

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВМО  ОИ

1817-1987

ПРОБЛЕМЫ
КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ
И ЭНДОГЕННОГО
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

*Всесоюзному
Минералогическому
Обществу*

150 лет



ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
ALL-UNION MINERALOGICAL SOCIETY

THE PROBLEMS
OF CRYSTAL CHEMISTRY
OF MINERALS
AND ENDOGENEOUS
MINERAL FORMATION

PUBLISHING OFFICE «SCIENCE»
LENINGRAD BRANCH

LENINGRAD — 1 9 6 7

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

549 + 553.035

ПРОБЛЕМЫ
КРИСТАЛЛОХИМИИ
МИНЕРАЛОВ
И ЭНДОГЕННОГО
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

1122



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ЛЕНИНГРАД — 1 9 6 7



РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор чл.-корр. АН СССР *П. М. Татаринев*,
зам. главного редактора канд. г.-м. наук *Д. В. Рундквист*

Члены редколлегии:

акад. *Н. В. Белов*, докт. г.-м. наук *В. И. Герасимовский*, докт. г.-м. наук *М. Н. Годлевский*, проф. *В. В. Доливо-Добровольский*, акад. *Д. С. Коржинский*, проф. *А. А. Кухаренко*, чл.-корр. АН УССР *Е. К. Лазаренко*, проф. *Н. К. Морозенко*, докт. г.-м. наук *А. С. Поваренных*, проф. *С. П. Соловьев*, проф. *В. Б. Татарский*, проф. *И. И. Шафрановский*, отв. секретарь *Ю. Б. Марин*

С. П. СОЛОВЬЕВ

**ВКЛАД МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
В ПОЗНАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ БОГАТСТВ
ЗА 150-ЛЕТНИЙ ПЕРИОД (1817—1967 гг.)**

Минералогическое общество было организовано в 1817 г. в Петербурге. В основании Общества участвовало 33 «любителя природы», среди которых были выдающиеся ученые — В. М. Севергин, Д. И. Соколов и др. Собравшись на квартире доктора философии Л. И. Панснера, они решили учредить Общество под названием «Санкт-Петербургское минералогическое общество», определив цели и структуру Общества в принятом постановлении.

В постановлении, которое по существу являлось уставом, указывалось, что Минералогическое общество в своей деятельности должно охватывать все «неорганические произведения природы, в земле и на поверхности оной находящиеся», а также вести «усовершенствование и всеобщее распространение познаний о неорганическом царстве природы».

В первом же параграфе упомянутого устава подчеркивалось, что «предмет, которым сие Общество предполагает заниматься, есть Минералогия во всем пространстве сего слова», и дальше разъяснялось широкое понимание этого положения.

Что касается обязанностей членов — жителей России, то одной из них (параграф 14) было «собирать ископаемые своего округа, испытывать их действительное и даже возможное употребление и присылать оные или другие для Общества полезные известия и найденные произведения природы».

В тех условиях Общество также ставило себе целью (параграф 24) составить соответствующие коллекции, а именно по возможности добиться «полного собрания горных пород и . . . всех в Российском государстве находящихся одинаких и сложных минералов с изъяснением мест рождения их по географическому расположению».

С самого основания Минералогическое общество стремилось объединить всех деятелей в области геологических наук, и прежде всего исследователей минералов горных пород и полезных ископаемых.

Как на заседаниях, так и на страницах печатного органа Минералогического общества стали рассматриваться многие вопросы, касающиеся строения, вещественного состава земной коры и ее разнообразных недр.

Характер всесторонней деятельности Общества довольно подробно отражен в его изданиях, первый том которых был опубликован в 1830 г. Сначала (1830—1842 гг.) эти сборники выходили под названием «Труды Минералогического общества», а с 1842 по 1863 г. — под другими на-

званиями. Все эти публикации составили первую серию изданий Минералогического общества.

Позже периодические издания Общества стали выходить под новым названием, а именно «Записки Императорского С.-Петербургского минералогического общества» (вторая серия), первая часть которых опубликована в 1866 г. С тех пор и до наших дней регулярно выходит печатный орган Общества, именуемый в 1918 г. — «Записки Минералогического общества», с 1923 г. — «Записки Российского минералогического общества», с 1933 г. — «Записки Всероссийского минералогического общества», а с 1948 г. — «Записки Всесоюзного минералогического общества». Под этим названием журнал Общества выходит и в настоящее время.

Таким образом, вторая серия изданий Общества, т. е. «Записки . . .», уже отметила столетие (1866—1966 гг.) своего существования.¹

Подчеркнем, что указанный периодически выходящий журнал Общества был первым отечественным специализированным в области геолого-минералогических наук изданием, в котором находили отражение успехи в изучении неорганической природы, и прежде всего минеральных богатств.

Параллельно с выходом отмеченного журнала с 1869 г. печатались сборники Минералогического общества под наименованием «Материалы для геологии России», в которых помещались результаты геологического исследования тех или иных участков России.

За полуторастолетний период существования Минералогического общества в его изданиях опубликованы обширнейшие материалы, перечень которых здесь, конечно, не может быть приведен.

Ниже ограничимся лишь краткой характеристикой части главнейших работ, касающихся а) исследования минералов и горных пород, б) геологических исследований и поисков полезных ископаемых.

Попутно коснемся ряда методов изучения указанных объектов.

Исследования минералов и горных пород

Уже в первых томах «Трудов Минералогического общества», изданных в 1830—1842 гг., имеются заметки о некоторых минералах и горных породах, в частности минералогические заметки И. Н. Менге, сделанные им во время путешествия по Уралу, и статья Я. Г. Зембницкого «О шокшинских и соломенских камнях», найденных в районах, прилегающих к Онежскому озеру.

В последующих томах первой серии изданий Минералогического общества напечатано довольно много статей,² посвященных характеристике разнообразных минералов (андалузита, апатита, берилла, брукита, граната, диоптаза, меланита, ортита, оттрелита, палыгорскита, пироксена, пирохлора, самарскита, скаполита, слюд, скородита, топаза, уваровита и др.). Подавляющая часть их обнаружена (местами впервые) в различных районах как европейской части России, так и Сибири. Ряд статей сопровождается химическими анализами некоторых минералов. В качестве примеров укажем на сообщение А. Комонена (1843 г.), в котором рассматриваются химические данные об уваровитах и лейхтенбергитах, и

¹ Заметим, что «Записки Минералогического общества в Петербурге стали издаваться раньше печатных периодических органов многих других минералогических обществ мира (американского, английского, французского и др.).

² Названия этих статей, опубликованных в 16 томах первой серии изданий Минералогического общества (за период 1830—1863 гг.), интересующиеся найдут в указателе, составленном Н. И. Кокшаровым и напечатанном в 1867 г.

на статьи крупнейшего ученого, создателя периодического закона химических элементов — Д. И. Менделеева, о химизме финляндских ортитов и пироксенов, опубликованные в 1854—1856 гг.

В части сообщений характеризуются горные породы различного состава и генезиса (магматического, осадочного и метаморфического), в частности сравнительно подробно описаны валуны «первобытных пород» (гранитов, базальтов, гнейсов, кристаллических «сланцев» и др.) Петербургской губернии и прилегающих к ней районов.

Действительными членами Минералогического общества написан ряд учебников, по которым учились тогдашние поколения геологов. Так, например, в 1839 г. вышел «Курс геогнозии» в трех частях одного из учредителей Минералогического общества Д. И. Соколова. Во второй части этого труда дается описание горных пород, а более 100 страниц третьей части работы посвящены «огненным породам», которые автор подразделил на три ряда или, как он их называет, «почвы»: вулканическую, порфиристую, гранитовую. Если применить современную терминологию, относящуюся к магматическим горным породам, то нетрудно видеть, что речь идет об эффузивных, жильных (а также гипабиссальных) порфиридитного характера и глубинных горных породах.

Следует иметь в виду, что Д. И. Соколовым также было составлено «Руководство к минералогии с присовокуплением статистических сведений о важнейших солях и металлах».

В отдельных сообщениях рассматриваются методы исследования кристаллических веществ. К этой категории работ, например, относится статья выдающегося русского ученого А. В. Гадолина «О методе определения удельного веса минералов» (1857 г.).

Много материалов о минералах и горных породах находим во второй серии изданий Минералогического общества, т. е. «Записках»,³ первый том (часть) которых вышел в 1866 г.

Среди них особое место занимают сообщения крупного ученого Н. И. Кокшарова (впоследствии академика), и прежде всего его классические работы, которые он объединил под названием «Материалы к минералогии России»,⁴ снабженные большим количеством иллюстраций.

Им был выполнен гигантский труд по точному измерению более чем 400 минералов. Часть минералов, в том числе брукит, волластонит, желтый канкринит, эвклаз и др., он обнаружил впервые в России. В результате прежние (чисто словесные) описания минералов были заменены точными характеристиками, и прежде всего морфологическими (с приведением соответствующих кристаллографических данных), и точным изображением кристаллов.

Появление в печати «Материалов к минералогии России» имело большое значение для развития минералогии не только в нашей стране, но и в мире. Этот основной труд Н. И. Кокшарова принес ему заслуженную славу.

Крупнейший русский минералог и геохимик XX в. академик В. И. Вернадский, оценивая в целом научную деятельность Н. И. Кокшарова, пишет: «Можно сказать, что только благодаря Кокшарову мы имеем точное познание геометрической формы главных групп минералов и только после его работ явились возможными правильные обобщения и сравнения

³ «Указатели статей» к «Запискам» (вышедшим во второй половине XIX столетия и начале XX в.) составлены: за период с 1866 по 1884 г. — Е. С. Федоровым (опубликован в 1885 г.), с 1885 по 1895 г. — Л. Н. Зверинцевым (напечатан в 1898 г.), с 1895 по 1909 г. — П. В. Виттенбургом (опубликован в 1911 г.).

⁴ Публикация части этих материалов началась в начале второй половины XIX столетия.

тех явлений, для познания которых форма является главной и решающей».⁵

Продолжателем Н. И. Кокшарова в известной мере был его ученик П. В. Еремеев, который много творческих сил отдал исследованию значительного ряда минералов (аксинита, андалузита, апатита, гейландита, касситерита, сфена, перрусита и др.), причем существенное место в его научных работах занимала проблема псевдоморфоз.

В части работ, опубликованных на страницах «Записок», рассматриваются некоторые теоретические вопросы кристаллографии и минералогии. К таким сообщениям, например, следует отнести работы А. В. Гадолина «Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала» (1869 г.), труды Е. С. Федорова «Начала учения о фигурах» (1885 г.) и «Симметрия правильных систем фигур» (1891 г.). В последнем сочинении дается первый вывод 230 пространственных групп — 230 геометрических законов, по которым могут располагаться атомы внутри кристаллов. Важное значение этого труда выяснилось позже, когда стал широко применяться рентгеновский анализ для исследования минералов.

Шестидесять годы прошлого столетия в отечественной петрологии ознаменовались введением поляризационного микроскопа, и одним из первых русских исследователей, применившим микроскопический метод для более глубокого изучения горных пород, был А. П. Карпинский.⁶

Микроскопический метод исследования горных пород быстро поднял русскую петрологию на более высокую ступень.

Научная деятельность А. П. Карпинского, как известно, многогранна. Часть его многочисленных работ, в том числе напечатанных в «Записках», посвящена горным породам, и на протяжении своей долгой жизни он не раз останавливал свое внимание на вопросах петрологии.

Первая его работа по петрографии, опубликованная в 1869 г., касалась авгитсодержащих пород, находящихся в районах Мулдакаево и Качканар, причем при создании этого труда был применен упомянутый микроскопический метод исследования.

Его перу принадлежит описание многих горных пород, в том числе щелочных пород Ильменских гор (1902 г.), гроссулитов из Забайкалья (1903 г.), вулканических продуктов Камчатки (1907 г.) и др.

А. П. Карпинский в своих работах рассмотрел и некоторые проблемы петрологии. Он коснулся вопросов классификации и номенклатуры горных пород, высказал свое мнение о существовавших тогда петрографических законах, в частности подверг критике так называемые пять законов Наумана.

Почти одновременно с А. П. Карпинским значительную активность в изучении горных пород проявил действительный член Минералогического общества И. В. Мушкетов. Он не только внес большой вклад в дело изучения геологического строения ряда районов нашей страны, особенно Средней Азии, но много сил отдал исследованию горных пород. Многочисленные данные о различных горных породах мы находим в его монографическом труде «Туркестан» (1886 г.) и ряде других работ. Им открыты выходы нефелиновых сиенитов и близких к ним пород в Туркестанском хребте (долина Сабых и др.).

Напомним, что И. В. Мушкетов является автором «Краткого курса петрографии» (1895 г.).

⁵ В. И. Вернадский. Памяти Н. И. Кокшарова и А. В. Гадолина. Бюллетень Общества естествоиспытателей, 1892, т. 6, № 4.

⁶ А. П. Карпинский стоял во главе Минералогического общества в течение почти четырех десятилетий (с 1899 по 1936 г.).

В конце прошлого столетия и в первые десятилетия нашего века как на заседаниях Минералогического общества, так и на страницах его печатного органа выступила большая группа исследователей минералов и горных пород, в том числе такие выдающиеся ученые, как А. К. Болдырев, В. И. Вернадский, Г. (Ю.) В. Вульф, А. П. Герасимов, П. В. Еремеев, А. Н. Заварицкий, П. А. Землячский, А. П. Карпинский, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, И. А. Морозевич, В. В. Никитин, Я. В. Самойлов, Е. С. Федоров, А. Е. Ферсман и др. Ниже кратко остановимся на исследованиях некоторых из них.

Как известно, Е. С. Федоров был не только крупнейшим кристаллографом, но и выдающимся петрографом. В течение ряда лет (вплоть до конца своей жизни, т. е. до 1919 г.) он читал курс петрографии студентам Горного института. Много сил и времени отдал Е. С. Федоров исследованию разнообразных горных пород побережья Белого моря, Урала и некоторых других районов нашей Родины. Особенно большую роль Е. С. Федоров сыграл в развитии методов петрографических исследований. Достаточно вспомнить создание им универсального (федоровского) столика для исследования кристаллических веществ, первая модель которого была продемонстрирована в 1892 г. на одном из заседаний Минералогического общества.

В некоторых работах Е. С. Федорова затрагивался также ряд общих вопросов петрологии. Так, в статье «О новой группе изверженных пород» (1896 г.) и некоторых других он излагает идею о последовательном выделении минералов из магмы и отсортровке их по удельному весу.

Значительно позже, в статье «Важный шаг научной петрографии» (1916—1917 гг.), Е. С. Федоров писал по поводу новых данных, опубликованных в работе Н. Боуэна «Последние стадии эволюции изверженных пород», что они делают понятной «... схему, по которой расщепляется большинство магм, если только раньше образующиеся кристаллы осаждаются по удельному весу и уносятся в другие районы общей магмы, а в этом, по автору, так же как за долго раньше и составителем этой заметки (т. е. Е. С. Федоровым, разрядка наша, — С. С.), и проявляется в наибольшей степени дифференциация магмы». Таким образом, Е. С. Федоров был одним из первых исследователей, разрабатывающих теорию дифференциации, которую в настоящее время принято называть гравитационно-кристаллизационной дифференциацией.

С трибуны Минералогического общества говорилось и о новых отраслях наук, связанных с изучением минералов, горных пород и руд, например геохимии.

Так, в 1915 г. виднейший минералог В. И. Вернадский выступил на заседании Общества с докладом явно выраженного геохимического характера «О сероводороде в России в связи с его значением в земной коре», представлявшим несомненный интерес во многих отношениях. В последующие годы он не раз выступал в стенах Минералогического общества на геохимические темы. В. И. Вернадского по праву можно назвать основоположником геохимии в нашей стране. Исследователям минералов, горных пород и рудных образований хорошо известен его выдающийся труд «Очерки геохимии», который был переведен на многие языки и оказал огромное влияние на развитие геохимической мысли.

Здесь мы не имеем возможности охарактеризовать все стороны научной деятельности В. И. Вернадского, тесно связанные с Обществом. Отметим лишь, что диапазон его научных интересов был необычайно широким. Академик А. П. Виноградов в своей речи, произнесенной по случаю столетия со дня рождения В. И. Вернадского, сказал, что В. И. поражал «богатством и глубиной знания во многих областях кристаллографии

и минералогии, геохимии и биогеохимии, геологии и радиогеологии, биохимии и почвоведения, гидрологии, истории знания и др.»⁷

Творческое развитие геохимия получила в работах яркого исследователя минералов академика А. Е. Ферсмана, который сделал ряд сообщений о своих работах с трибуны Минералогического общества.

Важными в различных аспектах были сообщения действительного члена Минералогического общества А. Н. Заварицкого (впоследствии академика), в частности физико-химического характера, имевшие большое теоретическое значение. В дальнейшем А. Н. Заварицкий своими многочисленными трудами внес не только значительный вклад в познание различных групп горных пород, но и оказал большое влияние на развитие петрологической мысли.

В тридцатые годы и последующие десятилетия значительная часть опубликованных на страницах «Записок» работ посвящена минералам и горным породам.

Рассмотрен ряд общих вопросов минералогии и кристаллографии, в том числе касающихся определения понятия «минерал», парагенетических соотношений минералов, зарождения минералов, значения газовых и жидких включений в минералах, роли коллоидов в минералообразовании, применения кристалло-морфологического анализа для решения минерагенетических задач и некоторых других проблем, относящихся к генезису минералов.

Много материала отведено изложению результатов исследования минералов из различных месторождений Советского Союза (включая и пегматитовые), причем нередко в этих статьях затрагиваются общие вопросы, касающиеся отдельных классов минералов, и прежде всего силикатов. Приводятся обзоры новых минералов (открытых как в СССР, так и за рубежом). В части сообщений рассматриваются материалы экспериментальной минералогии, синтеза минералов и вообще искусственных минералов.

В области кристаллографии приведено много данных о структуре, рентгенометрии, кристаллофизике, форме минералов и некоторых искусственных соединениях.

Обсуждаются также вопросы общего характера, как например вопрос о гомологии кристаллов, проблема влияния среды на образование форм кристаллов, эволюция учения о кристаллическом состоянии вещества, вопрос об изображении атомных структур и др.

Петрологические сообщения занимают видное место в публикациях Общества. Значительное количество статей и заметок посвящено характеристике различных горных пород (и слагающих их пороодообразующих минералов) многих районов Советского Союза, часто с приведением интерпретации полученных материалов.

На страницах журнала нашли отражение как магматические горные породы (кислого, основного, ультраосновного и щелочного характера), так и различного рода метаморфические, в том числе метасоматические горные породы, а частью и осадочные образования.

Подвергнуты рассмотрению и общие вопросы петрологии, такие как происхождение щелочных пород, различные гипотезы, связанные с образованием кислых пород, проблемы, относящиеся к происхождению магмы (в частности, дающей базальтовые породы), вопросы об этапах глубинного магматического процесса, отделения летучих компонентов из магматических расплавов (в связи с рассмотрением ряда физико-химических систем), об осмотической дистилляции, зависимости минералообразова-

⁷ А. П. В и н о г р а д о в. Научное наследство В. И. Вернадского. В кн.: Химия земной коры. Изд. АН СССР, 1963.

ния в горных породах от глубины, генезисе пегматитов, вопросы, связанные с физико-химической расшифровкой ряда природных процессов, распределение магматических горных пород в пространстве и времени, связь оруденения с интрузиями, эволюция и генетические типы некоторых групп горных пород, вопросы, относящиеся к петрохимии, распределению элементов-примесей в порообразующих минералах, структурной петрологии и др.

Существенное внимание уделено проблемам метасоматических процессов и обусловленных ими продуктов (скарны, грейзены, вторичные кварциты, пропилиты и др.), рассматриваются процессы гранитизации, метасоматического минералообразования, проблемы, связанные с околорудными измененными горными породами, особенности развития различных метаморфических горных пород во времени, метасоматическая зональность, вопрос о подвижности элементов и др.

Часть статей касается экспериментальной петрологии, терминологии и классификации горных пород, изучения технических камней и методов исследования горных пород, в том числе универсального (федоровского) метода и его усовершенствования.

Здесь уместно отметить, что Минералогическим обществом были выпущены отдельной книгой «Новые диаграммы» (В. В. Никитина) для определения полевых шпатов, а на страницах «Записок» опубликованы диаграммы для определения высокотемпературных плагиоклазов.

Не оставлены без внимания метеориты и их происхождение и некоторые геохимические проблемы, например распределение элементов по зонам земного шара, вопрос об атомных объемах и др.

Геологические исследования и поиски полезных ископаемых

В публикациях Минералогического общества, составляющих первую серию изданий, т. е. вышедших в свет в первой половине прошлого столетия, помещено значительное количество работ, в которых характеризуются результаты геологического изучения и поисков полезных ископаемых в различных районах России, причем многие из них сопровождаются геологическими картами, разрезами, схемами расположения рудных или нерудных образований и т. п.

В качестве примеров укажем на труды и геологические карты Т. Страндвейса (1819, 1830 гг.), С. С. Куторги (1852 г.) и др., освещающие геологическое строение Петербургской губернии и сопредельных с ней областей; Г. Д. Романовского (1855—1856 гг.) и др., излагающие геологические черты Рязанской губернии; А. Д. Озерского (1843 г.), М. Козитцкого (1844 г.) и др., характеризующие состав и размещение полезных ископаемых в ряде участков Урала. Так, в сообщении А. Д. Озерского рассматриваются крупные самородки золота. Данная работа сопровождается цветной иллюстрацией, на которой в натуральную величину показан один из крупнейших самородков золота мира (весом 2 пуда 7 фунтов и 92 золотника, т. е. почти 35 кг), найденный в золотосодержащем аллювии на Урале (близ Зарево-Александровска).

