

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

МИНЕРАЛЫ ПСЕВДОБИНАРНОЙ СЕРИИ ПЕРОВСКИТ—БРАУНМИЛЛЕРИТ
В ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКИХ ЛАРНИТОВЫХ ПОРОДАХ ФОРМАЦИИ ХАТРУРИМ
(Израиль)

В.В. Шарыгин, Э.В. Сокол, Е. Вапник*

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

* Department of Geological and Environmental Sciences, Ben-Gurion University of the Negev,
POB 653, Beer-Sheva 84105, Israel

В высокотемпературных пирометаморфических ларнитовых породах проявления Хатрурим Бэзин, Израиль (формация Хатрурим) были обнаружены Fe-перовскит, браунмиллерит и две фазы промежуточного состава $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$. Это является первой находкой, свидетельствующей о существовании псевдобинарной серии перовскит—браунмиллерит в природе. Fe-перовскит содержит до 18 мольн.% минерала $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_5$, а браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ варьирует в интервале $x = 0.15—0.55$ и обогащен минералом CaTiO_3 до 15 мольн.%. Фазы промежуточного состава соответствуют $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ (фаза X) и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$ (фаза Y) и имеют свои синтетические аналоги. Фаза X в некоторых ларнитовых породах является единственным представителем серии перовскит—браунмиллерит. Для нее характерны две группы составов, соответствующие $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_8$ и $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_8$. Фаза Y встречается очень редко и имеет состав $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_4\text{O}_{13}$. Для всех минералов серии характерны постоянные примеси Si, Cr, Sr, Zr и LREE. Ни в одной из изученных пород не был обнаружен парагенезис Fe-перовскит + браунмиллерит, что согласуется с фазовой диаграммой $\text{CaTiO}_3—\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Наиболее обычным является наличие только одной из фаз либо двух-трех (Fe-перовскит + фаза X; браунмиллерит + фаза X ± фаза Y). В соответствии с фазовой диаграммой $\text{CaTiO}_3—\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ассоциация Fe-перовскит + фаза X позволяет оценить минимальную температуру образования ларнитовых пород проявления Хатрурим как 1170—1200 °C. Эта ассоциация предлагается в качестве нового температурного репера для метакarbonатных пород высокотемпературной субфации спуррит-мервинитовой фации метаморфизма.

Перовскит, браунмиллерит, ларнитовые породы, пирогенный метаморфизм, Израиль.

MINERALS OF THE PSEUDOBINARY PEROVSKITE—BROWNMILLERITE SERIES FROM
COMBUSTION-METAMORPHIC LARNITE ROCKS OF THE HATRURIM FORMATION
(Israel)

V.V. Sharygin, E.V. Sokol, and Ye. Vapnik

Brownmillerite, Fe-perovskite, and two intermediate phases ($\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ and $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$) were found in combustion-metamorphic high-temperature larnite rocks of the Hatrurim Basin, Hatrurim Formation, Israel. This is the first finding evidencing the existence of pseudobinary perovskite-brownmillerite series in nature. Fe-perovskite contains $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_5$ end-member (up to 18 mole %), whereas brownmillerite $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ with $x = 0.15—0.55$ is enriched in CaTiO_3 end-member (up to 15 mole %). The intermediate phases are $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ (phase X) and $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$ (phase Y) and have synthetic analogs. In some larnite rocks, the phase X is the only member of perovskite-brownmillerite series. It is subdivided into two compositional groups, $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_8$ and $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_8$. The phase Y is extremely rare and has the composition $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_4\text{O}_{13}$. Traces of Si, Cr, Sr, Zr, and REE are specific for all minerals of the series. The Fe-perovskite + brownmillerite paragenesis was found in none of the studied rocks, which is consistent with the $\text{CaTiO}_3—\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase diagram. The rocks bear either one phase or two or three phases including one of these minerals (Fe-perovskite + phase X; brownmillerite + phase X ± phase Y). According to the $\text{CaTiO}_3—\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ diagram, the minimum formation temperature for the Hatrurim larnite rocks estimated from the Fe-perovskite + phase X paragenesis is 1170—1200 °C. This paragenesis is proposed as a new thermometer for high-temperature metacarbonate rocks of the spurrite-merwinite facies.

Perovskite, brownmillerite, larnite rocks, combustion metamorphism, Israel

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с перовскитовой или перовскитоподобной структурой (браунмиллерит и др.), обладающие сверхпроводимостью и ионной проводимостью, активно исследуются в материаловедении. Благодаря этому синтезировано большое количество различных перовскитоподобных соединений, а их свойства достаточно хорошо изучены. Общеизвестно, что перовскитоподобные структуры толерантны к появлению дефицита/избытка кислорода, сопровождающемуся широким спектром катионных изоморфных замещений [Александров, Безносиков, 1997]. Синтез новых соединений в системах $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{AlFeO}_5$ [Grenier et al., 1976; 1977; Marinho, Glasser, 1984; Gonzáles-Calbet, Valet-Regí, 1987] и изучение их структурных особенностей [Hovmöller et al., 1988; Rodríguez-Carvajal et al., 1989; Prasanna, Navrotsky, 1994; Kendall et al., 1995; McCammon et al., 2000; Becerro et al., 1999, 2000a-c, 2002] показали возможность существования псевдобинарной серии перовскит—браунмиллерит. Изучение системы $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ позволило установить, что вхождение Fe^{3+} и Al^{3+} в позицию Ti^{4+} сбалансировано по заряду за счет появления вакансий кислорода (V_{O}) и происходит по схеме $2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) + V_{\text{O}}$ [McCammon, 1996; Becerro et al., 1999; 2000b-c; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; McCammon et al., 2000; Ross et al., 2002]. В сущности, редкие природные минералы—браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ и сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — являются перовскитоподобными фазами с упорядоченным расположением вакансий кислорода.

Как показывает практика минералогических открытий, искусственно синтезированные соединения (в особенности фазы относительно простого состава) рано или поздно бывают обнаружены в природе и приобретают статус минералов. Сегодня в пределах псевдобинарной серии $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ в природных условиях обнаружено три минеральных вида: перовскит CaTiO_3 (пространственная группа *Pnma*), браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ (пр. группа *I2mb*) и сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (пр. группа *Pnma*). Перовскит в качестве второстепенного или акцессорного минерала присутствует в широком спектре пород, от скарнов до кимберлитов. Распространенность браунмиллерита и сребродольскита, напротив, ограничивается ассоциациями пирометаморфических метакарбонатных пород. Они были обнаружены в ксенолитах преобразованных известняков в лавах щелочно-базальтового состава в Германии и Австрии [Hentschel, 1964; Schüller, Betz, 1986; Schüller, 1990; von Taucher, Hollerer, 2000; Baumgärtl, Cruse, 2007], в природных высококальциевых паралавах Северо-Богемского бурогоугольного бассейна, Чехия [Záček et al., 2005] и в метакарбонатных породах из горелых угольных терриконов Урала [Чесноков, Баженова, 1985; Чесноков, Щербакова, 1991; Сокол и др., 2005; Затева и др., 2007]. Появление этих фаз также возможно в зоне контакта паралав и карбонатных пород [Матухина, Ван, 1965; Шарыгин и др., 1999; Новиков и др., 2008]. Сребродольскит совместно с другими ферритами кальция и гематитом был найден в природных и техногенных горелых породах Кузнецкого угольного бассейна, а именно, в обожженных фрагментах оолитовых руд и окаменелого дерева сидеритового состава [Нигматулина, 2006]. Этот минерал также был обнаружен в метакарбонатных породах, образовавшихся в результате падения метеорита, Квебек, Канада [Rosa, 2004]. Напротив, в петрографии технического камня и в металлургических процессах фазы состава $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ широко известны. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и другие ферриты и алюмоферриты кальция возникают при агломерации железных руд [Мальшева, 1988]. Браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ является одним из четырех важнейших компонентов (более 30 об.%) портланд-цементов и цементных клинкеров. В соответствии с обнаруженным ранее эффектом расширения границ изоморфных замещений в условиях метаморфизма, отвечающих высокотемпературной субфации спуррит-мервинитовой фации [Ревердатто, 1970; Чесноков, 1997, 1999; Сокол и др., 2005], правомочно предположить возможность возникновения при этих параметрах природных минералов, относящихся к псевдобинарной серии перовскит—браунмиллерит.

Браунмиллерит чрезвычайно редко встречается в составе пород классических контактовых ореолов спуррит-мервинитовой фации [Ревердатто, 1970]. Вместе с тем он является одним из главных минералов в пирогенных метакарбонатных породах формации Хатрурим, Израиль и Иордания [Gross, 1977, 1984; Сокол и др., 2005]. Эти спуррит-мервинитовые комплексы, возникшие в результате массового выгорания углеводородов, не имеют пока аналогов в мире как по площади распространения, так и по уровню термических преобразований протолита [Gross, 1977; Burg et al., 1991, 1999; Сокол и др., 2007, 2008]. Максимальные содержания браунмиллерита (до 30—40 об.%) характерны для ларнитовых пород, представляющих собой природные аналоги цементных клинкеров. Перовскит присутствует здесь в меньших количествах. Браунмиллерит и перовскит также обнаружены в спурритовых мраморах, мелилитовых роговиках и паралавах формации Хатрурим [Gross, 1977; Сокол и др., 2005; Sharugin et al., 2006]. В мелилитовых породах этой формации были впервые выявлены перовскиты с содержанием Fe_2O_3 до 11.8 мас.% [Gross, 1977]. Однако на тот момент пришлось ограничиться лишь констатацией этого факта, поскольку столь высокие концентрации Fe^{3+} не удалось объяснить с позиций изоморфных безвакантных замещений, характерных для минералов группы перовскита. Но именно эти данные были первыми свидетельствами возможных изоморфных замещений в пределах серии $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$.

Данная работа является первым систематическим исследованием природных минералов серии перовскит—браунмиллерит из высокотемпературных ларнитовых пород, обнаруженных на самом крупном из пирогенных комплексов формации Хатрурим в Израиле — Хатрурим Бэзин (или просто Хатрурим). Помимо браунмиллерита и перовскита, удалось выявить фазы, которые являются промежуточными членами серии $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$. Следует подчеркнуть, что эти фазы в ларнитовых породах иногда имеют такую же распространенность, как и крайние члены серии.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полированные шлифы (100—200 мкм в толщину) ларнитовых пород, а также сростки минералов, помещенные в эпоксидную смолу, использовались для оптических наблюдений в проходящем и отраженном свете. Количественный анализ минералов выполнен на микрозонде Camebax-Micro. Параметры съемки: $V = 20$ кВ, $I = 30\text{—}40$ нА; размер пучка зонда — 2 мкм; общее время анализа — 30—40 с; стандарты — природные минералы и синтетические фазы: Fe_2O_3 , пиропы O-145 и C-153, диопсид, ильменит и Mn-гранат. Все препараты полировались на алмазных пастах, чтобы исключить заражение хромом. Размер анализируемых зерен превышал 10 мкм. Сканирующий микроскоп JEOL 6380LA был использован для получения фотографий образцов в обратнорассеянных электронах и карт распределения элементов. Рентгенофазовый анализ пород выполнен на диффрактометре ДРОН-3, идентификация отдельных минеральных зерен осуществлена с использованием 57.3 мм камеры Гандольфи, Cu-анод. Все исследования выполнены в Институте геологии и минералогии СО РАН (ИГМ СО РАН), Новосибирск.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА ХАТРУРИМ БЭЗИН

Хатрурим Бэзин (Natrurim Basin) является крупнейшим комплексом формации Хатрурим (другое ее название «Mottled Zone» — «Пестрая зона») на территории Израиля. Проявления этой формации сосредоточены в обрамлении Иорданского-Мертвоморского трансформного разлома [Gross, 1977]. В пределах каждого проявления сложным образом сочетаются брекчированные осадки (преимущественно карбонатные) и метаморфические породы спуррит-мервинитовой фации, иногда интенсивно преобразованные низкотемпературными гидротермальными процессами.

В пределах Хатрурим Бэзин преобладающим типом метаморфических пород являются спурритовые мраморы, которые располагаются непосредственно над горизонтами карбонатных пород основания разреза. Ларнитовые породы занимают локальные площади на севере и в центре проявления. В низах и на среднем уровне разреза они образуют изолированные участки (до нескольких десятков метров) среди гидротермально преобразованных пород. Ларнитовые породы либо непосредственно контактируют со спурритовыми мраморами, либо входят в комплекс пород так называемой «оливковой единицы», включающей наряду с гидротермалитами клинопироксен-анортитовые роговики и паралавы [Vapnik et al., 2007]. Мелилитовые роговики распространены повсеместно, формируя линзы и субгоризонтальные пластовые тела как в основании разреза, так и вблизи вершин современных холмов. Высокотемпературные плавленые породы — паралавы не имеют значительного распространения. Достоверно диагностированы диопсид-анортитовые ($T > 1000$ °C) [Vapnik et al., 2007] и шорломит-псевдоволластонит-мелилитовые паралавы ($T > 1200$ °C) [Sharygin et al., 2006; Сокол и др., 2008].

В большинстве случаев спурритовые мраморы и ларнитовые породы несут на себе следы интенсивных гидротермальных преобразований. Значительные их объемы замещены кальцитом, арагонитом, гидросиликатами кальция, цеолитами, гидрогроссуляром, гипсом, этрингитом. По мере развития этих процессов, идентичных по сути процессам гидратации цементных композитов, фрагменты пирогенных пород постепенно приобретают форму своеобразных «галек», окруженных многослойными корками продуктов замещения. Такие породы были ранее описаны как «псевдоконгломераты» [Gross, 1977, 1984; Burg et al., 1991, 1999].

До последнего времени комплексы формации Хатрурим рассматривались как продукт площадного горения битуминозных пород формации Гареб [Burg et al., 1991; 1999; Gur et al., 1995]. При этом полагалось, что фронт горения в субгоризонтальных сплошных осадках распространился на глубину до 80—120 м. Однако подобный сценарий развития пожара невозможен с точки зрения физики горения, поскольку исключает доступ кислорода к частицам топлива и их разогрев до точки самовозгорания. Совмещение в комплексах формации Хатрурим очагов высокотемпературных ангидридных пород и низкотемпературных гидротермалитов находит удовлетворительное объяснение в рамках явления грязевого вулканизма [Sharygin et al., 2006; Vapnik et al., 2007; Сокол и др., 2007, 2008]. Это процесс снижения аномально высокого пластового давления в нефтегазоносных провинциях за счет выброса углеводородных газов, воды и разжиженной массы пород (сопочной брекчии) на поверхность. При эксплозии газы способны самовозгораться и длительно гореть, вызывая пирогенные преобразования пород. Пирометаморфические породы формации Хатрурим возникли по терригенно-карбонатному протолиту с различным содержанием пелитового материала и отвечают по PT -параметрам образования уровню спуррит-мервинитовой фации ($P < 25$ бар, $T = 700\text{—}1200$ °C).

