Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г В. Плеханова, т. XXXVIII, вып. 2, 1961 г.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ, УДЕЛЬНОГО ВЕСА И ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ИЛЬМЕНИТОВ

В. И. Михеев, *А. И. Калинин*

Исследовалось 19 образцов ильменитов (табл. 1), из которых один образец 436а представлял собой кричтонит, т. е. ильменит, почти не содержащий магния, из дифференцированной трапповой интрузии на р. Аламжах, а остальные 18 образцов были отобраны с помощью электромагнита из протолочек кимберлита из алмазоносных трубок «Зарница» и «Мир» (Якутия). Из раздробленного ильменита отдельные фракции отбирались при различной силе тока в электромагните в интервале 0,4—1,2 *а* через каждые 0,1 *а*. Были подобраны две такие серии образцов по 9 фракций в каждой. Первая серия от И-1 до И-8 и И-19 представлена ильменитом из трубки «Мир», вторая — от И-9 до И-28 из трубки «Зарница». Для всех отобранных фракций был определен удельный вес.

Таблица

Исследованные образцы ильменита и их удельные веса

Номер образца	Сила тока, *а*	Плотность	Размеры ячейки		Номер образца	Сила тока, *а*	Плотность	Размеры ячейки	
			a					*a*	
Первая серия					*Вторая серия*				
Кричтонит	Не определялась	Не определялась	5,074	14,164	И-9	0,4	4,650	5,060	13,81
И-1	0,4	4,680	5,057	13,78	И-10	0,5	4,634	5,062	13,83
И-2	0,5	4,636	5,057	13,81	И-11	0,6	4,622	5,060	13,81
И-3	0,6	4,625	5,062	13,81	И-12	0,7	4,610	5,059	13,82
И-4	0,7	4,608	5,058	13,81	И-14	0,8	4,581	5,058	13,81
И-5	0,8	4,590	5,059	13,79	И-15	0,9	4,580	5,060	13,81
И-6	0,9	4,580	5,063	13,81	И-16	1,0	4,565	5,058	13,80
И-7	1,0	4,575	5,058	13,79	И-17	1,1	4,560	5,056	13,80
И-8	1,1	4,570	5,058	13,81	И-18	1,2	4,557	5,058	13,81
И-19	1,2	Не определялась	5,062	13,800					

Примечание. Для образцов первой серии, а также для И-12 и И-14 точность определения плотности $+0{,}002$, для всех остальных $\pm 0{,}005$.

Необходимо было выяснить, изменяются ли размеры элементарной ячейки ильменитов с изменением их магнитной восприимчивости или удельного веса. Если наметится закономерное изменение параметров ячейки с составом ильменитов, то нельзя ли будет найти рентгенометрический способ определения разновидностей ильменитов.

Предполагалось, что уменьшение магнитной проницаемости связано с увеличением содержания магния, вследствие чего размер ячейки должен уменьшаться. Вместе с тем в литературе для размеров ячейки приводятся такие величины, на основании которых можно сделать вывод, что с увеличением содержания магния параметры решетки увеличиваются. Так, например, Дэна дает такие размеры ячейки [3]:

	a	*c*	Удельный вес
Ильменит $FeTiO_3$	5,083	14,07	4,72
Гейкелит $MgTiO_3$	5,086	14,086	4,54
Гематит $FeFeO_3$	5,029	13,73	5,26

Из этих констант видно, что хотя параметры ильменита и гейкилита очень близки, однако магнезиальный член ильменитовой серии характеризуется бо́льшими размерами ячейки, чем конечный железистый, в то время как ионный радиус магния меньше двухвалентного железа. В связи с этим возникла необходимость в рентгенометрических исследованиях ильменитов, различных по химическому составу или физическим свойствам.

1. МЕТОДИКА РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Поскольку успех исследования зависел от точности получаемых рентгенометрических констант, на методику работы было обращено особое внимание. Дебаеграммы ильменитов снимались в больших камерах диаметром 143,2 *мм*. Ильмениты как титаносодержащие минералы при съемке на железном излучении дают значительную вуаль. Для снижения вуали первые снимки ильменитов были получены при медном излучении. При этом действительно вуаль оказывалась меньше. Однако выигрыша в точности определения параметров не получалось, так как при медном излучении дублеты α_1 и α_2 сливаются в одну линию. В этих условиях снимки, полученные на железном антикатоде, несмотря на более сильную вуаль, оказывались более выгодными, так как в области внешних участков снимков получались довольно яркие, хотя все же размытые линии.

Поправки на поглощение препарата вводились по каменной соли.

При расчете дебаеграммы для определения межплоскостных расстояний использовались длины волн $\lambda_\alpha = 1{,}934\ kX$ и $\lambda_\beta = 1{,}753\ kX$. Однако при вычислении параметров ячейки по наиболее ярким линиям для альфа-излучения железа принималась во внимание $\lambda_{\alpha 1} = 1{,}932076\ kX$. Как показал опыт рентгенометрического определения параметров гранатов, в том случае, когда дублеты α_1 и α_2 не расщепляются из-за размытости линий, кажущаяся середина линии смещается от среднего арифметического в сторону меньшей длины волны и практически совпадает с положением линии, обусловленной излучением α_1.

Индицирование линий дебаеграммы производилось обычным способом при помощи логарифмической линейки и в гексагональных (а не тригональных) осях.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Сопоставление дебаеграмм (табл. 2 и 3) свидетельствует о большом сходстве исследованных ильменитов; так, например, величина межплоскостного расстояния яркой линии $22\bar{4}0$ колеблется в весьма узком интервале 1,265—1,267 *kX* и лишь для образца 436 а она становится равной 1,270 *kX*.

При визуальном сравнении снимков, несмотря на большой диаметр камеры, не удается заметить различия между снимками в расположении или соотношении интенсивности линий. Только образец 436а характеризуется повышенными межплоскостными расстояниями и может быть отличен от остальных непосредственно по дебаеграмме.

Вследствие сходства дебаеграммы сходны и размеры ячейки ильменитов (см. табл. 2 и 3). Для определения параметра ячейки a в гексагональной установке наиболее точные значения получаются из отражений типа $hki0$. По таким линиям можно получить непосредственное значение a (см. табл. 1). Линий этого типа на снимках обычно наблюдается четыре. При этом отражения $11\bar{2}0\,\alpha$ и $11\bar{2}0\,\beta$ располагаются в областях малых углов отблеска и недостаточно точны, чтобы их использовать для определения a. Таким образом, определение a велось по данным двух линий $30\bar{3}0$ и $22\bar{4}0$. Так как параметр a приблизительно в четыре раза больше, чем величина межплоскостного расстояния, по которой он определяется, то погрешность определения параметра также в четыре раза больше погрешности определения межплоскостного расстояния. Другими словами, расхождение в значениях a, обусловленное погрешностью эксперимента, может достигать величины 0,005 *kX*.

Параметр c определяется непосредственно лишь по отражениям типа 0002. Как видно из табл. 2 и 3, такого вида линий имеется одна, соответствующая 12-му порядку отражения от пинакоида. Эта линия $0\cdot0\cdot0\cdot12$ с межплоскостным расстоянием 1,175 *kX*. Принимая во внимание допустимую погрешность межплоскостного расстояния в этом интервале около 0,001 *kX* и большую высоту гексагональной ячейки, приходим к выводу, что точность в определении должна составлять приблизительно 0,02 *kX*.

Для всех образцов параметр a (см. табл. 1) колеблется в интервале 5,057—5,063 *kX*, а параметр c — 13,78—13,81 *kX*. Отклонения не превышают погрешности эксперимента и, таким образом, для всех исследованных ильменитов параметр ячейки оказывается одинаковым. Только для образца 436а $a=5{,}074$ *kX* и $c=14{,}16$ *kX*, т. е. заметно больше, чем для остальных образцов, и здесь отклонения в несколько раз больше погрешности метода.

На первый взгляд, непонятно, почему образцы ильменита, так сильно отличающиеся по магнитным свойствам и удельному весу, имеют одинаковые размеры элементарной ячейки Образец же 436а — образец кричтонита, т. е. ильменита с минимальным содержанием магния и трехвалентного железа, — действительно должен характеризоваться бо́льшими размерами ячейки, если учесть, что ионный радиус двухвалентного железа больше, чем для магния или, тем более, трехвалентного железа. Эту неизменность размеров элементарной ячейки, несмотря на изменение удельного веса и магнитных свойств, надо объяснять особенностями химического состава.

3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ИЛЬМЕНИТОВ

Ильменит теоретического состава $FeTiO_3$ обычно содержит значительные примеси магния и реже марганца. Кроме того, в анализах

Номер линии	*hkil*	436а		И-1		И-2		И-3	
		i	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$
1	$10\bar{1}2\beta$	—		—		4	(4,10)	—	—
2	$10\bar{1}2$	4	3,74	3	3,73	4	3,72	4	3,72
3	$10\bar{1}4\beta$	3	(3,03)	3	(3,02)	4	(3,01)	4	(3,01)
4	$11\bar{2}0\beta$	1	(2,798)	—	—	2	(2,798)	1	(2,800)
5	$10\bar{1}4$	10	2,744	10	2,734	10	2,729	10	2,731
6	$11\bar{2}0$	8	2,541	7	2,538	8	2,530	9	2,534
7	$11\bar{2}3\beta$	1	(2,465)	1	(2,461)	2	(2,455)	1	(2,456)
8	$11\bar{2}3$	7	2,233	6	2,226	7	2,222	8	2,226
9	$20\bar{2}4\beta$	1	(2,054)	1	(2,045)	2	(2,044)	1	(2,046)
10	$11\bar{2}6\beta$	3	(1,897)	3	(1,888)	4	(1,888)	3	(1,888)
11	$20\bar{2}4$	8	1,856	6	1,856	8	1,854	9	1,857
12	$11\bar{2}6$	10	1,722	10	1,712	10	1,711	10	1,712
13	$21\bar{3}4\beta$	2	(1,665)	1	(1,653)	2	(1,649)	2	(1,650)
14	$30\bar{3}3\beta$	2	(1,632)				—		
15	$21\bar{3}2$	2	1,617	4	1,615	5	1,615	4	1,615
16	$21\bar{3}4$	9	1,502	9	1,496	9	1,497	9	1,497
17	$30\bar{3}0$	9	1,466	9	1,462	9	1,461	9	1,463
18	$20\bar{2}8$		—	1	1,377	2	1,363	1	1,365
19	$11\bar{2}9$	8	1,339	5	1,328	8	1,327	7	1,329
20	$21\bar{3}8$			—		1	(1,319)	1	(1,321)
21	$22\bar{4}0$	7	1,270	3	1,265	5	1,265	6	1,266
22	$30\bar{3}6$	—	—		—	1	1,236	1	1,236
23	$22\bar{4}3$	—	—			1	1,222	1	1,223
24	$21\bar{3}8$	2p	1,207	3	1,200	5	1,199	4p	1,202
25	0·0·0·12	7	1,184	5	1,175	7	1,176	6	1,176
26	$31\bar{4}4$	7	1,153	6	1,147	7	1,148	6	1,149
27	$22\bar{4}6$	8	1,116	6	1,111	7	1,112	7	1,112
28	$30\bar{3}9$	8	1,074	7	1,066	8	1,066	8	1,067
29	—	1	1,071	—		2	1,065	2	1,065
30	—	—		1	1,055	2p	1,055	2	1,046
31	$40\bar{4}4$	2p	1,049	1	1,045	2p	1,045	2	1,056
32	$3·0·\bar{3}·10$	—				1p	1,010		—
33	$31\bar{4}8$	2	1,002	3p	0,997	6	0,997	4	0,998
34		—		—		1	0,996	1	0,996

