

Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа

С. Г. Мамонтова, О. Ю. Белозерова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: svelta@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г., принята к печати 25.03.2024 г.

Объекты исследования. Слитки силикатов, содержащих четыре видообразующих компонента Be, Mg, Al, Si, относящиеся к составам области кристаллизации бериллиевого индиалита (идеальная формула $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$, структурный тип берилла). **Цель.** Работа направлена на решение фундаментальной задачи по выделению закономерностей дифференциации вещества и формирования стабильных и метастабильных фаз в силикатных матрицах. **Метод.** Авторы применяли метод фиксирования эволюции фазового состава силикатного расплава путем создания градиента температуры. **Оригинальность и новизна результатов.** Получены новые данные об особенностях фазовых преобразований в силикатных расплавах на основе данных рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа синтезированных образцов бериллиевого индиалита. Выделены сосуществующие метастабильные и стабильные минеральные фазы, показана близость их составов при разной структуре, установлен характер примесных фаз на каждом этапе кристаллизации. **Выводы.** Экспериментально зафиксирована эволюционная последовательность фазовых ассоциаций, обеспечивающих кристаллизацию бериллиевого индиалита и метастабильных фаз близкого к нему состава, характер которой задается исходным соотношением компонентов. Расширен спектр возможных фазовых ассоциаций, сокристаллизующихся или замещающих стабильную фазу со структурой берилла в расплавах области существования бериллиевого индиалита в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Избирательность вхождения хрома в различные фазы изученной системы зависит от возможностей их структуры. Добавление хромофорного элемента хрома является надежным критерием для визуализации последовательных слоев, зон, участков смены фазовых ассоциаций в конечном слитке.

Ключевые слова: кристаллообразующая среда, метастабильные фазы, эволюция минералообразования, перераспределение видообразующих элементов, бериллиевый индиалит, смешанный Be–Mg–Al силикат

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле” с использованием оборудования центра коллективного пользования “Изотопно-геохимические исследования” ИГХ СО РАН

Studying the features of complex beryllium-containing silicate phases co-crystallization in zonal samples using the x-ray electron probe microanalysis method

Svetlana G. Mamontova, Olga Yu. Belozeroва

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: svelta@igc.irk.ru

Received 30.12.2023, accepted 25.03.2024

Research subject. Silicate ingots containing four species-forming components Be, Mg, Al, and Si and belonging to the crystallization region of beryllium indialite (with the formula of $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ and a beryl-type structure). **Aim.** To investigate the fundamental problem of identifying the patterns of matter differentiation and the stable and metastable phase formation in silicate matrices. **Methods.** The evolution of the phase composition of silicate melts was registered

Для цитирования: Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. (2024) Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. *Литосфера*, 24(2), 416–423. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>

For citation: Mamontova S.G., Belozeroва O.Yu. (2024) Studying the features of complex beryllium-containing silicate phases co-crystallization in zonal samples using the x-ray electron probe microanalysis method. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 416–423. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>

using a temperature gradient method. *Results.* New data on the features of phase transformations in silicate melts belonging to the region of beryllium indialite were obtained by electron probe microanalysis (EPMA). Co-existing metastable and stable mineral phases were identified, and the similarity of their compositions with different structures was shown. The nature of impurity phases at each stage of crystallization was established. *Conclusions.* The evolutionary sequence of phase associations ensuring the crystallization of beryllium indialite and metastable phases of a similar composition, the nature of which is determined by the initial ratio of components, was experimentally recorded. The range of possible phase associations that co-crystallize or replace a stable phase with a beryl structure in melts from the region of existence of beryllium indialite in the $\text{BeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was extended. The selectivity of the coloring element chromium entry into various phases of the studied system is shown depending on the capabilities of their structure. The addition of a chromophore is a reliable criterion for visualizing successive layers, zones, and areas of changing phase associations in the final ingot.