Сообщение М. Козитцкого касается уральской платины.

Больше того, в части статей приводятся те или иные данные исследований геологии и минеральных богатств некоторых районов Сибири.

Во второй половине XIX столетия Минералогическое общество берет на себя руководство систематическим геологическим исследованием России.

После того как финансирование геологических экспедиций Общества было благоприятно разрешено, встал вопрос о плане исследований. На заседании Минералогического общества 22 апреля 1866 г. дирекцией

Общества был предложен план, согласно которому «означенные исследования должны быть преимущественно детальные, и результаты их наносимы на специальные карты (в масштабе 3 версты в дюйме), составленные для западной части европейской России Военно-топографическим депо.

Дирекция не исключает исследований, имеющих целью решение более общих геологических вопросов, но во всяком случае отдает предпочтение исследованиям первого рода.⁸

Итак, с 1866 г. начались под руководством Минералогического общества систематические геологические исследования, и прежде всего европейской части России.

В последующие годы второй половины XIX столетия этими геологическими исследованиями были захвачены не только север (окрестности Ладожского и Онежского озер, Петербургская, Вологодская и другие губернии), но и средняя полоса европейской части России, а также Приуралье, Поволжье и юг (включая Нижнее Приднепровье, Крым, бассейн нижнего течения Дона, Ставрополье).

Часть из этих исследований имеет явно прикладной характер. Например, сообщение С. Конткевича (1880—1882 гг.) о месторождениях железа на юге России, к которому приложена геологическая карта окрестностей Кривого Рога, с нанесением выходов железистых кварцитов; работа В. Домгера (1882 г.) с геологической картой вдоль линии Уральской горнозаводской железной дороги (с указанием железных рудников и месторождений каменного угля); статья Ю. Богданова (1883 г.) о Кузнецком каменноугольном бассейне; сообщение В. В. Бека и И. В. Мушкетова «О нефрите и его месторождениях» (1883 г.), и многие другие.

Уже после ряда лет этих геолого-поисковых исследований особая Комиссия при Обществе предприняла составление геологической карты. На эту карту, как указано в отчете секретаря Общества П. А. Пузыревского, были «нанесены все исследования наших геологов», а «неисследованные пространства остались незакрашенными».⁹

Упомянутая геологическая карта демонстрировалась на одном из собраний Общества.

Следует подчеркнуть, что эта карта была ценной еще в том отношении, что служила Обществу для планирования дальнейших геологических исследований и поисков полезных ископаемых на территории России.

Эта важная во многих отношениях деятельность Минералогического общества получила высокую оценку научной общественности. А. П. Герасимов в своей речи, произнесенной по случаю столетнего юбилея Общества, отмечает, что этот период представляет «блестящую полосу в жизни Общества, когда оно несло едва ли не главную часть работы по изучению геологии России . . . от финских хладных скал до пламенной Колхиды».¹⁰

В 1882 г. возник Геологический Комитет (ныне Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт — ВСЕГЕИ), причем организация его происходила при ближайшем участии некоторых членов Минералогического общества, и прежде всего А. П. Карпинского, Ф. Н. Чернышева и др. С созданием этого специального правительственного геологического учреждения функции Общества по руководству систематической геологической съемкой европейской части России в основном перешли к Геологическому Комитету.

В этих условиях Минералогическое общество стало уделять больше внимания тематическим исследованиям.

⁸ «Записки Минералогического общества», 1867, ч. 2, стр. 401.

⁹ Там же, 1870, ч. 5, стр. 390.

¹⁰ «Геологический вестник», 1917, т. III, стр. 9—27.

Многие ценные материалы о геологическом строении и минеральных ресурсах, собранные во второй половине XIX в. и первые десятилетия нашего столетия членами Минералогического общества (Н. И. Андрусовым, А. Д. Архангельским, К. И. Богдановичем, А. А. Борисяком, А. П. Герасимовым, Н. Головкинским, В. В. Докучаевым, А. А. Иностранцевым, А. П. Карпинским, И. И. Лагузеном, И. В. Мушкетовым, Г. Д. Романовским, Ф. Н. Чернышевым, Ф. Ю. Шмидтом, Я. С. Эдельштейном, Н. Н. Яковлевым и др.), нашли отражение на страницах «Записок» Минералогического общества, а также в специальных сборниках Общества под названием «Материалы для геологии России».

После Великой Октябрьской социалистической революции и особенно по окончании Великой Отечественной войны (т. е. после 1945 г.) некоторые разделы геологических наук (палеонтология, тектоника, стратиграфия) перестали быть предметом обсуждения как на заседаниях, так и на страницах «Записок» Минералогического общества. Главное внимание стало уделяться минералогии, кристаллографии, петрологии, геохимии и учению о полезных ископаемых.

Общие вопросы, связанные с учением о полезных ископаемых, не раз были предметом обсуждения в стенах и в печати Общества. Рассмотрению подверглись различные теории образования магматических рудных месторождений, причины движения гидротермальных растворов, роль вмещающей среды в процессах эндогенного рудообразования, закономерности размещения месторождения полезных ископаемых в зависимости от геологического строения районов, проблемы учения о региональной металлогении, классификация постмагматических месторождений, главные промышленные семейства и типы руд, вопрос о генетической связи оруденения с магматическими массами, металлогения отдельных элементов (золота, полиметаллов и др.), проблема зональности рудных месторождений, метаморфизм минеральных месторождений, вопросы, связанные с окологрудными изменениями и др.

Часть статей была посвящена рассмотрению новых методов и аппаратуры для исследования минералов, горных пород и полезных ископаемых. В частности, за послевоенное время (т. е. после 1945 г.) получило отражение дальнейшее развитие теории и практики федоровского, иммерсионного и других оптических методов исследования кристаллических веществ, люминесцентного анализа, термометрического метода, рассматривалось применение инфракрасной микроскопии, электронного парамагнитного резонанса, электронно-микроскопического и некоторых других новых методов исследования отмеченных объектов.

В настоящее время деятельность Всесоюзного минералогического общества протекает не только в различных городах Российской Федерации, но и в союзных республиках.

Если до Великой Отечественной войны Минералогическое общество не имело ни одного филиала, то за период 1946—1966 гг. организовано 16 отделений Всесоюзного минералогического общества: Азербайджанское, Армянское, Бурятское, Восточно-Сибирское, Западно-Сибирское, Казахстанское, Киргизское, Кольское, Красноярское, Московское, Северо-Кавказское, Средне-Волжское, Таджикистанское, Узбекистанское, Украинское, Уральское.

Упомянутые отделения проводят значительную научно-общественную работу, а часть отделений имеет свои печатные органы, в которых публикуются различные геолого-минералогические сообщения.

За последние два десятилетия количество действительных членов Всесоюзного минералогического общества сильно возросло. Если в 1946 г.

действительных членов было немногим более 200 чел., то к 1966 г. количество их увеличилось почти в 40 раз.

На страницах «Записок» или на заседаниях Минералогического общества в разные отрезки времени послереволюционного периода охарактеризована жизнь и научная деятельность руководителей Минералогического общества: корифея геологической науки А. П. Карпинского (руководившего Обществом с 1899 по 1936 г.), выдающегося ученого А. П. Герасимова (ученый секретарь с 1914 г., а затем с 1936 г. председатель Общества), крупного ученого в области учения о полезных ископаемых и минералогии С. С. Смирнова (председатель Общества в 1945—1947 гг.), крупнейшего петролога А. Н. Заварицкого (председатель Общества в 1947—1952 гг.), выдающегося ученого в области петрологии В. А. Николаева (руководившего Обществом с 1952 по 1960 г.), яркого исследователя рудных месторождений А. Г. Бетехтина (стоявшего во главе Общества с 1960 по 1962 г.).

В сообщениях, посвященных тем или иным памятным датам, обрисована научная деятельность таких виднейших ученых нашей Родины, как Д. С. Белянкин, Ю. А. Биллибин, А. К. Болдырев, В. И. Вернадский, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, В. Н. Лодочников, А. А. Полканов, В. А. Обручев, Е. С. Федоров, А. Е. Ферман и др.

При Минералогическом обществе и некоторых его отделениях работает ряд комиссий (комиссия по новым минералам, музеям и др.).

Разнообразная деятельность Всесоюзного минералогического общества привлекает внимание не только отечественных ученых, но и иностранных исследователей, некоторые из них выступают с сообщениями на страницах печатного органа Общества.

Этим не ограничивается международное значение Минералогического общества. Значительное количество материалов, помещаемых в журнале Общества, находит то или иное отражение (особенно за последние десятилетия) на страницах иностранных научных журналов, а некоторые статьи, опубликованные в «Записках», были переведены полностью и изданы за рубежом.

Одним из членов Международной минералогической ассоциации является Всесоюзное минералогическое общество, которое принимает участие в работе Ассоциации.

Из этого краткого и неполного обзора полуторавековой (1817—1967 гг.) деятельности Минералогического общества видно, что Обществом сделано немало для познания разнообразных недр и развития геологических наук.

Необходимо отдать дань глубокой признательности всем лицам, кто способствовал научному росту Общества и процветанию геолого-минералогических наук.

Славное прошлое Минералогического общества является залогом будущей успешной деятельности его на благо нашей великой Родины.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СИЛИКАТОВ И ИХ КРИСТАЛЛОХИМИЯ В СССР

Особенность кристаллохимии силикатов заключается в том, что любой прогресс в этой области становится очередной ступенью в построении просто химии силикатов, которая до сих пор в курсах химии выглядит белым пятном. Причины хорошо известны: это нерастворимость силикатов без разрушения химического соединения, что почти исключает возможность создания химии силикатов привычными «химическими методами», основанными на переводе объекта в раствор с сохранением целостности, если не всего химического соединения, то входящих в его состав анионных радикалов.

В 30-е годы, когда появились первые советские работы по структуре силикатов, царил малоблагоприятная атмосфера для фундаментальных исследований, поскольку казалось, что в результате работ В. Л. Брэгга «все уже выполнено» в этой области и остаются только детали и детали, распределение вновь расшифрованных силикатов по клеткам готовой схемы. Нельзя не отметить, что подобное настроение в широких кругах царило в течение 25 лет со времени появления «основополагающей» брэгговской «Структуры силикатов» (1930); например, в 3-м издании известных «Минералогических таблиц» Х. Штрунца (1957 г., русский перевод издан в 1961 г.) во введении воспроизводятся лишь основные силикатные мотивы, — правда, произведение совершенно исключительное впечатление в свое время, — из книги Брэгга.

Соответственно и ранние советские расшифровки были выполнены с целью дополнения новыми примерами разделов и клеток системы Брэгга. Так, структура катаплита $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Бруновский, 1936) давала второй пример силиката с тройными кремнекислородными кольцами. По сравнению с фигурировавшим у Брэгга ацентричным бенитоитом $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ в катаплите налицо и центр инверсии, и столь характерная для гексагональных структур шестерная ось b_3 .

Диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был вторым (после берилла) примером структуры с шестерными кремнекислородными кольцами (Белов, 1942). Правда, установленная структура диоптаза разрушала высказанное в книге Брэгга предположение об ортосиликатной природе диоптаза, соответствующей формуле Чермака H_2CuSiO_4 (по аналогии с имеющим ту же внешнюю и «внутреннюю» симметрию ($C_{3i}^2 = R3$) ортосиликатом-фенакитом Be_2SiO_4). Все же симметрия диоптаза не гексагональная, как в берилле, а ромбоэдрическая, которая в шестерном кольце заставляет три Si-тетраэдра «смотреть вверх» по тройной оси, а три других — вниз. Кроме того, диоптаз оказался цеолитом, и ромбоэдричность его колец

тесно связана с ромбоэдрической симметрией заключенного в полость шестерного кольца из молекул H_2O , «вырезки» из ромбоэдрической структуры льда (Белов и др., 1952).

Структура рамзаита $Na_2Ti_2Si_2O_9$ (Белов, Беляев, 1949) дополнила «классическую» кристаллохимию силикатов еще одним примером силиката с пироксеновой цепочкой $[Si_2O_6]_\infty$, в точности по своей геометрии повторяющей кремнекислородную цепочку диопсида $CaMg[Si_2O_6]$ и энстатита $Mg_2[Si_2O_6]$, но в рамзаите эта метасиликатная цепочка «прячется» внутри минерала с отношением $Si : O = 1 : 4\frac{1}{2}$. Одна треть атомов O, представленных

в формуле рамзаита, не входит в кремнекислородный радикал, и, таким образом, развернутой «стереохимической» формулой рамзаита ($Na_2Ti_2Si_2O_9$) становится $Na_2Ti_2O_3[Si_2O_6]$.

Обнаруженный в миларите $KCa_2(Be, Al)_3[Si_{12}O_{30}]$ двухэтажный кольцевой радикал $[Si_{6,2}O_{30}]$ показался разновидностью, интересным усложнением аналогичного одноэтажного радикала в берилле при полной геометрической аналогии (кроме двухэтажности кольца) остальных частей структуры (Белов, Тархова, 1949).

Особенность структуры рамзаита — неполное участие атомов O в кремнекислородном радикале — неожиданно проявилась в структуре ильваита (лиеврита), когда в этом минерале, не вызывавшем ни у кого сомнения в его ортосиликатной природе соответственно формуле $CaFe^{3+}Fe_2^{2+}Si_2O_8(OH)$, «8-й атом O» оказался вне кремнекислородного радикала и играет роль, аналогичную OH (Белов, Мокеева, 1953). Ильваит — диортосиликат с развернутой формулой $CaFe^{3+}Fe_2^{2+}O[Si_2O_7]OH$ и дискретными диортосиликатами («пирогруппами») $[Si_2O_7]$.

Аналогичная неожиданность произошла также с не возбуждавшим никаких подозрений в его ортосиликатной природе эпидотом $Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}OH$ (Белов, Руманова, 1953), в котором «12-й атом O» не входит в кремнекислородный радикал, и, кроме того, последний расщепился на «ортосиликатную» группу $[SiO_4]$ и «диортосиликатную» $[Si_2O_7]$, т. е. развернутой формулой эпидота стала $Ca_2Al_2FeO[SiO_4][Si_2O_7](OH)$. То же было установлено и для ромбического аналога моноклинного эпидота, а именно цоизита (Фесенко и др., 1955).¹ После все еще сомнительного аналогичного предположения о структуре везувиана мы в структуре эпидота — цоизита конкретно увидели одновременное сосуществование в единой решетке двух различных островных кремнекислородных анионов: орто(незо)группы $[SiO_4]$ и гроздевой (соро) диортотгруппы $[Si_2O_7]$.

Неожиданно повысившаяся роль диортосиликатных групп $[Si_2O_7]$ (в книге Брэгга фигурировали лишь два силиката с этими группами: исключительно редкий тортвейтит $Sc_2[Si_2O_7]$ и оставшийся несколько сомнительным гемиморфит — каламин) была закреплена целым рядом структурных расщифровок, и прежде всего структурной куспидина — $Ca_4[Si_2O_7]F_2$ (Смирнова и др., 1955). Здесь, надо оговориться, уже сама формула этого минерала подсказывала, что это диорторадикал. На протяжении дальнейших 10 лет диортотгруппы $[Si_2O_7]$ были установлены во всех членах крупного минералогического семейства титано- и цирконо-силикатов с также ортосиликатными бруттоформулами Si_2O_8 и «девятью» группами OH (F, O). В формулах всех представителей этой группы «8-й O» был выведен за квадратные скобки и выделились две подгруппы — два семейства диортосиликатов: 1) велерит (Шибалева, Белов, 1962), ловенит (Симонов, Белов, 1960), ниокалит (Ли Дэ-юй и др., 1966), с куспидино-

¹ Аналогична — с близкими параметрами — структура моноклинного редкоземельного ортита (Руманова, Николаева, 1959) с заменой в формуле эпидота одного Ca^{2+} на Ce^{3+} (с компенсацией $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$).

подобной структурой; 2) сейдозерит (Симонов, Белов, 1958), розенбушит (Шибаева, Белов, 1962) и ринкит (Ли Дэ-юй и др., 1965) близки к первой подгруппе, но в них принципиально отличное расположение катионов (табл. 1, 2).

Переход значительного числа прежних ортосиликатов в диортосиликаты привел к предположению о более фундаментальной роли диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в качестве «силикатных кирпичей» «2-й главы кристаллохимии силикатов», противопоставляемой брэгговской 1-й главе (Белов, 1961). Отличительной чертой последней были ведущие катионы средних размеров: Mg, Fe, Al, с которыми (одинаковые ребра соответствующих октаэдров и Si-тетраэдра) особо просто укладываются в единую упаковку ортогруппы $[\text{SiO}_4]$, тогда как ведущие во 2-й главе кристаллохимии силикатов крупные катионы Ca, Na, K и редкоземельные лучше согласуются — соразмерны — с кирпичами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Это мы имеем во всех только что рассмотренных диортосиликатах — куспидине и группе велерита—ловенита—сейдозерита. Отмеченная «двойкость» поведения эпидота—доизита находит объяснение в том, что с представленными в формуле атомами Ca согласуются диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, тогда как с колонками из Al-октаэдров сопряжены ортогруппы $[\text{SiO}_4]$.

Силикатные кирпичи двух сортов связываются в более сложные радикалы, в частности в кольца. В берилле $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ с мелкими катионами Al шестерные кольца одноэтажные, в миларите $\text{K}(\text{Be}, \text{Al})_3\text{Ca}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ с ведущими крупными Ca кольца составлены из 6 кирпичей Si_2O_7 , и потому двухэтажные. Много позже у нас впервые были открыты (Симонов, 1960) четверные кольца в баотите $\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_8\text{O}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}$, где они одноэтажные в соответствии с ведущей ролью в этом силикате относительно мелких катионов Ti. Через пять лет была расшифрована (Мокеева, Головастиков, 1966) структура эканита $\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ с двухэтажными четверными кремнекислородными кольцами $\text{Si}_4_2\text{O}_{20}$, лучше согласующимися с крупными катионами Th, Ca и Na.

Диортогруппу $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ иногда удобно рассматривать не только как силикатный кирпич в соединениях с крупными катионами, но и как остаток — «эмбрион» пироксеновой цепочки.² Подобным образом и радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ можно представлять как сдвоенную группу $[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 - 2\text{O}$ с ориентацией «вдоль» колонки из крупных полиэдров. Такова роль кольца $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ в кайнозите $\text{Ca}_2\text{Ce}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором «дидиортогруппы» $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ вместе с треугольниками CO_3 зажаты в параллельном (осями групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$) положении между чередующимися колонками из Ca- и Ce-полиэдров, которые определяют направление вытянутости минерала (Володина и др., 1963).

В рамках построения 2-й главы кристаллохимии силикатов со все усложняющимися анионными радикалами на базе силикатных кирпичей Si_2O_7 следующая ступень — это конденсация диортогрупп и прежде всего в цепочки. Наиболее «естественной» цепочкой 2-й главы в аналогии с пироксеновой будет такая, в которой одна диортогруппа «смотрит» вправо от оси цепочки, а следующая — влево с формулой звена $[\text{Si}_{2+2}\text{O}_{6,2}]_\infty = [\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$; это батиситовая цепочка, новая разновидность метасиликатной с формулой $[\text{Si}_3\text{O}_4]_\infty$; она открыта в Ba, Ti-силикате батисите $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (Никитин, Белов, 1962).

Более часто при формировании метасиликатных цепочек имеет место компромиссное решение, а именно силикатные кирпичи 2-й главы («смотрящие», например, вправо от оси цепочки) чередуются с кирпичами 1-й

² С этих позиций ильваит с диортогруппой $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ оказывается промежуточным между пироксеном—геденбергитом $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и ортосиликатом—андрадитом $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$.



Минералы группы велерита—ловенита

Минерал и его формула	a	b	c	α	β	γ	Z
Велерит — $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Zr}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{F})_2$	10.80	10.26	7.26 Å	—	108°57'	—	4
Ловенит — $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mn})_3(\text{Zr}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10.95	10.01	7.19	—	110°18'	—	4
Гелландит — $(\text{Ca}, \text{TR}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	109°45'	—	—
Гуаринит — $\text{Ca}_2\text{NaZr}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10.93	10.31	7.33	90°29'	108°50'	90°08'	4
Гиордталит — $\text{NaCa}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10.91	10.29	7.32	90°29'	108°50'	90°08'	4
Ниокалит — $\text{Ca}_{3,5}\text{Nb}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})$	10.83	10.42	7.38	—	109°40'	—	4
Куспидин — $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH})_2$	10.35	10.43	7.55	—	110°04'	—	4

Таблица 2

Минералы группы ринкита

Минерал и его формула	a	b	c	α	β	γ	Z
Ринкит — $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	18.51	5.68	7.47 Å	—	91°13'	—	4
Розенбушит — $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	10.12	11.39	7.27	91°40'	99°40'	111°50'	4
Йонструпит — $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Ti}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	—	—	—	—	93°04'	—	4
Мозандрит — $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{TR})_{2-3}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O} \cdot (\text{OH}, \text{F})$	18.41	5.64	—	—	93°	—	4
Лампрофиллит — $\text{Na}_3\text{Sr}_2\text{Ti}\{[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})\}_2$	19.09	5.35	7.06	—	—	—	2
Сейдозерит — $\text{Na}_2\text{Zr}_{0,75}\text{Ti}_{0,75}\text{Mn}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{OF}$	(c) 18.30	(a) 5.53	(b) 7.10	—	102°43'	—	4

главы («смотрящими» влево): это характерно для волластонитовой цепочки $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_{6+3}]_{\infty} = [\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}$ в весьма распространенном волластоните CaSiO_3 , точнее $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, а также в других пироксеноидах — бустамит, пектолит (Мамедов, Белов, 1956а).