ПЕТРОГРАФИЯ ЛАРНИТОВЫХ ПОРОД

Коллекция ларнитовых пород была отобрана в центральной части проявления Хатрурим. Они представляют собой реликты — «галыки» (размером до 20—30 см) в составе «псевдоконгломератов». Свежие ларнитовые породы имеют серый (до черного) цвет, плотные, вязкие, обладают тонкокристаллической равномерно-зернистой структурой (размер зерен 100—200 мкм, рис. 1). По набору силикатов и алюминатов кальция выделяются три типа пород: ларнит-майенитовые (тип *A*); ларнит-иелимит-эллестадитовые (тип *B*) и ларнит-геленитовые ± майенит (тип *C*) (табл. 1). Изученные образцы существенно различаются также по составу и набору темноцветных фаз (перовскит—браунмиллерит, ферропериклаз, минералы группы шпинели). Перовскит установлен только в ларнитовых породах *A*- и *C*-типа, тогда как браунмиллерит и промежуточные фазы могут присутствовать во всех типах пород.

В большинстве случаев зерна всех минералов являются ксеноморфными или изометричными. Иногда наблюдаются округлые включения одного минерала в другом (например, ларнита и майенита в перовските—браунмиллерите или шпинели в перовските, и наоборот, рис. 1—3). Это свидетельствует о близком по времени или одновременном образовании этих фаз. Значительно реже удается наблюдать идиоморфные зерна шпинелидов, эллестадита и минералов серии перовскит—браунмиллерит.

По содержанию петрогенных компонентов ларнитовые породы проявления Хатрурим различаются слабо. Диапазон их составов (мас. %): SiO₂ — 24.5—26.8; TiO₂ — 0.4—0.5; Al₂O₃ — 11.6—12.5; Fe₂O₃ — 2.2—5.8; MnO — 0.15; MgO — 0.5—0.9; CaO — 51.1—53.6; Na₂O — 0.2—0.7; K₂O — 0.1—0.5; P₂O₅ — 2.1—2.6. Разные типы ларнитовых пород имеют следующие концентрации SO₃ (мас. %): тип *A* — 0.02—0.11; тип *B* — 1.4—2.2; тип *C* — 0.6. По минеральному составу ларнитовые породы, содержащие майенит (тип *A*) или иелимит + эллестадит (тип *B*), являются аналогами бессульфатных и сульфатсодержащих разновидностей цементных клинкеров соответственно. Следовательно, высококальциевый протолит разных типов ларнитовых пород достоверно различался лишь по содержанию серы.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МИНЕРАЛОВ СЕРИИ ПЕРОВСКИТ—БРАУНМИЛЛЕРИТ

По оптическим характеристикам минералы серии перовскит—браунмиллерит иногда достаточно трудно различить. Перовскит в проходящем свете имеет светло-коричневый цвет. Окраска браунмиллерита и промежуточных фаз варьирует от светло-коричневой до темно- и красно-коричневой. Отчетливые различия между фазами этой серии наблюдаются только в случае их тесной ассоциации. Они проявляются в отраженном свете и в обратнорассеянных электронах при работе на сканирующем микроскопе. Последним методом было установлено, что все выявленные фазы серии перовскит—браунмиллерит являются гомогенными. Их морфологические различия достаточно отчетливы (см. рис. 1—3). Перовскит образует изометричные зерна или ксеноморфные выделения. Для браунмиллерита характерны короткопризматические зерна. Фазы промежуточного состава обычно образуют удлиненно-призматические и игольчатые кристаллы, реже — ксеноморфные зерна.

Таблица 1. Минеральные ассоциации в изученных ларнитовых породах (Хатрурим, Израиль)

Образец	Тип	La	Gh	May	Yel	Ell	Brm	Prv	Prv*	Per	Spl*	Другие
M5-30	<i>B</i>	X	—	—	X	x	X	—	—	*	—	—
M5-31	<i>B</i>	X	—	—	X	X	X	—	x	—	X (Spl-Mgf)	Hsh, Urn
M5-32	<i>A</i>	X	—	X	—	—	X	—	*	x	—	Nag, Ap, Urn
M4-215	<i>A</i>	X	—	X	—	—	—	x	*	X	X (Chr-Spl)	Ap
M4-217	<i>B</i>	X	—	—	X	X	X	—	—	x	—	—
M4-218	<i>A</i>	X	—	X	—	—	—	—	X	—	X (Spl-Mgf)	Ap
M4-251	<i>A</i>	X	—	X	—	—	—	X	*	—	X (Chr-Spl)	Nag
H-201	<i>B</i>	X	—	—	X	x	X	—	x	—	X (Mgf)	—
H-401	<i>C</i>	X	X	—	—	—	—	x	—	—	X (Mgt)	Hem, Brd, Ap
CONCR	<i>C</i>	X	X	X	—	—	X	—	—	—	X (Spl-Mgf)	Nag, Ap

Примечание. X — порообразующие (>10 об. %), x — второстепенные (5—10 об. %), * — аксессуарные (<3 об. %) минералы. La — ларнит CaSiO₄, Gh — геленит Ca₂Al(Al,Si)O₇, May — майенит Ca₁₂Al₁₄O₃₃, Yel — иелимит Ca₄Al₆O₁₂(SO₄), Ell — эллестадит Ca₅(SiO₄PO₄SO₄)₃(F,O,OH), Brm — браунмиллерит Ca₂(Fe,Al)₂O₅, Prv — перовскит CaTiO₃; Prv* — промежуточные фазы серии перовскит—браунмиллерит: Ca₃Ti(Fe,Al)₂O₈ и др., Per — ферропериклаз (Mg,Fe)O, Spl* — минералы семейства шпинели: Mgt — магнетит FeFe₂O₄, Mgf — магнезиоферрит MgFe₂O₄, Chr — хромит FeCr₂O₄, Spl — шпинель MgAl₂O₄, Urn — уранинит (?) UO₂, Hsh — хашемит Ba(Cr,S)O₄, Ap — фторапатит Ca₅(PO₄)₃F, Nag — нагельшмидтит (K,Na)Ca₇(SiO₄)₃(PO₄); Hem — гематит Fe₂O₃, Brd — бредигит Ca₇Mg(SiO₄)₄. Используются данные рентгеновской дифракции, микрозонда и сканирующей микроскопии.

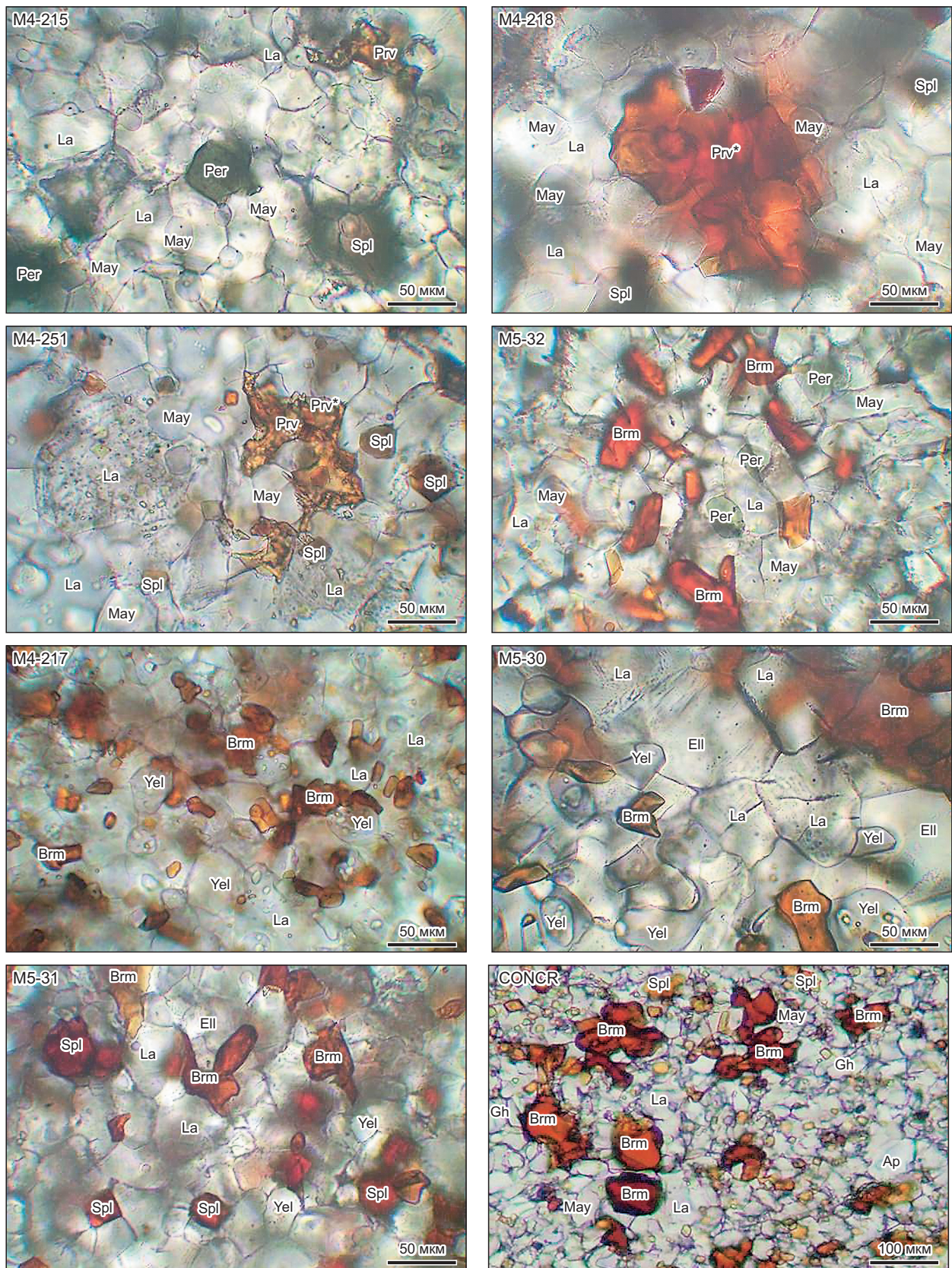


Рис. 1. Минеральные ассоциации в ларнитовых породах (Хатрурим, Израиль), проходящий свет.
 Обозначения символов см. в табл. 1. M4-215, M4-218, M4-251, M5-32 — тип А; M4-217, M5-30, M5-31 — тип В; CONCR — тип С.

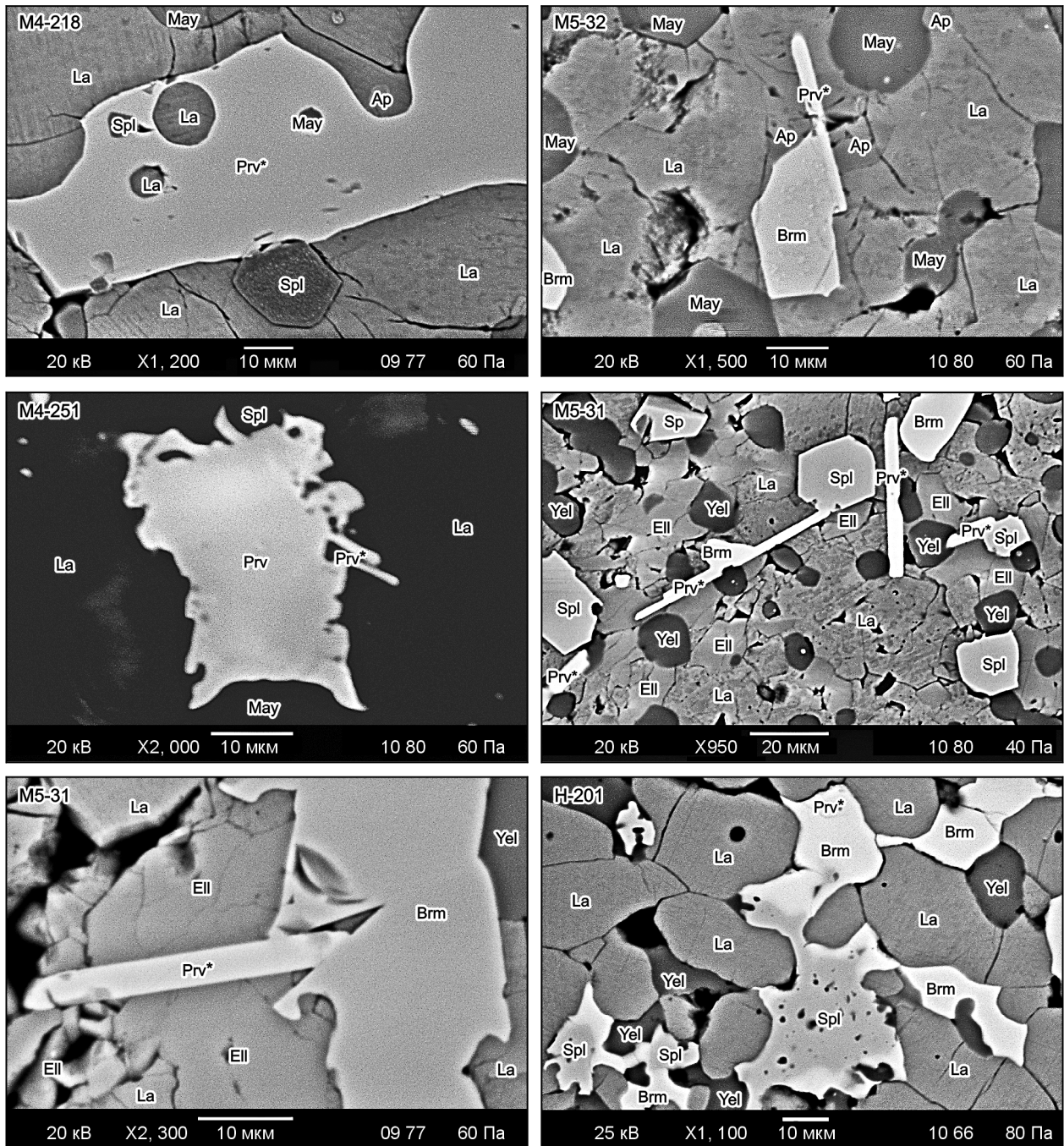


Рис. 2. Взаимоотношения минералов серии перовскит—браунмиллерит между собой и другими фазами в ларнитовых породах (Хатрурим, Израиль), сканирующая микроскопия.

M4-218, M5-32, M4-251 — тип *A*; M5-31, H-201 — тип *B*.