Keywords: crystal-forming medium, metastable phases, evolutionary mineral genesis, species-forming elements redistribution, beryllian indialite, mixed Be-Mg-Al silicate

Funding information

The study was carried out within the governmental assignment of Project 0284–2021–0005

Acknowledgements

The author highly appreciates the contribution by Dr. M.A. Mikhailov (IGC, SB RAS), the founder and leader of beryllian indialite research.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее чутким индикатором тонких процессов перегруппировки атомов при формировании структуры кристаллического вещества представляется химический состав его промежуточных и финальных форм. Детальное изучение и описание процессов кристаллизации и эволюции структуры силикатных расплавных систем через образованные ими модификации стабильных и метастабильных фаз невозможны без локальных методов исследования вещества. Перспективным с этой точки зрения является метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

Из всего многообразия силикатных систем для рассмотрения была выбрана четырехкомпонентная система $\text{MgO-BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в частности принадлежащая ей подсистема изоструктурных фаз “бериллиевый индиалит (БИ, $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) – кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)”. Этой подсистеме посвящены обширный экспериментальный материал и исследования научного коллектива под руководством М.А. Михайлова (ИГХ СО РАН, Иркутск). Выявлено обширное поле кристаллизации твердых растворов на основе БИ с различным содержанием миалов кордиерита и берилла (Демина, Михайлов, 1993), экспериментально опробованы различные методы синтеза БИ (Михайлов, Демина, 1998; Демина, Михайлов, 2012; Мамонтова и др., 2015). БИ является уникальным объектом для изучения кристаллохимии и структуры благодаря комплексу свойств:

- имеет структурные полости, способные вмещать крупные катионы (Михайлов и др., 2007а, б);

- способен к изоморфному замещению Al и Si в каркасе (Михайлов, Демина, 1998; Печерская и др., 2003);

- плавится конгруэнтно (Демина, Михайлов, 2012);

- плавится при относительно низкой температуре ($<1400^\circ\text{C}$) (Михайлов Демина, 1998, 2010);

- имеет упорядоченную и неупорядоченную разновидности (Печерская и др., 2003);

- может быть получен в виде качественного монокристалла.

Слитки, в которых выявлены фазы различных структурных типов – со структурой берилла (БИ), β -кварца и петалита, были получены ранее в сухих условиях посредством кристаллизации расплавов. Показано, что все эти фазы сходны по химическому составу с БИ и содержат все четыре видообразующих элемента (Мамонтова и др., 2015; Михайлов и др., 2018). В исследовании, направленном на выяснение взаимоотношений метастабильной и стабильной фаз в области кристаллизации БИ (Михайлов и др., 2018), изучался образец зонального слитка, шихта для которого содержала 70% миала БИ + 30% миала кордиерита. Метастабильность фаз со структурой β -кварца и петалита, идентифицированных в этом образце методом рентгеноструктурного фазового анализа, обосновывалась определением их точного химического состава и последовательности выделения в слитке.

В настоящей работе предполагалось получить новые данные о перераспределении видообразующих элементов в структуре фаз, формирующихся в области кристаллизации БИ, и расширить фактическую основу для выводов об их стабильной или метастабильной природе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

За основу методики эксперимента был принят вариант кристаллизации БИ из собственного расплава методом Штебера (Демина, Михайлов, 2012). Синтез проводился в печи оригинальной конструкции с SiC-нагревателями в верхней части камеры. Шихта помещалась без прессования в тигель из Pt/Rh фольги, заправка природного кордиерита фиксировалась в придонной части тигля. Направление движения изотермы снизу вверх, скорость охлаждения 1 град/ч, градиент температуры на границе “расплав – кристалл” порядка 15° для обеспечения равновесного состава продукта синтеза (Михайлов и др., 2007б; Михайлов, Демина, 2010). Шихта готовилась из сухих оксидов MgO (чда), BeO (ч), Al₂O₃ (хч) и SiO₂ (осч) в соотношении (мас. %) 14.15 : 3.95 : 19.68 : : 62.22 (образец БИК10) и 14.06 : 3.05 : 23.13 : 59.76 (образец БИК30; описание синтеза и частично анализ данного образца см.: Михайлов и др., 2018), или (в миналах) 90% БИ + 10% кордиерита и 70% БИ + + 30% кордиерита соответственно. В качестве хромофора в шихту добавляли 0.5 мас. % Cr₂O₃ (чда).

Кристаллооптическое изучение образцов проведено с помощью поляризационного микроскопа “Альтами ПОЛАР-1”. Для идентификации фаз и установления типа кристаллической решетки использовался метод рентгеноструктурного фазового анализа (дифрактометр D8 ADVANCE, CuK α – излучение, зеркало Геббея, I = 40мА, U = 45 кВ, программа количественного фазового анализа TOPAZ; аналитик Е.В. Канева).