Подобно тому как пироксеновые цепочки спариваются плоскостью симметрии, параллельной оси цепочки, в амфиболовую ленту $2[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty} - \text{O} = [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$, так и волластонитовые цепочки, сдвигаясь, создают ленту $2[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty} - \text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$ (Мамедов, Белов, 1955, 1956б). На рис. 1 видно, что в первом случае основной чертой ленты будут шестерные кольца, во втором случае образуются восьмерные кольца — характерная особенность ксонотлитовых лент, открытых в ксонотлите $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ ранее более элементарных волластонитовых цепочек.

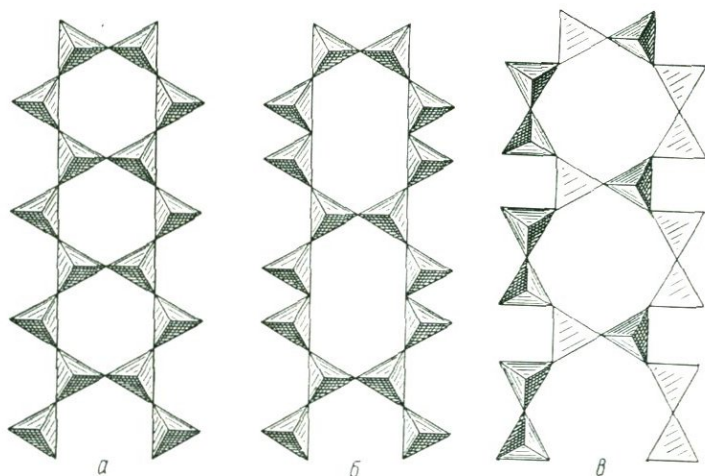


Рис. 1. Амфиболовая (а) и ксонотлитовая (б, в) кремнекислородные ленты. Основная характеристика первой — шестигульные кольца при формуле (инкремента) $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$, для второй характерны восьмугульные кольца при формуле (инкремента) $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_{\infty}$.

«Компромиссный» характер волластонитовой цепочки дает возможность получения из нее не одной ксонотлитовой ленты, при образовании которой в конденсации непосредственно участвует лишь каждый третий («орто-силикатный») тетраэдр цепочки, но и такой, в которой при конденсации участвуют все три тетраэдра элементарного звена: $2[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty} - 3\text{O} = [\text{Si}_6\text{O}_{15}]_{\infty}$. Подобная эпидидимитовая лента открыта (Победимская, Белов, 1959) в Na,Be-силикате — эпидидимите $\text{NaBeSi}_3\text{O}_7\text{OH}$, а далее в Na, Zr-эльпидите $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Неронова, Белов, 1963).

Эту ленту можно рассматривать и в качестве «чистого» представителя 2-й главы кристаллохимии силикатов, а именно составленной из групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, ориентированных своими осями перпендикулярно к оси ленты. Сохраняется характерная особенность волластонитовой цепочки: из трех (сдвоенных) ступеней одна (просто диортогруппа) «смотрит» вправо от оси ленты, а две (одна дидиортогруппа, как в кайнозите) — влево.

При аналогичной (с участием всех Si-тетраэдров) конденсации батиситовых метасиликатных цепочек получается нарсарсукитовая — «диметасиликатная» — лента по уравнению $2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty} - 4\text{O} = [\text{Si}_8\text{O}_{20}]_{\infty}$. Она открыта в Na,Ti-силикате нарсарсуките $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11} = \text{Na}_2\text{TiO}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, в котором отношение Si : O, равное 4 : 11, повторяет то, что характерно

для амфиболов, но здесь «11-й атом O» не входит в кремнекислородный радикал (Пятенко, Пудовкина, 1960).

Кремнекислородные радикалы с «диметасиликатным» отношением $Si : O = 2 : 5$ в 1-й главе представлены лишь в виде бесконечных в двух измерениях радикалов — сеток $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$, и соотношение $Si : O = 2 : 5$ всегда считалось характерным признаком слоистых силикатов-каолинов, слюд и т. д., а сейчас, как только что показано, формула $[Si_2O_5]$ характерна и для нового отряда бесконечных только в одном измерении кремнекислородных радикалов $[Si_2O_5]_{\infty}$. Написанию $\{[Si_2O_5]_3\}_{\infty}$ соответствует эпидидимитовая-эльпидитовая лента; написанию $\{[Si_2O_5]_4\}_{\infty}$ — парсарсукитовая. Хорошо известно, что метасиликатная цепочка SiO_3 может быть не только бесконечной $[SiO_3]_{\infty}$, как в пироксенах, но также и замкнуться в кольцо $[SiO_3]_n$ с образованием при $n=3$ — бенитоитового-катаплетитового кольца $[Si_3O_9]$; при $n=4$ кольцо будет баотитовое-кайнозитовое $[Si_4O_{12}]$ и, наконец, при $n=6$ получается $[Si_6O_{18}]$ — кольцо, характерное для берилла, диоптаза, кордиерита, турмалина и ловозерита (Илюхин, Белов, 1960).³ Аналогично этому и лента $[Si_2O_5]_{\infty}$ может замкнуться (с сохранением «диметасиликатного» отношения $Si : O = 2 : 5$) в кольцо $[Si_2O_5]_n$, которое мы сочтем двухэтажным; это имеет место в выше-рассмотренных эканите с кольцом $[Si_2O_5]_4$ и в миларите с кольцом $[Si_2O_5]_6$ (рис. 2).

Общность формул у двух «физически» различных радикалов — бесконечного в одном измерении $[Si_2O_5]_{\infty}$ и бесконечного в двух измерениях $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$ — приводит к любопытному диморфизму у Na-бериллосиликата с формулой $NaBeSi_3O_7OH$. В эпидидимите кремнекислородный радикал — лента $\{[Si_2O_5]_3\}_{\infty}$, в эвдидимите радикал — волнистая сетка $[Si_2O_5]_{\infty\infty}$ (Победимская, Белов, 1960).

Выше воластаонитовая цепочка названа компромиссной в том смысле, что в ней основные диортогруппы-кирпичи 2-й главы кристаллохимии силикатов склеиваются в цепочку одиночными тетраэдрами-кирпичами 1-й главы. Эти склейки могут быть и не кремниевыми, а, например, всегда «предпочитающими» четверную координацию атомами Zn и даже Mg (Fe) в тетраэдрах, что мы и имеем в гардистоните и окерманите (Белов, 1961), где, однако, образовавшиеся цепочки $[ZnSi_2O_9]_{\infty}$ тут же конденсируются в тетрагональную сетку.

В цирконосиликате власовите $Na_2ZrSi_4O_{11}$ диортогруппы Si_2O_7 склеиваются в цепочку одиночными Si-тетраэдрами более симметрично, а именно с двух сторон относительно оси цепочки (Пятенко, Воронков, 1961), и поэтому изменяется формула цепочки $[Si_{2+2.1}O_{9+2}]_{\infty} = [Si_4O_{11}]_{\infty}$. Во власовите она дискретна, т. е. в кремнекислородном радикале участвуют все кислородные атомы формулы, и мы становимся перед фактом существования отличной «полиморфной модификации» радикала $[Si_4O_{11}]_{\infty}$, основная амфиболовая модификация которого давно известна. Далее будет показано существование и третьей модификации радикала с той же формулой Si_4O_{11} .

До последнего времени не было сомнения в том, что кремнекислородные цепочки, в частности метасиликатные, определяют направление вытянутости кристалла или во всяком случае совпадают с этим направлением. В структуре синтетического Zn-чкаловита $Na_2ZnSi_2O_6$ были установлены (Симонов, Белов, 1965) метасиликатные цепочки, по формуле аналогичные пироксеновым $[SiO_3]_{\infty}$, точнее $[Si_2O_6]_{\infty}$, поскольку в них (как и в пироксенах) на период повторяемости приходится два тетраэдра,

³ Если в первых трех шестерных кольца обладают шестерной поворотной и зеркальной осью, то в ловозерите $Na_2Zr[Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$ кольцо всего лишь с «горизонтальной» (в плоскости кольца) двойной осью.

но в чередующихся этажах метасиликатные цепочки взаимно перпендикулярны и перекрещиваются не пересекаясь, будучи связаны атомами Zn, находящимися, как обычно, в крупных тетраэдрах. Объемистые полости между цепочками заполнены атомами Na.

Исключительно интересна структура нептунита $\text{KNa}_2\text{LiMn}_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$, в котором (Борисов, и др., 1965, 1966) пироксеновые цепочки представлены в оформлении, подобном обычным пироксенам, а именно здесь цепочки $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ одевают («бронируют») с двух сторон, сверху и снизу, колонки из октаэдров, но не Mg(Fe), как в пироксенах, а Ti+Mn. Кремнекислородные цепочки (равно как и вся трехэтажная деталь) также перекрещиваются под углом 86° , но в отличие от случая Zn-чкаловита верхняя цепочка нижней трехэтажной линейки задевает нижнюю кремнекислородную цепочку верхней линейки, и поэтому у каждого второго тетра-

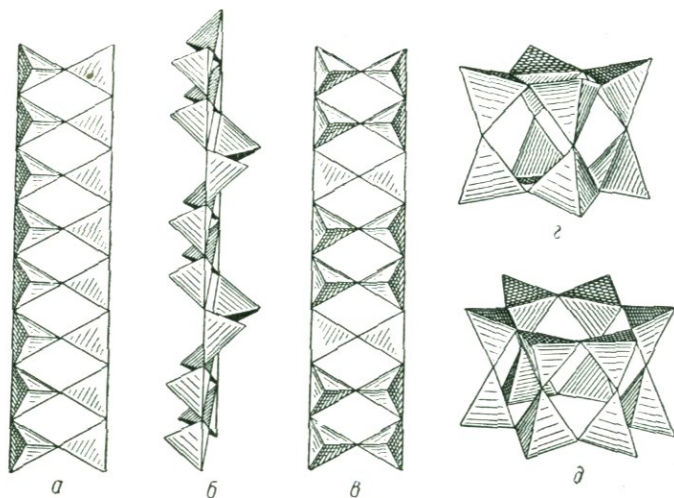


Рис. 2. Три аспекта эпидидимитовой-эльпидитовой ленты $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty = [\text{Si}_6\text{O}_{15}]_\infty$ как аналога (пироксеновой) цепочки во 2-й главе кристаллохимии силикатов (а, б, в); г — свертка ленты (цепочки) в двухэтажное четверное кольцо (эпидимит); д — свертка ленты в двухэтажное шестерное кольцо (миларит).

эдра цепочки один атом O оказывается общим с тетраэдрами другой цепочки с выпадением в формуле метасиликатного радикала одного O на четыре Si, т. е. формулой нептунитового радикала становится $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$. Как и в ранее разобранных случаях, «12-й атом O» из формулы нептунита не участвует в кремнекислородном радикале, но наиболее важный результат описанного вертикального сцепления горизонтальных цепочек — это образование трехмерного каркаса с неожиданной формулой $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_\infty$, которая сейчас описывает третью полиморфную модификацию кремнекислородного радикала с такой формулой. Выше отмечено существование для радикала $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ двух форм: сетки и ленты, причем последняя может быть бесконечной или сворачиваться в кольцо; для радикала $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ мы получаем одну каркасную модификацию и две ленточных.

Если максимальное внимание уделять лишь сцепляющимся по вертикали тетраэдрам, то из структуры нептунита можно выделить винтовые (4_1) метасиликатные цепочки $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_\infty$, но ими охватывается лишь половина тетраэдров нептунитового каркаса.

В отношении кремнекислородных радикалов, бесконечных в двух измерениях, т. е. сеток, трудно ожидать что-нибудь отступающее от

формулы $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{\infty}$. Выше отмечено, что в эвдидимите сетка с такой формулой отличается от обычных в тальке, каолинах и слюдах своей волнистостью, но, кроме того, в эвдидимитовой сетке выступает еще одна кристаллогеометрическая особенность. Более известные (псевдо) гексагональные сетки легко представить как результат конденсации параллельных амфиболовых лент, в тетрагональных сетках типа апофиллитовой (на них можно разложить полевошпатовый каркас) построены и сконденсированы власовитовые ленты, эвдидимитовая сетка (еще ранее предложенная, но не доказанная в окените (Белов, 1961)) возникает при полимеризации ксонотлитовых лент, укладываемых параллельно, но со взаимным сдвигом, т. е. связываемых через плоскость скольжения. В тальковой (слюдяной) сетке — «кольчуге» — все кольца шестерные, в апофиллитовой чередуются равные числа восьмерных и четверных, а в эвдидимитовой (окенитовой) сетке на каждое восьмерное кольцо приходится два пятерных. Такие сетки можно выделить и из трехмерного каркаса цеолитов типа морденита (Победимская, Белов, 1963).

Весьма интересные результаты получены в отношении сеток, в которые, кроме кремния (алюминия), входит еще титан. Вопрос о титане в природных минералах до последнего времени оставался предметом разногласия между минералогами и кристаллохимиками: первые желали видеть в четырехвалентном титане изоморфный заместитель кремния, подобный германию, более совершенный даже, чем трехвалентный алюминий с его радиусом, не намного меньшим титана. Кристаллохимики к такой постановке не склонны и на основании довольно богатого опыта по структурам настаивают на шестерной координации Ti, в редких случаях снижающейся до пятерной (подобно части Al в андалузите). Положение разъяснилось после расшифровки Ba, Fe, Ti -силиката бафертисита $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$, который оказался (Гуань Я-сянь и др., 1963) достаточно близким аналогом биотита, особо темной его разновидности — лепидомелана со слюдоподобными трехслойными пакетами, средние этажи которых — это плотнейшая упаковка (без пропусков, по «бруситовому» мотиву) из Fe-октаэдров. Эти железные сердечники сверху и снизу одеты кольчугами, которые, однако, составлены не из одних (Si, Al)-тетраэдров, как в слюдах, но также из Ti-октаэдров, участвующих в кольчуге — сетке с отношением $\text{Ti} : \text{Si} = 1 : 2$. Кольчуги, таким образом, шероховатые с торчащими шестью атомами O из октаэдров вокруг Ti. В промежутках между пакетами эти O чередуются с катионами Ba, подменяющими в бафертисите одинаково крупные K в обычных слюдах.

Вскоре тот же тип трехслойных пакетов с шероховатыми кольчугами из Si-тетраэдров, проложенных Ti-октаэдрами, был обнаружен уже не у нас, а в Англии и одновременно в Китае — в астрофиллите (Пэн Чжичжун, Ма Чжэ-шен, 1963) с тем осложнением, что здесь шестые O-вершины Ti-октаэдров оказываются общими для соседних пакетов, что снижает «слюдоподобность» астрофиллита.

Примерно та же картина обнаружена у нас в СССР в структуре мурманита (Халилов и др., 1965) и в Англии (Woodrow, 1964) в лампрофиллите $\text{SrNa}(\text{Ti, Fe})\text{TiSi}_2\text{O}_7(\text{F, OH})_2$ с той существенной разницей, что в этих слюдоподобных структурах сердечник также из Ti-октаэдров, переложенных Fe-октаэдрами, что весьма сближает эти минералы с ранее описанными представителями группы сейдозерита — розенбушита.

Эти результаты (не в пользу классических представлений о роли титана) до некоторой степени компенсируются фактом, что в кольчугах бафертисита и астрофиллита атом Ti смещен из центра кислородного октаэдра к одной из вершин и тем самым акцентирует свою тенденцию к координационному числу 5, а в лампрофиллите, по неокончательным данным, у атома Ti в кольчуге (там имеются катионы Ti другого сорта, а именно

в сердечнике трехэтажного слюдяного пакета) 6-й сосед О вообще отсутствует, и координационный полиэдр этого Ti — полуоктаэдр. В ферроэлектрических свойствах перовскитового аналога BaTiO_3 основную роль играет описываемое смещение Ti из центра октаэдра, и в свете разбираемых фактов интересны структурные результаты по простейшему синтетическому Na, Ti-силикату $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (Никитин и др., 1964). В нем более крупные Na расположены в полостях каркаса из Si-ортотетраэдров и Ti-октаэдров, но в последних атом Ti настолько удален от «6-го О» — 3.41 \AA против среднего 1.98 \AA , что можно говорить о чисто пятерной координации титана.

Кроме вышеописанного нептунита, новых трехмерных кремнекислородных каркасов у нас не открыто, но сделана попытка представления ряда каркасов в виде конденсатов из четко в них выделяющихся кремнекислородных цепочек, причем подобное «аналитическое» расчленение осуществляется без остатка; им охватываются все Si-тетраэдры, входящие в каркас. В W-структурах составляющие цепочки волластонитовые, в V-каркасах цепочки власовитовые (Амиров, Мамедов, 1965). Волластонитовые цепочки иногда усложняются, а именно их третьи (орто) тетраэдры не всегда трансляционно идентичны, но связаны винтовыми осями: двойной и даже тройной (левин). Такое строение определяет волокнистость многих природных цеолитов (в основном W-структуры) или характеризует призматическую спайность полевых шпатов (V-структура).

В нашем обзоре много внимания уделялось диортогруппе Si_2O_7 как основному силикатному кирпичу в структурах с крупными катионами. Можно отметить, что в кольчуге бафертисита имеет место чередование Ti-октаэдров с дискретными диортогруппами Si_2O_7 , и легко проследить связь между чистым диортосиликатом — сейдозеритом и слюдоподобным бафертиситом (Woodrow, 1964). Чередование диортогруппы Si_2O_7 с аналогичными B_2O_7 — характерная особенность формального В-аналога анортита, а именно данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Тем более любопытно, что в δ -парацельзиане $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ диортогруппы отсутствуют полностью, т. е. каждый Al-тетраэдр окружен четырьмя Si-ортотетраэдрами и обратно (Бакакин, Белов, 1960а) в аналогии с ближайшим аналогом, не данбуритом, а херлбутином $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$, где ортотетраэдры $[\text{PO}_4]$ кажутся само собой разумеющимися и чередующимися с тетраэдрами $[\text{BeO}_4]$ (Бакакин, Белов, 1960б).

В этой сводке результатов в области кристаллохимии силикатов до сих пор почти не были представлены ортосиликаты, поскольку, естественно, они не могут дать чего-либо нового для понимания строения усложняющихся кремнекислородных радикалов. Но зато почти каждая вновь расшифровываемая ортосиликатная структура вскрывает любопытные особенности часто весьма сложного кристаллохимического комплекса в минерале из группы ортосиликатов.

Так, в уже упомянутом простейшем «валентном» аналоге сфена, а именно в синтетическом $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ («фаза E» в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$), четко выявились (Никитин и др., 1964) не только всего лишь пятерные координации титана, но и достаточно конкретные титанильные группы TiO , причем соответствующий атом О — это «пятый» в формуле ортосиликата, не участвующий в Si-тетраэдре, т. е. развернутой формулой «фазы E» становится $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$.

35 лет назад был якобы синтезирован редкоземельный аналог нефелина NaYSiO_4 . Структурная расшифровка полученных в Институте кристаллографии монокристаллов с формулой NaYSiO_4 показала (Максимов, и др., 1966), что перед нами повторение оливиноподобной структуры монтичеллита $\text{CaMgSiO}_4 - \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ с заменой пары катионов Ca^{2+} на равнозарядную и равнообъемную пару $\text{Na}^{1+} + \text{Y}^{3+}$. Если, однако, в монтичеллите среднюю линию — стержень оливиновой ленты — составляют

Mg-октаэдры, а Ca-октаэдры уходят в зубы, то в NaYSiO_4 стержень ленты образуют более крупные Na-октаэдры, а в зубцах меньшие Y-октаэдры.

С сугубо кристаллохимической точки зрения любопытные результаты получены при структурной расшифровке присланных в Институт кристаллографии синтетических кристаллов $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Оба образца оказались тождественными (Кузьмин, Белов, 1965) с «промежуточной» формулой $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{La}_2\text{O}_3 = \text{La}_{4,66}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ и со структурой апатитового—бритолитового

типа $(\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F} - \text{Ca}_2\text{Ce}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{F})$, в которой, таким образом, пустует $\frac{1}{15}$ катионных позиций (при проверке вариант $\text{La}_{4,66}^{3+}$ оказался предпочтительнее варианта с двувалентным лантаном $\text{La}_5 = \text{La}_4^{2+} + \text{La}^{2+}$).

В трех расшифрованных или детализированных структурах ортотетраэдры $[\text{SiO}_4]$ выступили в любопытной роли стабилизаторов характерных мотивных деталей. Так, для двух ортосиликатов — эвклаза $\text{BeAl}[\text{SiO}_4]\text{OH}$ (Бакакин, Альшуллер, 1961) и клиноэдрита $\text{CaZn}[\text{SiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Никитин, Белов, 1963) — ведущие архитектурные детали это метацепочки $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$ и соответственно $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$, и в обоих случаях метацепочки укрепляются «инкрустирующими» их (рис. 3) ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.⁴ В хочкинсоните $\text{Zn}_2\text{Mn}[\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ представлены (Соловьева, Белов, 1963) те же метацепочки $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$, инкрустированные Si-тетраэдрами, но последние «третьей» вершиной цепляются за соседние метацепочки, и в связи участвует также и вторая половина Zn-тетраэдров.