На сканирующем микроскопе было выявлено, что перовскит и браунмиллерит никогда не сосуществуют в одной породе. Наиболее обычным является присутствие только одной из фаз, либо парагенезисов перовскит + промежуточная фаза или браунмиллерит + промежуточная фаза (см. табл. 1). В образце M5-31 (тип *B*) была выявлена ассоциация браунмиллерит + две промежуточные фазы. В ассоциации с перовскитом фаза промежуточного состава обычно образует каймы вокруг него (см. рис. 2, 3) и очень редко — самостоятельные зерна. Взаимоотношения пары браунмиллерит—промежуточная фаза не

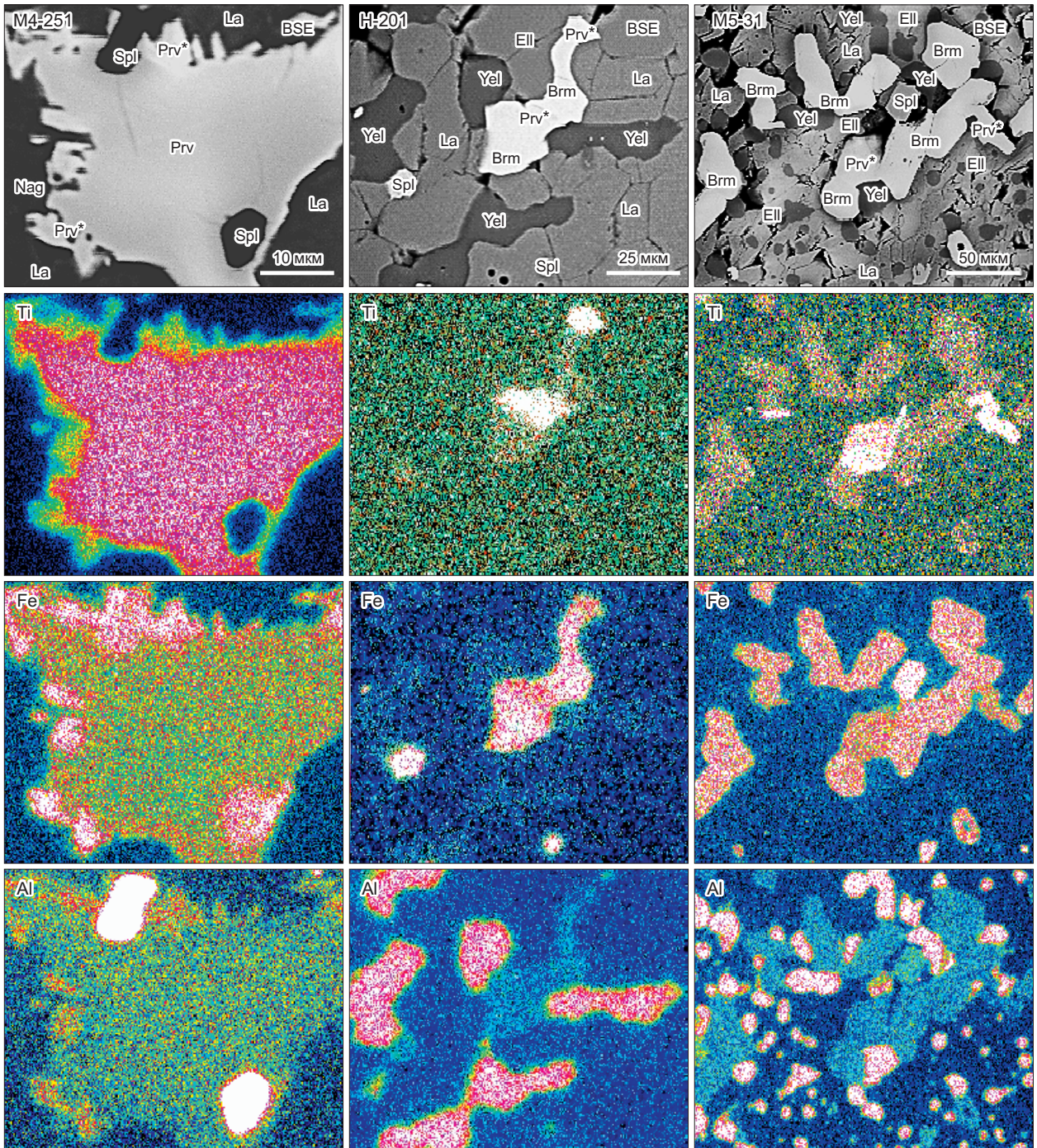


Рис. 3. Карты распределения Ti, Fe и Al между минералами серии перовскит—браунмиллерит и другими фазами.

BSE — в обратнорассеянных электронах, остальное — в характеристическом излучении Ti, Fe и Al. M4-251 — тип A; H-201, M5-31 — тип B.

позволяют определить порядок их кристаллизации. Вместе с тем оба эти минерала являются более поздними по отношению к шпинели, поскольку в некоторых породах (H-201, тип B) образуют реакционные каемки вокруг нее (см. рис. 2).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ СЕРИИ ПЕРОВСКИТ—БРАУНМИЛЛЕРИТ В ЛАРНИТОВЫХ ПОРОДАХ

В ларнитовых породах проявления Хатрурим, помимо крайних членов серии перовскит—браунмиллерит, удалось идентифицировать две фазы промежуточного состава — $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$ (табл. 2—5), известные ранее только в синтетических системах [Grenier et al., 1976, 1977; Marinho, Glasser, 1984; Rodríguez-Carvajal et al., 1989]. Наиболее распространена фаза X состава $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$, иногда являясь основным породообразующим минералом в некоторых ларнитовых породах (обр. М4-218, см. рис. 1-2). Вторая промежуточная фаза (Y) встречается значительно реже и ее состав близок к $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$.

Браунмиллерит. Составы изученных браунмиллеритов $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ варьируют в интервале $x = 0.15—0.55$. Для них характерно постоянное присутствие примесей (мас.%): SiO_2 — 0.3—1.0; TiO_2 — 1.0—4.0; Cr_2O_3 — 0.1—4.3; MgO — 0.3—1.8; MnO — до 0.3. Концентрации прочих оксидов обычно не превышают 0.15 мас.% (см. табл. 2, рис. 4). Браунмиллериты из разных типов ларнитовых пород не различаются по химическому составу. В большинстве случаев вариации их составов незначительны как в пределах одного зерна, так и в пределах одного образца. Отдельные зерна зональны по Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 и MgO . Только для браунмиллерита из ларнит-майенитовой породы (обр. М5-32, тип A) установлена положительная корреляция между Ti и Cr . В целом по вариациям химического состава браунмиллерит проявления Хатрурим сопоставим с минералом из метакарбонатных пород других проявлений. При этом он существенно отличается от браунмиллерита из клинкеров портланд-цементов более низкими концентрациями Si и Mg [Gollop, Taylor, 1994; Neubauer et al., 1996; Bäckström, Hansen, 1997; Taylor, 1997; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; Gloter et al., 2000; Jupe et al., 2001].

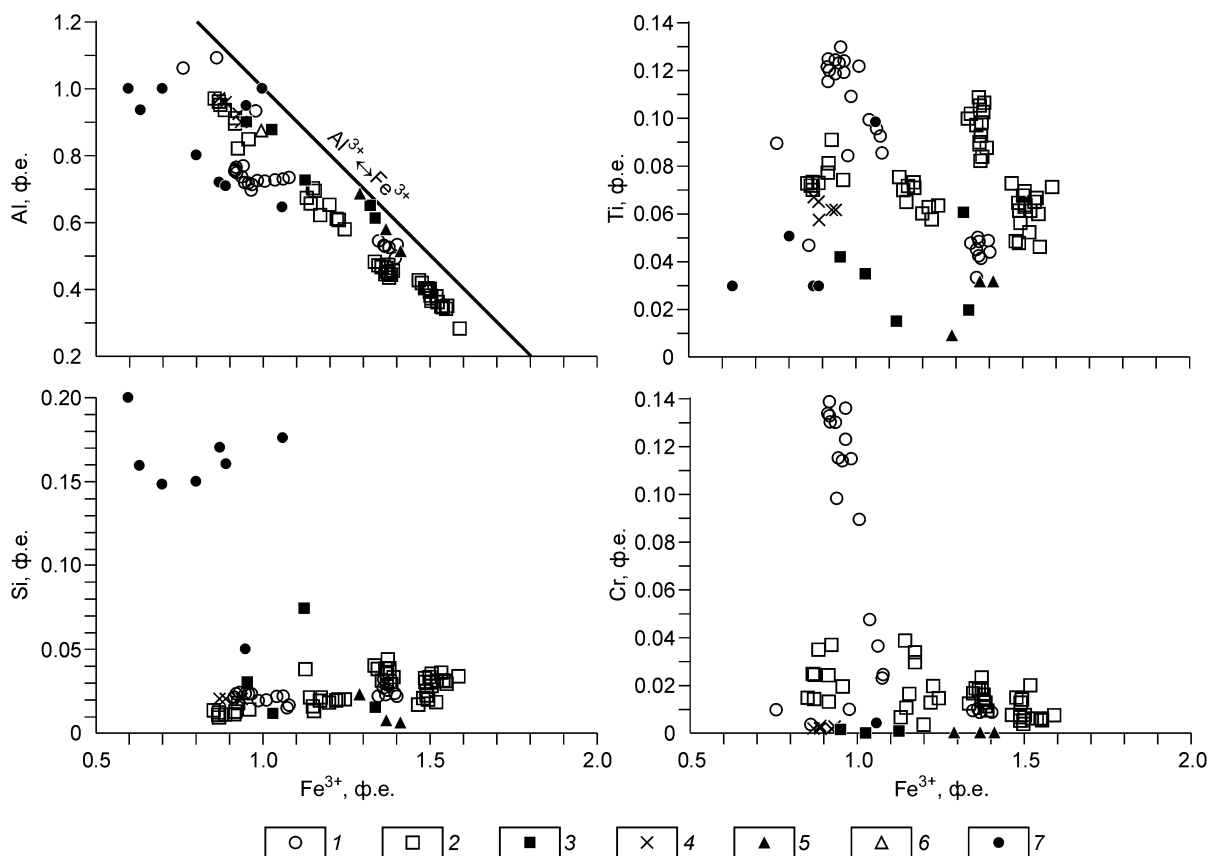


Рис. 4. Вариации состава браунмиллеритов из пород проявления Хатрурим в сопоставлении с данными по другим проявлениям и клинкерам портланд-цементов.

1—3 — Хатрурим, Израиль [данные авторов; Gross, 1977; Сокол и др., 2005]: 1 — ларнит-майенит-геленитовые и ларнит-майенитовые породы (типы A и C); 2 — ларнит-иелимит-эллестадитовые породы (тип B); 3 — спурритовые мраморы; 4 — ларнитовые породы, Ма'але Адумим, Израиль [данные авторов]; 5 — иелимит-флюорэллестадитовая порода из террикона шахты Ключевская, Кизеловский угольный бассейн, Пермский край [данные авторов]; 6 — ксенолиты метакарбонатных пород из щелочных базальтов, Майен, Германия [Hentschel, 1964]; 7 — клинкеры портланд-цементов [Gollop, Taylor, 1994; Neubauer et al., 1996; Backstrom, Hansen, 1997; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; Gloter et al., 2000; Jupe et al., 2001].

Таблица 2.

Представительные химические составы браунлитлеритов из ларинтовых пород (Хатрурим, Израиль)

Компонент	Тип А, обр М5-32			Тип В, обр. М5-30			Тип В, обр. М4-217			Тип В, обр. Н-201			Тип С, обр. CONCR					
	с	г	г	с	г	г	с	г	г	с	г	г	с	г	с			
SiO ₂ , мас. %	0.54	0.56	0.36	0.59	0.32	0.82	0.91	0.90	0.71	0.85	0.46	0.43	0.46	0.63	0.75	0.47	0.58	
TiO ₂	4.01	3.98	4.02	2.75	2.98	3.98	2.61	3.04	3.16	2.79	2.32	1.91	1.81	1.93	1.98	1.48	1.47	
ZrO ₂	—	—	—	0.16	—	0.03	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—	
Cr ₂ O ₃	3.01	4.13	4.08	0.74	0.69	3.50	0.41	0.46	0.45	0.32	0.14	0.08	0.58	0.16	0.14	0.43	0.37	
Al ₂ O ₃	15.85	14.34	15.53	15.08	15.10	14.81	9.41	9.21	8.64	9.05	12.66	13.34	12.26	7.48	7.80	8.24	7.80	
Fe ₂ O ₃	30.46	31.17	29.66	34.71	34.61	30.62	42.91	42.63	42.76	42.63	37.36	38.30	38.83	46.22	45.74	45.47	45.79	
MnO	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	0.10	0.10	0.10	0.10	0.25	0.30	0.25	0.07	0.08	0.14	0.12	
MgO	1.10	0.74	0.86	0.88	0.85	1.04	0.57	0.56	0.56	0.50	1.09	1.08	0.93	0.50	0.54	0.43	0.36	
CaO	44.91	45.12	45.02	45.14	45.19	45.25	43.06	43.10	43.29	43.49	44.58	44.46	44.30	42.73	42.58	42.79	42.93	
StrO	0.10	0.10	0.12	0.05	0.08	0.05	—	0.00	—	0.00	0.05	—	0.08	—	—	—	—	
Y ₂ O ₃	—	—	—	0.00	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	
La ₂ O ₃	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—	—	—	—	—	
Ce ₂ O ₃	—	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	—	0.14	0.10	0.07	—	—	—	—	0.09	—	0.05	—	0.07	—	—	—	0.11	
NiO	0.00	—	—	—	—	—	—	0.00	—	—	—	—	—	—	0.04	0.03	0.05	
ZnO	0.18	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	0.08	0.08	0.10	
Сумма	100.20	100.33	99.99	100.15	100.04	100.13	99.99	100.31	99.77	99.81	100.07	100.01	99.57	99.85	99.72	99.54	99.57	100.63
Si, ф.ед.	0.022	0.023	0.023	0.016	0.015	0.024	0.014	0.017	0.013	0.035	0.039	0.038	0.031	0.036	0.019	0.018	0.019	0.027
Ti + Zr	0.124	0.123	0.124	0.085	0.092	0.126	0.075	0.090	0.072	0.106	0.084	0.097	0.102	0.090	0.074	0.060	0.057	0.063
Cr	0.098	0.135	0.133	0.024	0.022	0.114	0.019	0.036	0.014	0.019	0.014	0.016	0.015	0.011	0.033	0.003	0.019	0.005
Al	0.766	0.697	0.752	0.733	0.734	0.718	0.848	0.822	0.970	0.449	0.473	0.463	0.436	0.456	0.622	0.654	0.607	0.381
Fe ³⁺	0.940	0.967	0.918	1.078	1.074	0.948	0.958	0.927	0.854	1.372	1.378	1.377	1.379	1.371	1.200	1.227	1.503	0.397
Mn	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.009	0.011	0.009	0.002
Mg	0.067	0.045	0.053	0.054	0.052	0.064	0.079	0.107	0.088	0.033	0.036	0.036	0.036	0.032	0.068	0.067	0.058	0.032
Ca	1.975	1.995	1.985	1.997	1.998	1.997	1.998	1.998	1.987	1.974	1.971	1.970	1.990	1.994	1.994	1.985	1.995	1.981
Sr	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	—	—	0.000	0.000	0.001	—	0.002	—
Y + LREE	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na	—	0.011	0.008	0.007	0.008	0.006	0.003	—	—	0.007	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni + Zn	0.006	—	—	—	—	—	—	0.000	0.000	—	0.000	0.000	—	—	—	0.004	0.004	0.005
Сумма кат.	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Сумма О	5.047	5.040	5.045	5.016	5.018	5.038	5.001	5.000	5.004	5.057	5.055	5.063	5.044	5.042	5.007	5.006	5.001	5.035