Размеры и формы выделения кристаллитов основной матрицы и включений примесных фаз оценены методом РСМА на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и в обратнорассеянных электронах, ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция съемки 10 с. Интенсивности аналитических линий элементов измеряли с помощью волновых спектрометров с кристаллами-анализаторами TAP, LIF, TAPN, PETJ и LIFN. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора. В качестве стандартных образцов использованы образцы сравнения минералов известного состава (альбит, ортоклаз, оливин, пироп, диопсид, хромит), проверенные на однородность и сертифицированные как стандартные образцы предприятия (СОП) в Институте геологии и геофизики СО РАН (Новосибирск), а также специально разработанный стандартный образец синтезированного стекла состава БИ (Белозерова, Михайлов, 2017; Belozerova et al., 2017). Величина максимально допустимой погрешности определе-

ния видообразующих элементов (ΔK , форм. ед.) составляла по Si ± 0.36 , Al ± 0.019 , Mg ± 0.015 ; предел обнаружения 0.1 мас. %. Элементы определялись в оксидной форме; концентрация BeO (C_{BeO}) включалась в расчет как разность между 100 мас. % и суммой всех остальных компонентов: такой подход обоснован (Михайлов и др., 2007а; Демина, Михайлов, 2012) близостью получаемых значений и результатов определения содержания BeO атомно-адсорбционным методом. Расчет кристаллохимических формул предполагаемых фаз проводился в соответствии с их формульными типами: на 2, 4, 10 или 18 атомов кислорода (AO₂, ABC₄O₁₀, AB₂O₄, A₂B₄CO₁₀ и A₂BC₂D₆O₁₈).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты РСМА образцов БИК10 и БИК30. Благодаря присутствию хромофора в продукте синтеза наблюдается селективное окрашивание кристаллических фаз: БИ приобретает зелено-желтый цвет благодаря изоморфному замещению незначительной части ионов алюминия в октаэдрических позициях (Mikhailov, 2005), другие специфические фазы изучаемой системы – фаза со структурой β -кварца и фаза со структурой петалита – не имеют способности к изоморфному включению хрома и остаются бесцветными; легко диагностируются мелкокристаллические включения изумрудно-зеленого хризоберилла и розовой шпинели (Минералы, 1981). Идентичность фазового состава продуктов синтеза с добавкой хрома с “бесхромистым” вариантом (Михайлов, Демина, 1998, 2010; Демина, Михайлов, 2012) свидетельствует об отсутствии заметного влияния введенной добавки на результат эксперимента.

Следует отметить высокую вязкость исследуемого силикатного расплава, определяющую необходимость поиска условий, облегчающих кристаллизацию стабильных фаз в продукте синтеза. Так, экспериментально подобранная форма тигля-кулька (Михайлов и др., 2018) обеспечила преимущественно вертикальный конвекционный поток вдоль движения изотермы и “стекание” теплового потока вдоль наклонных стенок. При этом нарастание новых слоев кристаллических фаз в ходе синтеза постоянно обеспечивалось материалом расплава одновременно с увеличением поверхности границы “расплав – кристалл”, что способствовало распределению компонентов кристаллического вещества.

Рассмотрим подробнее фазовый и текстурный уровни организации вещества композиций БИК10 (см. табл. 1) и БИК30 (табл. 2, рис. 1).

Первичными фазами процесса кристаллизации смеси с 10% минала кордиерита являлся метастабильный БИ, включения красной фазы октаэдрического габитуса диагностированы как хромсодержа-

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз различных зон слитка БИК10, рассчитанные по данным РСМА

Table 1. Crystallochemical formulas of the phases of different zones of the BIK10 ingot, calculated by EPMA data

Зона слитка	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.80}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.88}Al_{2.73}Si_{5.58}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Mg_{0.82}Be_{0.18})(Al_{1.35}Cr_{0.56}Mg_{0.10})O_4$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Основная часть слитка	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.91}Al_{2.44}Si_{5.76}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Be_{0.98}Si_{0.02})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Fe_{0.01}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Тонкий полупрозрачный приповерхностный слой	$(Si_{0.65}Al_{0.25}Mg_{0.21}Be_{0.11})O_2$	Фаза со структурой β -кварца
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.89}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{0.94}Al_{2.26}Si_{5.87}O_{18}$ $(Si_{0.65}Al_{0.30}Mg_{0.22}Be_{0.10})O_2$ $(Be_{0.92}Si_{0.02}Al_{0.03})(Al_{1.21}Cr_{0.78}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + фаза со структурой β -кварца + хризоберилл (примесная)
Поверхностный слой	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.08}Al_{2.26}Si_{5.82}O_{18}$	—

Примечание. Содержание BeO вводилось в расчет как разность между 100 мас. % и суммой остальных компонентов. Здесь и в табл. 2: БИ – бериллийсодержащий индиалит.