Примечание. Табл. 2 и 3 рассчитаны по $\lambda_\alpha = 1{,}934$ *kX* и $\lambda_\beta = 1{,}753$ *kX*.

Таблица 2

ильменитов первой серии

И-4		И-5		И-6		И-7		И-8		И-19	
	$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$
	—	—	—	—	—			—		—	
4	3,72	4	3,72	4	3,72	4	3,71	4	3,71	3	3,72
4	(3,01)	4	(3,01)	4	(3,01)	4	(3,00)	4	(3,01)	4	(3,01)
1	(2,792)	1	(2,789)	1	(2,798)	1	(2,794)	1	(2,783)	1	(2,796)
10	2,736	10	2,731	10	2,729	10	2,727	10	2,729	10	2,731
9	2,538	9	2,534	9	2,532	9	2,530	8	2,532	8	2,532
1	(2,460)	1	(2,458)	1	(2,453)	1	(2,451)	1	(2,455)	—	
8	2,223	8	2,226	8	2,224	8	2,222	7	2,223	8	2,223
2	(2,050)	1	(2,049)	2	(2,050)	1	(2,044)	1	(2,044)	1	(2,049)
4	(1,887)	3	(1,888)	4	(1,888)	3	(1,871)	3	(1,888)	2	(1,889)
8	1,857	8	1,858	8	1,857	8	1,855	8	1,856	8	1,858
10	1,712	10	1,713	10	1,712	10	1,712	10	1,712	10	1,712
2	(1,651)	2	(1,651)	1	(1,652)	1	(1,648)	2p	(1,648)	1	(1,650)
	—	—	—	—				—	—	—	
4	1,617	4	1,616	5p	1,616	5	1,616	3p	1,615	3p	1,617
9	1,497	9	1,497	9	1,498	9	1,498	9	1,498	9	1,496
9	1,461	9	1,462	9	1,463	9	1,461	9	1,462	9	1,463
1	1,364	1	1,364	1	1,366	1	1,363	1	1,363		
7	1,328	5	1,329	8	1,329	7	1,328	6	1,329	8	1,328
1	(1,321)	—	—	1	(1,321)			1	(1,321)	1	(1,320)
5	1,266	4	1,265	6	1,267	5	1,266	3	1,266	6	1,267
1	1,238	1	1,237	1	1,237	1	1,237	1	1,238	—	—
1	1,223	1	1,224	1	1,226	1	1,223	1	1,224	—	—
3	1,201	4	1,200	5	1,200	4	1,200	3p	1,201	4	1,200
7	1,176	7	1,176	6	1,176	6	1,176	6	1,176	6	1,176
7	1,148	7	1,148	7	1,148	6	1,148	6	1,149	7	1,148
8	1,112	8	1,111	7	1,112	7	1,111	7	1,112	7	1,111
8	1,068	8	1,066	8	1,068	8	1,067	7	1,067	8	1,067
2	1,065	3	1,064	2	1,066	3	1,065		—	1	1,065
1p	1,056		—	1	1,056	1	1,056	1	1,056	1	1,056
2p	1,046	1	1,046		1,047	2	1,046		1,046	1	1,046
								—	—	—	
4	0,997	3	0,997	3	0,998	3	0,997	2	0,998	2	0,998
1	0,995	2	0,996	1	0,996	1	0,995			—	—

Таблица 3

Сопоставление дебаеграмм ильменитов второй серии

Номер линии	*nkil*	И-9		И-10		И-11		И-12		И-14		И-15		И-16		И-17		И-18	
			$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$		$\frac{d_\alpha}{n}$	*i*	$\frac{d_\alpha}{n}$
1	$10\bar{1}2\beta$	—	—	—		—	—	1	(4,08)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	$10\bar{1}2$	4	3,72	4	3,72	4	3,72	4	3,72	4	3,70	4	3,72	3	3,72	3	3,73	4	3,72
3	$10\bar{1}4\beta$	4	(3,01)	4	(3,01)	4	(3,01)	4	(3,01)	4	(3,03)	4	(3,01)	3	(3,01)	3	(3,01)	4	(3,01)
4	$11\bar{2}0\beta$	1	(2,803)	1	(2,787)	1	(2,787)	2	(2,789)	1	(2,781)	1	(2,789)	1	(2,792)	1	(2,789)	1	(2,781)
5	$10\bar{1}4$	10	2,729	10	2,725	10	2,725	10	2,727	10	2,723	10	2,731	10	2,727	10	2,731	10	2,729
6	$10\bar{2}0$	9	2,535	9	2,530	9	2,530	9	2,530	9	2,529	8	2,532	9	2,530	9	2,535	8	2,530
7	$11\bar{2}3\beta$	1	(2,451)	—	—	1	(2,448)	1	(2,448)	1	(2,446)	2	(2,455)	1	(2,450)	1	(2,451)	1	(2,451)
8	$11\bar{2}3$	8	2,224	8	2,222	8	2,223	8	2,222	8	2,220	8	2,223	8	2,222	8	2,224	8	2,222
9	$20\bar{2}4\beta$	1	(2,047)	2	(2,044)	2	(2,045)	2	(2,045)	2	(2,031)	2	(2,046)	2	(2,045)	1	(2,046)	2	(2,045)
10	$11\bar{2}6\beta$	3	(1,888)	3	(1,887)	4	(1,886)	3	(1,885	3	(1,881)	4	(1,887)	3	(1,887)	3	(1,885)	3	(1,886)
11	—	—		—		—	—	—	—	8	1,852	8	1,856	8	1,855	8	1,856	8	1,856
12	$11\bar{2}6$	10	1,712	10	1,711	10	1,711	10	1,712	10	1,709	10	1,719	10	1,712	10	1,712	10	1,712
13	$21\bar{3}4\beta$	1	(1,650)	1	(1,651)	2	(1,650)	2	(1,650)	1	(1,645)	2	(1,651)	2	(1,650)	1	(1,651)	2	(1,652)
14	$21\bar{3}2$	4	1,615	5	1,616	6	1,616	4	1,617	4	1,615	4	1,617	4	1,614	4	1,617	4	1,618
15	$21\bar{3}4$	9	1,497	9	1,497	9	1,496	9	1,496	9	1,496	9	1,497	9	1,496	9	1,496	9	1,499
16	$30\bar{3}0$	9	1,462	9	1,462	9	1,462	9	1,462	9	1,461	9	1,462	9	1,462	9	1,461	9	1,461
17		—	—	—		—		—	—	—	—	1	1,399	—	—	—		—	—

Номер линии	hkil	И-9		И-10		И-11		И-12		И-14		И-15		И-16		И-17		И-18	
		i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$	i	$\frac{d_\alpha}{n}$
18	—	1	1,366	—		1	1,360	2	1,364	1	1,363	1	1,364	—	—	1	1,362	1	1,357
19	$11\bar{2}9$	8	1,329	8	1,329	9	1,329	8	1,328	7	1,328	8	1,328	8	1,329	8	1,329	8	1,328
20	—	1	1,320	1	1,322	1	1,321	2	1,327	1	(1,321)	1	(1,320)	1	(1,320)	1	(1,321)	1	(1,320)
21	$22\bar{4}0$	3	1,266	3	1,267	5	1,266	7	1,266	3p	1,266	6	1,266	7	1,265	7	1,265	6	1,266
22	—	—	—	—	—	1	1,238	1	1,239	1	1,236		1,238	1	1,237	1	1,236	1	1,238
23	—	1	1,222	—	—	—	—	1	1,224	1	1,223		1,225	1	1,223	1	1,224	1	1,224
24	$21\bar{3}8$	3	1,200	3	1,201	5	1,200	4p	1,200	4p	1,200	3p	1,200	5p	1,200	3p	1,200	3p	1,200
25	0·0·0·12	5	1,176	5	1,177	6	1,176	7	1,177	6	1,176	6	1,176	7	1,176	7	1,176	7	1,176
26	$31\bar{4}4$	5	1,149	5	1,149	6	1,148	7	1,149	6	1,148	6	1,148	7	1,148	7	1,147	7	1,148
27	$22\bar{4}6$	7	1,111	6	1,112	7	1,112	8	1,112	7	1,112	8	1,112	8	1,112	8	1,112	7	1,112
28	$30\bar{3}9$	8	1,067	8	1,068	8	1,067	8	1,068	7	1,067	9	1,067	8	1,068	8	1,067	8	1,067
29	—	3	1,065	3	1,065	3	1,065	2	1,065	1	1,065	1	1,065	1	1,065	2	1,065	1	1,065
30	—	—		1	1,056	2p	1,056	1	1,056	1	1,056	1	1,055	1	1,055	1	1,055	1	1,055
31	$40\bar{4}4$	—	—	1	1,046	2p	1,046	1	1,046	2	1,045	2	1,046	1	1,046	1	1,046	1	1,045
32	$31\bar{4}8$	1	0,998	3	0,998	3	0,988	3	0,998	2	0,998	3	0,997	2	0,998	1	0,998	2	0,998
33	$31\bar{4}8$	1	0,998	3	0,998	3	0,988	3	0,998	—	—	1	0,996	—	—	—	—	—	

обычно отмечается, и часто в значительном количестве, примесь трехвалентного железа.