В формальных ортосиликатах — датолите $\text{CaB}[\text{SiO}_4]\text{OH}$ и гадолините $\text{Fe}(\text{YBeSiO}_5)_2$ — Si-тетраэдры находятся (как Al в парацельзиане) каждый среди четырех тетраэдров другого сорта (B в датолите, Be в гадолините), но это чередование ограничено в пределах каждого второго («четного») слоя упаковки с периодом два слоя вдоль нормали к слоям. В нечетных слоях расположены крупные полиэдры вокруг Ca и соответственно Y, так что здесь нет слоев из тетраэдров, бронирующих трехслойные пакеты типа слюдяных. В полном аналоге датолита, а именно в гердерите $\text{CaBePO}_4(\text{OH}, \text{F})$, происходит замена пары B+Si на Be+P, как это характерно для пары данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ —херлбурит $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ (Павлов, Белов, 1959).

Формула стилвеллита $(\text{Ce}, \text{La})\text{BSiO}_5$ аналогична формуле эвклаза $\text{AlBeSiO}_4\text{OH}$ с заменой Be на B и более существенной Al на TR. В стилвеллите эффектно выглядит (Воронков и др., 1964) укрепление (инкрустирование) ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ также метацепочки $[\text{BeO}_3]_\infty$, но в этом случае закрученной вокруг тройной винтовой оси (3_1) и потому с формулой $[\text{B}_3\text{O}_9]_\infty$. Пятые анионы вышенаписанной валовой формулы расположены на оси метаборатной цепочки, «вырезки из каркасной структуры борного ангидрида B_2O_3 ».⁵

В барилите $\text{BaBe}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ (Абращев, Белов, 1962) основная архитектурная деталь — описанные выше метацепочки $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$, которые также инкрустированы Si-ортотетраэдрами, но в то время как Be-метацепочки остаются индивидуальными, дискретными, инкрустирующие Si-тетраэдры спариваются и тем самым связывают и Be-цепочки в единый трехмерный

⁴ Для обеих структур найдены их аналоги с фосфатными ортотетраэдрами, инкрустирующими Be и Zn-метацепочки — вьяриненит $\text{MnBe}[\text{PO}_4]\text{OH}$ (Mrose и др., 1962), гопейт $\text{Zn}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — фосфиллит $\text{FeZn}_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Гамидов и др., 1963).

⁵ В структуре стилвеллита любопытна характерная деталь — колонки, в которых восьмивершинники («нормальные», согласно автору) вокруг TR чередуются с Si-тетраэдрами в аналогии с подобными колонками из Zr-восьмивершинников и Si-тетраэдров в цирконе. Но если в последнем соседние колонки объединяются четверной винтовой осью (4_1), то в стилвеллите объединяющие оси — тройные (3_1), в результате чего упаковка колонок менее плотная, и в структуре создаются каналы, в которые вписаны метаборатные цепочки.

каркас из тетраэдров⁶ с дискретными диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В берtrandите $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, инкрустирующие Ве-метаципечки, также спарены в диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, но одновременно полимеризуются и Ве-цепочки в единый каркас из тетраэдров без помощи катионов (Соловьева, Белов, 1961, 1964).⁷ Список выполненных в СССР расшифровок структур с островными кремнекислородными радикалами (в основном ортогруппами $[\text{SiO}_4]$ и более специальными случаями ин-

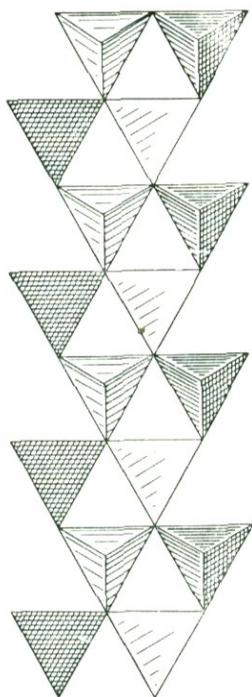


Рис. 3. Метаципечка $[\text{Be}_2\text{O}_6]_\infty$, инкрустированная ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$.

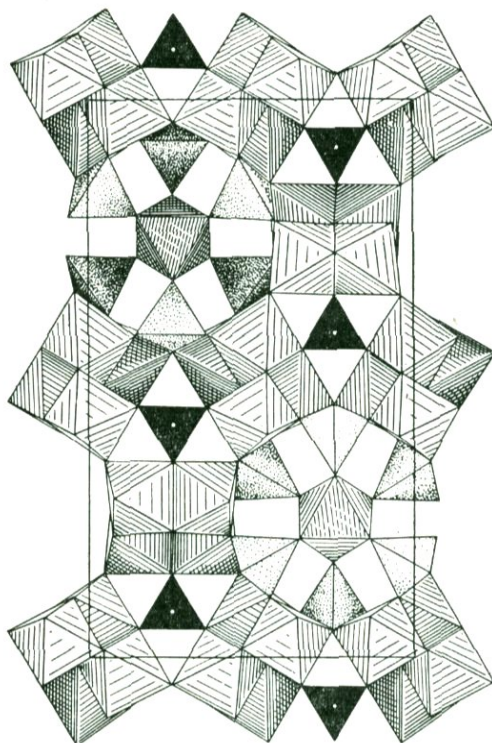


Рис. 4. Псевдогексагональная структура дюрортьерита.

крустирующих диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$) во многих смыслах увенчивается структурой боросиликата дюрортьерита



Запоздавшей расшифровкой (Головастикова, 1966) этого боросиликата завершена (геометрическая) кристаллохимия Al-минералов, в основном Al-силикатов, характерных для глубинных метаморфических пород: корунд, топаз, модификации Al_2SiO_5 , в особенности кианит, также гранаты, турмалины.⁸ На рис. 4 дана базисная проекция псевдогексагональной структуры дюрортьерита, в которой как бы собраны основные архитектурные детали

⁶ С формулой $\text{ZO}_{2-x}(\text{ZO}_{1.75})$ за счет того, что на некоторых O сходятся по три тетраэдра: $2\text{Be}+1\text{Si}$.

⁷ С формулой $\text{ZO}_{2-x}(\text{ZO}_{1.5})$ с возросшим x из-за большего числа схождения на одном O трех тетраэдров.

⁸ Его возможная структура в связи с перечисленными Al-силикатами подробно обсуждалась 35 лет назад Э. Шибольдом (1937) в известной «Кристаллохимии силикатов».

перечисленных Al-минералов. Независимы не только ортотетраэдры $[\text{SiO}_4]$, но и ортогруппы $[\text{VO}_3]$. Тянущиеся вдоль псевдогексагональной оси ϵ_3 колонки из накладывающихся друг на друга общей гранью Al-октаэдров оторочены ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, противоположно ориентированными тройками на чередующихся уровнях. Этот центральный ажурный мотив заключен в шестиугольного сечения широкую трубу со стенками-пилястрами «кианитового» типа, между которыми зажаты ортогруппы $[\text{VO}_3]$. Корундовые и кианитовые детали джумортьерита ответственны за его высокую твердость (8.5), нерастворимость даже в HF. И в то же время для джумортьерита редки хорошие кристаллы из-за обилия двойников, характерных для псевдогексагонального минерала со спайностью по (100), вызванной теми же причинами, которые создают отдельность в строго гексагональном (ромбоэдрическом) корунде. Связь с кианитом подчеркивается склонностью джумортьерита к яркой окраске в сине-фиолетовой области спектра.

В заключение остановимся на еще одном «способе» появления ортотетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в природных и синтетических минеральных продуктах. В свое время большое впечатление произвела наблюдаемая в гранатах (гроссуляры) возможность замены части ортотетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ на равнозарядные и равнообъемные группы $[(\text{OH})_4]^{4-}$ (Белов, 1961). Если сначала речь шла о замене на гидроксильные четверки одной трети группы $[\text{SiO}_4]$, представленных в формуле граната (гибшит, плазолит), а далее и двух третей, то в хорошо знакомом цементщикам кубическом Ca-гидроалюминате $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ с гранатовой структурой замещены на $(\text{OH})_4$ все тетраэдры $[\text{SiO}_4]$. Далее возможность такой замены была предположена характерной особенностью многих ортосиликатов (циркон, торит, оливины, Белов, 1958). Того же типа подстановка $(\text{OH})_3^{3-}$ вместо $[\text{VO}_3]^{3-}$ установлена в боратах, но одновременно отмечаются обратные случаи, когда группы VO_3 фигурируют как обычная примесь в ряде гидроокислов (Бровкин, 1966). По-видимому, «обратная» подстановка $[\text{SiO}_4]$ вместо четверки $(\text{OH})_4$ характерна для продуктов схватывания цементов, в частности алита $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В получающемся цементном камне силикатные минералы под микроскопом не представлены совсем, а рентгенографически обнаруживается лишь портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, однако без того, чтобы его характерные гексагональные таблички были видны в отчетливо кристаллической массе камня возрастом до 10 лет (Шпынова и др., 1966). Покамест единственное предложенное не «коллоидное» объяснение сводится к подмене в слоистой структуре $\text{Ca}(\text{OH})_2$ части тетраэдров $[(\text{OH})_4]^{4-}$ на равнозарядные и равнообъемные ортогруппы $[\text{SiO}_4]^{4-}$, чем во много раз улучшаются хорошо известные элементарные вяжущие свойства гашеной извести.

Литература

- А б р а ш е в К. К., Н. В. Б е л о в. (1962). Кристаллическая структура барилита. ДАН СССР, т. 144, стр. 636—638.
- А м и р о в С. Т., Х. С. М а м е д о в. (1965). Трехмерные конденсаты волластонитовых цепочек (W-каркасы). Азербайдж. химич. журн., 1, стр. 115—120.
- Б а к а к и н В. В., Н. В. Б е л о в. (1960а). Кристаллическая структура паразельзиана. Кристаллография, 5, стр. 864—868.
- Б а к а к и н В. В., Н. В. Б е л о в. (1960б). Кристаллическая структура херлбута. ДАН СССР, т. 135, стр. 589—590.
- Б а к а к и н В. В., В. М. А л ь т ш у л е р. (1961). О кристаллической структуре эвклаза. Журн. структурн. химии, 2, стр. 61—67.
- Б е л о в Н. В. (1942). Новые силикатные структуры. ДАН СССР, т. 37, стр. 156—157.
- Б е л о в Н. В. (1947). Структура ионных кристаллов. Изд. АН СССР, М.
- Б е л о в Н. В., Т. Н. Т а р х о в а. (1949). Кристаллическая структура миларита. ДАН СССР, т. 69, 365—368.

Белов Н. В. (1958). Очерки по структурной минералогии. IX. Минерал. сборн. Львовск. унив., № 12, стр. 18—19.

Белов Н. В. (1961). Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР, М.

Белов Н. В., Л. М. Беляев. (1949). Кристаллическая структура рамзаита. ДАН СССР, т. 69, стр. 805—808.

Белов Н. В., В. П. Бутузов, Н. И. Головастиков. (1952). Кристаллическая структура диоптаза. ДАН СССР, т. 87, стр. 953—956.

Белов Н. В., В. И. Мокеева. (1951). Кристаллическая структура ильвайта. ДАН СССР, т. 81, стр. 581—584, 825—828.

Белов Н. В., И. М. Руманова. (1953). Кристаллическая структура эпидота. ДАН СССР, т. 89, стр. 853—856.

Борисов С. В., Р. Ф. Клевцова, В. В. Бакакин, Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура непунита. Кристаллография, 10, стр. 816—821.

Борисов С. В., Р. Ф. Клевцова, В. В. Бакакин, Н. В. Белов. (1966). Трехмерный каркас в кристаллической структуре непунита. ДАН СССР, т. 166, стр. 933—936.

Бруновский Б. К. (1936). Die Kristallstruktur des Katapleits. Acta phys. chem. USSR, v. 5, стр. 863—892.

Володина Г. Ф., И. М. Руманова, Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура кайнозита. ДАН СССР, т. 149, стр. 173—176.

Воронков А. А., Н. Г. Баталиева, Ю. А. Пятенко. (1964). О кристаллической структуре стилвеллита. Кристаллография, 9, стр. 553—554.

Гамидов Р. С., В. П. Головачев, Х. С. Мамедов, Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура голеита. ДАН СССР, т. 150, стр. 381—384.

Головастиков Н. И. (1965). Кристаллическая структура дюмортьерита. ДАН СССР, т. 162, стр. 1284—1287.

Гуань Я-сянь, В. И. Симонов, Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура бафергисита. ДАН СССР, т. 149, стр. 1416—1419.

Илюхин В. В., Н. В. Белов. (1960). Кристаллическая структура ловозерита. ДАН СССР, т. 131, стр. 176—179.

Кузьмин Э. А., Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура простейших силикатов La и Sm. ДАН СССР, т. 165, стр. 88—90.

Ли Дэ-юй, В. И. Симонов, Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура ринкита. ДАН СССР, т. 162, стр. 1288—1291.

Ли Дэ-юй, В. И. Симонов, Н. В. Белов. (1966). О кристаллической структуре ниокалита. ДАН СССР, т. 167, стр. 566—569.

Максимов Б. А., В. В. Илюхин, Н. В. Белов. (1966). Кристаллическая структура Na, Y-ортосиликата $\text{NaY}[\text{SiO}_4]$. Кристаллография, 11, стр. 681—683.

Мамедов Х. С., Н. В. Белов. (1955). Кристаллическая структура ксонолита. ДАН СССР, т. 104, стр. 615—618.

Мамедов Х. С., Н. В. Белов. (1956). Кристаллическая структура волластонита. ДАН СССР, т. 107, стр. 463—466.

Мокеева В. И., Н. И. Головастиков. (1966). Кристаллическая структура эканита. ДАН СССР, т. 167, стр. 1131—1134.

Неронова Н. Н., Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура альпидита. ДАН СССР, т. 150, стр. 642—645.

Никитин А. В., Н. В. Белов. (1962). Кристаллическая структура батисита. ДАН СССР, т. 146, стр. 1401—1402.

Никитин А. В., Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура клиноэдрита. ДАН СССР, т. 148, стр. 1386—1388.

Никитин А. В., В. В. Илюхин, Н. В. Белов. (1964). Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия. ДАН СССР, т. 157, стр. 1355—1357.

Павлов П. В., Н. В. Белов. (1959). Определение кристаллической структуры гердерита, датолита и гадолинита прямыми методами. Кристаллография, 4, стр. 324—340.

Победимская Е. А., Н. В. Белов. (1959). Кристаллическая структура эпидидимита. Новый тип бесконечных кремнекислородных лент. ДАН СССР, т. 129, стр. 900—903.

Победимская Е. А., Н. В. Белов. (1961). О кристаллической структуре эвдидимита. ДАН СССР, т. 136, стр. 1448—1450.

Победимская Е. А., Н. В. Белов. (1963). О кристаллической структуре морденита (птилолита). Кристаллография, 8, стр. 919—921.

Пятенко Ю. А., А. А. Воронков. (1961). Власовит—цирконосилкат с новым типом кремнекислородного радикала. ДАН СССР, 141, стр. 958—961.

Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шен. (1963). Кристаллоструктурный анализ астрофиллита. Scientia Sinica, XII, № 2, стр. 272—276.

Пятенко Ю. А., З. В. Пудовкина. (1960). Кристаллическая структура парсарускита. Кристаллография, 5, стр. 563—573.

Симонов В. И. (1961). Баотит — минерал с метасиликатными кольцами $[Si_4O_{12}]$. Кристаллография, 5, стр. 523—525.

Симонов В. И., Н. В. Белов. (1958). Кристаллическая структура сейдоверита. ДАН СССР, т. 122, стр. 473—476.

Симонов В. И., Н. В. Белов. (1960). Кристаллическая структура ловенита. ДАН СССР, т. 130, стр. 167—170.

Симонов М. А., Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура Na, Zn, Cd-метасиликата. ДАН СССР, т. 164, стр. 466—469.

Смирнова Р. Ф., И. М. Руманова, Н. В. Белов. (1965). Кристаллическая структура куснидина. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 84, вып. 2, стр. 159—169.

Соловьева Л. П., Н. В. Белов. (1961). Кристаллическая структура бертрандита. ДАН СССР, т. 140, стр. 685—688.

Соловьева Л. П., Н. В. Белов. (1963). Кристаллическая структура хочкинсонита. ДАН СССР, т. 152, стр. 327—330.

Фесенко Е. Г., И. М. Руманова, Н. В. Белов. (1955). Кристаллическая структура цоизита. ДАН СССР, т. 102, стр. 275—278.

Халилов А. Д., Х. С. Мамедов, Е. С. Макаров, Л. Я. Пьянина. (1966). Кристаллическая структура мурманита. ДАН СССР, т. 161, стр. 1409—1411.

Шиббаева Р. П., Н. В. Белов. (1962). Кристаллическая структура розенбушита. ДАН СССР, т. 143, стр. 1428—1431.

Шиббаева Р. П., Н. В. Белов. (1962). Кристаллическая структура велерита. ДАН СССР, т. 146, стр. 887—890.

Шибольд Э. (1937). Структура силикатов. В сб.: Основные идеи геохимии, вып. 3, Химтеорет., Л.

Шпынова Л. Г., И. Д. Набитович, Н. В. Белов. (1966). Микроструктура алитового цементного камня (гидратированного трехкальцевого силиката). Кристаллография, 11, стр. 878—885.

Mrose M. E., D. E. Applement. (1962). The crystal structures and crystal chemistry of värynenite and euclase. Z. Kristal., 117, стр. 16—36.

Woodrow P. J. (1963). The crystal structure of astrophyllite. VI International Congress of Crystallography. Abstracts of communications, 2, 19.

Woodrow P. J. (1963). Crystal structure of lamprophyllite. Nature, 204, № 4956, стр. 375.

А. С. МАРФУНИН

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

I

Всего 10 лет тому назад В. С. Соболев рассмотрел зависимость свойств силикатных минералов от их атомной структуры. В работах Н. В. Белова и его школы систематически сопоставляются свойства минералов с их кристаллохимическими особенностями.

Новейшие успехи физики твердого тела и исследования в пограничной с ней физике минералов позволяют в настоящее время подойти к рассмотрению связи свойств минералов с их электронным строением. Связь между свойствами и атомной структурой не является непосредственной. Это необходимое начало, но столь же необходимыми являются исследования комплекса взаимосвязанных характеристик, определяющих электронное строение вещества (состояние химической связи). Оптические, магнитные, электрические, химические, в какой-то мере и механические свойства — это электронные свойства. Сопоставление с атомной структурой позволяет находить эмпирические зависимости, но только данные по электронному строению дают возможность точно интерпретировать свойства и вычислять описывающие их константы.

Необходимость физического подхода к изучению свойств минералов неоднократно отмечалась в работах А. Е. Фермана, А. К. Болдырева (как раздел «высшей минералогии»), Д. П. Григорьева (как основа «конституции минералов»), В. И. Лебедева, Г. П. Барсанова, А. С. Поваренных и других минералогов. Известная книга Пшибрама называется в оригинале «Радиационная окраска; материалы к физике минералов».

Внедрение физических методов и теорий в химию привело к возникновению химической физики и физической химии, в биологию — биофизики, в металлосведение — физики металлов, в геологию — геофизики и в минералогии — физики минералов. Соотношение физики минералов с минералогией и геохимией такое же, как соотношение геофизики с геологией.

Благодаря физике минералов изменяются и расширяются контакты минералогии с геофизикой и геохимией, а также с новыми направлениями — горной физикой и наукой о неорганических материалах.

Изучение свойств минералов — фундаментальная проблема, находящаяся на перекрестке этих актуальных направлений наук о Земле. При изучении крупных геологических структурных единиц (физика земной коры и мантии, тектонофизика, структуры рудных полей) необходимо знание упругих и пластических, электрических и тепловых и

других свойств минералов. Вопросы глубинного строения, эксперименты при высоких давлениях влекут за собой исследования изменений свойств минералов с давлением и температурой. Глубинное бурение, горная физика требуют сведений о всем комплексе механических свойств минералов. Возможным направлением изучения химизма природных процессов, в особенности их термодинамических аспектов — дифференциальной подвижности, кислотно-основных свойств, структуры растворов и расплавов, формы нахождения в них компонентов — является оценка характера и энергии химической связи, определяемой электронным строением минералов, растворов и расплавов.

Сейчас совершенно очевидно, что бесполезно обсуждать процессы минералообразования, не пользуясь данными термодинамики природных процессов, диаграммами состояния, парагенетическим анализом, представлениями о химических потенциалах, кислотности-щелочности и т. д. Подобным же образом не отвечало бы современным возможностям обсуждение свойств минералов без использования результатов физики твердого тела. Дальнейшее обсуждение, например окраски минералов, их типоморфизма, без физико-минералогического подхода свелось бы к расширенному повторению работ многолетней давности.

Известно значение новых методов исследования. Но без понимания свойств невозможно разобраться в огромном числе существующих методов, приемов измерения, приборов и установок. В каждом методе имеются две стороны: эвристическая (определения принципиальных особенностей, первые определения каких-либо свойств в минерале) и диагностическая (повторные определения этих особенностей в конкретных образцах). Например, расшифровка структуры минерала с доступной и необходимой степенью точности производится один раз, в то время как диагностика минерала с прослеживанием тонких особенностей состава или структуры представляет в настоящее время один из обычных методов минералогов, петрографов, геохимиков. Для эвристической стороны свойственна исчерпываемость применения отдельных методов к конкретным группам минералов. При этом, если, например, гониометрические измерения имели эвристический характер около двухсот лет, то для современной эпохи характерна «акселерация» (ускорение) исчерпываемости благодаря несравненно большому числу исследователей, серийному приборостроению, многолетнему совершенствованию важнейших методов, автоматизации, программированию.