Note. The BeO content was entered into the calculation as the difference between 100 wt % and the sum of other components. Here and in the Table. 2: BI – beryllian indialite.

Таблица 2. Кристаллографические формулы фаз различных зон слитка БИК30, рассчитанные по данным РСМА

Table 2. Crystallographic formulas of the phases of different zones of the BIK30 ingot, calculated by EPMA data

Зона	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.76}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Be_{0.65}Al_{3.18}Si_{5.37}O_{18} \cdot (Na_{0.002}K_{0.002})^*$ $(Mg_{1.93}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Al_{0.01})(Be_{0.47}Al_{3.18}Si_{5.37})O_{18}$	БИ (основная)
Темно-зеленая	$Mg_{1.80}Cr_{0.04}Be_{0.65}Al_{3.08}Si_{5.43}O_{18}^*$ $(Mg_{1.941}Cr_{0.033}Fe_{0.006})(Be_{0.513}Al_{3.109}Si_{5.413})O_{18}$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Розовая	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Be_{0.72}Al_{2.63}Si_{5.68}O_{18}^*$ $(Mg_{0.95}Be_{0.045}Si_{0.005})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Mg_{0.02})O_4^*$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Тонкий полупрозрачный слой	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Be_{0.72}Al_{2.69}Si_{5.64}O_{18}^*$ $Mg_{1.21}Cr_{0.01}Be_{0.46}Al_{1.78}Si_{3.38}O_{20}^*$	БИ (основная) + шпинель + хмаралит (примесная)
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.93}Cr_{0.04}Be_{0.47}Al_{3.19}Si_{5.37}O_{18}^*$ (поликристалл.) $Mg_{1.91}Cr_{0.03}Be_{0.70}Al_{3.33}Si_{5.17}O_{18}$ (монокристалл.)	БИ

*По данным (Михайлов и др., 2018).

Примечание. Содержание BeO вводилось в расчет как разность между 100 мас. % и суммой остальных компонентов.

*Compiled by the authors using data from the (Mikhailov et al. 2018).

Note. The BeO content was entered into the calculation as the difference between 100 wt % and the sum of other components.

щая шпинель. В материале призатравочной области присутствовали элементы из растворившегося материала затравки (железо и щелочи в следовых количествах). Следующий этап кристаллизации – основная часть слитка, состоящая из БИ с включениями зеленого хризоберилла. Элементный состав основной фазы по-прежнему отличался от идеальной стехиометрии и включал элементы затравки, изменение примесной фазы связано с вхождением большего количества ионов магния в структуру БИ. Следующий этап кристаллизации – тонкая приповерхностная зона, в которой сформировалась фаза со структурой β -кварца. В ней также присутствуют все видообразующие элементы, и, ожидаемо, отсутствует окрашивание хромом. На границе кристаллической части слитка и закаленного расплава наблюдался слой, в котором состав стабиль-

ной фазы БИ был максимально приближен к идеальной стехиометрии, содержание примесных элементов не превышало пределов обнаружения, дополнительные фазы не фиксировались.

Образец с 30% минала кордиерита имел более сложное строение, что подробно рассмотрено в (Михайлов и др., 2018). В нашей работе сопоставлены уточненные результаты РСМА и формы выделения кристаллических фаз в материале изученного образца. Рассмотрим его вертикальную зональность без учета горизонтального распределения фаз, обусловленного конвективным потоком в тигле. На рис. 1 показан общий вид разреза слитка (см. рис. 1а) и представлены микрофотографии отдельных зон (см. рис. 1б–е). Видно, что по мере движения изотермы от дна к поверхности тигля происходит смена фазовых