Существует непрерывный изоморфный ряд замещения двухвалентного железа магнием с постепенным переходом от ильменита до гейкилита $MgTiO_3$. Для двухвалентного марганца, по-видимому, тоже существует непрерывная серия от ильменита до пирофанита $MnTiO_3$.

Относительно роли трехвалентного железа в ильмените мнения расходятся. А. Г Бетехтин, например, считает, что Fe_2O_3 обычно присутствует в ильмените в виде гематита и что вхождение трехвалентного железа в решетку ильменита возможно только при высокой температуре [1]. П. Рамдор полагает, что в ильмените при обыкновенной температуре может содержаться не больше 6 вес. % Fe_2O_3, а остальное количество окисного железа относится к примеси гематита, выпадающего в результате распада твердого раствора [5]. А. Н. Винчелл указывает, что ильменит может содержать до 30 вес. % окиси железа [2].

Если встать на ту точку зрения, что магний в ильмените замещает закисное железо, а трехвалентное железо замещает одновременно двух- и четырехвалентные катионы, то мы получим общую химическую формулу ильменита

$$Fe''_{1-z-x}Mg_zFe_{2x}Ti_{1-x}O_3, \qquad (1)$$

откуда видно, что, во-первых, z атомов закисного железа замещается магнием, во-вторых, x атомов двухвалентного железа и такое же количество атомов титана замещаются двумя атомами трехвалентного железа. В обоих случаях идет замена по схеме атом за атом и число положительных зарядов остается равным шести. Таким образом, z выражает явление изовалентного изоморфизма, а коэффициент x — явление компенсационного изоморфизма.

В ильмените, по-видимому, может иметь место и гетеровалентный изоморфизм, при котором каждые три двухвалентных катиона замещаются двумя трехвалентными, и тогда общая формула ильменита принимает вид:

$$Fe''_{1-z-u-\ -y}Mg_zMn_uFe_{2x+\frac{2}{3}y}Ti_{1-x}O_3 \qquad (2)$$

или сокращенно

$$R''_{1-x-y}Fe'''_{2x+\frac{2}{3}y}Ti_{1-x}O_3,$$

где R — сумма двухвалентных катионов $Fe'' + Mg'' + Mn''$

Как показывает формула (2), сумма числа катионов на одну формульную единицу составляет

$$1 - x - y + 2x + {}^2/_3y + 1 - x = 2 - {}^1/_3y.$$

В то же время ${}^1/_3y$ показывает число незаселенных октаэдрических пустот в структуре ильменита.

Недостаток общего числа катионов, получаемого в результате пересчета анализа (до двух), позволяет определить y — число катионов двухвалентного железа, замещенного трехвалентным. Предположим, например, что после пересчета химического анализа получена общая сумма катионов m. Тогда

$$m = 2 - \frac{1}{3}y, \text{ или } y = 3(2 - m). \qquad (3)$$

Естественно, что m всегда несколько меньше 2, если имеет место явление гетеровалентного изоморфизма. Когда же m получается больше 2, можно предполагать, что часть катионов (если анализ произведен тщательно и не содержит ошибок) не входит в решетку ильменита. Причем, если химический анализ свидетельствует о наличии в образце известного количества Fe_2O_3, то вероятнее всего будет предположение о наличии в образце примеси гематита.

Мы располагали химическими анализами 19 исследованных образцов (для образца И-19 анализ отсутствовал), выполненными В. Д. Бугровой (табл. 4)

Таблица 4

Химический состав фракций ильменита различной степени магнитности

Окисел	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6	И-7	И-8	И-9
TiO_2	41,40	43,90	44,20	47,58	47,65	47,12	48,40	46,40	43,12
Fe_2O_3	27,68	21,97	22,38	21,88	18,30	18,85	17,47	16,72	23,32
FeO	25,20	26,58	25,28	25,20	27,00	26,48	26,28	28,80	28,80
MnO	Нет	0,10	0,18	0,17	0,20	0,15	Нет	0,10	0,06
MgO . .	4,86	7,16	6,44	4,64	6,43	6,66	7,28	7,92	—
H_2O 105°	0,18	0,14	0,19	0,15	0,16	0,18	0,16	—	—
Нерастворимый остаток	0,28	0,11	0,09	0,12	0,08	0,10	0,06	0,09	0,08
Σ .	99,60	99,96	99,76	99,74	99,82	99,54	99,65	100,03	100,38

Продолжение табл. 4

Окисел	И-10	И-11	И-12	И-14	И-15	И-16	И-17*	И-18	436а
TiO_2	48,90	47,95	48,32	48,50	48,86	48,12	49,52	47,10	45,56
Fe_2O_3	18,27	18,64	17,48	15,13	15,87	15,51	10,00	14,32	14,32
FeO	26,28	26,28	25,56	27,72	26,28	25,94	30,24	28,80	42,13
MnO	Нет	Нет	0,18	0,18	0,18	0,14	0,14	0,10	0,44
MgO .	5,60	6,96	8,30	8,68	8,82	9,62	9,78	9,88	1,65
H_2O 105° . .	0,33	—	0,13	0,05	0,12	0,05	—	—	0,16
Нерастворимый остаток	0,10	0,08	0,08	0,10	0,08	0,05	0,07	0,07	1,06
Σ	99,48	99,91	100,05	100,36	100,21	99,43	99,75	100,27	100,47

Примечание. Анализы И-9 и И-17 не вполне достоверны из-за малого количества материала. Во всех образцах, кроме 436а, отмечены следы Cr_2O_3; Al_2O_3 и CaO не обнаружены.

Сопоставление анализов образцов как в первой серии фракций И-1—И-8, так и во второй И-9—И-18 показывает, что если весовые проценты для окиси титана и закиси железа остаются более или менее постоянными, то содержание окиси железа уменьшается по мере понижения магнитных свойств и удельного веса. В то же время содержание окиси магния увеличивается. Так, для сильномагнитных фракций количество окиси железа составляет 27—22% и окиси магния 4—5%, а для слабо-

магнитных — окиси железа 15—16%, а окиси магния около 8—9%. В общих чертах это соответствует физическим свойствам. В самом деле, магнитные свойства ильменита естественно связать с содержанием окисного железа; как и в магните здесь следует ожидать большей магнитности с увеличением окисного железа. Вместе с тем и удельный вес должен уменьшаться с уменьшением окиси железа и повышением содержания окиси магния.

Постоянство размеров элементарной ячейки для ильменитов различной магнитности и различного удельного веса предполагает постоянство среднего размера радиуса катиона. Любопытно получить подтверждение этого положения из пересчетов химических анализов.

Кажется естественным при пересчете анализов не принимать во внимание небольшие количества нерастворимого остатка, количество которого колеблется от 0,07 до 0,28% и лишь для образца кричтонита 436а достигает 1,06%. Вероятнее всего нерастворимый остаток относится к примеси силикатов или кварца и не входит в решетку ильменита. Также правильным будет не принимать во внимание воду, выделившуюся при 105° С, так как ее содержание нигде не превышает 0,33%. При указанных условиях расчет анализа становится простым. Для уяснения хода пересчета анализа приведем два примера.

Пример 1. Пересчет анализа образца И-1. Пользуясь данными графы 6 табл. 5, можно написать формулу И-1:

$$Fe''_{0,518}Mg_{0,179}Fe_{0,512}Ti_{0,768}O_3. \qquad (4)$$

Используя формулу (3) и имея в виду, что $m=1,977$, получаем значение

$$y=6-3\ m=3\ (2-m)=3\ (2-1,977)=3\cdot 0,023=0,069.$$

Остальные коэффициенты общей формулы (2) определяются теперь из выражения (4)

В самом деле, $z=0,179$; $u=0$.

Значение x может быть найдено из трех различных уравнений:

а) по титану $1-x=0,768$; $x=0,232$;

б) по закисному железу $1-x-z-y=0,518$;

$x=1-0,518-0,179-0,069=0,234$;

в) по окисному железу $2x-{}^2/_3y=0,512$;

$$x=\frac{0,512-0,046}{2}=0,232.$$

Таблица 5

Пересчет химического анализа образцов ильменита

Окисел	Вес, %	Молекулярное количество	Число атомов кислорода	Число атомов кислорода, пересчитанное на 3 атома	Число катионов	Число октаэдрических пустот	Размер октаэдрических пустот
1	2	3	4	5	6	7	8
			И-1				
TiO_2	41,40	518	1036	1,535	0,768	0,768	0,499
Fe_2O_3	27,68	173	519	0,768	0,512	0,535	0,359
FeO	25,20	350	350	0,518	0,518	0,518	0,409
MgO . .	4,86	121	121	0,179	0,179	0,179	0,133
H_2O 105° . .	0,18	—	—	—	—	—	—
Нерастворимый остаток	0,28	—		—			
Σ . .	99,60	—	2026	3,000	1,977	2,000	1,400

Окисел	Вес, %	Молекулярное количество	Число атомов кислорода	Число атомов кислорода, пересчитанное на 3 атома	Число катионов	Число октаэдрических пустот	Размер октаэдрических пустот
1	2	3	4	5	6	7	8
			И-18				
TiO_2	47,10	589	1178	1,688	0,844	0,844	0,548
Al_2O_3	Нет	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	14,32	90	270	0,387	0,258	0,231	0,155
Fe_2O_3	28,80	400	400	0,573	0,573	0,573	0,452
MnO	0,10	1	1	0,001	0,001	0,001	0,001
MgO	9,88	245	245	0,351	0,351	0,351	0,263
CaO	Нет	—	—	—	—	—	—
Cr_2O_3 . . .	Следы	—		—	—	—	—
Нерастворимый остаток	0,07	—	—	—	—	—	—
Σ	100,27	—	2094	3,000	2,027	2,000	1,419

Примечание. В графе 3 приведены молекулярные количества окислов, полученные от деления весовых процентов на молекулярный вес окисла: в графе 4— атомные количества кислорода, полученные в результате перемножения данных графы 3 на соответствующее число атомов кислорода в формуле окисла; в графе 5— числа атомов кислорода, полученные перемножением данных графы 4 на коэффициент $K = \frac{3,000}{2026}$, где 2026 — суммарное число атомов кислорода; в графе 6 — числа каждого из катионов, содержащихся в формульной единице ильменита; для получения относительных чисел катионов данные графы 5 умножаются на отношение числа катионов к числу кислорода в формуле каждого из окислов.