Миллины, мол. %

Ca ₂ Fe ₂ O ₅	44.9	46.2	43.8	52.9	52.5	45.6	47.8	46.3	42.5	64.7	65.3	64.7	65.8	65.6	58.2	59.6	61.2	72.6	71.4	72.1	72.8	66.9
Ca ₂ Al ₂ O ₅	36.6	33.3	35.9	36.0	35.9	34.5	42.3	41.1	48.3	21.2	22.4	21.8	20.8	21.8	30.9	32.5	30.2	18.4	19.1	20.5	19.4	25.8
Ca ₂ Cr ₂ O ₅	4.7	6.4	6.3	1.2	1.1	5.5	0.9	1.8	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.5	1.7	0.2	1.0	0.3	0.2	0.7	0.6	0.4
CaTiO ₃	11.8	11.8	11.9	8.4	9.0	12.1	7.5	9.0	7.2	10.0	7.9	9.2	9.7	8.6	7.4	5.9	5.7	6.1	6.2	4.7	4.7	4.7
(Mg,Ca)SiO ₃	2.1	2.2	2.2	1.6	1.4	2.3	1.4	1.7	1.3	3.3	3.7	3.6	2.9	3.5	1.9	1.8	1.9	2.6	3.1	2.0	2.5	2.3

Примечание. Рентгеноспектральный анализ, Camebax-Micro (ИГМ СОРАН, Новосибирск). Все железо в форме Fe₂O₃. Концентрации V₂O₅ и Nb₂O₅ — ниже пределов обнаружения. Ва, U, HREE, Th — не определялись. Формула рассчитана по катионному методу. с, г — центр, край зерна соответственно.

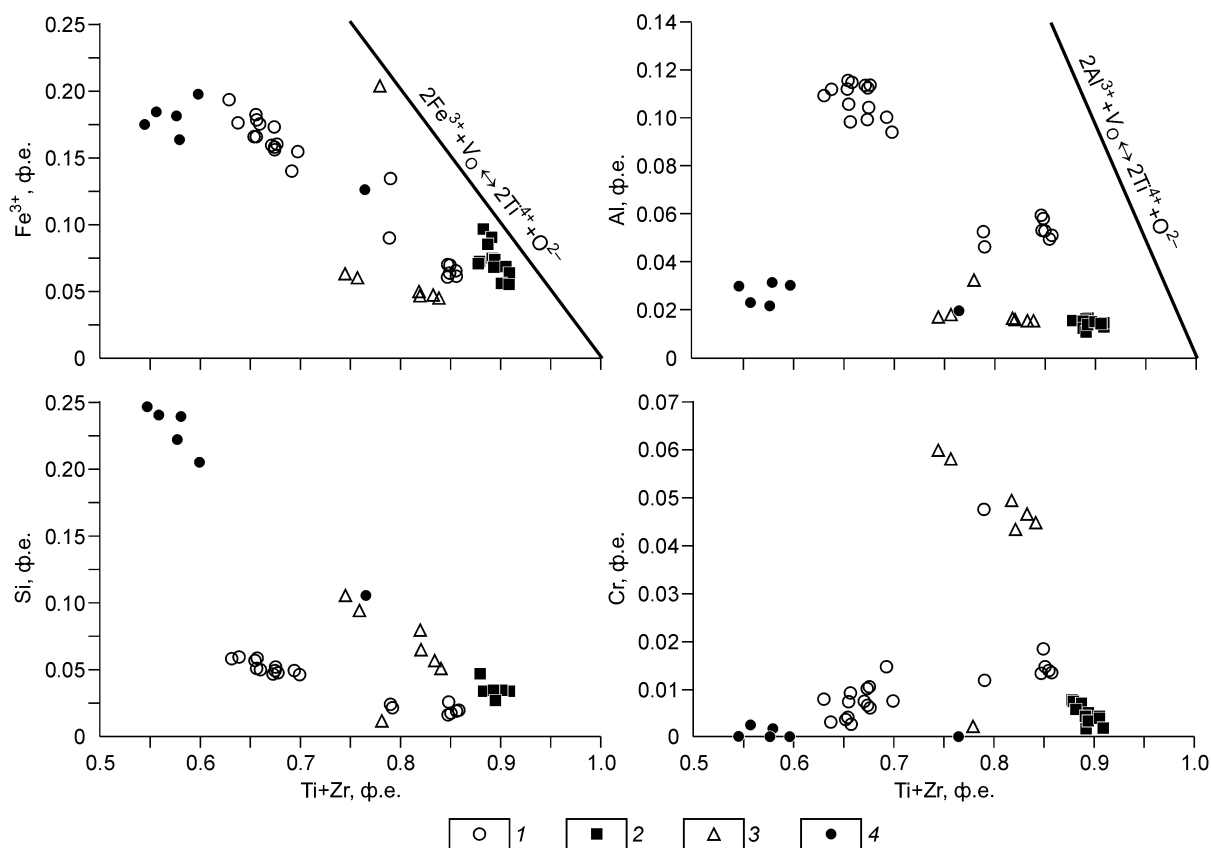


Рис. 5. Вариации состава перовскита из пород проявления Хатрурим Бэзин в сопоставлении с данными по другим проявлениям.

1—3 — Хатрурим, Израиль; 1 — ларнит-майенитовые породы (тип А); 2 — ларнит-геленитовые породы (тип В) [данные авторов]; 3 — меллиитовые породы [Сокол и др., 2005; Gross, 1977]; 4 — меллиитовые породы, Зеленки, Северо-Богемский угольный бассейн, Чехия [Záček et al., 2005].

Перовскиты из ларнитовых пород проявления Хатрурим характеризуются достаточно сильными отклонениями от идеального CaTiO_3 за счет высоких концентраций примесей (мас. %): Fe_2O_3 — 2.7—11.8; SiO_2 — 0.5—4.8; Cr_2O_3 — 0.1—3.4; Al_2O_3 — 0.4—4.4; ZrO_2 — до 1.2; Nb_2O_5 — до 0.3; LREE_2O_3 — до 1.0 (табл. 3). Содержания MgO и SrO в перовскитах не превышают 0.25 мас. %. Вариации состава в пределах одного зерна обычно незначительны. Максимальные концентрации (мас. %): Fe_2O_3 (8.4—11.8), Al_2O_3 (3.6—4.4) и SiO_2 (2.1—2.7) характерны для перовскита, сосуществующего с промежуточной фазой X $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ (обр. М4-251, см. рис. 2, 3, 5). Большинство составов попадают в поле неупорядоченных—частично упорядоченных Fe-перовскитов. Минералы с низким содержанием Fe_2O_3 и Al_2O_3 (3.4—5.3 мас. %) условно можно отнести к ромбическим-тетрагональным Fe-перовскитам.

В целом перовскит из ларнитовых пород проявления Хатрурим существенно отличается от одноименного минерала из меллиитовых роговиков этого же проявления более низкими концентрациями Cr_2O_3 [Сокол и др., 2005], а от перовскитов из меллиитовых паралав Зеленки, Чехия [Záček et al., 2005] — низкими содержаниями SiO_2 (см. рис. 5).

Промежуточная фаза X — ромбический $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$. Для фазы $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ из обр. М4-218 (тип А), где она является единственным представителем минералов серии перовскит—браунмиллерит, при помощи камеры Гандольфи были определены рентгенометрические характеристики индивидуальных зерен (размером 100—150 мкм). Установлено, что рентгенограмма фазы X близко соответствует данным по синтетическому аналогу $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (табл. 4). Это дает веские основания констатировать, что в ларнитовых породах проявления Хатрурим обнаружен новый минеральный вид — ромбический $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$.

По содержанию TiO_2 большинство анализов фазы X располагается вблизи линии гипотетических составов $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$ (см. табл. 5, рис. 6, 7). По концентрации Al они подразделяются на две группы, близкие к $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_8$ и $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_8$. Более глиноземистые составы — $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.3}\text{Al}_{0.7})\text{O}_8$ — характерны для ларнит-майенитовых пород, менее глиноземистые $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1.6}\text{Al}_{0.4})\text{O}_8$ — для ларнит-иелит-эллестадитовых пород. Ряд составов значительно отклоняется от стехиометрии $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$:

Таблица 3. Представительные составы перовскитов из ларнитовых пород (Хатрурим, Израиль)

Компонент	Тип А, обр. М4-215						Тип А, обр. М4-251				Тип С, обр. Н-401		
	с	с	с	с	с	г	с	с	с	с	с	с	с
SiO ₂ , мас. %	0.97	0.82	1.05	0.72	2.62	2.33	2.20	2.68	2.56	2.09	1.18	2.07	1.50
TiO ₂	45.66	49.36	45.55	49.53	38.84	39.86	41.19	37.75	38.70	40.92	52.37	51.83	52.04
ZrO ₂	0.74	0.96	0.95	0.80	1.06	0.84	0.64	1.24	1.12	1.11	—	—	—
Nb ₂ O ₅	0.04	0.08	0.06	0.05	0.11	0.19	0.25	0.08	0.10	0.13	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0.64	0.76	2.65	0.75	0.21	0.37	0.83	0.18	0.20	0.42	0.27	0.42	0.30
Al ₂ O ₃	1.70	1.83	1.94	2.23	4.44	3.99	3.86	4.32	4.31	3.58	0.49	0.57	0.56
Fe ₂ O ₃	7.83	3.82	5.26	4.16	10.01	9.47	8.39	10.60	9.96	9.16	3.95	4.18	5.70
MnO	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00
MgO	0.04	0.03	0.04	0.07	0.20	0.14	0.10	0.19	0.21	0.10	0.01	0.05	0.06
CaO	40.25	40.36	40.40	40.69	41.88	41.78	42.03	42.33	42.06	41.42	40.63	40.31	39.81
SrO	0.15	0.18	0.24	0.15	0.21	0.21	0.21	0.23	0.24	0.22	0.19	0.20	0.20
Y ₂ O ₃	0.06	0.05	0.06	0.05	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	0.04	—	—	—
La ₂ O ₃	0.35	0.41	0.32	0.30	0.15	0.20	0.19	0.10	0.17	0.20	—	—	—
Ce ₂ O ₃	0.52	0.58	0.45	0.50	0.21	0.25	0.23	0.26	0.22	0.27	—	—	—
Na ₂ O	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00
Сумма	98.97	99.27	98.99	99.99	100.01	99.66	100.16	100.02	99.89	99.69	99.13	99.67	100.18
Si, ф.ед.	0.022	0.019	0.024	0.016	0.058	0.052	0.049	0.059	0.056	0.047	0.027	0.047	0.034
Ti	0.782	0.844	0.779	0.838	0.643	0.664	0.683	0.624	0.641	0.685	0.894	0.879	0.882
Zr + Nb	0.009	0.011	0.011	0.009	0.012	0.011	0.009	0.014	0.013	0.013	—	—	—
Cr	0.011	0.014	0.048	0.013	0.004	0.006	0.014	0.003	0.003	0.007	0.005	0.008	0.005
Al	0.046	0.049	0.052	0.059	0.115	0.104	0.100	0.112	0.112	0.094	0.013	0.015	0.015
Fe ³⁺	0.134	0.065	0.090	0.070	0.166	0.158	0.139	0.175	0.165	0.153	0.068	0.071	0.097
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.001	0.001	0.001	0.002	0.007	0.005	0.003	0.006	0.007	0.003	0.000	0.002	0.002
Ca	0.983	0.984	0.985	0.982	0.988	0.993	0.994	0.998	0.994	0.989	0.989	0.975	0.962
Sr	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003
Y + LREE	0.008	0.009	0.007	0.007	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.004	—	—	—
Na	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
Сумма кат.	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Сумма О	2.913	2.942	2.912	2.939	2.857	2.864	2.871	2.843	2.853	2.875	2.963	2.972	2.974
Минералы, моль. %													
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	7.4	3.5	4.9	3.8	9.7	9.2	8.0	10.4	9.7	8.8	3.5	3.6	5.0
Ca ₂ Al ₂ O ₅	2.5	2.6	2.9	3.2	6.7	6.1	5.8	6.6	6.6	5.4	0.7	0.8	0.8
Ca ₂ Cr ₂ O ₅	0.6	0.7	2.6	0.7	0.2	0.4	0.8	0.2	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3
CaTiO ₃	87.0	91.2	86.9	90.6	76.6	78.4	79.8	75.8	76.9	80.1	92.8	90.4	90.5
(Mg,Ca)SiO ₃	2.4	2.0	2.6	1.7	6.7	6.0	5.6	7.0	6.6	5.3	2.8	4.8	3.5

Примечание. Рентгеноспектральный анализ, Camebax-Micro (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Все железо в форме Fe₂O₃. Концентрации V₂O₅, NiO и ZnO — ниже пределов обнаружения. Ba, U, HREE, Th — не определялись. Формула рассчитана по катионному методу. с, г — центр и край зерна соответственно.

так, для первой группы характерно обогащение компонентом Ca₄Ti₂(Fe,Al)₂O₁₁, а для второй группы — обогащение компонентом Ca₅Ti(Fe,Al)₄O₁₃ (см. рис. 7).

В составе фазы X постоянно присутствуют примеси (мас. %): SiO₂ — 0.5—1.4; ZrO₂ — до 0.7; Cr₂O₃ — 0.1—4.4; MgO — до 0.3; LREE₂O₃ — до 0.5 (см. табл. 5). Максимальные концентрации Cr₂O₃ — 1.9—4.4 мас. % характерны для обр. М5-32 (тип А), где также присутствует обогащенный хромом браунмиллерит (Cr₂O₃ до 4.3 мас. %, см. табл. 2, рис. 4). Резкое обогащение хромом обеих фаз серии перовскит—браунмиллерит можно объяснить отсутствием в этой породе традиционного концентратора хрома — шпинели (см. табл. 1).