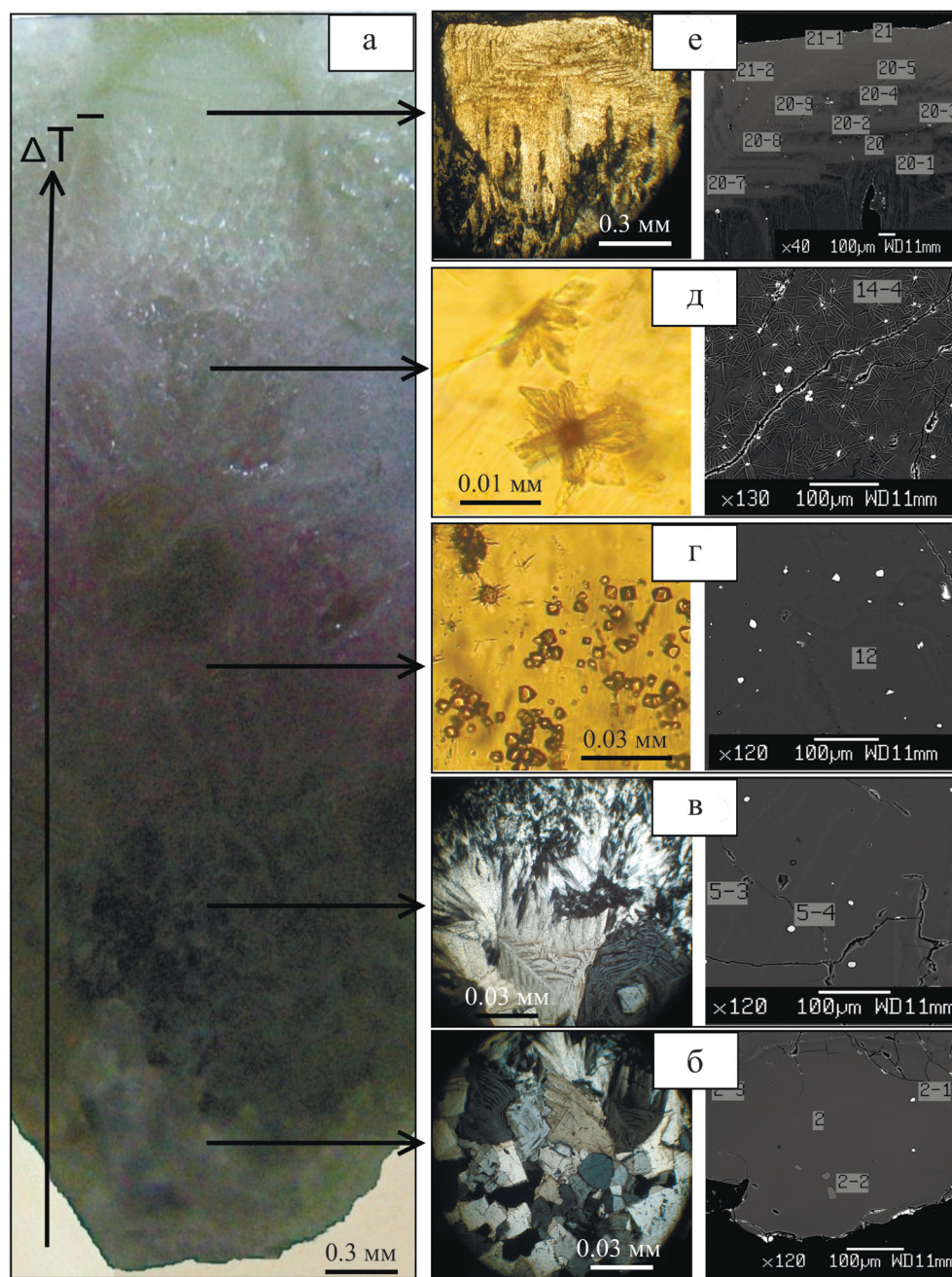


Рис. 1. Фазовый и текстурный уровни организации вещества в образце слитка БИК30.

а – вертикальный разрез слитка, стрелкой показано направление движения изотермы; б–е – зоны слитка; слева – снимки оптического микроскопа, при скрещенных (б, в) и параллельных (г–е) николях; справа – изображения, полученные в режиме регистрации обратнорассеянных электронов растрового электронного микроскопа, цифрами обозначены некоторые точки анализа. Подробно: б – поликристаллический БИ вблизи затравки; в – укрупнение кристаллов БИ; г – кристаллы октаэдрической шпинели в матрице; д – единичная шпинель с разросшимися кристаллами хмаралита; е – монокристалл БИ на поверхности. Использованы фрагменты рисунков, опубликованных ранее в соавторстве с М.А. Михайловым, Т.В. Дёминой.