Можно выделить 4 группы методов: 1) аналитические (включая хроматографию, спектральный и рентгеноспектральный анализ, плазменную фотометрию, активационный анализ, микронды и др.); 2) структурные (рентгено-, электроно- и нейтронография, дополнительные сведения из инфракрасных спектров, радиоспектроскопии, рассеяния нейтронов); 3) микроскопические (оптические, электронные, рентгеновские) и кристаллооптические; 4) спектроскопические (мессбауэровская, рентгеновская, оптическая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс) с примыкающими к ним измерениями электрических, магнитных и оптических свойств.

Для многих главнейших групп минералов проходит эвристический период в отношении кристаллооптики (диаграммы состав—свойство), структурного анализа и других методов. Особое положение занимает сейчас спектроскопия минералов: 1) это последние новые методы, через которые еще предстоит пройти даже главнейшим группам минералов; 2) на данном этапе это заключительные сведения, необходимые для интерпретации свойств минералов с позиций современной физики твердого тела; 3) наконец, это экспериментальные основы современных теорий твердого

состояния — молекулярных орбит, лигандного поля, зон, представлений об эффективном заряде.

В последнее десятилетие все более развиваются экспериментальные работы в области спектроскопии минералов. В зарубежных и советских центрах экспериментальной минералогии и петрологии наряду с термодинамическим и кристаллоструктурным направлениями выделяются физико-минералогические исследования электронного строения, свойств и спектроскопии минералов: в Швейцарии (Ф. Лавес в Цюрихе — ядерный магнитный резонанс, упорядочение), во Франции (П. Кюрьен в Сорбонне — дислокации, диэлектрические свойства, П. Дюкро в Гренобле — резонансные методы), в США (Файф — геохимия твердого тела, Кларк, Бернс — оптическая спектроскопия, Фру — зонное строение), в Канаде (Никель — исследование сульфидов с помощью оптических и мессбауэровских спектров), в Японии (электрические и магнитные свойства минералов); в СССР в Лаборатории физики минералов в ИГЕМе (А. С. Марфунин, Л. В. Бершов, Р. М. Минеева, А. Р. Мкртчян — оптическая, мессбауэровская и радиоспектроскопия), в Казанском университете (В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, И. Н. Пеньков — радиоспектроскопия), в Киеве (А. С. Поваренных); в ряде геологических институтов возникли радиоспектроскопические и другие физические лаборатории.

Ниже кратко рассматриваются области спектроскопии твердого тела, получившие в самые последние годы применение в минералогии, и связанные с ними системы энергетических уровней, характеризующих электронное строение минералов; на примере окраски минералов рассматриваются возможности интерпретации свойств минералов на основе представлений об их электронном строении.

2

Начиная с опыта Ньютона, разложившего в 1666 г. с помощью призмы белый свет в спектр, выделяются 2 периода в развитии спектроскопии и ее применениях к изучению природного вещества: 1) эмпирическое наблюдение, 2) анализ на основе квантовых представлений: а) спектров свободных атомов, б) спектров твердого тела. После использования Бором в 1913 г. квантовых представлений для интерпретации атомных спектров закончился первый эмпирический и начался современный период развития спектроскопии. С 1913 г. и в особенности с 1920-х годов (после усовершенствования аппаратуры) началось интенсивное развитие и применение в геохимии, минералогии, петрографии спектрального и рентгеноспектрального анализов, роль которых в современной аналитической химии минералов, пород и руд трудно переоценить.

Если квантовые представления вошли в анализ эмиссионных спектров свободных атомов в виде квантовой теории по Бору, то квантовый подход к анализу электронных спектров твердых тел связан с созданием Бете (1929 г.) теории кристаллического поля. Однако практически развитие спектроскопии твердого тела началось лишь в последние 15—20 лет. Для этого было необходимо открытие новых явлений: в 1944 г. электронного парамагнитного резонанса (К. Завойский), затем в 1946 г. ядерного магнитного резонанса (Блох), ядерного квадрупольного резонанса (1949 г.; Демельт, Крюгер), в противоположной области спектра — ядерной гамма-спектроскопии (1958 г., Р. Мессбауэр); с 50-х годов началось применение теории кристаллического поля к интерпретации оптических спектров; к этому же времени относится начало использования рентгеновских спектров для определения эффективных зарядов и электронного строения твердого тела.

Таким образом, к началу 60-х годов для всей области электромагнитного спектра от гамма-излучения до длинноволнового радиодиапазона сложилась методика изучения твердого тела с разработанными теориями и совершенной аппаратурой.

Чрезвычайно быстро появились первые исследования минералов различными методами спектроскопии твердого тела. В настоящее время возникла стройная система спектроскопии минералов (рис. 1), составляющей главную экспериментальную основу квантовой минералогии, основу понимания свойств минералов.

Кристаллохимия и спектроскопия минералов. Важнейшим для спектроскопии кристаллохимическим понятием является понятие локальной симметрии. С образованием кристаллической решетки изменяются свойства составляющих ее атомов по сравнению со свойствами свободных атомов. Эти изменения определяются числом, расположением и сортом ближайших соседних («лигандных») атомов, окру-

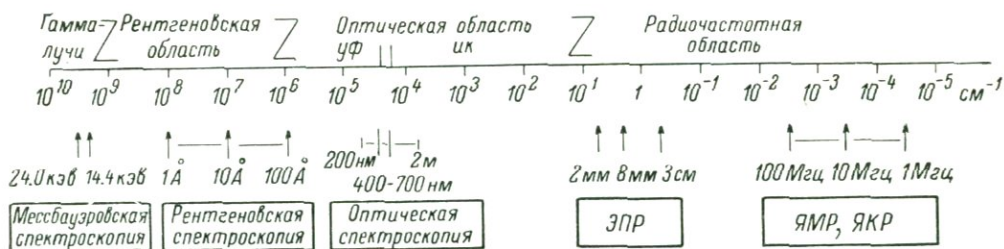


Рис. 1. Области спектроскопии твердого тела, применяемые в минералогии.

жающих данный «центральный» атом. Полиэдрическая модель атомной структуры наиболее удобна в качестве отправной модели для спектроскопических расчетов. Обычно в качестве центрального атома рассматривается атом переходного металла, находящийся в окружении лигандных атомов кислорода, серы, галогенов и др. (Но при рассмотрении электронно-дырочных центров за центральный атом принимается, например, атом кислорода O^- , O^+ и т. д., а его ближайшее окружение рассматривается как «лигандные» атомы). В большинстве минералов (и неорганических соединений) для переходных металлов наблюдается октаэдрическая координация, и лигандными являются атомы кислорода, значительно реже осуществляется тетраэдрическая, кубическая, додекаэдрическая и более сложные координации. Поэтому наиболее распространенной задачей спектроскопии минералов является определение поведения переходного металла в кислородном октаэдре.

Однако редко координационный полиэдр представляет собой правильный октаэдр или тетраэдр. Обычно наблюдаются искажения, понижающие его симметрию. Эти искажения и определяют локальную симметрию кристаллического поля в месте расположения данного атома. При этом часто локальная симметрия не совпадает с макросимметрией кристалла. Так, например, в кубических гранатах атомы переходных металлов располагаются в искаженных додекаэдрах с ромбической симметрией, в искаженных октаэдрах с тригональной и тетраэдрах с тетрагональной симметрией.

Локальная симметрия обуславливает особенности спектров и в свою очередь определяется из спектров. Наиболее чувствительным к малейшим искажениям координационных полиэдров является метод электронного парамагнитного резонанса.

В спектроскопических работах предварительную оценку локальной симметрии получают путем сопоставления межатомных расстояний. Однако локальная симметрия кристаллического поля следует непосредственно из структуры кристалла: она определяется теми элементами симметрии, входящими в пространственную группу кристалла, которые пересекаются в месте расположения данного иона.

В выражениях оптического и спинового гамильтонианов входят элементы, описывающие действие полей различной симметрии. Локальная симметрия представляется здесь как смешение компонентов различной симметрии. Например, константы, описывающие спектр ЭПР Mn^{2+} в тремолите, содержат кубическую, аксиальную и ромбическую компоненты.

Уже в локальной симметрии заложена неравноценность различных орбиталей, гетеродесмичность связей.

Возросшие возможности структурного анализа позволяют получать прецизионные определения координат атомов или производить уточнение расшифрованных структур, для которых уже известен структурный мотив и были определены ранее параметры, но не с доступной в настоящее время точностью. Эти результаты могут использоваться только через спектроскопию кристаллов, для которой прецизионные данные необходимы при вычислениях решеточных сумм, градиентов кристаллического поля, светопреломления и других расчетов, тогда как в других случаях достаточным оказывается уже установление структурного мотива.

Спектроскопия минералов и квантовая минералогия. Спектроскопическим выражением квантовых представлений является система уровней, описывающих энергетические состояния ядер и электронов атомов и переходы между этими состояниями, вызывающие поглощение и испускание излучения соответствующей энергии. В твердом теле под действием на центральный атом лигандных атомов (описываемым как лигандное или кристаллическое поле) происходит смещение этих уровней и в соответствии с локальной симметрией кристаллического поля их расщепление.

На рис. 2 показана система энергетических уровней, описывающих спектроскопические характеристики твердого тела в областях спектроскопии, применяемых при исследовании минералов.

А. Ядерные уровни:

- 1) уровни внутриядерных переходов (гамма-излучение, мессбауэровская спектроскопия);
- 2) ядерные спиновые подуровни (радиочастотная область, наложенное внешнее магнитное поле, ядерный магнитный резонанс);
- 3) ядерные квадрупольные подуровни (радиочастотная область, ядерный квадрупольный резонанс).

Б. Электронные уровни:

- 1) уровни внутренних электронов (рентгеновская область, рентгеновская спектроскопия);
- 2) уровни внешних электронов (ультрафиолетовая, видимая, ближняя инфракрасная область; собственное поглощение, перенос заряда, спектры кристаллического поля);
- 3) спиновые подуровни уровней внешних электронов (сверхвысокочастотная область, электронный парамагнитный резонанс).

Не останавливаясь на описании этих областей спектроскопии и ограничившись ссылками на имеющиеся монографии и обзоры, рассмотрим их минералогические возможности, примеры спектров и основные полученные к настоящему времени данные.

Мессбауэровская (ядерная гамма-резонансная — ЯГР) спектроскопия (Гольданский, 1963; Вертгейм, 1966), несмотря на считанные годы, прошедшие со времени ее открытия в 1958 г., нашла многочисленные приме-

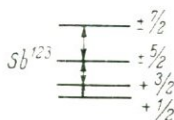
нения не только в физике и химии твердого тела, но и в минералогии. К настоящему времени проведены систематические измерения спектров Fe^{57} в главнейших породообразующих силикатах, главнейших сульфидах железа и некоторых других минералах (M. de Coster и др., 1963; Марфуни, Мкртчян, 1967а). Из других мессбауэровских ядер производились измерения только спектра Sn^{119} в касситерите. Fe^{57} является одновременно наиболее «удобным» мессбауэровским ядром и наиболее важным для минералогии. С помощью эффекта Мессбауэра устанавливается валентность железа (это особенно важно для ряда сульфидных минералов), различается присутствие и количественное соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} , наличие неэквивалентных положений этих ионов, характеристика кристаллического поля в месте их расположения и состояния связи.

Получаемые константы — изомерный (химический) сдвиг δ , квадрупольное расщепление Δ (рис. 3, а), сверхтонкая структура — связаны с характеристиками электронного строения и свойств, получаемыми другими методами. Изомерный сдвиг связан с плотностью s -электронов и через нее с эффективным зарядом и ионностью — ковалентностью связи (значения s для Fe^{2+} составляют у шпирита 0.39 мм/сек., у андрадита — 1.6 мм/сек.). Квадрупольное расщепление, обусловливаемое антиэкранировкой внешними электронами и наличием градиента кристаллического поля, аналогично подобному же явлению, наблюдаемому в ядерном магнитном и ядерном квадрупольном резонансе, но преимущественно на других ядрах. Сверхтонкая структура, возникающая в результате взаимодействия с «внутренним» магнитным полем, создаваемым электронами атома, наблюдается в ферро-, ферри- и антиферромагнитных минералах, а также в парамагнитных при низких температурах и малой концентрации.

В рентгеновской спектроскопии твердого тела выделяются сложившиеся в самые последние годы два направления, важные для минералогии: 1) определение энергетического строения в области уровней внутренних электронов и заполненной (валентной) зоны с помощью эмиссионных спектров и спектров поглощения в области ультрамягкого рентгеновского излучения (Фомичев, 1966); 2) определение эффективных зарядов атомов по смещению $K_{\alpha_1,2}$ -линий в рентгеновских спектрах (Баринский, Нефедов, 1966; Лапутина Нарбут, 1967). Понятие эффективного заряда (Сыркин, 1962) является в настоящее время одним из наиболее важных при характеристике химической связи. С помощью рентгеновских спектров в ряде минералов (оливины, пироксены, полевые шпаты, берилл, сфалерит, пирротин и др.) определены эффективные заряды Si, Al, Mg, Fe, Na, P, S и др. Особенно ценной является универсальность метода, позволяющая получить спектроскопические характеристики атомов, не дающих оптических, ЭПР-, ЯМР-, ЯГР-спектров.

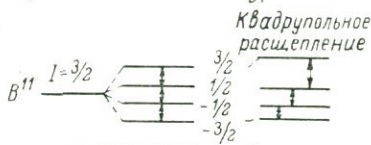
Оптическая спектроскопия минералов долгое время ограничивалась видимой областью; попадающие в нее полосы поглощения не получали интерпретации. Расширение измеряемой области от 200 нм в ультрафиолетовой части до 2—3 μ в ближней инфракрасной включает в рассмотрение различные механизмы поглощения: межзонные переходы (рис. 3, в), спектры переноса заряда, переходы между уровнями ионов переходных элементов, возникающими вследствие расщепления их кристаллическим полем (рис. 3, г). На рис. 2 сопоставлены основные теории твердого тела, применяемые при интерпретации оптических спектров: 1) теория молекулярных орбит, в рамках которой объясняются спектры переноса заряда (например, экситонного типа перенос электрона от кислорода к Fe^{3+} (Грей, 1965); 2) зонная теория (Frueh, 1959), имеющая первостепенное значение для систематики минералов по электрическим и оптическим свойствам и для интерпретации этих свойств; в частности, ширина запрещенной зоны определяет положение края собственного поглощения;

Ядерные квадрупольные подуровни



ЯКР

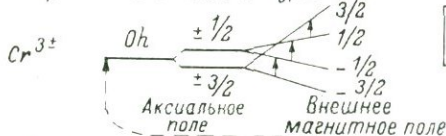
Ядерные спиновые подуровни



ЯМР

Внешнее магнитное поле

Электронные спиновые подуровни



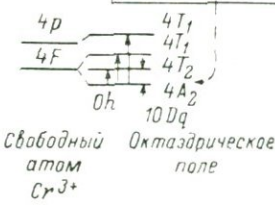
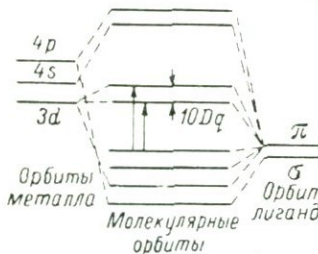
ЭПР

Уровни внешних электронов

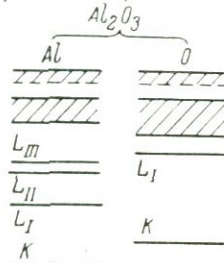
Антисвязывающие состояния

Зона проводимости

Оптическая спектроскопия

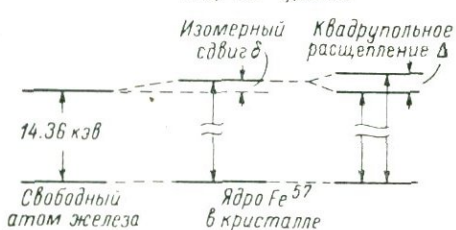


Уровни внутренних электронов



Рентгеновская спектроскопия

Ядерные уровни



Мессбауэровская спектроскопия

Рис. 2. Систематика энергетических уровней, применяемых для спектроскопической характеристики минералов.

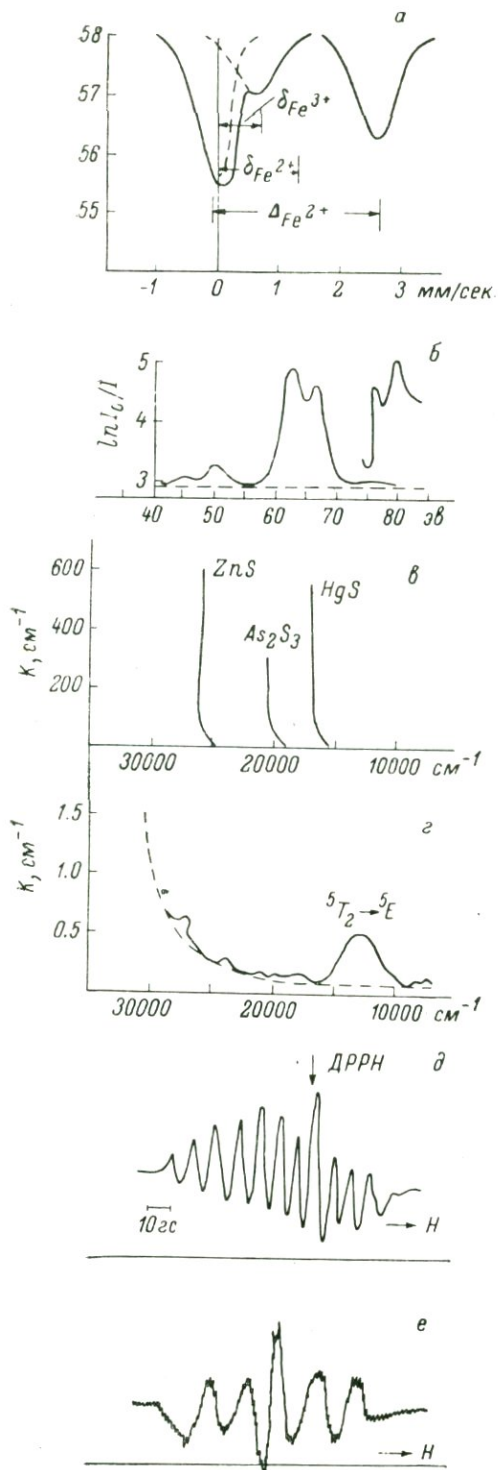


Рис. 3. Спектры, возникающие в результате переходов между различными энергетическими уровнями.

а — мессбауэровский спектр Fe^{2+} в роговой обманке; различаются ионы Fe^{2+} , дающие вследствие квадрупольного расщепления (Δ) два пика с изомерным сдвигом $\delta=1.30$, и Fe^{3+} , присутствующие в меньшем количестве, $\delta=0.7$. (По горизонтальной оси — скорость источника в мм/сек., по вертикальной — скорость отсчета $\times 10^3$);

б — рентгеновский спектр Al в Al_2O_3 (Фомичев, 1966), на основании которого показана энергетическая структура Al_2O_3 на рис. 2;

в — положение края собственного поглощения в сульфидных минералах;

г — спектр переноса заряда Fe^{2+} (прерывистая линия) и спектр кристаллического поля (сплошная линия) Fe^{2+} и Fe^{3+} в берилле;

д — спектр электронного парамагнитного резонанса дырочного центра, взаимодействующего с двумя ядрами Al^{27} (спин $5/2$) в амблигоните; ДРПН (дифенил-пикрилгидразил) — эталон;

е — спектр ядерного магнитного резонанса Li^7 (ядерный спин $3/2$) в амблигоните; расщепление центрального перехода и наличие четырех сателлитов указывает на неупорядоченное распределение Li^7 по двум неэквивалентным положениям; в других образцах наблюдается всего 3 линии Li^7 , что указывает на его упорядоченное распределение.

3) теория кристаллического поля, позволившая приписать определенным переходам полосы поглощения в спектрах переходных металлов и связать их положение с силой кристаллического поля (кубического), а также с силой полей более низкой симметрии и с параметрами Рака B и C (Берсукер и Аблов, 1962; Бальхаузен, 1964, и др.). Теория групп позволила Бете установить характер расщепления оптических термов свободных атомов во внутрикристаллических полях любой симметрии, а диаграммы Танабе—Сугано выражают зависимость положения энергетических уровней переходных металлов в кубическом поле от Dq , B и C . Величина Dq зависит от типа лигандного иона, координации, межатомных расстояний, B и C — от состояния связи.

Исследование парамагнитных примесей переходных и редкоземельных элементов и актинидов в диамагнитных кристаллах по спектрам ЭПР дает ценнейшие сведения об электронном строении минералов (Марфунин, Бершов, 1964). Константы спин-гамильтониана: g -факторы, параметры b_n^m , определяющие вклад кристаллического поля различной симметрии, сверхтонкая и суперсверхтонкая структура, позволяют не только диагностировать ион и особенности его положения в минерале, но и получить данные о состоянии химической связи. Для исследования особенностей реальной структуры кристаллов, состояния связи, окраски представляет интерес исследование с помощью ЭПР и других методов электронно-дырочных центров в минералах.

Ядерный магнитный резонанс (Марфунин, 1965б) и ядерный квадрупольный резонанс (Пеньков, Сафин, 1966), помимо сведений о структурных особенностях минералов (упорядочение, положение отдельных групп атомов, координация и т. д.), также дают возможность характеризовать состояние связи и особенности кристаллического поля по величинам градиента кристаллического поля, значениям химического сдвига.

Из этого краткого перечисления определяемых точными методами спектроскопических характеристик минералов (симметрия и сила кристаллического поля, энергии орбиталей, химический сдвиг, квадрупольное расщепление, сверхтонкие и суперсверхтонкие структуры, эффективный заряд и др.) и связанных с ними главнейших модельных представлений (молекулярные орбиты, кристаллическое поле, зоны, эффективный заряд) следует, что в настоящее время сложились экспериментальные и теоретические возможности точного исследования и интерпретации электронного строения и десятилетиями изучавшихся эмпирически свойств минералов. В качестве примера рассмотрим с этих позиций природу окраски минералов.