Таблица 4. Рентгенометрические данные для фазы $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ из ларнитовой породы (обр. М4-218, Хатрурим) в сопоставлении с синтетическим аналогом

1		2		3		hkl
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	
—	—	—	—	11.20	1	010
—	—	—	—	5.60	6	020
—	—	—	—	4.96	4	011
—	—	—	—	3.94	3	021
—	—	—	—	3.88	14	101
—	—	—	—	3.74	8	030
—	—	—	—	3.19	6	121
2.94	20	—	—	3.10	7	031
2.77	40	2.77	10	2.766	30	002
2.70	40	2.71	50	2.722	45	200
2.66	100	2.68	100	2.691	100	131
—	—	—	—	2.499	8	041
2.45	10	—	—	2.466	6	102
—	—	—	—	2.271	7	141
—	—	—	—	2.239	4	221
2.23	10	—	—	2.223	4	032
2.14	10	—	—	2.200	2	230
2.04	10	—	—	2.044	1	231
1.940	80	1.940	100	1.940	35	202
—	—	—	—	1.912	12	212
—	—	—	—	1.868	15	060
1.842	50	1.852	50	1.851	4	142
—	—	—	—	1.834	6	222
1.756	10	—	—	1.752	4	023
—	—	—	—	1.722	1	232
—	—	—	—	1.683	1	161
1.651	10	—	—	1.654	2	033
—	—	—	—	1.651	2	251
1.582	50	1.592	50	1.582	15	133
1.559	50	1.564	50	1.566	14	331
—	—	—	—	1.548	8	062
1.525	40	—	—	1.540	7	260
1.337	60	—	—	—	—	043
1.217	40	—	—	—	—	—
1.170	60	—	—	—	—	—

Примечание. Данные получены на рентгеновском диффрактометре ДРОН-3, 57.3 мм камера Гандольфи, Cu-анод (ИГМ СО РАН, Новосибирск).

1 — отдельное зерно из концентрата породы, подвергнутого растворению в слабом растворе NaOH; 2 — отдельное зерно из свежей породы; 3 — синтетический аналог $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$: ромбический, $a = 5.444 \text{ Å}$; $b = 11.210 \text{ Å}$; $c = 5.532 \text{ Å}$ [Grenier et al., 1976]. В статье [Rodríguez-Carvajal et al., 1989] приводятся уточненные данные по параметрам ячейки и пространственной группе для синтетического $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$: ромбический, пр. группа $Pcm2_1$; $a = 5.5295(3) \text{ Å}$; $b = 11.2045(6) \text{ Å}$; $c = 5.4379(3) \text{ Å}$.

Фазы, близкие по составу к $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$, были ранее выявлены в единичных случаях в природных образцах и в технической минералогии. Они характеризуются очень высокими концентрациями Si, в отличие от фазы X из ларнитовых пород проявления Хатрурим. В мелилитовых паралавах Зеленки, Чехия [Záček et al., 2005] был описан сребродольскит с переменным содержанием Si и Ti, причем составы с высокими концентрациями этих элементов достаточно близки к $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (см. рис. 7). В клинкерах портланд-цементов совместно с браунмиллеритом упоминается перовскитовая фаза $\text{Ca}_{1.00}\text{Al}_{0.20}\text{Si}_{0.14}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.015}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_{2.62}$ [Gloter et al., 2000], которая также попадает на линию составов $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$ (см. рис. 7, врезка).

Промежуточная фаза Y — $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_4\text{O}_{13}$. В ларнитовых породах проявления Хатрурим фаза Y встречается значительно реже, чем фаза X. Она обнаружена только в обр. М5-31 (тип B), где образует оторочки вокруг зерен фазы X. Ее состав соответствует $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_4\text{O}_{13}$ (см. табл. 5) и по содержанию Al_2O_3 существенно отличается от синтетического соединения $\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$ [Marinho, Glasser, 1984] (см. рис. 7). Среди примесей в фазе Y установлены (мас.%): SiO_2 — 1.0; ZrO_2 — 0.2; Cr_2O_3 — 0.3; MgO — 0.4; SrO — 0.2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности химизма минералов серии перовскит—браунмиллерит. Для всех минералов серии перовскит—браунмиллерит из ларнитовых пород проявления Хатрурим характерно постоянное присутствие значимых концентраций элементов-примесей (Si, Cr, Mg, Sr, Zr, Nb и LREE), не учтенных в идеальной формуле этих соединений. При этом в ряду браунмиллерит—промежуточные фазы—перовскит наблюдается рост концентраций Zr, Nb, LREE и отчасти Si и уменьшение содержания Mg (см. табл. 2, 3, 5). Следовательно, в условиях пирогенного преобразования высококальциевого субстрата некогерентные элементы (Zr, Nb, REE) преимущественно аккумулируются в соединениях с перовскитовой структурой. Содержание Cr в перовскитах—браунмиллеритах контролируется порядком кристаллизации фаз в ларнитовых породах. При наличии ранней шпинели, содержания Cr_2O_3 в этих фазах обычно не превышают 1 мас.%, тогда как при ее отсутствии хром способен аккумулироваться в фазах серии перовскит—браунмиллерит (до 4—5 мас.% Cr_2O_3), равномерно распределяясь между ними.

Экспериментальные исследования системы CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. Для выяснения условий образования браунмиллерита, ферроперовскита и фаз промежуточного состава в

Таблица 5. Представительные составы промежуточных фаз серии перовскит—браунмиллерит из ларнитовых пород (Хатрурим, Израиль)

Компонент	Фаза X													Фаза Y
	Тип A, обр. М4-18				Тип A, обр. М4-251		Тип A, обр. М5-32		Тип B, обр. Н-201		Тип B, обр. М5-31		Тип B, обр. М-31	
	с	г	с	м	г	с	г	с	с	с	с	с	с	г
SiO ₂ , мас. %	0.87	0.89	0.89	0.87	0.85	0.84	0.63	0.99	0.52	0.55	0.66	1.35	0.98	0.97
TiO ₂	20.00	20.00	20.19	20.24	20.19	24.22	20.84	18.85	20.17	18.24	17.54	15.32	17.62	10.29
ZrO ₂	0.41	0.46	0.41	0.49	0.48	0.58	0.43	0.43	0.66	0.35	0.35	0.32	0.35	0.20
Nb ₂ O ₅	0.01	0.01	0.13	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	—	—	0.03	—	—
Cr ₂ O ₃	0.19	0.28	0.24	0.26	0.20	0.24	0.20	1.87	4.43	0.59	0.32	0.25	0.28	0.26
Al ₂ O ₃	8.17	8.04	8.26	8.38	8.32	7.43	9.28	9.60	9.44	4.81	4.89	6.35	5.84	7.45
Fe ₂ O ₃	26.51	26.52	25.61	25.72	26.14	22.74	24.65	23.45	20.33	32.86	34.17	32.67	30.97	37.23
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04
MgO	0.21	0.20	0.28	0.25	0.20	0.17	0.17	0.33	0.22	0.12	0.12	0.25	0.17	0.42
CaO	42.80	42.85	42.77	42.83	43.17	42.87	43.02	43.52	43.19	42.11	41.84	42.98	42.61	43.00
SrO	0.21	0.20	0.21	0.20	0.19	0.24	0.25	0.20	0.22	0.20	0.20	0.14	0.15	0.15
Y ₂ O ₃	0.04	0.05	0.06	0.05	0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	—	—	0.00	—	—
La ₂ O ₃	0.25	0.11	0.20	0.09	0.09	0.11	0.12	0.18	0.21	—	—	0.07	—	—
Ce ₂ O ₃	0.20	0.14	0.26	0.12	0.14	0.17	0.17	0.18	0.15	—	—	0.12	—	—
Na ₂ O	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.08	0.03	—	—	0.06	0.04	0.06
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	0.00	0.00	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00
Сумма	99.88	99.81	99.52	99.59	100.07	99.72	99.85	99.79	99.64	99.96	100.22	99.94	99.06	100.06
Si, ф.ед.	0.056	0.058	0.058	0.057	0.055	0.055	0.041	0.063	0.033	0.036	0.043	0.088	0.065	0.104
Ti	0.977	0.977	0.988	0.989	0.982	1.189	1.013	0.910	0.979	0.906	0.870	0.751	0.874	0.834
Zr + Nb	0.013	0.015	0.017	0.017	0.016	0.020	0.015	0.015	0.022	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
Cr	0.010	0.014	0.012	0.013	0.010	0.012	0.010	0.095	0.226	0.031	0.017	0.013	0.015	0.022
Al	0.625	0.615	0.634	0.642	0.634	0.571	0.707	0.727	0.718	0.374	0.380	0.488	0.454	0.947
Fe ³⁺	1.295	1.296	1.254	1.257	1.272	1.117	1.198	1.133	0.988	1.633	1.695	1.603	1.538	3.021
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002
Mg	0.020	0.020	0.027	0.024	0.019	0.017	0.016	0.032	0.021	0.012	0.011	0.024	0.017	0.067
Ca	2.981	2.984	2.986	2.984	2.994	3.000	2.981	2.997	2.991	2.982	2.958	3.003	3.013	4.970
Sr	0.008	0.007	0.008	0.008	0.007	0.009	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.005	0.006	0.009
Y + LREE	0.012	0.008	0.013	0.007	0.006	0.008	0.007	0.010	0.009	—	—	0.004	—	—
Na	0.003	0.006	0.003	0.004	0.002	0.003	0.003	0.010	0.004	—	—	0.008	0.005	0.013
Zn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	—	—	0.000	0.000	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000
Сумма кат.	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	10.000
Сумма O	8.016	8.013	8.020	8.020	8.014	8.116	8.029	7.967	8.004	7.973	7.970	7.900	7.951	12.938
Миналы, моль. %														
Ca ₃ TiFe ₂ O ₈	67.1	67.3	66.0	65.8	66.4	65.7	62.6	58.0	51.1	80.1	81.0	76.2	76.6	—
Ca ₃ TiAl ₂ O ₈	32.4	32.0	33.3	33.6	33.1	33.6	36.9	37.2	37.2	18.4	18.2	23.2	22.6	—
Ca ₃ TiCr ₂ O ₈	0.51	0.75	0.64	0.69	0.54	0.72	0.53	4.86	11.70	1.50	0.81	0.61	0.73	—
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	32.2	32.2	31.2	31.1	31.6	26.4	29.6	28.8	24.7	41.4	43.0	42.1	39.4	51.3
Ca ₂ Al ₂ O ₅	15.5	15.3	15.7	15.9	15.8	13.5	17.4	18.5	18.0	9.5	9.6	12.8	11.6	16.1
Ca ₂ Cr ₂ O ₅	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	2.4	5.7	0.8	0.4	0.3	0.4	0.4
CaTiO ₃	49.2	49.3	49.9	49.8	49.6	57.2	50.7	47.1	50.1	46.5	44.7	40.1	45.3	28.7
(Mg,Ca)SiO ₃	2.8	2.9	2.9	2.8	2.7	2.6	2.0	3.2	1.7	1.8	2.2	4.6	3.3	3.5

Примечание. Рентгеноспектральный анализ, Camebax-Micro (ИГМ СО РАН, Новосибирск). Все железо в форме Fe₂O₃. Концентрации V₂O₃ и NiO — ниже пределов обнаружения. Ва, U, HREE, Th — не определялись. Формула рассчитана по катионному методу. с, м, г — центр, середина и край зерна соответственно.

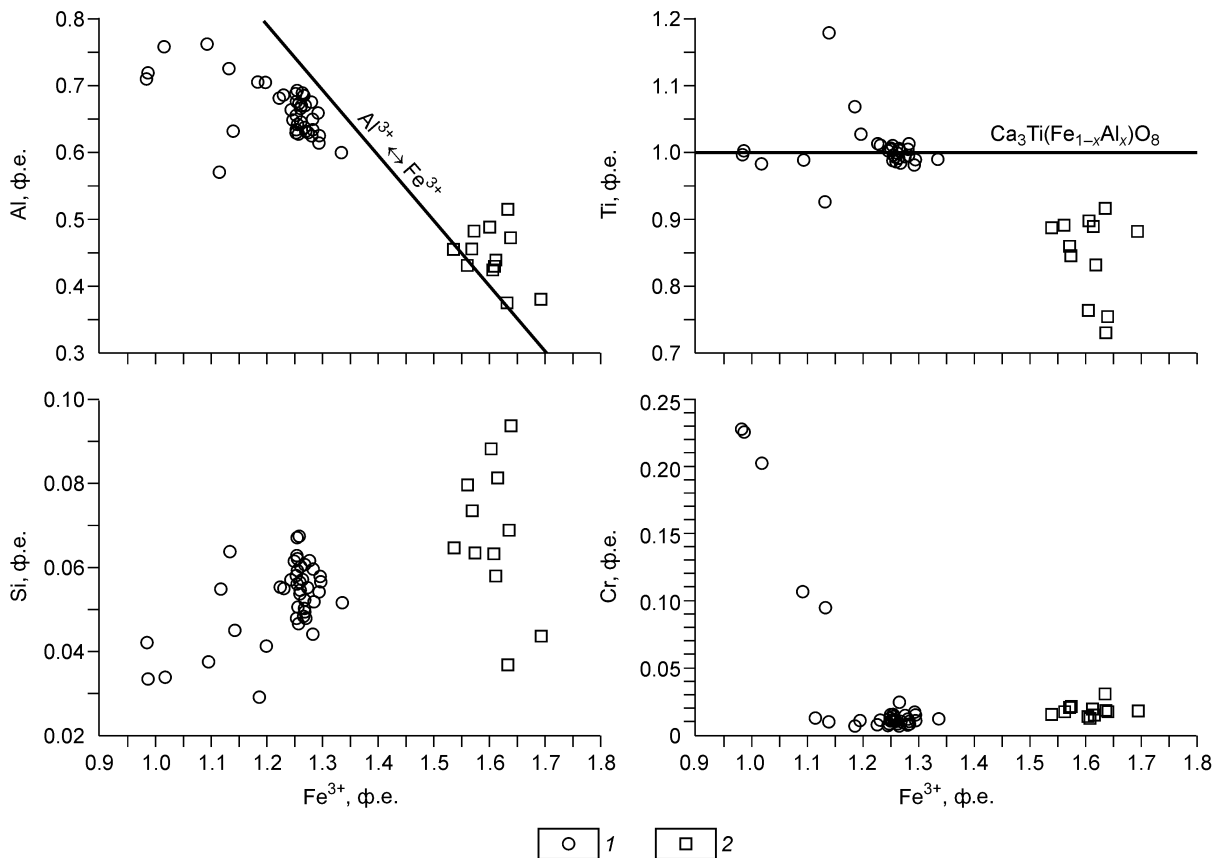


Рис. 6. Вариации состава промежуточной фазы X — $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$ из ларнитовых пород проявления Хатрурим.