Fig. 1. Phase and texture levels of the matter organization in the BIK30 ingot sample.

а – vertical section of the ingot, the arrow shows the direction of the isotherm movement; б–е – zones of the ingot; on the left – optical microscope images (б, в) polarizers are parallel (г–е) polarizers are crossed; on the right are back-scattered electron image of a samples; numbers indicate some points of microanalysis. In detail: б – polycrystalline beryllian indialite (BI) near the seed; в – enlargement of BI crystals; г – crystals of octahedral spinel in the matrix; д – single spinel with overgrown khmaralite crystals; е – BI single crystal on the surface. Fragments of drawings previously published in collaboration with M.A. Mikhailov and T.V. Demina in were used.

ассоциаций, по которым распределяются компоненты исходного расплава. Так, начало кристаллизации представлено поликристаллическим хромсодержащим БИ, включающим компоненты затравки (см. табл. 2, рис. 1б). Дальнейшая кристаллизация расплава привела к укрупнению индивидов и постепенному увеличению содержания алюминия в формуле БИ (см. рис. 1в). Следующая зона – БИ с примесью красной шпинели (см. рис. 1г). Далее происходит стабилизация структуры БИ, появляется зона с фазой со структурой β -кварца совместно с БИ. Материал этой зоны рассматривается как питающая среда для финального этапа кристаллизации. Особенность этой зоны в том, что зерна шпинели здесь покрыты мелкими игольчатыми кристаллами (см. рис. 1д), диаметр которых не превышал первых единиц микрон, что не позволило определить их состав методом РСМА с высокой надежностью. Сопоставление составов матрицы и чистых индивидов шпинели в данной зоне показало, что эта фаза может являться хмаралитом (бериллийсодержащим аналогом сапфирина). Конечным продуктом синтеза в образце БИК30 выступал монокристалл БИ (см. рис. 1е). Он образовался в центральной части тигля и был окружен поликристаллами БИ. Расшифровка состава монокристалла требует привлечения дополнительных методов исследования: в рассчитанной по данным РСМА формуле в его составе наблюдается избыток катионов (0.14 форм. ед.) – вероятно, магния. Это явление необычно для структурного типа берилла, однако отмечалось нами ранее при кристаллизации БИ с золь-гель подготовкой (Мамонтова и др., 2015).

Отметим присутствие всех четырех видообразующих компонентов в кристаллизовавшихся фазах: как основной (БИ), так и примесных. Это характерная черта исследуемой системы.

Примечательно соотношение видообразующих элементов первично закристаллизовавшегося метастабильного БИ в композициях в зависимости от содержания кордиеритового минала. Так, при исходной доле кордиерита 10%, первый кристаллический слой характеризовался дефицитом магния и кремния при избытке алюминия. При увеличении исходной доли кордиеритового минала до 30% начальный этап кристаллизации представлен БИ лишь с некоторым избытком кремния. Специфика исследуемой системы в том, что движение состава от БИ в сторону кордиерита означает в первую очередь увеличение доли ионов магния и повышение соотношения $MgO:SiO_2$ (заметим, что затравкой в обоих случаях являлся также кордиерит). На фазовом уровне это проявляется в “сбросе” избыточных компонентов в примесную шпинель. По мере удаления от затравки и укрупнения кристаллов присутствие достаточного количества магния в системе становится более очевидным. Так, в композиции БИК10 происходит фазообразование с посте-

пенным подстраиванием состава кристаллообразующей среды (остатков расплава) к стабильному БИ. В аналогичных условиях опыта в композиции БИК30 весь материал вовлекается в формирование конечной фазы, образуя метастабильную фазу со структурой β -кварца, являющуюся генетическим предшественником БИ (Мамонтова и др., 2018). Вероятно, на последовательность фазообразования здесь влияет комплекс факторов, включая изменение вязкости расплава с возрастанием доли кремнеземной составляющей, изменение скорости массопередачи благодаря увеличению количества малых ионов и т. д. Характер сокристаллизации изоструктурных и генетически связанных фаз (формирующегося и равновесного БИ, фазы со структурой β -кварца, а также реликтового кордиерита на первом этапе синтеза) определяется, по нашему мнению, действием химического фактора.