3

В истории исследования окраски минералов можно выделить три периода: первый из них связан с качественными наблюдениями и систематикой. Кульминационным выражением этого «романтического» периода истории изучения цветов минералов, начала которого ведут к работам Ван-Гога и Гёте, Ломоносова и Леонардо да Винчи и теряются далее в глубине веков, явилась монография А. Е. Ферсмана (1936). В ней были выделены *идиохроматические (собственные)*, *аллохроматические (связанные с включениями других минералов)* и *псевдохроматические (интерференционные)* окраски, разработаны представления о ионах-хромофорах. Вместе с тем А. Е. Ферсман указывал на необходимость получения экспериментальных данных, необходимость «старую описательную науку переключить на новые рельсы углубленного научного объяснения, а нашу заслуженную описательную минералогию превратить в новую отрасль физики и химии твердого вещества — в условиях природы».

Второй период — начало количественных исследований окраски с помощью измерения оптических спектров поглощения. Полученные в основном в работах С. В. Грум-Гржимайло и Н. М. Меланхолина кривые поглощения шести-семи десятков минералов поставили изучение этого вопроса на точную экспериментальную основу. Минералогические итоги этих измерений подведены в сводках В. С. Соболева (1949) и Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой (1963). Однако изучение спектров методом «типичных кривых» носило чисто эмпирический характер. При этом только для самоцветов и некоторых минералов меди, никеля, частично хрома, минералов, в которых присутствует один хромофор, были установлены «типичные кривые». Сами полосы поглощения в спектрах не были интерпретированы. Ни выделение идио- и аллохроматической окраски, ни получение типичных кривых не означало рассмотрения физической природы окраски минералов. Большая часть полученных спектров не пригодна для интерпретации, так как не захватывалась ближняя инфракрасная и ультрафиолетовая области, куда попадают для ряда ионов важные для расчета полосы поглощения, не проявлены слабые «запрещенные» полосы, без которых невозможен расчет спектров железа, не всегда измерялись поляризованные спектры.

Современное понимание оптических спектров поглощения связано с теорией кристаллического поля, а также с теориями молекулярных орбит и зон. Благодаря расширившимся аппаратным возможностям можно получать достаточно полные спектры. Эти теоретические и экспериментальные данные дают решение проблемы природы окраски минералов в принципе и позволяют надеяться на решение ее в ближайшие годы для важнейших конкретных групп минералов.

Но, помимо этого, чрезвычайно расширяется проблематика, связанная со спектрами поглощения. В нее включается рассмотрение силы кристаллического поля и состояния химической связи, энергетики кристаллов и особенностей изоморфизма, электрических и магнитных свойств, переноса энергии в мантии Земли и т. д.

Типы собственной окраски минералов. Для иллюстрации соотношения минералогии и физики твердого тела важно подчеркнуть, что окраска минералов не имеет никаких особенностей, которые были бы невозможны в искусственных неорганических соединениях. Вопрос о природе окраски минералов — частный случай общего вопроса о природе окраски твердых тел. Окраска связана с наличием полос поглощения в узкой видимой области спектра (хотя для их интерпретации необходимо захватить и прилегающие к ней области ультрафиолетового и инфракрасного спектров). Поэтому достаточно перечислить известные в настоящее время типы оптических спектров, попадающие в видимую область, чтобы назвать типы собственной (идиохроматической) окраски минералов.

Таким образом, выделяются типы окраски, связанные с: а) собственным (фундаментальным) поглощением, б) спектрами кристаллического поля, в) спектрами переноса заряда, г) электронно-дырочными центрами.

С о б с т в е н н о е п о г л о щ е н и е связано с электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости (см. уровни, описывающие оптические спектры на рис. 2). Размеры запрещенной зоны (и строение зон) определяют энергию этих переходов и тем самым определяют принадлежность минералов к различным классам соединений по электрическим (в частности, полупроводниковым), оптическим свойствам, по состоянию химической связи.

Интенсивность собственного поглощения чрезвычайно велика (коэффициент поглощения более 10^5 см^{-1} в ZnS), на несколько порядков больше, чем интенсивность спектров кристаллического поля (10^{-1} — 10 см^{-1}) и переноса заряда (10^3 см^{-1}). Поэтому от положения края поглощения за-

висит прозрачность минералов. Поскольку видимая область занимает лишь узкую полосу спектра, у большинства минералов край поглощения попадает или в ультрафиолетовую область (все галоиды, большинство хлорородных соединений) — и эти минералы прозрачны, а если в их составе нет элементов переходных групп, то и бесцветны, — или в инфракрасную область (большинство халькогенидов) — и эти минералы непрозрачны в видимой области. И лишь для некоторых сульфидных минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами, край поглощения попадает в видимую (рис. 3, *в*) область. Отрезая прилегающие к ультрафиолетовой области части спектра, положение края поглощения в этих минералах обуславливает яркие и чистые краски: желтую у гринокита (размеры запрещенной зоны 2.41 эв, что соответствует поглощению 514.4 нм) и аурипигмента (2.50 эв, 496 нм), красную у киноварип (около 600 нм), сульфосолей серебра и др. Сравнительно небольшие значения коэффициентов поглощения в видимой области (порядка сотен см^{-1}) связаны с тем, что эти переходы относятся к неперпендикулярным межзонным переходам. Наличие примесей приводит к появлению донорных и акцепторных уровней в пределах запрещенной зоны и к переходам с участием этих уровней, что также может служить причиной окраски.

Для непрозрачных в видимой области минералов также важно положение края поглощения, определяющее их полупроводниковые свойства и прозрачность в ближней инфракрасной области, от чего зависит техника измерений в инфракрасной кристаллооптике рудных минералов.

Возможность прямых и непрямых (неперпендикулярных) межзонных переходов, расщепление зон вследствие понижения симметрии кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия приводит к сложному строению полос отражения, связанных с межзонными переходами. Это обуславливает окраску непрозрачных минералов. С положением края поглощения связана аномальная дисперсия преломления минералов (детально изученная, например, для галенита). При низких температурах проявляется экситонная структура краевого поглощения (например, в CuO , HgS и др.).

Спектры кристаллического поля являются наиболее распространенной причиной окраски минералов. Следует сразу подчеркнуть ограниченность числа ионов, которые могут давать спектры кристаллического поля, обусловленные переходами между уровнями, образованными в результате расщепления уровней свободного иона кристаллическим полем (рис. 2). Это ионы с незаполненными *d*- и *f*-оболочками, т. е. ионы элементов переходных групп, редких земель, актинидов — тех же, в которых наблюдаются спектры ЭПР. Но и из них не для всех валентных состояний полосы поглощения попадают в видимую область: такие обычные в минералах ионы, как Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{5+} , W^{6+} и др., в электронной конфигурации которых не входят *d*-электроны, не дают спектров кристаллического поля.

Интерпретировать спектр означает приписать все наблюдающиеся в нем полосы переходам между уровнями, соответствующими полю определенной симметрии, определить величины *Dq*, *B*, *C*, получив совпадение экспериментальных и вычисленных по этим параметрам положений полос поглощения.

Особенностью минералов в отношении спектров кристаллического поля является: 1) присутствие нередко двух и более переходных ионов или неэквивалентных положений ионов, так что отдельные полосы могут перекрываться, и общая кривая поглощения представляет собой огибающую кривую, которую можно разложить на отдельные (гауссовы) составляющие; 2) низкая локальная симметрия, обуславливающая дихроизм и расщепление переходов; 3) большие искажения координационных поли-

адров. Вместе с тем для ионов группы железа в главнейших группах минералов сохраняются сравнительно небольшие значения силы кристаллического поля, и все эти ионы находятся, как правило, в высокоспиновом состоянии.

Наиболее важные для спектроскопии минералов — ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (тогда как Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{3+} имеют более «локальное» значение). Именно эти ионы окрашивают главнейшие породообразующие минералы — оливины, пироксены, амфиболы, слюды, хлориты, гранаты, турмалины, эпидоты, бериллы и т. д. Вместе с тем Fe^{2+} и Fe^{3+} представляют наибольшую сложность для интерпретации (обычное присутствие обоих ионов, наложение полосы переноса заряда на спектры кристаллического поля, сходство перекрывающихся запрещенных переходов).

Спектры кристаллического поля имеют значительно меньшую интенсивность, чем собственное поглощение и спектры переноса заряда, так как они обусловлены переходами, «запрещенными» правилом Лапорта (по четности). Лишь электроноколебательные взаимодействия частично снимают запрещение, благодаря чему эти переходы и проявляются. Но и в них выделяются спектры, разрешенные по спину (например, ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ у Fe^{2+}) и еще более слабые запрещенные по спину (например, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E$ у Fe^{3+} , Mn^{2+}). Для Fe^{3+} особенно важны переходы с «заимствованной» интенсивностью (усиливающейся благодаря взаимодействию с близко расположенным разрешенным переходом).

Теория кристаллического поля позволяет установить зависимость спектров от структуры, ориентировки, состава и оценить состояние химической связи.

Ранее окраска минералов сопоставлялась с расположением плоскости плотнейшей упаковки, со структурным мотивом. С точки зрения теории кристаллического поля непосредственная связь существует между спектром и локальной симметрией. (Вторая координационная сфера имеет подчиненное и недостаточно прослеженное значение).

Изменение координации от октаэдрической к тетраэдрической влечет за собой обратный порядок образующихся при расщеплении кубическим полем уровней, уменьшение силы кристаллического поля ($Dq_{тетр} = 4/9 Dq_{окт}$), усиление интенсивности полос поглощения (отсутствие центра симметрии в тетраэдре снимает запрещение по четности).

Искажения октаэдров и тетраэдров влекут за собой понижение локальной симметрии и, как следствие, дихроизм. (Так дихроичны даже спектры кубических гранатов вследствие ромбической и аксиальной локальной симметрии ионов железа в них, но наличие четырех неэквивалентных положений каждого из полиэдров и большая ширина полос затрудняет наблюдение анизотропии спектра, отчетливо проявляющейся в ЭПР). Правила отбора разрешают или запрещают отдельные переходы в зависимости от характера перехода и ориентировки осей локального поля.

Сила кристаллического поля Dq обратно пропорциональна пятой степени расстояния переходный ион—лигандный ион (Poole, 1962), т. е. уменьшение этого расстояния увеличивает силу кристаллического поля. В свою очередь Dq определяет положение полос поглощения, но изменение Dq может различно смещать различные переходы: например увеличение Dq смещает переход ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ у Fe^{2+} из инфракрасной области в видимую, а остальные переходы — в обратном направлении.

В спектрах изоэлектронных Fe^{3+} и Mn^{2+} ($3d^5$, 6S_1) имеется переход ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E_1$, не зависящий от Dq , положение которого смещается в разных соединениях в зависимости только от $B+C$. Сопоставление этого перехода в следующем ряде соединений отчетливо указывает на изменение ионности—ковалентности связи как причины этого смещения: 372 нм

в свободном ионе Mn^{2+} , 397 — в MnF_2 , 402 — в $MnCO_3$, 428 — в $MnCl_2$, 435 — в $MnBr_2$ и 466 — в MnS .

Для определения зависимости спектра от ориентировки кристалла важно отметить, что положение каждого перехода не меняется с изменением ориентировки (в отличие от спектров ЭПР). Если какой-либо переход разрешен в одной ориентировке и запрещен в другой, то при переходе от первой ко второй будет меняться интенсивность (до полного исчезновения полосы поглощения), но частота перехода остается постоянной. Часто имеются близко расположенные уровни с обратной зависимостью от ориентировки: интенсивность одного перехода может уменьшаться с параллельным увеличением интенсивности другого перехода, возникшего в поле низкой симметрии из одного уровня кубического поля. Если расщепление невелико, то при промежуточных ориентировках эти переходы могут перекрываться и может наблюдаться кажущееся смещение полосы поглощения.

Можно выделить два типа концентрационной зависимости оптических спектров: зависимость от состава спектров кристаллического поля, по-видимому, подчиняется закону Ламберта—Бера, тогда как спектры переноса заряда обнаруживают значительно более сильное увеличение интенсивности с увеличением концентрации. В спектрах кристаллического поля с изменением состава может меняться не только интенсивность, но и положение полос поглощения, если при изоморфном замещении существенно меняется расстояние переходный ион—лигандный ион или возникает обменное взаимодействие между парами ионов. К сожалению, количественная оценка коэффициента поглощения осложнена трудно учитываемыми явлениями отражения и в особенности рассеяния.

Спектры переноса заряда наблюдаются для всех ионов переходных металлов, в том числе таких ионов, как Ti^{4+} , V^{5+} и др., не дающие спектров кристаллического поля, но для большинства из них полоса поглощения находится в ультрафиолетовой области и не влияет на окраску. (Это не мешает, разумеется, исследовать эти ионы в минералах по спектрам переноса).

Важность для минералов этого механизма образования спектров поглощения связана с тем, что он наблюдается у иона Fe^{3+} в видимой области спектра. Точнее — максимум полосы переноса находится в ультрафиолетовой области (порядка 230—250 нм в кислородных соединениях), но интенсивность поглощения настолько велика (около 7000 см^{-1} в силикатных стеклах по сравнению с $0.1\text{—}10\text{ см}^{-1}$ для спектров кристаллического поля), что даже хвост полосы переноса заряда, попадающий в видимую, а при значительных содержаниях железа — и в инфракрасную область, оказывает решающее влияние на характер поглощения и окраску минерала. Полосы запрещенных переходов Fe^{3+} и других ионов накладываются на этот спектр, но имеют значительно меньшую интенсивность даже при больших содержаниях других ионов по сравнению с содержанием Fe^{3+} . Взаимодействие с полосой переноса обуславливает усиление («заимствованной») интенсивности запрещенных переходов иона Fe^{3+} при значительных его содержаниях. Полоса переноса дихроична при понижении локальной симметрии и именно ее поведение определяет дихроизм некоторых слюд, пироксенов, турмалинов.

Электронно-дырочные центры уже к 1950-м годам были установлены в ряде минералов как причина их окраски (Пшибрам, 1959; Стишов, 1960). Однако эти исследования имели целый ряд ограничений. Прежде всего они относились именно к центрам окраски, а не вообще электронно-дырочным центрам, наблюдающимся и в неокрашенных минералах, т. е. окраска являлась исходным признаком наличия центра и интерпретация его сводилась к выяснению причины окраски.

Вследствие этого список минералов, в которых отмечались эти центры, включал всего 2—3 десятка названий, и сами центры рассматривались как частное явление. Только для простейших соединений (галлоиды) были предложены модели центров. Уже для кварца интерпретация их не была однозначной и строго доказанной. Для большинства других минералов даже не разделялись электронные и дырочные центры. Методы исследования центров заключались в обесцвечивании образцов при нагревании и восстановлении окраски путем облучения, в получении оптических спектров поглощения, спектров люминесценции и термолюминесценции.

В последние годы с помощью электронного парамагнитного резонанса в сочетании с оптическими спектрами были исследованы электронные и дырочные центры в облученных синтетических кристаллах, в природных кристаллах кварца — аметиста, цитрина, дымчатого кварца, апатита, а также в необлученных данбурите, апофиллите, берилле, скаполите, барите, целестине, ангидрите, кальците, арагоните, церуссите, амблигоните (Бершов, Марфунин, 1967).

Установление общих причин окраски минералов указывает единственно возможный путь экспериментального исследования ее в конкретных группах минералов: оптические и ЭПР-спектры совместно с другими спектроскопическими и структурными данными и с использованием теорий молекулярных орбит, зон и кристаллического поля.

Подобным же образом анализ данных, характеризующих электронное строение минералов, ведет к естественному и единственно возможному пути интерпретации других физических и химических свойств природного вещества при различных условиях температуры и давления.

Литература

- Бальхаузен К. (1964). Введение в теорию поля лигандов. Изд. «Мир».
- Баринский Р. Л., В. И. Нефедов. (1966). Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд. «Наука».
- Барсанов Г. П., М. Е. Яковлева. (1963). Цвета минералов. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 14.
- Белов Н. В. (1949—1966). Очерки по структурной минералогии. Минер. сб. Львов. геол. общ., № 1—20.
- Берсукер И. Б., А. В. Аблоу. (1962). Химическая связь в комплексных соединениях. Изд. «Штицца».
- Бершов Л. В., А. С. Марфунин. (1964). Об оценке химической связи по сверхтонкой структуре спектров ЭПР марганца. ДАН СССР, т. 155, № 3.
- Бершов Л. В., А. С. Марфунин. (1967). Парамагнитный резонанс электронно-дырочных центров в минералах. ДАН СССР (в печати).
- Болдырев А. К. (1944). Очерки высшей минералогии. Бюлл. журн. «Кольма», № 1.
- Вертейм Г. К. (1966). Эффект Мессбауэра. Изд. «Мир».
- Винокуров В. М. (1964). Магнитные свойства минералов. Докт. дисс. Казань.
- Гольданский В. И. (1963). Эффект Мессбауэра и его применение в химии. Изд. «Наука».
- Грей Г. Б. (1965). Теория молекулярных орбит для комплексов переходных металлов. Усп. химии, т. 34, вып. 4.
- Григорьев Д. П. (1966). Основы конституции минералов. Изд. «Недра».
- Грум-Гржимайло С. В. (1958). Окраска самоцветов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 2.
- Лапутина И. И., К. И. Нарбут. (1967). Эмиссионные рентгеновские спектры алюминия в некоторых минералах. Изв. АН СССР, сер. физ., № 6 (в печати).
- Лебедев В. И. (1957). Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ.
- Марфунин А. С. (1965а). Проблема физики минералов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Марфунин А. С. (1965б). Ядерный магнитный и ядерный квадрупольный резонанс в минералах. В сб.: Итоги науки, изд. ВИНТИ.

Марфунии А. С., Л. В. Бершов. (1964). Применение электронного парамагнитного резонанса в минералогии. В сб.: Итоги науки, изд. ВИНТИ.

Марфунии А. С., А. Р. Мкртчян. (1966). Ядерный магнитный резонанс Li^7 , Al^{27} , P^{31} , H^1 , F^{19} в амблигоните. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2.

Марфунии А. С., А. Р. Мкртчян. (1967а). Эффект Мессбауэра в породообразующих силикатах. Докл. АН СССР, (в печати).

Марфунии А. С., А. Р. Мкртчян. (1967б). Мессбауэровские спектры сульфидных минералов. Геохимия (в печати).

Марфунии А. С., Я. М. Ньюссик, В. Е. Федоров. (1967). Оптические спектры железа в породообразующих силикатах. Изв. АН СССР, сер. геол. (в печати).

Пеньков И. Н., И. А. Сафин. (1966). Применение ядерного квадрупольного резонанса к изучению химизма и структуры минералов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 12.

Поваренных А. С. (1963). Твердость минералов. Изд. АН ЧССР.

Пшибрам К. (1959). Окраска и люминесценция минералов. ИЛ.

Соболев В. С. (1949). Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. унив.

Соболев В. С. (1956). Зависимость свойств силикатов от их структуры. Геохимия, № 6.

Стишов С. М. (1960). Об окраске минералов, связанной с дефектами их структуры. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 2.

Сыркин Я. К. (1962). Эффективные заряды и электроотрицательность. Усп. химии, т. 31, вып. 4.

Ферсман А. Е. (1936). Цвета минералов. Изд. АН СССР.

Фомичев В. А. (1966). Исследование энергетической структуры Al и Al_2O_3 методом ультрадлинноволновой рентгеновской спектроскопии. Физ. тв. тела, т. 8, вып. 10.

Coster M. de, H. Pollack, S. Amelinckx. (1963). A study of Mössbauer Absorption in Iron Silicates. Phys. Stat. Sol., 3.

Fyfe W. S. (1964). Geochemistry of Solids. McGraw-Hill.

Frueth A. J. (1959). The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy. Amer. Mineral, 44, № 9—10.

Laves F., S. Hafner. (1962). Infrared absorption effects, nuclear magnetic resonance and structure of feldspars. Norsk Geol. Tidsskr., B. 42, 2.

Marfunin A. S. (1965). Radiospectroscopy of minerals. Geol. Journ., v. 4.

Marfunin A. S., L. V. Berшов, R. M. Mineeva. (1966). La resonance paramagnetique electronique de l'ion VO^{2+} dans le sphère et l'apophyllite et de l'ion Mn^{2+} dans la trémolite, l'apophyllite et la schellite. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., t. 89.

Nickel E. H. (1966). Research into the fundamental properties of sulfide minerals. A progress report; Departament of mines and technical surveys, Mines Branch, Ottawa.

Poole C. P. (1964). The optical spectra and color of chromium containing solids. Journ. Phys. Chem. Solids, v. 25.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ

1. Изоморфизм есть явление, обусловленное как свойствами атомов, так и свойствами их соединений, а также термодинамической обстановкой образования последних. Поскольку образование соединений определяется свойствами атомов, постольку свойства атомов имеют первенствующее значение. Однако реализуются эти свойства в соединениях в зависимости от свойств других элементов и их количественных соотношений не всегда тождественно. Поэтому в различных соединениях изоморфизм одних и тех же атомов может быть различен или вообще отсутствовать, а это означает, что он определяется также и свойствами соединений или их кристаллическими решетками.