Для определения среднего размера радиуса октаэдрического катиона необходимо предварительно определить число октаэдрических пустот для каждого типа катионов. Там, где замещение идет по схеме атом за атом, в случае изовалентного и компенсационного замещения, число катионов отвечает числу занятых пустот. В случае же гетеровалентного замещения, как, например, при замене закисного железа окисным, число катионов оказывается меньше числа пустот, так как часть пустот остается свободной. Таким образом, если три катиона двухвалентного железа занимают три октаэдрические пустоты, то замещающие их два катиона трехвалентного железа займут только две пустоты, а третья останется свободной. Надо думать, что свободная октаэдрическая пустота будет иметь тот же размер, что и пустота, занятая катионом трехвалентного железа. Поэтому если число катионов трехвалентного железа в ильмените $2x + {}^2/_3y$, то число пустот, относящихся к этому катиону, равно $2x + y$. Другими словами, три октаэдрические пустоты, занимаемые тремя катионами двухвалентного железа, после замещения двумя катионами трехвалентного железа все будут иметь размер, определяющийся радиусом трехвалентного железа, несмотря на то, что одна из этих пустот остается свободной.

В табл. 5 (графа 7) указаны подсчитанные числа октаэдрических пустот, соответствующие каждому из катионов, принимающих участие в постройке структуры ильменита. Естественно, что общее число пустот на одну формульную единицу 2,000. Как уже говорилось, размер октаэдрической пустоты определяется радиусом соответствующих катионов.

Остается перемножить числа пустот на радиусы катионов, принимая наиболее распространенные значения ионных радиусов: $Ti = 0{,}65$; $Fe''' = 0{,}67$; $Mg = 0{,}75$; $Fe'' = 0{,}79$; $Mn'' = 0{,}86$.

Средний размер радиуса октаэдрического катиона

$$r = \frac{(1 - z - u - x - y)\,0{,}79 + z0{,}75 + u0{,}86 + (2x + y)\,0{,}67 + (1 - x)\,0{,}65}{2{,}000} =$$

$$= 0{,}700\ kX. \qquad (5)$$

Пример 2. Пересчет анализа образца И-18. Как видно из графы 6 табл. 5, суммарное число катионов составляет 2,027. В ильмените нормального состава число катионов равно 2. Оно остается тем же и при наличии изовалентного и компенсационного замещений, поскольку замена в этих случаях идет по схеме атом за атом. Однако как только начинает проявляться гетеровалентный изоморфизм, связанный с замещением катионов меньшей валентности катионами большей валентности (например, при замене магния окисным железом), так суммарное число уменьшается. Причем, как показано выше, $m = 2 - {}^1/_3 y$.

То обстоятельство, что для образца И-18 суммарное число катионов оказывается больше 2, — либо есть следствие неправильности химического анализа, либо объясняется примесями, либо связано с гетеровалентным изоморфизмом, когда катионы с большей валентностью замещаются катионами меньшей валентности. В последнем случае, кроме того, надо предположить, что избыточные катионы располагаются в других пустотах структуры или адсорбируются структурой. Так как, судя по наличию катионов образца И-18, такого рода замещения маловероятны, то приходится относить повышение суммарного числа катионов к неточностям анализа или к примесям.

Забегая вперед, укажем, что из 18 рассмотренных анализов избыток катионов наблюдается в трех: наибольший — 0,027 для образца И-18, несколько меньший — 0,020 для И-17 и совсем незначительный — 0,008 для И-8. При этом анализ образца И-17 не вполне достоверен, так как производился на малом количестве материала. Легче всего отнести избыточные катионы за счет примеси, например, магнетита, возникшей, может быть, за счет распада твердого раствора. Но в этом случае на дебаеграммах должны наблюдаться линии примеси. Однако тщательный просмотр всех дебаеграмм и результаты индицирования (см. табл. 2 и 3) позволяют сделать вполне определенное заключение: в исследованных образцах никакой другой кристаллической фазы, кроме ильменита, нет. Правда, очень малые количества примеси могут и не проявиться на дебаеграммах ильменитов. Можно думать, что уже 1—2% примеси гематита или магнетита, присутствующей в ильмените, могло быть зафиксировано в наших условиях. Если избыток суммарного количества катионов образца И-18 0,027 отнести целиком за счет примеси гематита, то весовое количество гематитовой примеси должно составлять 1—2%, т. е. должно находиться на границе чувствительности метода.

Вернемся снова к табл. 5. Предположив, что анализ выполнен правильно, попробуем решить вопрос, каким именно катионом обусловлен избыток суммарного количества катионов. Число двухвалентных катионов составляет 0,925, четырехвалентный катион (титан) — 0,844; в сумме они дают 1,769. До полной суммы 2,000 недостает 0,231. Между тем число трехвалентных катионов окисного железа составляет 0,258, т. е. на 0,027 больше, чем требуется при замещении по схеме атом за атом. Избыток будет еще больше, если имеет место гетеровалентное замещение двухвалентных катионов окисным железом. Это рассуждение ясно

показывает, что по сравнению с ильменитовой кристаллохимической формулой в анализе образца И-18 имеется избыток катионов трехвалентного железа в количестве 0,027 или несколько больше, если имеет место упомянутое гетеровалентное замещение.

Теперь достаточно резонно можно отнести 0,027 катионов Fe'' за счет примеси магнетита. Содержимое графы 6 табл. 5, за вычетом 0,027, будет выражать лишь приблизительный катионный состав ильменита. Он приведен в графе 7. При отсутствии гетеровалентного изоморфизма число пустот отвечает числу катионов. Поэтому, умножая данные графы 7 на размер ионных радиусов, получим представление о среднем радиусе октаэдрического катиона (по формуле (5). Для образца И-18 после вычитания избытка катионов средний радиус октаэдрического катиона $r = 0{,}709$.

Как упоминалось, в 15 химических анализах избытка катионов не наблюдалось и пересчет анализов производился по схеме примера 1. Для трех образцов — И-8, И-17 и И-18, — где отмечался избыток катионов, расчет анализов велся по схеме примера 2 (табл. 6). Там, где сумма катионов равна 2,000, гетеровалентное замещение отсутствует и коэффициент $y = 0{,}000$. Когда сумма катионов меньше 2,000, часть трехвалентного железа замещает двухвалентные катионы, причем недостаток суммы катионов до 2,000 равен $^1/_3 y$. Наконец, в трех случаях (образцы И-8, И-17 и И-18), когда сумма катионов больше 2,000, имеется избыток трехвалентного железа.

Таблица 6

Результаты кристаллохимического пересчета анализов ильменитов

Образец	Катионный состав					Сумма числа катионов	x	y	Избыток катионов Fe'''	Средний размер октаэдрического катиона (по формуле 5)
	Fe'' $1-x-y-u-z$	Mn'' u	Mg z	Ti $1-x$	$2x+\frac{2}{3}y$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
436а	0,845	0,008	0,064	0,898	0,185	2,000	0,092	0,000		0,717
И-1	0,512	—	0,179	0,768	0,518	1,977	0,233	0,069		0,700
И-2	0,538	—	0,260	0,800	0,401	2,000	2,000	0,000	—	0,704
И-3	0,534	0,004	0,232	0,808	0,409	1,987	0,192	0,039	—	0,704
И-4	0,508	0,004	0,167	0,862	0,397	1,938	0,137	0,186	—	0,700
И-5	0,544	0,004	0,231	0,862	0,332	1,973	0,139	0,081	—	0,705
И-6	0,534	0,003	0,240	0,855	0,342	1,974	0,145	0,078	—	0,703
И-7	0,526	—	0,260	0,870	0,317	1,973	0,131	0,081	—	0,703
И-8	0,579	0,001	0,283	0,839	0,298	2,006	0,149	0,000	0,006	0,709
И-9	0,626	0,002	—	0,843	0,456	1,927	0,153	0,219	—	0,700
И-10	0,529	—	0,200	0,885	0,333	1,947	0,114	0,159		0,701
И-11	0,528	—	0,251	0,866	0,325	1,970	0,133	0,090		0,703
И-12	0,507	0,004	0,306	0,859	0,310	1,986	0,146	0,042		0,704
И-14	0,550	0,003	0,307	0,866	0,271	1,997	0,137	0,009		0,706
И-15	0,520	0,004	0,312	0,870	0,282	1,988	0,129	0,036		0,705
И-16	0,519	0,001	0,342	0,865	0,269	1,996	0,131	0,012	—	0,705
И-17	0,603	0,001	0,348	0,887	0,181	2,020	0,161	0,000	0,020	0,710
И-18	0,573	0,001	0,351	0,844	0,231	2,027	0,161	0,000	0,027	0,709

Примечание. В графах 8 и 9 даны коэффициенты x и y — соответственно компенсационное и гетеровалентное замещения в ильмените.

По величине среднего радиуса октаэдрического катиона все образцы можно разбить на три группы: 1) с максимальным значением среднего размера октаэдрического катиона, $r = 0{,}717$ — лишь один образец крич-

тонита 436а; 2) с минимальным размером октаэдрического катиона, r равен от 0,700 до 0,706 — почти все образцы, кроме 436а, И-8, И-17 и И-19; 3) с размером октаэдрического катиона от 0,709 до 0,710 — три образца с избытком окисного железа.

4. СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТОВ С ХИМИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАМИ

Переходя к сопоставлению результатов рентгенометрического и химического исследований, приходится исключить из рассмотрения те образцы, для которых найден избыток общей суммы катионов. В самом деле, сумма катионов больше 2,000 могла возникнуть, как указывалось выше, либо вследствие неточности химического анализа, либо из-за примеси в ильмените другой кристаллической фазы, по всей вероятности магнетита. В первом случае, действительно, сопоставление результатов не имеет смысла из-за неточности или неправильности химического анализа. Если же анализ правилен, то избыток катионов приходится объяснять примесями. Но в этом случае тоже нельзя полагаться на точность определения среднего размера радиуса октаэдрического катиона. Как уже объяснено, значение r для образцов И-8, И-17 и И-19 получено в предположении, что в этих фракциях ильменита присутствует магнетит. Однако на дебаеграммах этих образцов линий примеси не обнаружено. Но даже если считать предположение о небольшой примеси магнетита правильным, нельзя быть уверенным, что количество примеси магнетита соответственно равно избытку суммы катионов против 2,000. Вероятнее всего в этих случаях можно ожидать, что часть окисного железа замещает двухвалентные катионы, т. е. что здесь имеет место гетеровалентное замещение, которое не учитывалось при вычислении для указанных трех образцов, тем более, что нам не удалось найти объективной оценки гетеровалентного замещения при заведомом избытке суммы катионов.