ВЫВОДЫ

В результате последовательной кристаллизации слоев $Be-Mg-Al$ -силикатного расплава:

- получены зональные слитки, фиксирующие всю фазовую эволюцию силикатного расплава состава области существования бериллиевого индиалита в условиях температурного градиента вещества заданного состава, которая зависит от исходного состава шихты;

- показано, что в условиях эксперимента (воздушная атмосфера, инертный тигель, скорость охлаждения 1 град/ч, 0.5 мас. % Cr_2O_3) хром сосредотачивается преимущественно в фазах, содержащих октаэдрически координированный алюминий, и в небольшом количестве изоморфно входит в кристаллическую решетку БИ; благодаря хромофорным свойствам, проявляемым хромом в данных локациях, уверенно дифференцированы зоны сформировавшихся слитков;

- получены новые данные о возможных фазовых ассоциациях, кристаллизующихся в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, совместно или с полным замещением стабильной фазы со структурой берилла при различном соотношении миналов бериллиевого индиалита и кордиерита в исходной смеси.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность М.А. Михайлову (ИГХ СО РАН), внесшему основополагающий вклад в исследование бериллиевого индиалита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белозерова О.Ю., Михайлов М.А. (2017) Оценка однородности синтезированного бериллийсодержащего силикатного стекла с целью его использования как стандартного образца предприятия при рентгено-спектральном микроанализе силикатов. *Журн. ана-*

- лит. химии, **72**(7), 686-694. <https://doi.org/10.7868/S0044450217050048>
- Демина Т.В., Михайлов М.А. (1993) Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе. *Минералог. журн.*, **15**(1), 61-70.
- Демина Т.В., Михайлов М.А. (2012) Температурная эволюция расплава $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (по данным кристаллооптического изучения продуктов закалки). *Зап. РМО*, **141**(2), 101-115.
- Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. (2015) Кристаллохимический аспект преобразования вещества в ряду аморфный гель–кристаллический $Mg-Be-Al$ -силикат в субсолидусных условиях. *Кристаллография*, **60**(1), 21-27. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010130>
- Мамонтова С.Г., Богданова Л.А., Зеленцов С.З., Белозерова О.Ю. (2018) Фазовые ассоциации и кристаллохимическое наследование при субсолидусной кристаллизации $Be-Mg-Al$ -силикатов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (12), 76-80. <https://doi.org/10.1134/S0207352818120132>
- Михайлов М.А., Демина Т.В. (1998) Изменение составов и метрики элементарных ячеек в рядах твердых растворов бериллиевого индиалита, кордиерита и берилла. *Зап. ВМО*, (3), 22-37.
- Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Зеленцов С.З., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. (2018) О сосуществовании химически сходных стабильной и метастабильных фаз в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (8), 24-29. <https://doi.org/10.1134/S0207352818080139>
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. (2007a) Распределение видообразующих и примесных катионов между пирамидами роста граней пинакоида и призмы в кристаллах берилла, кордиерита и бериллиевого индиалита. *Геология и геофизика*, **48**(11), 1189-1200.
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. (2007b) О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$. *Зап. РМО*, **136**(7), 199-213.
- Михайлов М.А., Демина Т.В. (2010) Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях. *Кристаллография*, **55**(4), 741-748.
- Минералы. Справочник. (1981) (Под общ. ред. акад. Ф.В. Чухрова). Т. III, вып. 2. Силикаты с линейными трехчленными группами, кольцами и цепочками кремнекислородных тетраэдров. М.: Наука, 614 с.
- Печерская С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А., Белозерова О.Ю. (2003) Симметрия и упорядочение соединений со структурой берилла в обогащенной магнием части системы бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл. *Кристаллография*, **48**(3), 409-415.
- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A., Demina T.V. (2017) Investigation of synthesized Be-bearing silicate glass as laboratory reference sample at X-ray electron probe microanalysis of silicates. *Spectrochim. Acta Pt B: Atomic Spectroscopy*, **127**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.007>
- Mikhailov M.A. (2005) The co-crystallization of beryl-structure compounds in the $Al_2Be_3Si_6O_{18} - Mg, Ca/F, Cl$ system. *Crystal Growth*, **275**(1-2), 861-866. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.125>