Важнейшими свойствами атомов являются их размеры, характер внешних электронных оболочек ($s-p-d$ -орбит) и потенциалы ионизации. Важнейшие свойства соединений, определяющиеся соотношением свойств слагающих атомов, выражаются в характере химических связей, координационном числе, симметрии и т. п. Отсюда ясно, что изоморфизм «как сходство форм по причине подобия атомов» (Менделеев, 1948) или как сходство атомов, образующих общие соединения и играющих в них тождественную роль, в понимании более современном может рассматриваться с различных точек зрения и каждая из них с той или иной полнотой будет отражать те или иные его закономерности.¹ Но отражение этих закономерностей будет тем универсальнее и совершеннее, чем более важным является свойство или ряд свойств, со стороны которых изоморфизм рассматривается. Несомненно, что наиболее универсальным, хотя и лишенным детальной конкретности, выражением свойств атомов и их соединений являются энергетические характеристики. Последние, на что обращал внимание А. Е. Ферсман (1957), важны также и тем, что они сопоставимы с термодинамическими характеристиками среды.

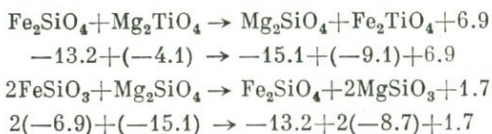
2. Утверждение, что именно энергетика управляет возникновением ограниченного числа соединений в природе из громадного их числа, которое возможно, если взять только два-три десятка наиболее распростра-

¹ Кстати, можно отметить, что перечисленные, а также некоторые другие свойства и характеристики в отдельности или в комбинации обычно и использовались. Так, кроме широко известного применения ионных радиусов с учетом зарядности (Goldschmidt, 1944; Ферсман, 1957; Белов, 1959а, и др.), предлагались закономерности, основанные на потенциалах ионизации и размерах ионов (Arens, 1952), на значениях электроотрицательностей (Ringwood, 1955) и температурах плавления (Show, 1952), структурах решеток, т. е. их сходства и размеров полостей в решетке и размеров ионов (Белов, 1961; Франк-Каменецкий, 1964, 1966). Учитывался и характер связей (Файф, 1951, и др.) и т. д.

ненных элементов, в теоретическом плане является тривиальным. Иное дело конкретный подход. К сожалению, наиболее общий метод — современная термодинамика, за исключением общих выводов (первого и второго принципов и некоторых частных выражений, на них основанных, таких как утверждение, что направление течения процессов определяется уменьшением свободной энергии и т. п.), обычно использован быть не может. Из термодинамики, вопреки нередко встречаемому иному мнению, ничего нельзя получить, если в нее, как в любой математический аппарат, не вложить конкретное содержание — термодинамические характеристики соединений и условий среды (значения энтальпий, энтропий, свободных энергий, температур, давлений, концентраций и т. п.) (Лебедев, 1962). Последних для большинства природных соединений и условий их возникновения в необходимом количестве (из числа независимых) и с достаточной точностью, как правило, нет. Однако если поступиться точностью и встать на путь приближенных решений, то в рамках термодинамики для многих вопросов можно ограничиться использованием энтальпий или теплот образования — характеристик весьма важных и, к счастью (хотя и лишь для простых соединений, в частности окислов), имеющихся в значительном количестве. Важность этих характеристик состоит в том, что они связаны с внутренней энергией соединений, где за нуль принято стандартное состояние элементов (состояние при 298.16° К или 25° С при давлении 1 атм.).

В табл. 1 приведен ряд значений ΔH_0 из окислов и ΔH из стандартного состояния элементов для соединений, многие из которых встречаются в природе, т. е. являются минералами.

По данным этой таблицы можно написать большое количество уравнений реакций двойного обмена, например:



и показать, почему в природе форстерит и ульвошпинель являются более обычной парагенетической ассоциацией, чем фаялит и ортотитанит магния, который, кстати, как минерал и неизвестен, и т. д.

Можно и не писать таких уравнений, а, используя таблицу, непосредственно видеть: почему парагенезис фаялита и энстатита более вероятен, чем ферросилита и форстерита, или почему ассоциация форстерит и Са—Mg-пироксены встречаются нередко, а ларнит и метасиликат магния необычны. Для этого достаточно взять интересующую пару соединений и сравнить сумму ΔH с такой же суммой другой соответствующей пары и т. д. Решая подобные задачи, надо, однако, помнить, что сравнивать можно лишь сравнимое и не забывать роль среды. В частности, надо иметь в виду количественный фактор. Это особенно важно, если энергетический эффект незначителен. Влияние же среды должно учитываться не только в плане условий температур и давлений, но особенно в плане направления ее воздействия на систему. Например, возможен ли процесс потери энергии системой в среду или, наоборот, окружающая среда богата свободной энергией, в том числе и лучистой.

Если образование того или иного соединения обуславливается разностью между энтальпией соединения и суммой энтальпий составляющих его окислов, и чем больше эта разность (теплота образования соединения из окислов), тем устойчивее соединение в данном процессе, то общая устойчивость соединения и вне образующего его процесса, скажем, при воздействии на него теплом, нагрузкой, должна определяться энергией связи

Теплоты образования некоторых силикатов и титанитов

Формула соединения	Наименование соответствующего минерала	H_{298} из окислов	H_{298}
Mg_2SiO_4	Форстерит	-15.1	-520.5
Ca_2SiO_4	Ларнит	-32.7	-544.0
Fe_2SiO_4	Фаялит	-13.2	-358.2
Mn_2SiO_4	Теофрит	-11.8	-414.4
Zn_2SiO_4	Виллемит	-11.5	-395.9
$MgSiO_3$	Энстатит	- 8.7	-370.2
$CaSiO_3$	Волластонит	-21.2	-390.5
$FeSiO_3$	Ферросилит	- 6.9	-288.2
$MnSiO_3$	Родонит	- 5.1	-314.7
$ZnSiO_3$	—	- 5.8	-306.8
$Ca, MgSiO_4$	Монтчеллит	-27.9	-540.9
$(Ca, Mg) SiO_3$	Дионсид	-17.7	-383.1
$CaTiSiO_5$	Сфен	-26.2	-621.3
Mg_2TiO_4	—	- 4.1	-517.2
Ca_2TiO_4	—	-19.0	-548.3
Fe_2TiO_4	Ульвошинель	-18.2	-371.3
$MgTiO_3$	Гейкилит	- 6.3	-375.6
$CaTiO_3$	Перовскит	-18.2	-395.5
$FeTiO_3$	Ильменит	- 6.2	-395.2
$MnTiO_2$	Пирофанит	- 2.9	-320.4
TiO_2	Рутил	—	-225.5
SiO_2	Кварц	—	-217.6
MgO	Периклаз	—	-143.8
CaO	Известь	—	-151.9
FeO	Иоцит	—	- 63.7
MnO	Манганозит	—	- 92.0
ZnO	Цинкит	—	- 83.2

атомов — энергией решетки, если это решетка координационная, и энергией связи между группами атомов — частью энергии решетки, если это решетка молекулярная² и т. д. В настоящее время существует ряд представлений о способах выражения этой энергии — энергией кристаллической решетки, рассчитываемой обычно как соединений ионных (Лебедев, 1957; Ферсман, 1957; Гребенщиков, 1964, и др.), энергией атомизации (Ормонт, 1957; Урусов, 1966, и др.), суммарной энтальпией (табл. 1) и т. д. Каждое имеет свои достоинства и недостатки и может использоваться ограниченно.

3. Если образование самих соединений и их устойчивость или прочность определяется энергетикой, то и явления изоморфизма в них не могут не определяться тем же. Однако до настоящего времени господствует несколько иная точка зрения. Считается, что главным в явлении изоморфизма является размерная близость строительных единиц, причем если иметь в виду неорганические соединения и особенно кислородные, то за строительные единицы принимаются ионы, а их размеры характеризуются эффективными ионными радиусами (по В. М. Гольдшмидту, Л. Наулингу, Г. Б. Боклю, Л. Аренсу или какой-либо иной системе) (см. сводки: Ягода, 1965; Rösler, Lange, 1965). Важнейшей особенностью всех

² Прочность соединения как целого, его способность сопротивляться воздействию тепла и нагрузки определяется, как и любая прочность целого, обычно слабым звеном, т. е. для молекулярных соединений и соединений с комплексными ионами энергией связи между молекулами, комплексами и т. д.

систем ионных радиусов является то, что анионы O^{2-} , F^- , S^{2-} , Cl^- и т. д. представляются значительно более крупными (за частичным исключением O^{2-} и F^- в сравнении с K^+ , Rb^+ и Cs^+), чем катионы. Исходя из кларка кислорода, равного 53%, обычно считают, что около 90% объема земной коры занято ионами кислорода. Почти вся современная кристаллохимия, подавляющее количество соответствующих геохимических и минералогических исследований используют эти основы. Однако уже несколько лет тому назад можно было утверждать, что господствующие представления об ионных размерах, характере ионной связи и законах строения кристаллического вещества есть лишь одно из приближений к пониманию действительности (Лебедев, 1957). Сознание этого, но без отказа от основы — ионных радиусов — все более властно пробивало себе путь. Например, был сделан вывод, что в сложных соединениях (силикатах, карбонатах, фосфатах, сульфатах и т. д.) кислород несет лишь один отрицательный заряд (O^{-4}), а связанные с ними атомы, особенно такие, как Si, Al, Ti, C, P, S и т. д., лишь частично ионизированы, давая с кислородом и ковалентные связи. Именно этим и определяется в основном строение сложных кислородных соединений и в значительной мере поведение элементов в природе (Лебедев, 1948, 1957). Некоторые авторы пошли по пути создания систем электроотрицательностей с целью внесения поправок на неионность связей (Паулинг, 1947; Бацанов, 1962, и др.) и поправок при расчете межатомных расстояний (Поваренных, 1955, 1962). В последнее время появились исследования по экспериментальной оценке эффективных зарядов атомов в соединениях. Суммирование этих исследований (Урусов, 1965б, 1966) показывает, что только в соединениях NaCl и NaF эффективные заряды катионов и анионов равны 0.80—0.85, а в аналогичных соединениях Mg и Ca заряды F и Cl снижаются до 0.69—0.62, а Mg и Ca равны 1.24 и 1.38. В окислах и более сложных кислородных соединениях — силикатах, сульфатах, фосфатах эффективный заряд кислорода, как и предполагалось (Лебедев, 1948), близок к единице (с отклонением максимум ± 0.15) (Есин, 1960, Урусов, 1965, 1966, Левин и др., 1966), а эффективные заряды других элементов никогда не достигают числа валентности. Так, у Mg они равны 1.00—1.25 (в MgO и MgSO₄), у Si 1.30—1.45 (в ZrSiO₄ и SiO₂) и т. д. Ясно, что если это так, то руководствоваться ионными радиусами для понимания строения кристаллического вещества (скажем, по соотношению r_k/r_a — определять координационное число) и закономерностей изоморфизма (по близости размеров), так же как и производить расчеты энергии связей соединений, уже нет оснований. Ведь истинный заряд большинства катионов составляет всего 50—30% от предполагаемого. Потому с таким же или почти в два раза большим правом следует пользоваться не ионными, а атомными радиусами, которые в существующем виде не дают возможности оценить межатомные расстояния большинства «ионных» соединений. Заметим, что в отношении строения кристаллических веществ уже давно используются идеи о важной роли характера электронов и направленности связей в случае участия в них *p*-электронов. При этом оказалось, что в понимании закономерностей строения большинства силикатов (Лебедев, 1957) и соединений мышьяка (Григорьев, 1965) можно обходиться без привлечения ионных радиусов.

4. Теперь уже с полной уверенностью можно говорить, что сложившиеся за последние 40 лет представления, казавшиеся прочными и требовавшими лишь поправок, необходимо коренным образом изменять. Речь идет о том, что при анализе результатов квантово-механических (с помощью современной счетно-решающей техники) расчетов, выполненных в США И. Т. Уэбером и Д. Т. Кромером (Waber, Cromer, 1964) и в СССР В. Ф. Братцевым (1966), сделано два важных обобщения, которые для данной области можно считать открытиями.

Первым открытием несомненно является установление того факта, что атом, присоединяющий к своей внешней незаполненной оболочке чужой (лишний) электрон и потому становящийся анионом, практически не увеличивается в размере (Sloter, 1965).

Вторым открытием следует считать вывод, что как атомная (ковалентная и металлическая), так и ионная связи подчиняются одному общему закону — эффективности перекрытия взаимодействующих пар электронов и нахождению их на тех же (у атомов с неспаренными валентными электронами) или возбужденных (в случае атомов со спаренными s^2 -электронами) орбитах, что и в изолированных атомах. Разница лишь в месте перекрытия. В первом случае максимумы перекрывающихся электронов находятся в промежутке, а во втором — в области наиболее электроотрицательного атома, т. е. там, где находятся и другие не взаимодействующие электроны его внешней электронной оболочки (Лебедев, 1967а, б).

Известно, что атомная — ковалентная связь описывалась теорией Льюиса с дополнениями, внесенными Гейтлером и Лондоном из квантово-механических расчетов H_2^+ и H_2 , а ионная связь описывалась теорией Косселя (Сыркин, Дяткина, 1946). Согласно первой, считавшейся применимой в основном для органических соединений, межатомные расстояния и энергия связи определяются эффективностью перекрытия облаков валентных электронов, происходящего в промежутке между атомами. Согласно второй, считавшейся применимой в основном к неорганическим соединениям, межатомные расстояния определяются радиусами ионов и равновесием кулоновских сил их притяжения и сил отталкивания электронными оболочками. Энергия же связи пропорциональна величине зарядов и сокращению межатомных расстояний.

В действительности оказалось, что размеры атомов как в атомных (ковалентных и металлических), так и в ионных соединениях тождественны. Они могут быть определены расстояниями до максимума электронных уровней, участвующих в образовании связей, или «боровскими» орбитами. Поэтому и межатомные расстояния в любых соединениях в значительном приближении определяются либо стационарными (для атомов с неспаренными электронами), могущими, вероятно, несколько смещаться при взаимодействии с другими атомами, либо возбужденными (для атомов с внешними s^2 -электронами) орбитами³ взаимодействующих (валентных) электронов или, точнее, суммой расстояний, иногда с небольшой поправкой, от ядер атомов до максимумов электронных плотностей, участвующих в связях (Лебедев, 1966а, 1967а, 1967б).

Не останавливаясь подробнее на вопросах химической связи и оценки радиусов возбужденных орбит, это самостоятельная тема и к тому же в необходимой мере рассмотренная в другом месте (Лебедев, 1967а, б), приведем лишь таблицу новых ионно-атомных радиусов, совмещенную с таблицей схем электронных оболочек атомов (табл. 2), и сделаем ряд замечаний.

5. Поскольку размеры слагающих химические соединения частиц (атомов, ионов и их групп-молекул и др.) являются одной из важнейшей их характеристик, постольку несомненно именно в явлении изоморфизма эти характеристики должны играть определяющую роль. Но прежде чем перейти к вопросам изоморфизма, приведем хотя бы одну таблицу (табл. 3), из которой видно, что межатомные расстояния в соединениях, считающихся существенно ионными, на основе ионно-атомных радиусов оцени-

³ Необходимость принимать во внимание для атомов с s^2 -электронами возбужденные уровни или орбиты следует хотя бы из того, что на одной орбите не может быть более чем два электрона, а при вступлении в связь двух s -электронов, например Mg, с двумя хотя бы p -электронами, например O, необходимо занять по две орбиты — s стационарной и p возбужденной у Mg и двух p стационарных орбит у кислорода.

ИОННО — АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

Периодическая группа	1		2		3		4		5			6			7		8					0	Предпоследняя электронная группа					
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B ₁	B ₂	A	B ₁	B ₂	A	B	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂		D ₃				
Распределение внешних электронов по ячейкам	p								↓			↓			↓										↑↑			
	s	↓	↓	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑			
	d																											
Период или главное квантовое число	1	H 0.529		He 0.291																					—			
	2	Li 1.585 [1.55]		Be (1.080) 1.13		B 0.840		C 0.650 0.77		N 0.520		O 0.450 ан. 0.50		F 0.390 ан. 0.43											Ne 0.330	s ²		
	3	Na 1.798 [1.86]		Mg (1.370) 1.60		Al 1.428		Si 1.160		P 0.960 1.09 III ков.		S 0.850 1.00 VII ков.		Cl 0.750 ан. 1.00 VII ков.												Ar 0.690	s ² p ⁶	
	4	K 2.162 [2.27]		Ca (1.690) 1.90			Sc 1.570		Ti 1.477		V 1.401 и.с. 1.31 ат.с.				Cr 1.453 1.25		Mn 1.278 VI 1.70 и.с.		Fe 1.227 ат.с. 1.63 III и IV		Co 1.181 1.62 и.с.		Ni 1.139 ат.с. 1.60 и.с.			Kr 0.795	s ² p ⁶ d ¹⁰	
	5	Rb 2.287 [2.40]		Sr (1.836) 2.10			V 1.693		Zr 1.593				Nb 1.589 1.43 ат.с.		Mo 1.520 1.37 VI мет.		Tc 1.391				Ru 1.410		Rh 1.364			Pd 1.38	s ² p ⁶	
	6	Cs 2.518 [2.60]		Ba (2.060) 2.20				La		Hf (1.476) 1.55		Ta 1.413 1.58 и.с.		W 1.36 1.55 IV			Re 1.31		Os 1.266 [1.45]			Jr 1.227 [1.35]			Pt 1.221 [1.37]		Xe 0.986	s ² p ⁶ d ¹⁰
	7	Fr 2.447		Ra (2.042) 2.2				Ac 1.895		Th 1.788		Pa 1.804			U (1.175) 1.50			Np (1.741)								Pu (1.784)	s ² p ⁶	
								La 1.915	Ce 1.90 1.81 мет.	Pr 1.90 1.82 мет.	Nd 1.912 1.83 мет.	Pm 1.882	Sm 1.854															
								Eu 1.826 2.02 II мет.	Gd 1.713	Tb 1.775	Dy 1.750	Ho 1.727	Er 1.703	Tm 1.681	Yb 1.658 1.90 мет.											Lu 1.553		

Примечание. Четырехзначные числа — орбитальные атомные радиусы по И. Т. Уэберу и Д. Т. Кромеру (Waber, Cromer, 1965) с поправками для второго и третьего периодов, рассчитанных из электронных функций (по их максимумам) В. Ф. Братцева (1966). Трехзначные числа получены из анализа межатомных расстояний в кристаллических веществах. Они основаны на предположении участия в связях возбужденных *p*- или *d*-энергетических уровней (орбит) при возникновении различных типов химических связей. Последнее отмечено индексами: ан. — анион, и.с. — ионная связь, ат.с. — атомная связь, ков. — ковалентная, мет. — металлическая связи. Цифры I, II и другие означают валентность. В круглые скобки взяты значения, имеющие ограниченную ценность (их можно использовать, например, при сравнении элементов в пределах групп и при тождественной электронной оболочке). В квадратные скобки взяты значения, которые более вероятны, чем четырехзначные.

Все лантаниды имеют по 6s² внешних электронов, а La, Gd, Lu и по одному *sd*-электрону. Начиная с Ce валентные электроны располагаются на внутреннем 4f-уровне (у Ce — f², у Eu и Gd по f⁷, а у Yb и Lu по f¹⁴ электронов). Существует, однако, мнение, что все лантаниды, за исключением Eu, характеризуются 5d¹6s² внешними электронами, которое лучше отвечает их обычной в природе трехвалентности и нередко двухвалентности Eu. Актиниды имеют по 6d²5f² электрона за исключением Th, имеющего 6d²-электрон, и Pu, у которого нет *d*-электронов. Начиная с Pa идет заполнение 5f-уровней. По последним данным значения радиусов Ce и Pr соответственно равны 1.978 и 1.942. Размер S (ков.) чаще равен 1.03 Å, трехвалентный Bi иногда равен 2.01 Å. Размер Zn может быть и 1.55 Å, а Cd — 1.85 Å.

