108.
6. Deines P. Carbon isotope effects in carbonate systems // Geochim. et Cosmochim. Acta, 2004 Vol. 68, No. 12, pp. 2659–2679.
7. Martin R., Trager-cowan C., Edwards P. Imaging of cathodoluminescence zoning in calcite by scanning electron microscopy and hyperspectral mapping // J. SEDIM. RES. 2005. Vol. 75, no. 2, pp. 313–322.
8. Habermann D., Niklasi J., Meijerbet J. al. Structural point defects in «Iceland spar» calcite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. Vol. 181, pp. 563–569.
9. Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure // J. Raman Spectroscopy. 2006. Vol. 37. pp. 892–899. **ПИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Логунова М.Н.¹ – аспирант, e-mail: Logunova_Mariya@mail.ru,

Васильев Е.А.¹ – ведущий инженер, e-mail: simphy@mail.ru,

Иванов М.А.¹ – доктор геолого-минералогических наук,

доцент, e-mail: ivan@spmi.ru,

¹ Национальный минерально-сырьевой университет «Горный».

**PECULIARITIES OF MICRO-ZONING
OF ICELAND SPAR FROM «RAZLOM» DEPOSIT
(SIBERIAN CALCITE PROVINCE)**

The article investigates micro zoning of Iceland spar from «Razlom» deposit. We determined concentrations of micro-impurities in growth zones by using ICPEs. The thin zones in Iceland spar appearing as optical non-uniformity – swirls greatly lowers the quality of optic raw material in commercial crystals twinned by the law of $6'/m'mm'$. The swirls coincide with prism zones (11 $\bar{2}0$), and have higher reticular density in comparison to other zones. We examined the optically inhomogeneous samples with a complex of local methods and for the first time detected IR absorption zoning of Iceland spar, which spatially coincides with zones of optic non-uniformity, and singled out previously unobserved absorption bands: 1007 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1487 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} .

Key words: Iceland spar, IR absorption, micro-zoning, striaes, plates, Razlom, Siberia.

AUTHORS

*Logunova M.N.*¹, Graduate Student, e-mail: Logunova_Mariya@mail.ru,
*Vasil'ev E.A.*¹, Leading Engineer, e-mail: simphy@mail.ru,
*Ivanov M.A.*¹, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Assistant Professor, e-mail: ivan@spmi.ru,

¹ National Mineral Resource University «University of Mines»,
199106, Saint-Petersburg, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study has been supported by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of governmental research assignment no. 5.2115.2014/K for 2014–2016.

REFERENCES

1. Andrusenko N. I. *Mineralogiya i genezis islandskogo shpata Sibirskoy platformy* (Mineralogy and genesis of Iceland spar of the Siberian Platform), Moscow, Nedra, 1971, 228 p.
2. Gorobets B. S., Rogozhin A. A. *Spektry lyuminestsentsii mineralov*. Spravochnik (Luminescent spectra of minerals. Handbook), Moscow, RITs VIMS, 2001, 312 p.
3. Kukuy A. L., Atabaev K. K., Matveeva O. P. *Islandskiy shpat Rossii* (Russia's Iceland spar), Saint-Petersburg, FGOU VPO SPGUVK, 2009, 195 p.
4. Skropyshev A. V., Kukuy A. L. *Islandskiy shpat* (Iceland spar), Leningrad, Nedra, 1973, 193 p.
5. Lane M. D. Midinfrared optical constants of calcite and their relationship to particle size effects in thermal emission spectra of granular calcite. *Geophys. Research*, 1999. Vol. 04, no E6, pp. 14099 – 14108.
6. Deines P. Carbon isotope effects in carbonate systems. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2004 Vol. 68, No. 12, pp. 2659–2679.
7. Martin R., Trager-cowan C., Edwards P. Imaging of cathodoluminescence zoning in calcite by scanning electron microscopy and hyperspectral mapping. *Sedim. Res.* 2005. Vol. 75, no. 2, pp. 313–322.
8. Habermann D., Niklasa J., Meijerbet J. al. Structural point defects in «Iceland spar» calcite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2001. Vol. 181, pp. 563–569.
9. Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure. *Raman Spectroscopy*. 2006. Vol. 37. pp. 892–899.