1 — ларнит-майнитовые породы (тип А); 2 — ларнит-иелимит-эллестадитовые породы (тип В).

ларнитовых породах проявления Хатрурим, а также особенностей их химизма необходим детальный анализ экспериментальных работ, выполненных в системе $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, и структурных особенностей соединений, синтезированных в ее пределах.

Система $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Структурные особенности и физические свойства соединений этой системы интенсивно изучаются, начиная с середины 1970-х годов [Grenier et al., 1976, 1977]. Вхождение Fe^{3+} в структуру CaTiO_3 сопровождается появлением вакансий кислорода по схеме $2\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{V}_\text{O}$ [McCammon, 1996; Vecerro et al., 1999; 2000; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; McCammon et al., 2000; Ross et al., 2002]. Механизм упорядочения вакансий кислорода при изменении температуры и парциального давления кислорода в системе $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ достаточно хорошо изучен [Grenier et al., 1977; Vecerro et al., 1999, 2000b; McCammon et al., 2000; Ross et al., 2002; Waerenborgh, 2001]. Все соединения имеют общую формулу $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-x/2}$, где $0.00 \leq x \leq 1.00$. Согласно фазовой диаграмме системы $\text{CaTiO}_3\text{—CaFeO}_{2.5}$ [Vecerro et al., 1999, 2000a—c; 2002] (рис. 8), в ее пределах существуют четыре типа упорядоченных структурных мотивов с ромбической симметрией: CaTiO_3 ($x = 0.00$); $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ ($2\text{CaTiO}_3 \cdot \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $x = 0.50$); $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ ($\text{CaTiO}_3 \cdot \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $x = 0.67$) и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($x = 1.00$), а также поля Fe-перовскитов с неупорядоченной и частично упорядоченной структурой (кубическая или ромбическая симметрия). В упорядоченных структурах Ti^{4+} преимущественно располагается в октаэдрических позициях, а Fe^{3+} занимает как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции. Структуры этих стехиометрических соединений представляют собой упорядоченную последовательность октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) слоев: OO — для CaTiO_3 ; TOOO — для $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$; TOO — для $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$; TO — для $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

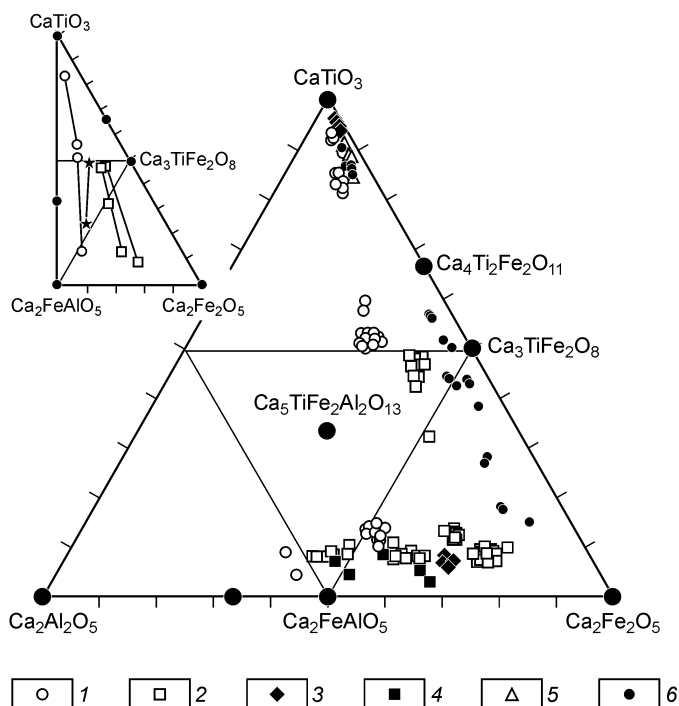
При комнатной температуре в области составов Fe-перовскитов ($0.0 \leq x \leq 0.3$) в зависимости от концентрации Fe^{3+} существуют следующие модификации: ромбическая $Pmna$ ($x < 0.2$), тетрагональная $I4/mcm$ ($0.2 < x < 0.25$) и кубическая $Pm\bar{3}m$ ($x > 0.25$). Аналогичные изменения симметрии были обнаружены и при высоких температурах: для составов $x = 0.10$ — при 1030 и 1120 °C; для составов $x = 0.20$ —

Рис. 7. Вариации состава минералов псевдобинарной серии перовскит—браунмиллерит из пород проявления Хатрурим в системе $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$.

1—5 — Хатрурим, Израиль [данные авторов; Gross, 1977; Сокол и др., 2005]: 1 — ларнит-майенитовые породы (тип А); 2 — ларнит-иелмит-эллестадитовые породы (тип В); 3 — ларнит-майенит-геленитовые и ларнит-геленитовые породы (тип С); 4 — спурритовые мраморы; 5 — мелилитовые породы; 6 — мелилитовые породы Зелени, Северо-Богемский угольный бассейн, Чехия [Záček et al., 2005]. CaTiO_3 включает минералы MgSiO_3 и CaSiO_3 ; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ включает минерал $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$.

Крупные кружки — синтезированные на данный момент соединения в этой системе [Grenier et al., 1976; 1977; Marinho, Glasser, 1984; Gonzáles-Calbet, Valet-Regí, 1987; Rodrigues-Carvajal et al., 1989; Landa-Cánovas, Hansen, 1999; Kahlenberg et al., 2000; Redhammer et al., 2004].

На врезке показаны усредненные составы фаз, присутствующих совместно в пределах одной породы (соединены линией). Звездочка — составы сосуществующих Si-содержащих фаз из клинкеров портланд-цементов [Gloter et al., 2000].



при 815 и 935 °С соответственно. Для данной области составов в литературе также обсуждается структурный переход $Pnma/Cmcm$ [Весерго et al., 2002].

Составы Fe-перовскитов ($0.2 < x < 0.5$) при высоких температурах ($>1050\text{—}1150\text{ °C}$) обладают неупорядоченными кубическими структурами, а при более низких температурах — частично упорядоченными структурами с ромбической (псевдокубической) симметрией. На данный момент между этими полиморфными модификациями допускается существование двухфазной области [Весерго et al., 1999]. Соединения, синтезированные в ее пределах, в литературе характеризуются и как ромбические, и как кубические [Дунюшкина, Горбунов, 2001; Весерго et al., 2000а—с, 2002; Figueiredo et al., 2003, 2004а-в и др.]. Характерной особенностью соединений с неупорядоченной кубической структурой является расположение Fe^{3+} в позициях с КЧ = 4, 5 и 6 [Весерго et al., 1999, 2000а—с; McCammon et al., 2000; Дунюшкина, Горбунов, 2001; Waerenborgh et al., 2001; Figueiredo et al., 2003]. Все соединения в области кубических неупорядоченных Fe-перовскитов гомогенны, при этом количество ${}^{\text{V}}\text{Fe}^{3+}$ снижается до нуля по мере приближения к линиям структурных переходов ($Pm\bar{3}m \text{ — } I4/mcm$; кубическая неупорядоченная структу-

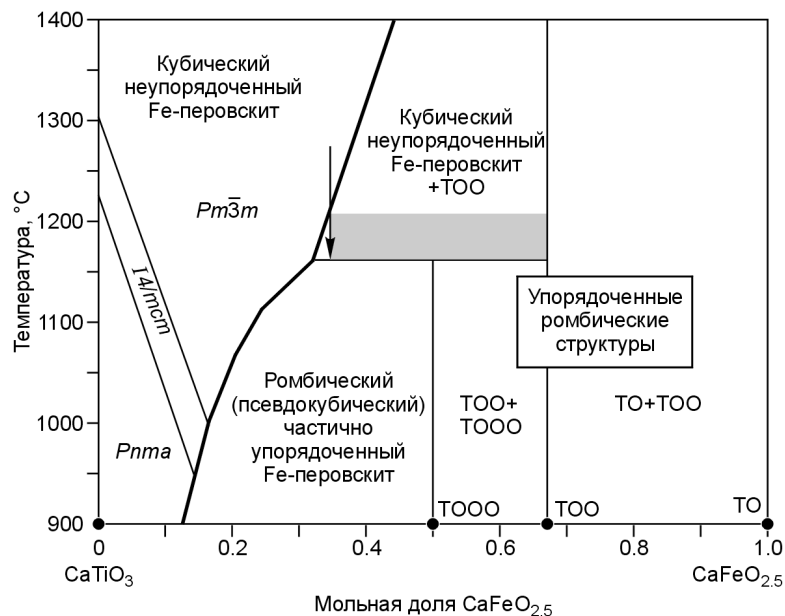


Рис. 8. Порядок—беспорядок в структурах на фазовой диаграмме $\text{CaTiO}_3\text{—CaFeO}_{2.5}$ при $T \geq 900\text{ °C}$, по [Весерго et al., 1999; 2000а, 2002].

Символы TO, TOO и TOOO означают последовательность тетраэдрических (Т) и октаэдрических (О) слоев в упорядоченных структурах. $Pnma$, $I4/mcm$, $Pm\bar{3}m$ — поля Fe-перовскита с ромбической, тетрагональной и кубической симметрией соответственно. TO — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; TOO — $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$; TOOO — $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$. Серое поле — область сосуществования Fe-перовскита и фазы X — $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ в ларнитовых породах проявления Хатрурим (обр. М4-251, тип А). Стрелкой показан возможный путь появления ассоциации перовскит++ фаза X при снижении температуры (см. рис. 2, 3). Мольная доля $\text{CaFeO}_{2.5}$ рассчитана при 2 катионах как $(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Si})/(\text{Fe}^{3+} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Ti} + \text{Si} + \text{Zr})$.

ра — ромбическая частично упорядоченная структура) [Весерго et al., 1999]. В структуре ромбических частично упорядоченных Fe-перовскитов не обнаружено ${}^1\text{Fe}^{3+}$, и все Fe^{3+} располагаются в тетраэдрических и октаэдрических позициях. В целом эти Fe-перовскиты обладают доменной микроструктурой, причем размеры микродоменов увеличиваются с ростом концентрации Fe^{3+} [Весерго et al., 1999].

В области составов $0.5 < x < 0.67$ при температуре < 1160 °C сосуществуют две стехиометричные фазы $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ с характерным морфологическим рисунком наноразмерных структур прораствания («intergrowth structures»). При температурах выше 1160 °C устойчивы две фазы: $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и кубический неупорядоченный Fe-перовскит. В области составов $0.67 < x < 1.00$ при $T < 1400$ °C сосуществуют упорядоченные фазы $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [Весерго et al., 1999]. Однако в целом эта часть фазовой диаграммы пока изучена слабо [Marinho, Glasser, 1984].

В последние годы в пределах системы CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ активно синтезируются соединения, содержащие Fe^{4+} . Синтез $\text{CaFe}^{4+}\text{O}_3$ и вхождение Fe^{4+} в структуру перовскита—браунмиллерита осуществляются только в условиях ультравысокой активности кислорода [Takeda et al., 1978; Iwahara et al., 1988; Takano et al., 1991; Vocquet et al., 1992; McCammon, 1996; Муханов и др., 2001; Waerenborgh et al., 2001, 2003; Canales-Vázquez et al., 2004; Zhou, Goodenough, 2005]. В литературе также обсуждается возможность появления Ti^{3+} в соединениях системы CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, но их синтез находится на начальном этапе [Mather et al., 2007]. Однако присутствие Fe^{4+} и Ti^{3+} в природных фазах серии перовскит—браунмиллерит маловероятно, поскольку это требует ультраокислительных и ультравосстановительных условий кристаллизации соответственно, что не характерно для условий земного минералообразования.

Таким образом, анализ фазовой диаграммы CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и высокая вероятность реализации в природных условиях изоморфизма $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}$ позволяют прогнозировать обнаружение нескольких полиморфных модификаций Fe-перовскита и фаз состава $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_{11}$ в естественных высокотемпературных породах.

Система $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. Синтетический браунмиллерит представляет собой твердый раствор с общей формулой $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$, где $x = 0.0$ — 0.67 [Smith, 1962; Guirado et al., 1996; Redhammer et al., 2004]. Структуры браунмиллеритов разного состава, а также фазовый переход $Pnma/I2mb$ при изменении температуры изучены достаточно хорошо [Colville, 1970; Colville, Geller, 1971, 1972; Berastegui et al., 1999; Fukuda, Ando, 2002; Redhammer et al., 2004]. Согласно данным [Redhammer et al., 2004], при 25 °C пространственная группа фазы $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ при $x \leq 0.28$ — $Pnma$, а при $x > 0.28$ — $I2mb$. При повышении температуры чистый $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ трансформируется в $I2mb$ при 724 ± 4 °C. Вхождение Al в позицию Fe линейно понижает температуру фазового перехода вплоть до 623 ± 5 °C для $x = 0.325$. Принципиальным структурным различием между двумя модификациями является изменение ориентировки тетраэдров в одном из слоев упаковки [Redhammer et al., 2004]. Структуру $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ с пространственной группой $Pnma$ можно представить как последовательность ...OTOT..., а структура $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ с пространственной группой $I2mb$ отвечает чередованию ...OTOT'OTOT'...

Таким образом, структурные особенности синтетических соединений $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ указывают на то, что минералогическое разграничение на браунмиллерит ($I2mb$) и серебродольскит ($Pnma$) должно соответствовать области составов, где $x = 0.280$ — 0.325 . При этом при $T > 725$ °C все соединения серии $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ имеют структуру браунмиллерита. Структура природных браунмиллеритов до сих пор не изучена. Большинство составов природных серебродольскитов [Чесноков, Баженова, 1985; Чесноков, Щербаклова, 1991; Сокол и др., 2005; Záček et al., 2005] не превышает $x = 0.1$. Поэтому наиболее обоснованной на данный момент представляется следующая классификация: $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-0.9}\text{Al}_{0-0.1})_2\text{O}_5$ — серебродольскит; $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.9-0.33}\text{Al}_{0.1-0.67})_2\text{O}_5$ — браунмиллерит.

СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗ В СИСТЕМЕ CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ И ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Несмотря на детальную изученность двойных систем CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, тройная система CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ в целом исследована недостаточно. В частности, практически не изучено влияние Al^{3+} , Si^{4+} и других компонентов на изменение линий фазовых равновесий в системе CaTiO_3 — $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и влияние Ti на фазовую диаграмму $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, что представляет несомненный интерес для перовскитов—браунмиллеритов из природных образований и клинкеров портланд-цементов, для которых характерны повышенные концентрации Si, Mg, Cr, иногда Mn. Имеющиеся результаты экспериментальных исследований влияния этих примесей на стабильность фаз пока отрывочны и неоднозначны [Marinho, Glasser, 1984].