Сопоставление среднего размера радиуса октаэдрического катиона r, размеров элементарной ячейки a и c и удельного веса приведено в табл. 7

Таблица 7

Сопоставление параметров ильменитов

Образец	i	Удельный вес	$r_{ср}$	a		Образец		Удельный вес	$r_{ср}$	a	
Первая серия						Вторая серия					
436а	Кричтонит	—	0,716	5,074	14,16	И-9	0,4	4,650	0,700	5,060	13,81
И-1	0,4	4,680	0,700	5,057	13,78	И-10	0,5	4,634	0,701	5,062	13,83
И-2	0,5	4,636	0,704	5,057	13,81	И-11	0,6	4,622	0,703	5,060	13,81
И-3	0,6	4,625	0,704	5,062	13,81	И-12	0,7	4,610	0,704	5,059	13,82
И-4	0,7	4,608	0,700	5,058	13,81	И-14	0,8	4,581	0,706	5,058	13,81
И-5	0,8	4,590	0,705	5,059	13,79	И-15	0,9	4,580	0,705	5,060	13,81
И-6	0,9	4,580	0,703	5,063	13,81	И-16	1,0	4,565	0,705	5,058	13,80
И-7	1,0	4,575	0,703	5,058	13,79	И-17	1,1	4,560	—	5,056	13,80
И-8	1,1	4,570	—	5,058	13,81	И-18	1,2	4,557		5,058	13,81
И-19	1,2	—		5,062	13,80						

В отличие от других, образец кричтонита 436а характеризуется наибольшими размерами элементарной ячейки и наибольшей величиной октаэдрического катиона. При величине среднего $r = 0{,}717$ размеры

$a=5{,}074$ kX и $c=14{,}16$ kX. Для остальных 14 образцов радиус октаэдрического катиона варьирует в небольших пределах — от 0,700 до 0,706 и в то же время размер ячейки оказывается почти одинаковым для всех образцов: a от 5,057 до 5,063 kX; c от 13,78 до 13,83 kX. По существу эти образцы по величине радиуса и размерам ячейки могут считаться одинаковыми. Для их общей характеристики можно найти средние арифметические из 14 определений радиуса октаэдрического катиона и размеров ячейки: $r=0{,}703$; $a=5{,}059$; $c=13{,}793$.

Теперь можно попытаться вывести зависимость между средней величиной октаэдрического катиона и размерами элементарной ячейки a и c. Из двух последних удобнее величина a, поскольку она получается из дебаеграммы гораздо более точно, чем c. В самом деле, если построить диаграмму зависимости между r и a и по оси x отложить значения радиуса октаэдрического катиона r, а по оси y — значение параметра a, то, согласно приближенному закону Вегарда, на диаграмме должна получиться прямая, выражающая линейную зависимость между этими величинами.

Для этой прямой имеются две точки с координатами $x_1=0{,}703$; $y_1=5{,}059$ — для усредненных величин r и a 14 образцов и $x_2=0{,}717$; $y_2=5{,}074$ — для образца 436а. Уравнение прямой, проходящей через две точки с координатами x_1, y_1 и x_2, y_2, имеет вид:

$$y=y_1+\frac{y_2-y_1}{x_2-x_1}(x-x_1). \qquad (6)$$

Подставляя вместо x_1, y_1, x_2 и y_2 указанные выше частные координаты, а текущие координаты x и y соответственно заменяя переменными величинами r и a, получаем

$$a=5{,}059+\frac{5{,}074-5{,}059}{0{,}717-0{,}703}(r-0{,}703),$$

т. е.

$$a=5{,}059+\frac{0{,}015}{0{,}014}(r-0{,}703),$$

или, несколько округляя,

$$a=5{,}059+1\,(r-0{,}703)=4{,}356+r. \qquad (7)$$

Формула (7) достаточно удовлетворительна.

Для сравнения измеренных и вычисленных параметров приведена табл. 8.

Таблица 8

Сопоставление измеренных и вычисленных из химического состава параметров a ильменитов

Образец	$a_{изм}$	$a_{выч}$	$\Delta=a_{изм}-a_{выч}$	Образец	$a_{изм}$	$a_{выч}$	$\Delta=a_{изм}-a_{выч}$
436а	5,074	5,073	+0,001	И-9	5,060	5,056	+0,004
И-1	5,057	5,056	+0,001	И-10	5,062	5,057	+0,005
И-2	5,057	5,060	—0,003	И-11	5,060	5,059	+0,001
И-3	5,062	5,060	+0,002	И-12	5,059	5,060	—0,001
И-4	5,058	5,056	+0,002	И-14	5,058	5,062	—0,004
И-5	5,059	5,061	—0,002	И-15	5,060	5,061	—0,001
И-6	5,063	5,059	+0,004	И-16	5,058	5,061	—0,003
И-7	5,058	5,059	—1,001				

Как видно из табл. 8, между измеренными по дебаеграмме и вычисленными по формуле (7) значениями ребра ячейки ильменита имеется хорошее согласие. Расхождение нигде не превышает 0,1% от измеряемой величины. Другими словами, даже в случаях максимального отклонения расхождения вычисленных и измеренных значений находятся в пределах точности методики рентгенометрического исследования. Среднее арифметическое для величины расхождения $\Delta = a_{изм} - a_{выч}$, полученное из 14 определений, составляет 0,002 *kX*, т. е. 0,04% от измеряемой величины.

Уравнение (7) справедливо для всей серии ильменит—гейкилит—гематит. В самом деле, если в формуле (2) положить $x = 0$, $u = 0$, $z = 0$, а $y = 1$, то получим гематит. В этом случае средний размер октаэдрического катиона $r = 0{,}67$ — ионному радиусу трехвалентного железа. Согласно уравнению (7), параметр a для гематита получается 5,026 *kX*, в то время как измеренное значение для гематита составляет: по Паулингу и Индриксу, $a = 5{,}029$ [3, стр. 55], а по нашим измерениям, для образца гематита с Везувия (Горный музей ЛГИ, образец 404/1) $a = 5{,}028$ *kX*. Здесь опять мы получаем вполне удовлетворительное согласие между вычисленными и измеренными значениями, поскольку расхождение составляет 0,003 или 0,002 *kX*. Такое совпадение надо считать очень точным, если учесть, что гематит представляет собой крайний член изоморфной серии, выражаемой общей формулой (2).

По уравнению (7) нетрудно вычислить размер ячейки для чистых образцов ильменита и гейкилита. Для ильменита $FeTiO_3$

$$r = \frac{0{,}79 + 0{,}65}{2} = 0{,}720; \quad a = 5{,}076 \ kX.$$

Для гейкилита $MgTiO_3$

$$r = \frac{0{,}75 + 0{,}65}{2} = 0{,}700; \quad a = 5{,}056 \ kX.$$

Для минерала переменного состава, выражаемого формулой

$$Fe''_{1-x}Fe'''_{2x}Ti_{1-x}O_3.$$

$$r = \frac{(0{,}79 + 0{,}65)(1 - x) + 0{,}67 \ 2x}{2} = 0{,}720 - 0{,}050x;$$

$$a = 5{,}076 - 0{,}050x,$$

где $2x$ — атомное количество трехвалентного железа, замещающее закисное железо и титан.

Для окисленных ильменитов общей формулы $Fe''_{1-y}Fe'''_{\frac{2}{3}y}TiO$ (оксиильмениты)

$$r = \frac{0{,}79(1 - y) + 0{,}67y + 0{,}65}{2} = 0{,}720 - 0{,}060y; \quad a = 5{,}076 - 0{,}060y.$$

Другими словами, при окислении ильменита размер ячейки a заметно уменьшается. Так, например, различие в величине a между неокисленным ильменитом ($y = 0$, $a = 5{,}076$ *kX*) и ильменитом, в котором половина атомов железа перешла в трехвалентное состояние ($y = 0{,}5$; $a = 5{,}046$ *kX*), составляет 0,030 *kX*, что для межплоскостных расстояний для линий в области больших углов отблеска составит около 0,006 *kX*. Такое изменение межплоскостных расстояний сравнительно легко констатируется на дебаеграммах.

5. СОПОСТАВЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ИЛЬМЕНИТОВ

Как указывалось, для отбора фракций ильменитов через обмотку электромагнита пропускался электрический ток с интервалом в 0,1 *а*. Поэтому фракции, отобранные при малой силе тока, имеют большую магнитную массу. Сопоставляя данные табл. 1 (графы 2 и 3), можно видеть, что удельный вес фракции линейно падает с увеличением силы тока в электромагните. Эта закономерность лучше всего передается диаграммой рис. 1.

Все точки диаграммы близко ложатся к прямой *АА*. Только для образцов И-1 и И-8 первой серии и образца И-18 второй серии удельный вес отклоняется от линейной зависимости. Причем во всех случаях удель-

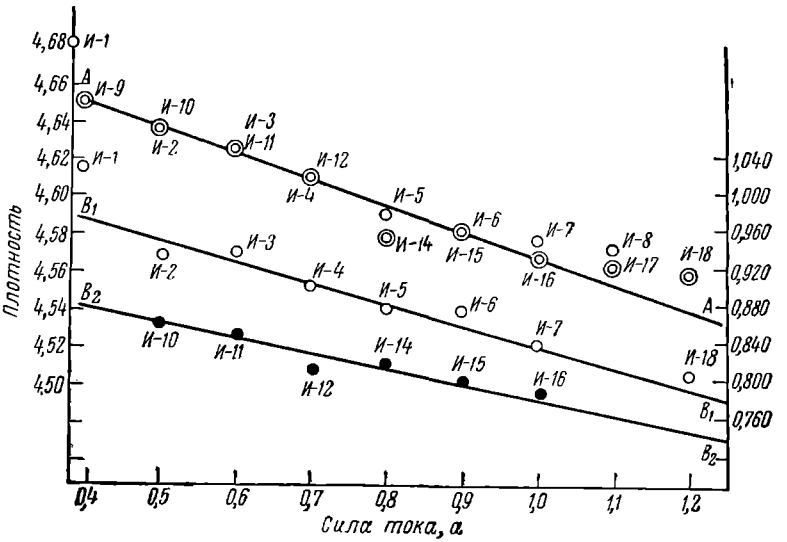


Рис. Сопоставление удельного веса и магнитной проницаемости фракций ильменитов:

АА — удельный вес, определенный экспериментально. Количество катионов железа в ильменитах; B_1B_1 — первой серии; B_2B_2 — второй серии

ный вес оказывается завышенным. Для большинства исследованных образцов удельный вес фракции уменьшается пропорционально увеличению силы тока в электромагните.