REFERENCES

- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A. (2017) Assessment of the homogeneity of the synthesized beryllium-bearing silicate glass for its use as a quality control material in the X-ray electron probe microanalysis of silicates. *J. Analytical Chemistry*, **72**, 815-822 (translated from *Zhurn. analit. khimii*, **72**(7), 686-694). <https://doi.org/10.1134/S1061934817050045>
- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A., Demina T.V. (2017) Investigation of synthesized Be-bearing silicate glass as laboratory reference sample at X-ray electron probe microanalysis of silicates. *Spectrochim. Acta Pt B: Atomic Spectroscopy*, **127**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.007>
- Demina T.V., Mikhailov M.A. (2012) Thermal evolution of the $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ melt (according to data of the crystal optics study of its quenching products). *Зап. РМО*, **141**(2), 101-115. (In Russ.)
- Demina T.V., Mikhailov M.A. (1993) Formation of beryllian indialite during solid-phase interaction in the system. *Mineralog. zhurn.*, **15**(1), 61-70. (In Russ.)
- Mamontova S.G., Bogdanova L.A., Belozerova O.Yu., Zelentsov S.Z. (2018) On the Phase Associations and Crystal-Chemical Inheritance of $Be-Mg-Al$ Silicates during Subsolidus Crystallization. *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(6), 1204-1208 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, (12), 76-80). <https://doi.org/10.1134/S1027451018050646>
- Mamontova S.G., Mikhailov M.A., Demina T.V., Belozerova O.Yu., Bogdanova L.A. (2015) Crystallochemical aspect of the substance in the amorphous gel-crystalline $Mg-Be-Al$ silicate series under solid-state conditions. *Crystallogr. Rep.*, **60**, 16-22 (translated from *Kristallografiya*, **60**(1), 21-27). <https://doi.org/10.1134/S1063774515010137>
- Mikhailov M.A. (2005) The co-crystallization of beryl-structure compounds in the $Al_2Be_3Si_6O_{18} - Mg, Ca/F, Cl$ system. *Crystal Growth*, **275**(1-2), 861-866. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.125>
- Mikhailov M.A., Demina T.V. (1998) Changes in the compositions and metrics of unit cells in the series of solid solutions of beryllian indialite, cordierite and beryl. *Зап. ВМО*, (3), 22-37. (In Russ.)
- Mikhailov M.A., Demina T.V. (2010) Crystallization of beryllian indialite from its own melt under oxidizing conditions. *Crystallogr. Rep.*, **55**(4), 695-702 (translated from *Kristallografiya*, **55**(4), 741-748). <https://doi.org/10.1134/S1063774510040279>
- Mikhailov M.A., Demina T.V., Belozerova O.Yu. (2007a) Partitioning of species-forming and impurity cations among growth pyramids of pinacoid and prism faces in crystals of beryl, cordierite, and beryllian indialite. *Rus. Geol. Geophys.*, **48**(11), 923-932 (translated from *Geolog. Geofiz.*, **48**(11), 1189-1200). <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.02.013>
- Mikhailov M.A., Demina T.V., Mamontova S.G., Bogda-

- nova L.A. (20076) On the mechanisms of changes in the coordination numbers of Mg and Al in the central part of the MgO–BeO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Zap. RMO*, **136**(7), 199-213. (In Russ.)
- Mikhailov M.A., Mamontova S.G., Zelentcov S.Z., Demina T.V., Belozerova O.Yu., Bogdanova L.A. (2018) On the Coexistence of Chemically Similar Stable and Metastable Phases in the BeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ System. *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(4), 756-760 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniya*, (8), 24-29). <https://doi.org/10.1134/S1027451018040328>
- Minerals. Reference book. (1981) (Ed. by F.V. Chukhrov). V. III, pt 2. Silicates with linear three-membered groups, rings and chains of silicon-oxygen tetrahedra. Moscow, Nauka Publ., 614 p. (In Russ.)
- Pecherskaya S.G., Mikhailov M.A., Demina T.V., Bogdanova L.A., Belozerova O.Yu. (2003) Symmetry and ordering of compounds with a beryl-type structure in the Mg-enriched part of the beryllium indialite – cordierite – beryl system. *Crystallogr. Rep.*, **48**(3), 363-369 (translated from *Kristallografiya*, **48**(3), 409-415). <https://doi.org/10.1134/1.1578115>