Установлен факт вхождения Mg и Si в структуру браунмиллерита при высоких температурах [Bergstrom et al., 1991; Neubauer et al., 1996; Jure et al., 2001]. Однако до сих пор не выявлены пределы их концентрации, выше которых происходит распад с появлением силикатов кальция и периклаза. Соединение MgSiO_3 со структурой перовскита синтезируется только при высоких температурах и давлениях [Stebbins et al., 2001; Ross et al., 2002].

Наибольший интерес представляет влияние Al^{3+} на фазовую диаграмму $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. На данный момент в пределах серии $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{AlFeO}_5$ синтезировано только одно промежуточное соединение — $\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$ ($\text{CaTiO}_3\text{·Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{·Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) [Marinho, Glasser, 1984]. Синтез стабильных фаз $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}$, а также находки природных фаз состава $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe,Al})_4\text{O}_{13}$ предполагают возможность существования ограниченных твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_8$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_{13}$, подобных твердому раствору браунмиллерита $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_5$ [Marinho, Glasser, 1984]. Однако предельные концентрации Al в каждом из этих гипотетических растворов пока не ясны.

Компьютерное моделирование поведения Ti в системе Ca—Al—Fe—O показало, что Ti с большим предпочтением входит в структуру ферритов, чем алюминатов [Zacate et al., 2000], поскольку вхождение Ti в структуру Ca-ферритов может происходить не только за счет уменьшения количества вакансий кислорода, но и по схеме $2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$. Постоянная валентность Al не допускает реализации таких гетеровалентных замещений в структурном типе алюминатов. По-видимому, именно эти факты объясняют отсутствие стабильных промежуточных соединений в системе $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ при обычных давлениях. Соединение $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита было синтезировано только при высоких температурах и давлениях [Aggarwal et al., 1972; Kahlenberg et al., 2000]. Таким образом, согласно экспериментальным данным [Marinho, Glasser, 1984; Redhammer et al., 2004] и природным наблюдениям, область распространения стабильных Al-содержащих Ca-Fe-Ti-соединений в системе $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ пока можно ограничить по линии составов $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_5\text{TiFe}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{—Ca}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_5$ (см. рис. 7).

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{CaTiO}_3\text{—CaFeO}_{2.5}$ [Vecerro et al., 1999, 2000a-с, 2002], сосуществование перовскита и браунмиллерита невозможно (см. рис. 8), поскольку фазы $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ и $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ являются энергетически более стабильными по сравнению с ассоциацией перовскит + браунмиллерит [Prassana, Navrotsky, 1994]. Экспериментальные данные позволяют объяснить отсутствие в ларнитовых породах проявления Хатрурим парагенезиса перовскит + браунмиллерит, широкую распространенность фазы X состава $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$, и, наконец, стабильность ассоциаций Fe-перовскит + фаза X и браунмиллерит + фаза X (см. рис. 7, врезка). Следует также отметить, что любое отклонение от стехиометричного состава $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ в системе $\text{CaTiO}_3\text{—CaFeO}_{2.5}$ [Vecerro et al., 1999, 2000a-с, 2002] должно неизбежно приводить к образованию ассоциаций $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ в виде наноразмерных или субмикронных структур распада. Прежде всего, это актуально для фазы X — $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$ — из ларнитовых пород проявления Хатрурим, для которой иногда наблюдаются значимые отклонения в сторону составов $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_{11}$ и $\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Fe,Al})_4\text{O}_{13}$ (см. рис. 7). По данным сканирующей микроскопии, эта фаза в изученных породах гомогенна на субмикронном уровне и, по-видимому, присутствие примесей стабилизирует ее. Данные по просвечивающей электронной микроскопии для фазы X из обр. М4-218 (тип А), где она является единственным представителем минералов серии перовскит—браунмиллерит и наиболее близка к стехиометричному $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$, указывают на ее гомогенность и на наноуровне (Р. Вирт, устное сообщение). Вопрос гомогенности—негомогенности в большей мере относится к Si-содержащим сребродольскитам из мелилитовых пород Зелленки, Чехия [Záček et al., 2005]. Составы сребродольскитов этого проявления варьируют от $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ до $\text{Ca}_4\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}$, и, вероятнее всего, отвечают разным промежуточным фазам на этой линии составов.

Влияние примесей Ti на фазовую диаграмму $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ пока изучено фрагментарно. На данный момент существует лишь одна работа по клинкерам портланд-цементов, рассматривающая стабильность и сосуществование фаз в области состава браунмиллеритов с умеренными концентрациями Ti и Si [Gloter et al., 2000]. Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено сосуществование отдельных гомогенных зерен Si-содержащих браунмиллерита и перовскитоподобной фазы, близкой к $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$, и зерен с наноразмерными структурами распада этих фаз. Гомогенные браунмиллериты характеризуются составами с содержаниями Ti до 0.06 ф.е. (при расчете на 2 катиона). Браунмиллериты с $0.6 < \text{Ti} < 0.13$ ф.е., по-видимому, гомогенные при высоких температурах, неизбежно распадаются на две фазы: Si-содержащие $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$ и браунмиллерит. $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_8$, обогащенный Si, стабилен при содержаниях $\text{Ti} > 0.13$ ф.е.

В целом концентрации Ti в браунмиллеритах из ларнитовых пород проявления Хатрурим не превышают 0.07 ф.е. (при расчете на 2 катиона), что укладывается в схему, предложенную [Gloter et al., 2000]. По данным сканирующей микроскопии, браунмиллерит в изученных породах однороден на субмикронном уровне.

Таким образом, для однозначного вывода о гомогенности природных перовскитов—браунмиллеритов—сребродольскитов, отклоняющихся от стехиометричных составов, необходимы дополнительные исследования на наноразмерном уровне.

PT-УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАРНИТОВЫХ ПОРОД ПРОЯВЛЕНИЯ ХАТРУРИМ

Минеральные ассоциации пирогенных пород формации Хатрурим являются типичными продуктами реакций прогрессивной декарбонизации и химического взаимодействия с дегидратированным силикатным материалом. Протолит силикат-карбонатного состава (мергели и кремнистые известняки часто с повышенным содержанием серы) при высокотемпературном обжиге испытывал преобразования идентичные тем, которые реализуются при производстве цементных клинкеров. Поэтому пирогенные породы формации Хатрурим неоднократно рассматривались как природные аналоги клинкеров портланд-цементов [Gross, 1977; Kolodny, 1979]. Широкое распространение в породах комплекса ларнита, извести, майенита и браунмиллерита позволяют уверенно относить их к образованиям высокотемпературной субфации спуррит-мервинитовой фации [Ревердатто, 1970]. Вместе с тем отсутствие детально разработанной петрогенетической решетки для системы $\text{CaO—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CO}_2$ в этой области не позволяло до сих пор конкретизировать параметры формирования отдельных групп метаморфических пород. На сегодня получены только единичные количественные оценки *PT*-параметров формирования пород этого комплекса. Фазовый состав специфических плавящихся пород — мелилитовых паралав проявления Хатрурим (геленит-акерманит, псевдоволластонит $\alpha\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, волластонит $\beta\text{-Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, шорломит, ранкинит, фторапатит и железистый кальсилит) и наличие включений силикатного расплава с температурой гомогенизации $>1190^\circ\text{C}$ позволяют оценить верхний температурный предел пирогенных преобразований как $\gg 1200^\circ\text{C}$ [Sharygin et al., 2006; Сокол и др., 2007]. Присутствие псевдоволластонита в мелилитовых роговиках, вмещающих эти паралавы, подтверждает данные оценки [Сокол и др., 2008]. Максимальная температура кристаллизации минералов в другом типе паралав проявления Хатрурим — клинопироксен-анортитовых — была оценена как 1240°C [Vapnik et al., 2007].

Отсутствие в ассоциациях Хатрурим Бэзин типичного для объектов спуррит-мервинитового метаморфизма карбонат-силиката тиллеита и, напротив, широкая распространенность браунмиллерита и майенита позволяют оценить общее давление как не превышающее нескольких атмосфер. Подобное распределение этих минералов в области сверхнизких давлений было обосновано В.В. Ревердатто [1970].

Ларнитовые породы рассматриваются как продукты наиболее высокотемпературных ($T = 900\text{—}1200^\circ\text{C}$) твердофазных реакций при пирометаморфизме в пределах формации Хатрурим [Kolodny, 1979; Matthews, Gross, 1980]. Однако в отсутствие традиционных минеральных реперов этот температурный интервал не мог быть подразделен более детально. Использовать новые минералы-индикаторы впервые попыталась Ш. Гросс [Gross, 1984]. Она провела эксперименты по обжигу при $T = 900\text{—}1200^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм обогащенных серой битуминозных сланцев, близких по составу к предполагаемому протолиту пород формации Хатрурим. Было установлено, что обжиг при температуре 900°C завершился синтезом ассоциации: ларнит—ангидрит—майенит—иелимит—апатит—известь—браунмиллерит. Повышение температуры до $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$ привело к исчезновению майенита и ангидрита, а иелимит при этом сохранился. Верхний температурный предел устойчивости иелимита составляет $1300\text{—}1350^\circ\text{C}$ [Smith, Gutt, 1971].

Детальное исследование химического состава минералов серии перовскит—браунмиллерит впервые дало возможность конкретизировать температурный интервал формирования одного из типов ларнитовых пород проявления Хатрурим. Температура образования ассоциации Fe-перовскит — фаза X из обр. М4-251 (тип А) была реконструирована на основании фазовой диаграммы $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (см. рис. 8). Согласно этой диаграмме, парагенезис неупорядоченный кубический Fe-перовскит — $\text{Ca}_3\text{TiFe}_2\text{O}_8$ (фаза X) стабилен при температурах выше 1160°C . Учитывая конкретный состав Fe-перовскита и модальное соотношение фаз в изученной породе (см. рис. 2, 3), минимальная температура ее образования может быть оценена как $1170\text{—}1200^\circ\text{C}$ (см. рис. 8). Однако необходимо учесть, что присутствие примесей Al, Sr и ряда других элементов в Fe-перовските может повысить эти оценки. К сожалению, ассоциация браунмиллерит + фаза X оказалась неинформативной в плане температурных реконструкций, поскольку она стабильна в широком интервале температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение природных минералов псевдобинарной серии перовскит—браунмиллерит из ларнитовых пород проявления Хатрурим наглядно показало, что, несмотря на детальную изученность двойных систем $\text{CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$, тройная система $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—CaTiO}_3\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ в целом требует дальнейших исследований. На основании выполненных исследований предлагается новый температурный репер (ассоциация Fe-перовскит—фаза $\text{Ca}_3\text{Ti}(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_8$, ромбич.) для метакарбонатных пород уровня высокотемпературной субфации спуррит-мервинитовой фации метаморфизма. Обоснование границ его применимости, выполненное в данной статье, на базе обширного литературного (экспериментального) и оригинального (природного) материала принципиально важно для петрологии метаморфических пород, поскольку дают реальную возможность оценить параметры формирования не только пирогенных, но и разнообразных контактово-метаморфических метакарбонатных образований.

Авторы крайне признательны М.Н. Мурашко («Систематическая минералогия», С.-Петербург) за предоставление для исследований своей коллекции ларнитовых пород проявления Хатрурим. Авторы благодарны Л.Н. Поспеловой и Е.Н. Нигматулиной (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) за помощь при микросондовом анализе, а также В.С. Павлюченко и С.Н. Федоровой (ИГМ СО РАН) — за рентгеновскую идентификацию фазы X ($\text{Ca}_3(\text{Fe,Al})_2\text{TiO}_8$). Первый автор признателен В. Зачеку (Геологическая служба Чехии) за предоставление исходных данных по сребродольскитам и перовскитам Зеленки (Чехия), Р. Вирту (Потсдам, Германия) и А.М. Логвиновой (ИГМ СО РАН) за предварительные данные по просвечивающей электронной микроскопии для фазы X . Авторы благодарны Ю.В. Сереткину (ИГМ СО РАН) и анонимному рецензенту за конструктивные замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-05-65036, 08-05-90405-Укр), междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 105 и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ — «Сибирская метаморфическая школа» (НШ-4922.2006.5).

ЛИТЕРАТУРА

Александров К.С., Безносиков Б.В. Иерархия перовскитоподобных кристаллов (обзор) // Физика твердого тела, 1997, т. 37, № 5, с. 785—808.

Дунюшкина Л.А., Горбунов В.А. Влияние кристаллической структуры на электрические свойства $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ // Неорг. материалы, 2001, т. 37, № 11, с. 1364—1369.

Затеева С.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. Специфика пирометаморфических минералов группы элестадита // Зап. ВМО, 2007, ч. 136, вып. 3, с. 19—35.

Мальшева Т.Я. Железорудное сырье: упрочение при термообработке. М., Наука, 1988, 198 с.

Матухина В.Г., Ван А.В. Горелые породы перми Норильского района // Геология и геофизика, 1965 (6), с. 119—122.

Муханов В.А., Дедушенко С.К., Кеменова Е.А., Похолок К.В., Пресняков И.А., Соболев А.В. Синтез CaFeO_3 под сверхвысоким давлением кислорода: новая методика // Тезисы докладов 5-й Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Александров, ВНИИСИМС, 2001, с. 76.

Нигматулина Е.А. Первая находка ацикулита $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ в природных и техногенных горелых породах Кузнецкого угольного бассейна // Минералогия техногенеза-2006, Миасс, Имин УрО РАН, 2006, с. 107—122.

Новиков И.С., Сокол Э.В., Травин А.В., Новикова С.А. Пирометаморфические индикаторы кайнозойских орогенных движений: минералогические и геохронологические аспекты на примере зоны перехода от Салаира к Кузбассу // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (6), с. 503—526.

Ревертатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М., Недра, 1970, 271 с.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2005, 284 с.

Сокол Э.В., Новиков И.С., Вапник Е., Шарыгин В.В. Горение газов как причина возникновения высокотемпературных пирометаморфических пород формации Хатрурим (район Мертвого моря) // Докл. РАН, 2007, т. 413, № 6, с. 803—809.

Сокол Э.В., Новиков И.С., Затеева С.Н., Шарыгин В.В., Вапник Е. Пирометаморфические породы спуррит-мервинитовой фации как индикаторы зон разгрузки залежей углеводородов (на примере формации Хатрурим, Израиль) // Докл. РАН, 2008, т. 420, № 1, с. 104—110.

Чесноков Б.В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение десятое — обзор результатов за 1982—1996 гг.) // Уральский минералогический сборник, Миасс, Изд-во Имин УрО РАН, 1997, вып. 7, с. 5—32.

Чесноков Б.В. Опыт минералогии техногенеза — 15 лет на горелых отвалах угольных шахт, разрезов и обогатительных фабрик Южного Урала // Уральский минералогический сборник. Миасс, Изд-во Имин УрО РАН, 1999, вып. 9, с. 138—167.

Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф. Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ — новый минерал // Зап. ВМО, 1985, ч. 114, вып. 2, с. 195—198.

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М., Наука, 1991, 152 с.

Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Нигматулина Е.Н., Лепезин Г.Г., Калугин В.М., Френкель А.Э. Минералогия и петрография техногенных парабазальтов Челябинского буроугольного бассейна // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (6), с. 896—915.

Aggarwal P.S., Gard J.A., Glasser, F.P. Synthesis and properties of dicalcium aluminate, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ // Cem. Concr. Res., 1972, v. 2, p. 291—297.

Bäckström E., Hansen S. X-ray mapping of interstitial phases in sulphate resisting cement clinker // *Adv. Cem. Res.*, 1997, v. 9, p. 17—23.

Baumgärtl U., Cruse B. Die Mineralien der Vulkaneifel // *Aufschluss*, 2007, v. 58, № 5—6, p. 257—400.

Becerro A.I., McCammon C., Langenhorst F., Seifert F., Angel R.J. Oxygen-vacancy ordering in $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$ perovskites: from isolated defects to infinite sheets // *Phase Trans.*, 1999, v. 69, p. 133—146.

Becerro A.I., Carpenter M.A., Boffa Ballaran T., Seifert F. Hard mode spectroscopy of $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$ perovskites // *Phase Trans.*, 2000a, v. 71, p. 161—172.

Becerro A.I., Langenhorst F., Angel R.J., Marion S., McCammon C., Seifert F. The transition from short-range to long-range ordering of oxygen vacancies in $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites. *J. Phys. Chem. Chem Phys.*, 2000b, v. 2, p. 3933—3941.

Becerro A.I., Seifert F., Angel R.J., Rios S., McCammon C. Displacive phase transitions and spontaneous strains in oxygen deficient $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites ($0 < x < 0.40$) // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000c, v. 12 (15), p. 3661—3670.

Becerro A.I., Redfern S.A.T., Carpenter M.A., Knight K.S., Seifert F. Displacive phase transitions and strain analysis of Fe-doped CaTiO_3 perovskite at high temperatures by neutron diffraction // *J. Solid State Chem.*, 2002, v. 167, p. 459—471.

Berastegui P., Eriksson S.-G., Hull S. A neutron diffraction study of the temperature dependence of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ // *Mater. Res. Bull.*, 1999, v. 34, 303—314.

Bergstrom T.B., Hall C.H., Scrivener K.L. Interstitial mineral in oilwell cements: evidence from X-ray microanalysis // *Adv. Cem. Res.*, 1991, v. 4, p. 141—147.

Bocquet A.E., Fujimori A., Mizokava K., Saitoh T., Namatame H., Suga S., Kimisuka N., Takeda Y., Takano M. Electronic structure of $\text{SrFe}^{4+}\text{O}_3$ and related Fe perovskite oxides // *Phys. Rev. B*, 1992, v. 45, p. 1561—1570.

Burg A., Starinsky A., Bartov Y., Kolodny Ye. Geology of the Hatrurim Formation («Mottled Zone») in the Hatrurim basin // *Isr. J. Earth Sci.*, 1991, v. 40, p. 107—124.

Burg A., Kolodny Ye., Lyakhovsky V. Hatrurim-2000: the «Mottled Zone» revisited, forty years later // *Isr. J. Earth Sci.*, 1999, v. 48, p. 209—223.

Canales-Vázquez J., Figueiredo F.M., Waerenborgh J.C., Zhou W.Z., Frade J.R., Irvine J.T.S. Microdomain texture and microstructures of Fe^{4+} -containing $\text{CaTi}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-8}$ // *J. Solid State Chem.*, 2004, v. 177, p. 3105—3113.

Colville A.A. The crystal structure $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites // *Acta Crystallograph.*, 1970, v. B26, p. 1469—1473.

Colville A.A., Geller S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ // *Acta Crystallograph.*, 1971, v. B27, p. 2311—2315.

Colville A.A., Geller S. The crystal structures of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.43}\text{Al}_{0.57}\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.28}\text{Al}_{0.72}\text{O}_5$ in relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites // *Acta Crystallograph.*, 1972, v. B28, p. 3196—3200.

Figueiredo F.M., Waerenborgh J.C., Kharton V.V., Naumovich E.N., Näfe H., Frade J.R. On the relationships between structure, oxygen stoichiometry and ionic conductivity of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-8}$ ($x = 0.05, 0.20, 0.40, 0.60$) // *Solid State Ion.*, 2003, v. 156, p. 371—381.

Figueiredo F.M., Kharton V.V., Waerenborgh J.C., Viskup A.P., Naumovich E.N., Frade J.R. Influence of microstructure on electrical properties of iron-substituted calcium titanate ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2004a, v. 87 (12), p. 2252—2261.

Figueiredo F.M., Soares M.R., Kharton V.V., Naumovich E.N., Waerenborgh J.C., Frade J.R. Properties of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-8}$ ceramic membranes // *J. Electroceram.*, 2004b, v. 13, p. 627—636.

Fukuda K., Ando H. Determination of the $Pcmm/Ibm2$ phase boundary at high temperature in the system $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2002, v. 85, p. 1300—1303.

Gloter A., Ingrin J., Bouchet D., Scrivener K., Colliex C. TEM evidence of perovskite-brownmillerite coexistence in the $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_{2.5}$ system with minor amounts of titanium and silicon // *Phys. Chem. Miner.*, 2000, v. 27, p. 504—513.

Gollop R.S., Taylor H.F.W. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting Portland cement: ferrite composition and hydration chemistry // *Cem. Concr. Res.*, 1994, v. 24, iss. 7, p. 1347—1358.

González-Calbet J.M., Valet-Regí M. A new perovskite-type compound: $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ // *J. Solid State Chem.*, 1987, v. 68, p. 266—272.

Grenier J.-C., Darriet J., Pouchard M., Hagenmuller P. Mise en évidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnée de formule $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_8$ ($\text{AMO}_{2.67}$) // *Mat. Res. Bull.*, 1976, v. 11, p. 1219—1226.

Grenier J.-C., Schiffmacher G., Caro P., Pouchard M., Hagenmuller P. Etude par diffraction X et microscopie électronique du système $\text{CaTiO}_3\text{—CaFe}_2\text{O}_5$ // *J. Solid State Chem.*, 1977, v. 20, p. 365—379.

Gross Sh. The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel // *Geol. Surv. Isr. Bull.*, 1977, № 70, 80 p.

Gross Sh. Occurrence of ye'elimite and ellestadite in an unusual cobble from the «pseudo-conglomerate» of the Hatrurim Basin, Israel // *Geol. Surv. Isr., Current Research 1983-84*, 1984, p. 1—4.

Guirado F., Gali S., Chinchon S. X-ray profile analysis of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ solid solutions // *World Cement*, 1996, v. 12, 1996, 73—76.

Gur D., Steinitz G., Kolodny Y., Starinsky A., McWilliams M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of combustion metamorphism («Mottled Zone», Israel) // *Chem. Geol.*, 1995, v. 122, p. 171—184.

Hentschel G. Mayenit, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und brownmillerit, $2\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue minerale in den kalksteinenschlüssen der lava des Ettringen Bellerberges // *N. Jb. Miner. Mh.*, 1964, p. 22—29.

Hovmöller S., Zou X., Wang D.N., Gonzáles-Calbet J.M., Valett-Regí M. Structure determination of $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ by electron microscopy and crystallographic image processing // *J. Solid State Chem.*, 1988, v. 77, p. 316—321.

Iwahara H., Esaka T., Mangahara T. Mixed conduction and oxygen permeation in the substituted oxides for CaTiO_3 // *J. Appl. Electrochem.*, 1988, v. 18, p. 173—177.

Jupe A.C., Cockcroft J.K., Barnes P., Colston S.L., Sankar G., Hall C. The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effect on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study // *J. Appl. Cryst.*, 2001, v. 34, p. 55—61.

Kahlenberg V., Fischer R.X., Shaw C.S.J. Rietveld analysis of dicalcium aluminate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) — a new high pressure phase with the brownmillerite-type structure // *Amer. Miner.*, 2000, v. 85, p. 1061—1065.

Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., zur Loye H.-C. Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors // *Solid State Ionics*, 1995, v. 82, p. 215—223.

Kolodny Y. Natural cement factory: a geological story // *Cement production and use* / Ed. J. Skalny, Franklin Pierce College, Rindge, New Hampshire, 1979, p. 203—216.

Landa-Cánovas A.R., Hansen S. Transmission electron microscopic study of ferrite in sulfate-resisting Portland cement clinker // *Cem. Concr. Res.*, 1999, v. 29, p. 679—686.

Marinho M.B., Glasser F.P. Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution // *Cem. Concr. Res.*, 1984, v. 14, p. 360—368.

Mather G.C., Islam M.S., Figueiredo F.M. Atomistic study of a CaTiO_3 -based mixed conductor: defects, nanoscale clusters, and oxide-ion migration // *Adv. Funct. Mater.*, 2007, v. 17, p. 905—912.

Matthews A., Gross Sh. Petrologic evolution of the «Mottled Zone» (Hatrurim) metamorphic complex of Israel // *Isr. J. Earth Sci.*, 1980, v. 29, p. 93—106.

McCammon C. Crystal chemistry of iron-containing perovskite // *Phase Trans.*, 1996, v. 58, p. 1—26.

McCammon C., Becerro A.I., Langenhorst F., Angel R.J., Marion S., Seifert F. Short-range ordering of oxygen vacancies in $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites ($0 < x < 0.40$) // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, v. 12, p. 2969—2984.

Neubauer J., Sieber R., Kuzel H.-J., Ecker M. Investigations on introducing Si and Mg into brownmillerite — a Rietveld refinement // *Cem. Concr. Res.*, 1996, v. 26, p. 77—82.

Prasanna T.S.R., Navrotsky A. Energetics in the brownmillerite-perovskite pseudobinary $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{—CaTiO}_3$ // *J. Mat. Res.*, 1994, v. 9 (12), p. 3121—3124.

Redhammer G.J., Tippelt G., Roth G., Amthauer G. Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$: single-crystal X-ray diffraction at 25 °C and high-temperature powder diffraction (25 °C $\leq T \leq$ 1000 °C) // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 405—420.

Rodríguez-Carvajal J., Valett-Regí M., González-Calbet J.M. Perovskite threefold superlattices: a structure determination of the $\text{A}_3\text{M}_3\text{O}_8$ phase // *Mat. Res. Bull.*, 1989, v. 24, p. 423—430.

Rosa D.F. Marble enclaves in melt-sheet at the West Clearwater Lake impact crater, northern Québec // Master's thesis. McGill University, Montreal, Canada, 2004, 135 p.

Ross N.L., Angel R.J., Seifert F. Compressibility of brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$): effect of vacancies on the elastic properties of perovskites // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2002, v. 129, № 1—2, p. 145—151.

Schüller W. Die mineralien des Bellerberges bei Ettringen // *Lapis*, 1990, v. 15, № 5, p. 9—35.

Schüller W., Betz V. Die mineralien vom Emmelberg // *Lapis*, 1986, v. 11, № 12, p. 11—25.

Sharygin V.V., Vapnik Ye., Sokol E.V., Kamenetsky V.S., Shagam R. Melt inclusions in minerals of schorlomite-rich veins of the Hatrurim Basin, Israel: composition and homogenization temperatures // *ACROFI I, Program with Abstracts* / Eds. Pei Ni and Zhaolin Li. Nanjing, China, 2006, p. 189—192.

Smith D.K. Crystallographic changes with the substitution of aluminum for iron in dicalcium ferrite // *Acta Crystallogr.*, 1962, v. 15, p. 1146—1152.

Smith M.A., Gutt W. Studies on the mechanism of the combined cement/sulfuric acid process // *Cement Technol.*, 1971, v. 2, p. 2—8.

Stebbins J.F., Kroeker S., Andraut D. The mechanism of solution of aluminum oxide in MgSiO_3 perovskite // *Geophys. Res. Lett.*, 2001, v. 28, p. 615—618.

Takano M., Nasu S., Abe T., Yamamoto K., Endo S., Takeda Y., Goodenough J.B. Pressure-induced high-spin and low-spin transition in CaFeO_3 // *Phys. Rev. Lett.*, 1991, v. 67, p. 3267—3270.

Takeda Y., Naka S., Takano M., Shinjo T., Takada T., Shimada M. Preparation and characterization of stoichiometric CaFeO_3 // *Mater. Res. Bull.*, 1978, v. 13, p. 61—70.

Taylor H.F.W. *Cement chemistry*. Thomas Telford, London, 1997, 459 p.

Vapnik Ye., Sharygin V.V., Sokol E.V., Shagam R. Paralavas in combustion metamorphic complex at the Hatrurim Basin, Israel // *Geology of Coal Fires: Case Studies from Around the World* / Ed. G. Stracher. Geological Society of America Reviews in Engineering Geology, 2007, v. XVIII, p. 133—153.

von Taucher J., Hollerer Ch.E. Ein Ca-reicher Xenolith aus dem Basaltsteinbruch Kloch, Nordlicher Bruch, Klocher Klause (Steiermark, Osterreich) // *Mitt. Naturwiss. Ver. Steiermark*, 2000, v. 130, p. 19—30.

Waerenborgh J.C., Figueiredo F.M., Frade J.R., Colomer M.T., Jurado J.R. Fe^{4+} content and short-range ordering of anion vacancies in partially reduced $\text{AFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-y}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x \leq 0.6$) perovskites. An ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, v. 13, p. 8171—8187.

Waerenborgh J.C., Rojas D.P., Vyshatko N.P., Shaula A.L., Kharton V.V., Marozau I.P., Naumovich E.N. Fe^{4+} formation in brownmillerite $\text{CaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.5+\Delta}$ // *Mat. Lett.*, 2003, v. 57 (28), p. 4388—4393.

Zacate M.O., Grimes R.W., Scrivener K. Predicted calcium titanate solution mechanism in calcium aluminoferrite and related phases // *J. Mat. Sci.*, 2000, v. 35 (15), p. 3727—3732.

Žáček V., Skála R., Chlupáčová M., Dvořák Z. Ca- Fe^{3+} -rich Si-undersaturated buchite from Zelénky, North-Bohemian brown coal basin, Czech Republic // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 623—633.

Zhou H.D., Goodenough J.B. Electronic behavior of three oxygen non-stoichiometric $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ oxoperovskites // *J. Solid State Chem.*, 2005, v. 178 (12), p. 3679—3685.

*Рекомендована к печати 27 марта 2008 г.
В.В. Ревердатто*

*Поступила в редакцию 9 июня 2007 г.,
после доработки — 7 февраля 2008 г.*