Следовательно, магнитность фракции (магнитная масса) увеличивается с повышением удельного веса. Вполне понятно, что при меньшей силе тока в электромагните отбираются образцы ильменита, имеющие бóльшую магнитность (магнитную массу) Так, например, фракция, отбираемая электромагнитом при силе тока 0,5 *а*, обладает большей магнитностью, чем фракция, отбираемая 0,6 *а*.

Отчего же зависит магнитность ильменита? Кажется резонным связать магнитность фракций с суммарным количеством железа в ильмените. В таком случае, если фракция ильменита не содержит заметных примесей других минералов, с увеличением содержания железа в ильменитах должна увеличиваться их магнитность. Другими словами, при увеличении силы тока в электромагните должны отбираться фракции с меньшим суммарным количеством железа. Это положение хорошо подтверждается прямыми B_1B_1 и B_2B_2, показывающими суммарное количество катионов железа ($Fe'' + Fe'''$) в ильменитах для фракций первой и второй серий в зависимости от силы тока в электромагните.В обеих сериях суммарное количество катионов железа в общем линейно падает с возрастанием

силы тока в электромагнитах. Однако при этом выявляются два обстоятельства: для образцов И-1, И-8 и И-18 содержание железа заметно повышено и точки, отвечающие образцам И-1 и И-8, отклоняются от прямой B_1B_1, а для образца И-18 — от прямой B_2B_2, прямые B_1B_1 и B_2B_2, показывающие содержание железа в ильменитах первой и второй серий, непараллельны друг другу и проходят на разной высоте.

Вполне естественно, что образцы И-1, И-8 и И-18, обладающие повышенным содержанием железа, имеют и повышенный удельный вес. Ведь атомы железа — самые тяжелые из входящих в состав ильменитов. Тем не менее одинаковое отклонение удельного веса и суммарного количества катионов железа для одних и тех же образцов требует своего объяснения. Одинаковое поведение образцов И-1, И-8 и И-18 в смысле отклонения удельного веса и суммарного количества железа свидетельствует лишь об одинаковой причине, вызывающей эти отклонения. Указанные отклонения нельзя приписать изменению химического состава ильменита различных фракций, например, тем, что в образцах И-1, И-8 и И-18 наблюдается повышенное содержание железа, которое и дает повышение удельного веса. Ведь для всех остальных фракций магнитные свойства закономерно изменяются параллельно с изменением удельного веса и содержанием железа, что хорошо выражается прямыми AA, B_1B_1 и B_2B_2 на рис. 1. Таким образом, отклонения удельного веса для образцов И-1, И-8 и И-18 не связаны с изменением содержания железа в ильменитах, а вызваны другими причинами.

Обсуждая эти причины, можно предположить, что отклонения связаны: 1) с особенностями отбора фракции; 2) с неточностью химического анализа или неточностью определения удельного веса; 3) с примесями других минералов. Рассмотрим каждое из предположений.

1. Особенности отбора фракций. Как указывалось, отбор фракций производился из протолочки пород, содержащих ильменит, при разной силе тока в электромагните. Каждая последующая фракция отбиралась после того, как были отобраны все предыдущие. При таких условиях могло наблюдаться завышение удельного веса и содержания железа только в начальных фракциях обеих серий. Поскольку предварительной отборки фракций при силе тока 0,3 *а* не производилось, то во фракцию 0,4 *а* могли попасть ильмениты и с большим удельным весом. Но в таком случае завышение наблюдалось бы как для образца И-1, так и для образца И-9. Однако для образца И-9 удельный вес нормальный и точка образца ложится точно на прямую AA. Что касается содержания железа, то ничего нельзя сказать, как ложится точка И-9 относительно прямой B_2B_2, поскольку, как отмечено выше, анализ образца И-9 сомнителен из-за малого количества материала. Для образцов же И-8 и И-18 эта причина отпадает.

Случайные отклонения для отдельных фракций могли возникнуть и из-за того, что предыдущие фракции при меньшей силе тока не были тщательно отобраны. Но это маловероятно, так как для остальных образцов линейная зависимость удельного веса от силы тока выдерживается довольно хорошо.

2. Неточности химического анализа или неточности определения удельного веса. Как указывалось, для образцов И-9 и И-17 анализы неудовлетворительны из-за недостаточного количества материала. Однако для всех других образцов материала было достаточно для выполнения анализа. Пересчет химических анализов (см. табл. 6) показывает, что для образцов И-8, И-17 и И-18 суммарное количество катионов получилось выше 2,000, что может быть отнесено как за счет неточности химического анализа, так и за счет примесей других материалов, где

отношение числа катионов к числу ионов кислорода больше, чем 2 3, характерное для ильменита. Все же приписать наблюдавшиеся отклонения неточностям анализа или неточностям определения удельного веса нельзя; маловероятно, чтобы для трех образцов был неправильно определен удельный вес и для тех же образцов допущены ошибки при проведении химических анализов. Более вероятным будет приписать отклонения примесям других минералов. Однако при малом количестве материала и химический анализ, и определения удельного веса могут оказаться неверными одновременно.

3. Примеси других минералов в ильменитовых фракциях. Поскольку все три обсуждаемых образца характеризуются завышением удельного веса и содержания железа, естественно предположить в качестве примесей гематит или магнетит. Напомним, что магнетит обладает сильными магнитными свойствами, гематит немагнитен, а ильменит имеет слабые магнитные свойства. Удельный вес магнетита 5,175, гематита 5,260 и ильменита, в зависимости от состава, удельный вес колеблется от 3.97 (гейкилит) до 4,79 (кричтонит).

Оценивая вероятность примеси гематита или магнетита в ильменитах различных фракций, следует обратить внимание на табл. 4. Для образца И-1, характеризующегося повышенным содержанием Fe_2O_3, в качестве примеси более вероятен гематит. Для образцов И-8 и И-18, где содержание FeO чуть повышено, более вероятна примесь магнетита. Однако о вероятной примеси в каждой фракции и даже о количестве этой примеси можно получить информацию из соотношения плотностей.

Предположим, что примесь в образце И-1 представлена гематитом. Тогда по прямой AA (удельный вес) рис. 1 можно вычислить весовое содержание избытка окиси железа, относящейся к гематиту в образце И-1. В самом деле, прямая AA показывает, что удельный вес ильменита для образца И-1 должен быть $D = 4{,}652$, в то время как экспериментальное определение дает $D = 4{,}680$. Но суммарный удельный вес образца И-1 $D = 4{,}680$ через истинный удельный вес ильменита $D_и = 4{,}652$, и удельный вес гематита $D_г = 5{,}260$ выражается следующим образом:

$$D = \frac{(100 - h) D_и + hD_г}{100}, \qquad (8)$$

где h — молекулярные проценты гематита.

Из уравнения (8) получаем

$$100D = 100D_и - hD_и + hD_г; \quad 100(D - D_и) = (D_г - D_и) h,$$

или

$$h = \frac{D - D_и}{D_г - D_и}. \qquad (9)$$

Подставляя в уравнение (9) $D = 4{,}680$, $D_г = 5{,}260$ и $D_и = 4{,}652$, получаем

$$h = \frac{0{,}028}{0{,}608} 100 = \frac{2{,}8}{0{,}608} = 4{,}6 \text{ мол.\%},$$

что составляет около 5 вес. % гематита в образце И-1, учитывая, что молекулярный вес гематита несколько больше, чем у образца И-1.

Пересчет анализа образца И-1 с учетом того, что 5 вес. % Fe_2O_3 относятся к гематиту (табл. 9), показывает, что предположение о наличии в образце И-1 около 5 вес. % примеси гематита вполне вероятно. Действительно, во-первых, за вычетом гематита, средний размер радиуса

октаэдрического катиона получается равным 0,7015 вместо 0,700, что приводит к совершенно точному совпадению вычисленного ($a=5{,}057\ kX$) и измеренного ($a = 5{,}057\ kX$) значений параметров. Во-вторых, суммарное количество катионов железа вместо 1,030 получается $0{,}442 + 0{,}542 = 0{,}984$, что почти точно совпадает со значением, определяемым прямой B_1B_1 (см. рис. 1).

Таблица 9

Пересчет анализа образца И-1, за вычетом 5 вес·% гематита

Окисел	Вес·%	Вес·% без гематита	Молекулярное количество	Число атомов кислорода	Число атомов кислорода, пересчитанное на 3	Число катионов	Число октаэдрических пустот	Размер октаэдрических пустот
TiO_2	41,40	41,40	518	1036	1609	0,804	0,804	0,522
Fe_2O_3	27,68	22,68	142	426	661	0,442	0,466	0,312
FeO	25,20	25,20	350	350	542	0,542	0,542	0,428
MgO	4,86	4,86	121	121	188	0,188	0,188	0,141
Σ	99,14	94,14	—	1933	3,000	1,976	—	1,403

Соответствующий расчет примеси гематита для образцов И-8 и И-18 приводит к следующим результатам:

для И-8 $D_и = 4{,}554$; $D = 4{,}570$; $D_г = 5{,}260$; $h = 2{,}26$
для И-18 $D_и = 4{,}540$; $D = 4{,}557$; $D_г = 5{,}260$; $h = 2{,}36$

Таким образом, для образцов И-8 и И-18 примесь гематита составляет около 2,5 вес. % (табл. 10).

Таблица 10

Пересчет анализов образцов И-8 и И-18, за вычетом 2,5 вес. % гематита

Окисел	И-8				И-18			
	вес. %	число катионов на 3 кислорода	общее число катионов на 3 кислорода	размер октаэдрических пустот	вес. %	число катионов на 3 кислорода	общее число катионов на 3 кислорода	размер октаэдрических пустот
TiO_2	46,40	0,859	0,859	0,558	47,10	0,863	0,863	0,561
Fe_2O_3	14,22	0,263	0,256	0,172	11,82	0,217	0,189	0,127
FeO	28,80	0,593	0,593	0,468	28,80	0,587	0,587	0,464
MnO	0,10	0,002	0,002	0,002	0,10	0,002	0,002	0,002
MgO	7,92	0,290	0,290	0,218	9,88	0,359	0,359	0,269
Σ	97,44	2,007	2,000	0,1418	97,70	2,028	2,000	0,1423

Как видно из табл. 10, примесь гематита в образцах И-8 и И-18 маловероятна. Во-первых, после вычитания гематита для обоих образцов попрежнему наблюдается избыток катионов. Во-вторых, суммарное количество катионов железа хотя и понижается в обоих случаях, но все же далеко от тех значений, которые определяются прямыми B_1B_1 и B_2B_2 (см. рис. 1). Так, для образца И-8 сумма катионов вместо 0,877 становится 0,849, в то время как прямой B_1B_1 соответствует 0,820. А для

образца И-18 вместо 0,804 сумма катионов железа становится равной 0,776, что далеко от значения 0,756, определяемого прямой B_2B_2.

Предположение о том, что примесь в образцах И-1, И-8, И-18 представлена магнетитом, не одинаково приемлемо для всех этих образцов. В самом деле, при большом содержании Fe_2O_3 в образце И-1 не ощущается избытка закисного железа. В то же время примесь магнетита в образцах И-8 и И-18 кажется допустимой, особенно если принять во внимание наблюдающееся повышение содержания закиси железа (см. табл. 4).

Для определения примеси магнетита в образцах И-8 и И-18 можно было бы применить тот же прием, что и в случае гематита: сравнить плотность образцов — найденную экспериментально D, плотность $D_и$, определенную по прямым B_1B_1 и B_2B_2 (см. рис. 1) и плотность магнетита $D_м = 5{,}175$. Однако для величины $D_и$ в случае примеси магнетита нельзя пользоваться теми значениями, которые определяются непосредственно по прямым B_1B_1 и B_2B_2. Как показывает прямая AA, магнитность ильменитовой фракции обратно пропорциональна силе тока в электромагните. При данной силе тока отбирается фракция с определенной магнитностью. В случае примеси магнетита магнитная масса фракции определяется суммой магнитных масс магнетита и ильменита. С другой стороны, уже выяснено, что плотность ильменита пропорциональна его магнитной массе. Поэтому если без примеси магнетита прямые B дают верные указания о плотности ильменита, то в случае примеси магнетита фактическая плотность ильменита $D_и$ должна быть ниже плотности $D_и$, определяемой прямыми B.

Определим количество возможной примеси магнетита, не учитывая понижения фактической плотности ильменита. Тогда молекулярное количество примеси магнетита m определится по формуле (9):

$$m = \frac{D - D_и}{D_м - D_и},$$

где $D_м = 5{,}175$ — удельный вес магнетита;

$D_и$ — удельный вес ильменита, определяемый по прямой B_1B_1 или B_2B_2;

D — удельный вес фракций И-8 или И-18, найденный экспериментально.

Подставляя $D = 4{,}570$; $D_и = 4{,}554$; $D_м = 5{,}175$ для образца И-8 $m = 2{,}58$, а для образца И-18 $D = 4{,}557$; $D_и = 4{,}540$ и $D_м = 5{,}175$ — $m = 2{,}68$. Учитывая, что молекулярный вес магнетита в 1,63 раза больше, чем ильменита, получим 4,2 вес. % примеси магнетита для образца И-8 и 4,43 вес. % для И-18.

Из табл. 11 видно, что суммарное количество всех катионов остается в обоих случаях больше 2, хотя величина избытка и понизилась; средний размер октаэдрического катиона практически остается прежним; суммарное количество катионов железа уменьшилось в образце И-8 от 0,877 до 0,833, а в образце И-18 от 0,804 до 0,760, однако в обоих образцах оно не достигает тех значений, которые определяются прямыми B_1B_1 (0,820) и B_2B_2 (0,756). Между тем, как указано выше, при наличии магнетита суммарное количество катионов железа ильменитов данной фракции должно быть меньше тех значений, которые определяются прямыми B.

Зададимся вдвое большей примесью магнетита в образцах И-8 и И-18, т. е. предположим, что примесь магнетита достигает 8,4 вес. % в образце И-8 и 8,72 вес. % в образце И-18.

Таблица 11

Результаты пересчета анализов образцов И-8 и И-18, за вычетом примеси магнетита

Окисел	И-8, за вычетом 4,20 вес.% магнетита				И-18, за вычетом 4,36 вес.% магнетита			
	вес. %	число катионов на 3 кислорода	общее число катионов	размер октаэдрических пустот	вес. %	число катионов на 3 кислорода	общее число катионов	размер октаэдрических пустот
TiO_2	46,40	0,871	0,871	0,566	47,10	0,875	0,875	0,568
Fe_2O_3	13,82	0,265	0,259	0,174	11,31	0,211	0,194	0,130
FeO	27,50	0,574	0,574	0,453	27,45	0,566	0,566	0,747
MnO	0,10	0,002	0,002	0,001	0,10	0,002	0,002	0,001
MgO	7,92	0,294	0,294	0,220	9,88	0,363	0,363	0,272
Σ	95,74	2,006	2,000	1,414	95,84	2,017	2,000	14,20
		$r_{ср} = 0{,}707$				$r_{ср} = 0{,}710$		

Таблица 12

Результаты пересчета анализов образцов И-8 и И-18, за вычетом магнетита

Окисел	И-8, за вычетом 8,40 вес. % магнетита			И-10, за вычетом 8,76 вес. магнетита			
	вес.%	число катионов на 3 кислорода	размер октаэдрических пустот	вес.%	число катионов на 3 кислорода	число катионов	размер октаэдрических пустот
TiO_2	46,40	0,904	0,588	41,10	0,909	0,909	0,591
Fe_2O_3	10,92	0,211	0,141	8,30	0,160	0,150	0,101
FeO	26,20	0,568	0,449	26,10	0,561	0,561	0,443
MnO	0,10	0,002	0,002	0,10	0,002	0,002	0,002
MgO	7,92	0,305	0,229	9,88	0,378	0,378	0,283
Σ	91,54	1,990	1,409	91,48	2,010	2,000	1,420

Табл. 12 показывает, что предположение о наличии в образцах И-8 и И-18 около 8 вес. % примеси магнетита приводит к более приемлемым результатам. Во-первых, суммарное количество катионов в образце И-8 становится меньше 2,000, а в образце И-18 приближается к 2,000. Во-вторых, размер октаэдрических пустот становится более подходящим: для образца И-8 $r=0{,}704$; для И-18 $r=0{,}710$. В-третьих, для образца И-8 суммарное количество катионов железа становится равным 0,779, а для И-18 — 0,711. В обоих случаях оно меньше того количества, которое определяется прямыми B_1B_1 и B_2B_2 (см. рис. 1). Таким образом, можно полагать, что повышение экспериментальной плотности фракции И-1, И-8 и И-18 связано с примесями: в образце И-1 — около 5 вес. % гематита, а в образцах И-8 и И-18 — около 8 вес. % магнетита. Так как 8 вес. % магнетита должно быть заметно на дебаеграммах, то более

вероятно, что отклонение точек И-8 и И-18 связано с неточностью анализов этих образцов.

Осталось невыясненным, почему при одной и той же силе тока в электромагните у образцов первой серии сумма катионов железа оказывается систематически больше, чем у образцов второй серии, т. е. почему прямая B_1B_1 проходит выше прямой B_2B_2 на рис. 1. Ответ на этот вопрос надо искать в различных способах отбора образцов первой и второй серий. Может быть они заключаются в размерах зерен протолочки образцов первой и второй серий. В таком случае для протолочки второй серии надо ожидать большего размера зерен.

6. СОПОСТАВЛЕНИЕ ВЫЧИСЛЕННОЙ И ИЗМЕРЕННОЙ ВЕЛИЧИН ПЛОТНОСТИ ИЛЬМЕНИТОВ

Плотность по результатам рентгенометрического определения параметров элементарной ячейки и химического состава вычисляется по формуле

$$\rho = \frac{NMm_н}{a^2c\frac{\sqrt{3}}{2}}, \qquad (10)$$

где ρ — плотность, определяемая рентгенометрически;

N — число молекул в элементарной ячейке с размерами a и c;

$m_н = 1{,}65 \quad 10^{-24}$ — вес атома водорода, *г*.

Подставляя в формулу (10) постоянные коэффициенты $N = 6$ и $m_н = 1{,}65 \cdot 10^{-24}$, получаем

$$\rho = 11{,}43186\frac{M}{a^2c}. \qquad (11)$$

Молекулярный вес M определялся по данным пересчета химических анализов (см. табл. 7) по формуле

$$M = \left[(1 - x - y - u - z) + \left(2x + \frac{2}{3}y\right)\right]55{,}85 + u \quad 54{,}93 +$$

$$+ z \quad 24{,}32 + (1 - x)\,47{,}50 + 3{,}16, \qquad (12)$$

т. е. путем перемножения атомного количества на соответствующий атомный вес (табл. 13).

Таблица 13

Сопоставление вычисленной и измеренной величин плотности ильменитов

Сила тока, *а*	Образец	M	$11{,}43186M$	a^2c	$\rho_{выч}$	$\rho_{изм}$
	436а	150,093	1715,842	364,556	4,707	—
0,4	И-1	146,663	1676,631	352,399	4,758	4,680
	И-1 без 5 вес. % Fe_2O_3	146,040	1669,509	352,399	4,737	4,652
0,5	И-2	145,306	1661,178	353,167	4,704	4,636
0,6	И-3	145,232	1660,272	353,865	4,692	4,625
0,7	И-4	144,115	1647,502	353,306	4,666	4,608
0,8	И-5	143,997	1646,154	352,934	4,664	4,590
0,9	И-6	143,717	1642,953	354,005	4,647	4,580
1,0	И-7	143,133	1636,276	352,795	4,638	4,575
1,1	И-8	144,106	1647,390	353,306	4,663	4,570

ила тока a	Образец	M	11,43186M	a^2c	$\rho_{выч}$	$\rho_{изм}$
	И-8 без 4,20					
	$Fe''Fe_2'''O_4$ вес. %	143,504	1640,509	353,306	4,643	4,558
	И-8 без 8,40					
	$Fe''Fe_2'''O_4$ вес. %	142,317	1626,941	353,306	4,605	4,538
0,4	И-9	148,920	1702,433	353,586	4,815	4,650
0,5	И-10	143,399	1639,317	354,378	4,626	4,634
0,6	И-11	143,169	1636,688	353,586	4,629	4,622
0,7	И-12	142,437	1628,320	353,702	4,604	4,610
0,8	И-14	142,965	1634,356	353,306	4,626	4,581
0,9	И-15	142,273	1626,445	353,586	4,600	4,580
1,0	И-16	141,816	1621,220	353,050	4,592	4,565
1,1	И-17	142,791	1632,367	352,771	4,627	4,560
1,2	И-18	141,922	1622,432	353,306	4,592	4,557
	И-18 без 4,36					
	$Fe''Fe_2'''O_4$ вес. %	141,297	1615,279	353,306	4,572	4,528
	И-18 без 8,72					
	$Fe''Fe_2'''O_4$ вес. %	140,553	1606,773	353,306	4,542	4,540

Рассмотрим сначала плотности для фракций первой серии. Как видно из табл. 13, экспериментально определенная плотность $\rho_{изм}$ падает по мере увеличения силы тока в электромагните. Остановимся еще раз на характере зависимости между плотностью и силой тока. Диаграмма рис. 1 показывает линейный характер этой зависимости, причем три образца И-1, И-8 и И-18 давали отклонения от линейного закона. Отклонение образца И-1 вызвано, вероятно, примесью гематита, а образцов И-8 и И-18 — неточностью химических анализов.

Нанесем еще раз измеренную плотность на диаграмму (рис. 2, *а*) как функцию от силы тока в электромагните. Если определения плотности для всех образцов одинаково достоверны и образцы не содержат примесей, то зависимость между плотностью и силой тока может быть охарактеризована кривой. Однако, если принять во внимание, что образец И-1 содержит примесь гематита, а образец И-8 — примесь магнетита, и исключить эти точки из рассмотрения, то обсуждаемая зависимость может быть описана прямой *А*, указанной на рис. 1. Если исключить предполагаемую примесь гематита, то для И-1 измеренная плотность оказывается 4,652 (вторая строка табл. 13) и точка *1*, соответствующая этому случаю, ложится на прямую *А* (рис. 2, *а*). При вычитании 4,20 и 8,40 вес. % магнетита из образца И-8 его измеренная плотность понижается и изображается соответственно точками *2* и *3* (рис. 2, *а*). Таким образом, за вычетом предполагаемых в образцах И-1 и И-8 примесей, мы получаем линейную зависимость между плотностью и силой тока электромагнита, изображаемую прямой *АА*.

Перейдем к плотности, вычисленной по химическому анализу и размерам элементарной ячейки. Вычисленная плотность получается обычно больше измеренной. Точки, изображающие рентгенометрическую плотность, ложатся на прямую *DD* Уклоняются от нее только точки образцов И-1 и И-8. Если вычесть из образца И-1 примеси гематита, то плотность ильменита образца И-1 понижается и точка *4* ложится близко к прямой *DD*. После вычета предполагаемого количества магнетита из образца И-8 точки *5* и *6* ложатся выше или ниже прямой *DD*. Вероятно,

анализ образца И-8 неверен. По-видимому, между силой тока в электромагните и плотностью ильменитов имеется линейная зависимость, выражаемая прямой *AA*.

Ход изменения вычисленной плотности и измеренной одинаков, так как прямые *AA* и *DD* почти параллельны. В среднем вычисленная плот-

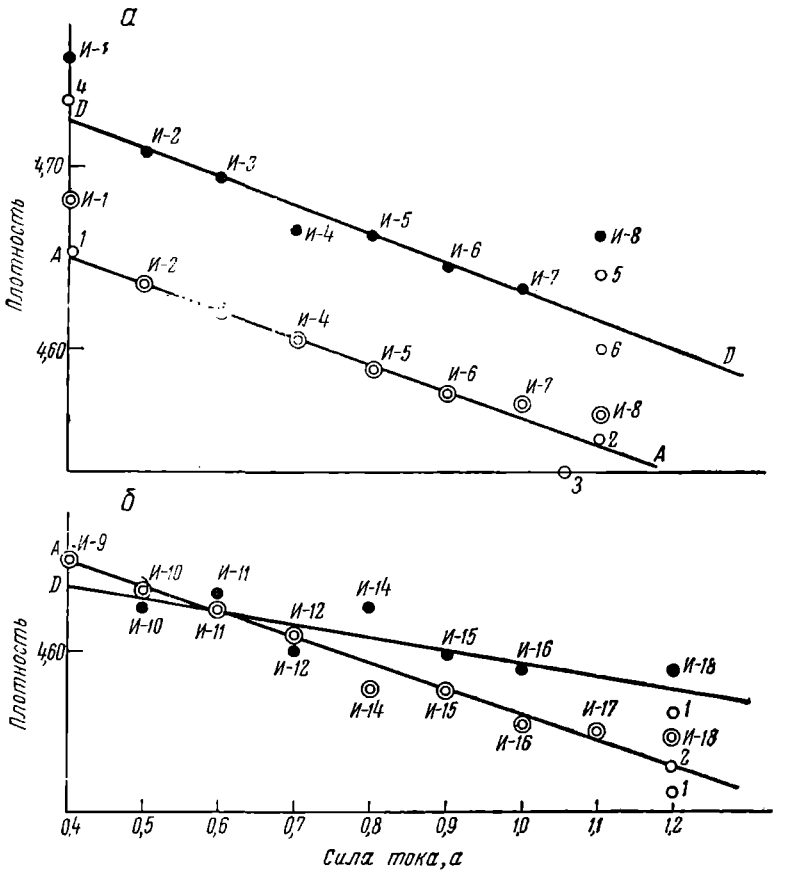


Рис. 2. Сопоставление измеренной (*AA*) и вычисленной (*DD*) плотности для ильменитов:
а — первой серии; *б* — второй серии

ность больше плотности, определенной экспериментально, на 0,080. Коэффициент пористости может быть найден из отношения

$$\frac{\rho_{выч} - \rho_{изм}}{\rho} 100,$$

где ρ — средняя величина $\rho_{выч}$.

Коэффициент пористости получается равным приблизительно 1,7%.

Для образцов второй серии (рис. 2, *б*) точки, соответствующие экспериментально определенной плотности, ложатся близко к прямой *AA*. Небольшие отклонения обнаруживаются для образцов И-14 и И-18. Точки вычисленных данных в первом приближении ложатся на прямую *DD*. Точки *1* соответствуют образцу И-8, за вычетом 4,36 вес. % магнетита, а точка *2* — образцу И-18, за вычетом 8,72 вес. % магнетита. Ни тот, ни другой вариант не дает хорошего совпадения одновременно с прямыми

AA и *DD*, поэтому можно думать, что анализ образца И-18 (а возможно, и экспериментальная плотность) определены неточно.

Во второй серии не для всех образцов вычисленная плотность больше экспериментальной, что может быть связано с не очень точными определениями размеров ячейки образцов И-10 и И-12. Среднее расхождение между вычисленной и экспериментальной величинами плотности здесь меньше, чем в образцах первой серии. Может быть, это связано с большим размером зерен протолочки второй серии.

ВЫВОДЫ

1. Все образцы ильменитов практически неразличимы по дебаеграммам и характеризуются приблизительно одинаковыми размерами ячейки ($a = 5{,}057$—$5{,}063$ *kX* и $c = 13{,}78$—$13{,}81$ *kX*), несмотря на существенное различие химического состава, удельного веса и магнитных свойств. Только образец кричтонита (436а) отличается более высокими размерами ячейки ($a = 5{,}074$ *kX* и $c = 14{,}16$ *kX*) и дебаеграммой.

2. Предложена общая химическая формула ильменита, учитывающая разнообразие и вариации химического состава этого минерала (формула 2). Общая формула, выражающая состав ильменита, имеет вид:

$$R''_{1-x-y}Fe''_{2x+\frac{2}{3}y}Ti_{1-x}O_3,$$

где R'' — двухвалентные катионы Fe″, Mg″ и Mn″, изовалентно замещающие друг друга.

Коэффициент x характеризует компенсационный изоморфизм (R''Ti) на $2Fe'''$ Коэффициент y показывает гетеровалентное замещение двухвалентных катионов R'' на трехвалентное железо Fe''' по схеме $3R''$ на $2Fe'''$

3. На основе приближенного закона Вегарда и введенного нами понятия о среднем размере катиона предложена формула, связывающая химический состав и размеры элементарной ячейки ильменитов: $a = 4{,}356 + r$ (a — длина элементарной ячейки ильменита вдоль первой кристаллографической оси).

Эта формула объясняет тот, казалось бы, парадоксальный факт, что параметры элементарной ячейки исследованных ильменитов остаются более или менее постоянными, несмотря на существенные изменения их химического состава, плотности и магнитных свойств. Она дает вполне удовлетворительное совпадение измеренных и вычисленных параметров ильменитов, имеющих правильные химические анализы, и справедлива также и для гематита, который может рассматриваться как один из крайних членов изоморфной серии, выражаемой формулой (2).

Кроме того, формула $a = 4{,}356 + r$ показывает, что в серии ильменит-гейкилит ребро ячейки изменяется от 5,056 *kX* для $MgTiO_3$ до 5,076 *kX* $FeTiO_3$. С увеличением содержания Fe при гетеровалентном изоморфизме ребро ячейки уменьшается: $a = 5{,}076 - 0{,}060\,y$ (y — количество трехвалентного железа, замещающего двухвалентные катионы).

4. Магнитные свойства ильменитов пропорциональны сумме катионов железа ($Fe'' + Fe'''$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А. Г. Минералогия, Госгеолиздат, 1950.
2. Винчелл А. Н. Оптическая минералогия, Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1949.
3. Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. Т. 1, полутом 2. Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1951.
4. Grieg Y. W. Econ. Geol., 1932, v. 27, № 1.
5. Romdhor P. Sonderdruck, Festschr., Bergak. Claustal, 1925.