Межатомные расстояния, измеренные (М. Р.) и рассчитанные как сумма ионно-атомных радиусов (И.-А. Р., в знаменателе), и эффективных ионных радиусов (И. Р., в числителе) (катионы по Аренсу, анионы по Паулингу)

Элемент	И. Р.	F, $\frac{1,36}{0,39}$	Cl, $\frac{1,81}{1,00}$	Br, $\frac{1,95}{1,15}$	J, $\frac{2,16}{1,35}$	O, $\frac{1,40}{0,45}$	S, $\frac{1,84}{1,00}$	Se, $\frac{1,98}{1,15}$	Te, $\frac{2,21}{1,35}$
	И.-А. Р.								
Li,	$\frac{0,68}{1,586}$	$\frac{2,04}{1,976}$	$\frac{2,49^x}{2,586}$	$\frac{2,63^{xx}}{2,736}$	$\frac{2,86^{xx}}{2,336^x}$	$\frac{2,05^+}{2,036}$	$\frac{2,52^+}{2,586^{++}}$	$\frac{2,66^+}{2,736^{++}}$	$\frac{2,89^+}{2,936^{++}}$
	М. Р.	2.009	2.565	2.744	3.00	2.00	2.47	2.60	2.82
Na,	$\frac{0,97}{1,798}$	$\frac{2,33}{2,188}$	$\frac{2,78}{2,798}$	$\frac{2,92^x}{2,948}$	$\frac{3,13^{xx}}{3,148^x}$	$\frac{2,37}{2,248^{xx}}$	$\frac{2,81}{2,798}$	$\frac{2,95}{2,948}$	$\frac{2,18}{3,148}$
	М. Р.	2.309	2.813	2.981	3.231	2.40	2.83	2.95	3.17
K,	$\frac{1,33}{2,162}$	$\frac{2,69}{2,552^{xx}}$	$\frac{3,14}{3,162}$	$\frac{3,28}{3,312}$	$\frac{3,49}{3,512}$	$\frac{2,77}{2,612^{xx}}$	$\frac{3,17}{3,162}$	$\frac{3,31}{3,312}$	$\frac{3,54}{3,512}$
	М. Р.	2.66	3.14	3.29	3.52	2.79	3.20	3.32	3.53
Be,	$\frac{0,35}{1,13}$		$\frac{2,16^{++}}{2,13^{++}}$			$\frac{1,75^{++}}{1,58}$	$\frac{2,19^+}{2,13}$	$\frac{2,33^{++}}{2,28^+}$	$\frac{2,56^{++}}{2,48^+}$
	М. Р.		2.02			1.63	2.10	2.18	2.43
Mg,	$\frac{0,66}{1,60}$	$\frac{2,02}{1,96}$			$\frac{2,82^{xx}}{2,95}$	$\frac{2,06}{2,05^x}$	$\frac{2,50^{xx}}{2,60}$	$\frac{2,64^x}{2,75}$	$\frac{2,87^{++}}{2,95^{++}}$
	М. Р.	2/2.05; 4/1.36			2.945	2.10	2.60	2.73	2.75
Ca,	$\frac{0,99}{1,90}$	$\frac{2,35}{2,29^x}$	$\frac{2,80^+}{2,90^{++}}$		$\frac{3,15}{3,35^{++}}$	$\frac{2,39}{2,35^x}$	$\frac{2,83}{2,90^+}$	$\frac{2,97}{3,05^+}$	$\frac{3,20}{3,25^+}$
	М. Р.	2.36	2.73		3.12	2.40	2.84	2.96	3.17

Примечания. 1. После символа элемента указывается: в числителе — эффективный ионный радиус элемента, в знаменателе — ионно-атомный радиус. 2. Значками + в сторону увеличения и x — в сторону уменьшения отмечены отклонения вычисленных величин от экспериментальных межатомных расстояний. Один значок — суммарное отклонение в пределах 0.05—0.09 Å, т. е. 2—4%; два значка — более 0.1 Å, т. е. около 5—6%. Вероятно, И.-А. Р. для Na = 1.86; для K = 2.27; для Li = 1.55; для O ~ 0.50; для F ~ 0.43 Å.

ваются не хуже, чем методом ионных радиусов, например по Аренсу, считающимся наиболее совершенным. Что же касается явлений изоморфизма, то, используя размеры, данные в табл. 2, можно показать, как это частично уже сделано (Лебедев, 1966б, 1967а) и как в этом может убедиться каждый, кто проведет соответствующие сопоставления, что многие случаи изоморфизма объясняются или предсказываются лучше, чем на основе эффективных ионных радиусов. В некоторых случаях принцип, определяющий возможность изоморфизма (разница в размерах в пределах 15%), вообще находился в вопиющем противоречии с фактами. Например, известный изоморфизм между В и Al, Be и Zn, Al и Si и т. д. никак не вытекал из соотношений их ионных радиусов (с разностью от 185 до 46%) (Власов, 1963). Наоборот, Na и Cu, Ca и Cd, Fe и Cr и другие пары (или случаи отрицательного изоморфизма CuGaS_2 и CuFeS_2 ; Белов, 1966), которые характеризуются большой близостью соответствующих ионных радиусов и потому должны были бы проявлять совершенный изоморфизм, в действительности либо неизоморфны, либо обнаруживают такой изоморфизм, который никак нельзя назвать совершенным. Например, случай антиизоморфизма CuGaS_2 и CuFeS_2 с точки зрения ионных размеров казался странным и для объяснения нуждался в привлечении особого рода связей. С точки зрения размеров ионно-атомных радиусов Ga и Fe (табл. 2) такое их поведение почти естественно. Более того, теперь возможно обсуждение таких вопросов, которые не имели никакой почвы и в эффективных ионных радиусах, и атомных, и вместе взятых. Например, можно было считать загадкой: почему Fe и Cr, обладая близкими ионными ($\text{Fe}^{3+}=0.64 \text{ \AA}$, $\text{Cr}^{3+}=0.63 \text{ \AA}$) и атомными ($\text{Fe}=1.26 \text{ \AA}$, $\text{Cr}=1.28 \text{ \AA}$) радиусами, встречаясь в одних и тех же горных породах и месторождениях, образуя даже соединения, близкие по структуре (магнетит, хромит), в кислородных соединениях стремятся к разделению и не обнаруживают по крайней мере совершенного изоморфизма? В металлическом же состоянии они проявляют большое сходство и дают высокопрочные сплавы. Теперь такое их поведение совершенно понятно. В соединениях с кислородом их ионно-атомные радиусы имеют значительные различия (более 12% от меньшего). Суть в том, что у Cr нет спаренных электронов и его размер определяется $4s$ -орбитой, а у Fe имеется $4s^2$ -электрон и его размер в связях с «анионами» (O, F) определяется характером возбужденной валентности, использующей $4sp$ -уровни. В металлическом же состоянии как у Cr, так и у Fe в связях участвуют $3d$ -уровни, причем у Cr единственный $4s$ -электрон «проваливается» в полупустую d -подоболочку, а у Fe таким способом происходит лишь распаривание $4s^2$ -электронов (на $3d$ и $4s$). Поэтому у хрома орбитальный радиус уменьшается, а у железа остается без изменения. Вследствие этого они становятся тождественными и определяют общность поведения в металлическом состоянии. Заметим, что подобные обсуждения можно провести и с рядом других пар элементов, например с Nb и Ta и несколько иные — с Mg и Fe и т. д.

Магний и железо ведут себя противоположно хрому и железу, а именно они в кислородных соединениях изоморфны и ведут себя резко различно в металлическом состоянии. Рассчитанные орбитальные их радиусы немногим ближе, чем между Cr и Fe, но в соединениях с кислородом оба образуют связи за счет возбужденных $3sp$ и $4sp$ -орбит и потому размеры их близки к 1.60 \AA и 1.63 \AA . Именно поэтому они обнаруживают совершенный изоморфизм (хотя разность в ионных радиусах по Аренсу более 12%). В металлическом же состоянии у Mg сохраняется тот же размер — 1.60 \AA , а у Fe он равен 1.22 \AA . Поэтому, хотя магний получают из смеси обожженного магнезита и кокса при нагревании до 2000°C по реакции $\text{MgO} + \text{C} + 119 \text{ ккал.} \rightarrow \text{CO} + \text{Mg}$, т. е. процессом, близким к доменному, где получают железо и где присутствующий в рудах и флюсах магний,

казалось бы, мог попадать хотя бы в небольшом количестве в железо, этого, однако, не происходит. И дело здесь не только в разнице теплот образования MgO и FeO , но и в том, что, восстанавливаясь, атомы железа, как и хрома, марганца, ванадия, сильно уменьшают свой объем и, становясь тяжелыми, опускаются вниз, а магний, не способный к уменьшению объема, «всплывает» вверх, а при температуре выше 2000° оказывается летучим.

6. Говоря о большой роли размеров атомов в том или ином состоянии связей в явлениях изоморфизма, необходимо, однако, помнить, что размер хотя и важный, но только одно из свойств атомов. Есть такие свойства, как потенциалы ионизации и сродство к электрону, характеризующие энергию взаимодействия атома со своими и чужими электронами, через которые и осуществляется химическая связь. Закономерности изоморфизма, как, видимо, и вообще образование соединений, если сюда отнести и характер взаимодействующих электронных оболочек (s -ненаправленных и p -направленных), определяются совокупностью ряда свойств, и в первую очередь теми, которые определяют энергетику.

Чтобы проиллюстрировать недостаточность суждения об изоморфизме по близости размеров, можно привести хотя бы пример распределения стронция в ряде минералов горных пород и месторождений Хибин (как известно, «зараженных» этим элементом), и прежде всего в Ca -минералах — апатите и сфене с учетом содержания в нефелине — Na -минерале. В апатите и нефелине соотношение SrO и CaO весьма высокое и в среднем равно около 0.1, а в ассоциирующем с ними сфене на порядок меньше — 0.01 (Дудкин и др., 1964). Ясно, что если бы изоморфизм определялся соотношением радиусов, то ничего подобного нельзя было бы ожидать.⁴ Более того, исходя из правил В. М. Гольдшмидта о допуске и захвате, можно предположить, что поскольку Sr^{2+} имеет больший радиус, чем Ca^{2+} , постольку он должен допускаться и, накапливаясь, к более поздним фазам кристаллизации сосредоточиваться в сфене, так как сфен выделяется обычно позже нефелина (в интерстициях между нефелином) и апатита (включая его в виде пойкилитических вростков) (Дудкин и др., 1964).

Можно привести также и такие примеры, где одни и те же пары атомов то изоморфны, то играют самостоятельную роль. Так, Mg и Al в слюдах изоморфны, хотя и ограниченно (биотиты и мусковиты не дают взаимных переходов), а в гранатах они играют каждый самостоятельную роль, давая свои ряды изоморфизма. Все это доказывает, что близость размеров атомов есть лишь одно из важнейших условий, но, вероятно, не причина ни изоморфизма вообще, ни различия «изоморфной емкости» разных минералов в частности.

7. Изучение явлений изоморфизма как в эксперименте, например при выделении радиоактивных элементов с малой концентрацией (Хлопин, 1938), так и в природе давно показало, что одни соединения и минералы накапливают элементы примеси, концентрируя их в сравнении со средой и иногда в весьма высокой степени (в тысячи раз), а другие, наоборот, от них «освобождаются», концентрируя в среде. Эти явления, как известно, В. М. Гольдшмидтом были названы соответственно «захватом» и «допуском» (Goldschmidt, 1944), а А. Е. Ферсман для таких случаев, как обычное присутствие Ba в калиевых минералах и отсутствие K в бариевых, ввел представление о полярном изоморфизме. Одновременно предлагались и объяснения этим явлениям, по сути энергетические. Так, В. М. Гольдшмидт считал, что захватываются ионы с большими ионными потенциалами Z/r , т. е. ионы, при близком размере имеющие

⁴ Интересно заметить, что в перовските — $CaTiO_3$ до сих пор Sr не зафиксирован, хотя в близком ему кюштите Хибин Sr содержится в количествах даже больших, чем в апатите.

больший заряд, а при одинаковых зарядах — меньший размер. При обратных соотношениях изоморфного иона к иону, образующему соединение, происходит лишь допуск. Л. Аренс (Arens, 1952) вместо Z/r предложил иные ионные потенциалы — I/r (где I — потенциал ионизации, а r — радиус иона). А. Е. Ферсман (1957) считал, что полярный изоморфизм, а также накопление (камуфляж) изоморфной примеси и нехарактерность изоморфизма определяется соотношением Ek примеси и «хозяина». При вхождении ионов с большим Ek возможно его накопление, вследствие того что это приводит к повышению энергии решетки, к ее упрочению. При вхождении ионов с меньшими Ek имеет место обратное.⁵

Теперь совершенно ясно, поскольку эффективные радиусы ионов не имеют необходимого физического смысла, что и основа правил Гольдшмидта — ионные потенциалы Z/r , и ионные потенциалы Аренса — I/r потеряли свое значение. Более того эти величины по сути заложены в орбитальных радиусах автоматически, поскольку в основе их расчета лежат такие характеристики атома, как потенциалы ионизации, квантовые числа и величина положительного заряда. Поэтому в особой энергетической характеристике самих атомов необходимости нет. Остается необходимость в отражении энергетического эффекта их взаимодействия или энергии их химической связи.

Не могут иметь значения и другие ранее высказывавшиеся соображения, в основе которых использовались радиусы ионов. Что же касается величин Ek , то вопрос оказывается сложнее и будет обсужден ниже.

8. Вместе с тем представления, глубоко вошедшие в учение об изоморфизме, о решающей роли энергетических свойств атомов и соединений в распределении элементов примесей между минералами в ходе последовательной их кристаллизации остаются в силе. Более того, эти представления должны получить новые основания, поскольку ясно, что явления допуска и захвата, полярного изоморфизма, закономерного распределения элементов примесей по разным во времени образования поколениям одних и тех же минералов есть эмпирические обобщения. Так, С. Р. Нокколдсом и Р. Л. Митчеллом (1952) в результате исследований, проводившихся в период 1944—1948 гг., ряда каледонских интрузивных пород Западной Шотландии было показано, что Li, Rb и Mn в биотитах поздней генерации концентрируются соответственно примерно в 7, 3 и 2.5 раза больше (около 500, 1600 и 2600 частей на миллион), чем в тех же биотитах ранней генерации (около 80, 600, 1000 частей на миллион). Наоборот, Ba в тех же биотитах, а также и в К-полевых шпатах и Sr в плагиоклазах ведут себя противоположно. Ba и Sr накапливаются в ранних генерациях минералов (Ba в биотитах 3100, в К-полевых шпатах 5700 частей, Sr — 3000) в 2—1.5 раза больше, чем в поздних (Ba — 1200, 3700; Sr — 1700 частей на миллион).

Подобный характер распределения, в частности Rb и Ba и ряда других элементов, подтверждается и современными исследованиями. Например, можно сослаться на исследования нефелина и полевых шпатов в породах Хибин Л. В. Козыревой и ряда минералов пегматитов северной Карелии Г. П. Сафроновой (1966).

⁵ Полезно отметить, что упрочнение или ослабление решетки есть не только иное выражение возрастания или уменьшения энергии связи, но иногда (в зависимости от структуры) имеет и прямой физический смысл, на что недавно в этом аспекте обратил внимание М. В. Винокуров (1966). Например, Чаундхури и Фанеуф при испытании искусственных кристаллов CaWO_4 на прочность при 965° чистых и легированных добавкой Ce^{3+} ($1.5 \cdot 10^{18}$ частиц в 1 см^3) и Na^+ ($5 \cdot 10^{19}$ частиц в 1 см^3) установили, что вхождение Ce^{3+} вместо Ca^{2+} дает кристаллы, разрушающиеся при нагрузке в 4.2 кг/мм^2 , а при вхождении Na^+ вместо Ca^{2+} — разрушающиеся при 1.8 кг/мм^2 . Чистые же кристаллы занимают промежуточное положение, разрушаясь при 2.2 кг/мм^2 .

Распределение Ва и Rb в нефелинах (Nf) и полевом шпате (Fsp)

	Nf			Fsp			Nf/KFsp	K/Rb
	K ₂ O	Ba	Rb	вид поле- вого шпата	Ba	Rb		
Хибиниты (KFsp выделился ран- нее Nf; 720— 900°)	4.9—6.3	0.027	0.016	K—Na	0.42	0.026	38/46	290
Рисчорриты (Nf выделился ран- нее Fsp; 500— 700°)	6.1—8.8	0.068	0.052	K	0.28	0.083	24/57	150

Так, Л. В. Козыревой установлено следующее содержание Ва в нефелинах и полевых шпатах важнейших пород хибинского массива (табл. 4).

В хибинитах содержание Ва в К—Na-полевых шпатах, несмотря на меньшее содержание К (чем в К-полевых шпатах рисчорритов), в 1.5 раза больше, чем в К-полевых шпатах рисчорритов, а содержание рубидия находится в обратных соотношениях. В нефелинах этих же пород распределение Ва совсем иное. Понять такое поведение Ва в сравнении с Rb можно, если обратить внимание на взаимоотношение нефелина и полевых шпатов, их последовательность выделения и примерные температуры кристаллизации. При изоморфной связи Ва и Rb с калием только распределение рубидия примерно соответствует количеству калия, а барий ведет себя в полевых шпатах противоположно. Подобное распределение этих, а также некоторых других элементов (Sr, Be) наблюдается и в других породах Хибин — эгириновых нефелиновых сиенитах и ийолит-уртитах.

Еще более характерно распределение Ва, Rb, Cs, Tl, Sr, Sc установлено Г. П. Сафроновой (1966) в полевых шпатах, мусковитах и биотитах различных генераций и расположенных в разных зонах (приконтактовых, промежуточных и осевых) в пегматитах северной Карелии. Rb, Cs и Tl накапливаются в поздних генерациях слюд и полевых шпатов, обычно расположенных в центральных частях тел, в то время как Ва, Sr и Sc ведут себя противоположно. Они обычно в большем количестве содержатся в ранних генерациях и в приконтактовых зонах пегматитов.

При различной изоморфной емкости разных минералов к тому или иному элементу действительное его содержание определяется условиями образования. Например, можно считать, что серия К-минералов по изоморфной емкости к Rb образует нормальный ряд: Bt > Mus > Mi > Pl. Именно в таком порядке уменьшается содержание Rb в данных минералах гранитов и гнейсов, где эти минералы, как правило, представлены в виде одной генерации. В слюдяных же пегматитах северной Карелии, где мусковит образует 2—3 генерации, не считая поздних серицитов, развивающихся по плагиоклазам, содержание Rb уменьшается по ряду: Mus (II, III, поздняя генерация) > Bt > Mus (I, ранняя генерация) > Mi и т. д. Распределение Ва и Sr соответственно в микроклине и плагиоклазе представлено в табл. 5.

9. Возможность вхождения Li и Mn вместо Mg, а Rb и Ва вместо К в биотиты, Rb, Ва и Sr в полевые шпаты и нефелин может быть обоснована, как это видно из табл. 2, близостью ионно-атомных (орбитальных) радиусов. Однако объяснить явления захвата или допуска или полярность в изоморфизме при непосредственном использовании этих же радиусов

вряд ли возможно. В этом отношении ионно-атомные радиусы (пока не произведены надлежащие исследования) не дают той информации, которая как будто давалась при сравнении эффективных ионных радиусов. Например, накопление Rb и Mn, замещающих K и Mg в поздних минералах и их генерациях, согласовывалось с правилами Гольдшмидта, так как эффективные ионные радиусы первых больше вторых. Однако, если обратимся к уже использованному выше примеру вхождения Sr вместо Ca в апатит и сфен, то встретимся с противоречием тому, что вытекало из основ, на которые опирались правила Гольдшмидта. Или, например, нельзя объяснить, почему Fe входит в ZnS-сфалерит, но Zn в FeS-пирротин, что давно известно, не входит, хотя по ионным радиусам они очень близки и совершенно равноправны.

Таблица 5

Распределение Ba и Sr в микроклине и плагиоклазе

	Микроклин		Плагиоклаз	
	Ba	Sr	Ba	Sr
Ранние генерации, приконтактные зоны	0.25—0.87	0.016—0.09	0.012—0.018	0.01—0.06
Поздние генерации, центральные части тел	0.005—0.012	0.0017	0.004—0.027	0.004—0.035

В этой связи возникает проблема найти новые и более надежные объяснения реально существующим закономерностям. Поскольку само образование соединений определяется энергетическими (но не размерными) их характеристиками, постольку, очевидно, и явления изоморфизма должны подчиняться им же.

Рассмотрение вопроса с позиций классической термодинамики показывает, что причиной изоморфизма является энтропия смешения: изоморфное соединение обладает обычно большей энтропией, чем сумма энтропий чистых компонентов (Лебедев, 1964). Ограничивает изоморфизм энергия (энтальпия) смешения, которая обычно является величиной положительной (Киркинский, Ярошевский, 1966). Однако энтропия смешения, независимая от конкретных свойств вещества, является величиной незначительной (до 1.375 кал · моль) (Лебедев, 1964) и легко перекрывается энергией смешения, поэтому совершенно неясно, почему изоморфизм столь распространен. Кроме того, термодинамический подход не может предсказать, какое из любых двух конкретных явлений замещения будет осуществляться преимущественно, до тех пор пока экспериментально не установлена энтальпия смешения. В этой связи, как и в случае образования тех или иных соединений, необходимо найти такие энергетические характеристики, которые легко и просто, хотя бы за счет некоторых ограничений в строгости и точности, позволили бы судить о накоплении и «рассеянии» элементов примесей в минералах.

10. Обратимся прежде всего к системе *Ek* А. Е. Ферсмана (1957).

Вероятно, у большинства, кто использовал систему *Ek* А. Е. Ферсмана, сложилось представление, что *Ek* — это энергетический пай, вносимый ионом в решетку, равный $\frac{W_2}{2r}$. В действительности даже теоре-

тический $Ek = K \frac{w^2}{2r}$, а система $Ek - Ek_1$ А. Е. Ферсманом вообще была рассчитана независимо от величин W и r , а исходя из формулы

$$Ek_k = U - Ek_a;$$

причем U — энергия решетки — рассчитывалась, как правило, из кругового процесса Борна—Габера, т. е. эмпирически:

$$U = Q + S + D + J - E,$$

где Q (теплота образования) = ΔH с обратным знаком; S — энергия сублимации (металла); D — энергия диссоциации (неметалла); J — энергия ионизации (катиона); E — энергия сродства к электрону (аниона).

Как видно, в круговой процесс никакие размеры не входят. Более того, расчет энергии кристаллической решетки по формуле Борна:

$$U^0 = \frac{z \cdot W_1 \cdot W_2 \cdot Ne^2}{d} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

показывает, что и здесь фигурирует межатомное расстояние, а не радиусы ионов. Отметим, что коэффициент m — отталкивания (в среднем равный 9) ионов своими сферами, чего в действительности нет (Лебедев, 1967а), указывает, что теоретический расчет энергии решетки имеет серьезный дефект. Однако главную величину энергии связи определяет первая часть формулы.

Близкие значения к принятым Ek А. Е. Ферсман получал, исходя из потенциалов ионизации, деленных на коэффициент А. Ф. Капустянского (256.1) — Ek_6 , к чему также радиусы ионов никакого отношения не имеют.

Из этого рассмотрения ясно, что поскольку система Ek рассчитана из эмпирических значений энергий решетки с условием, согласно которому величина Ek кислорода постоянна и равна 1.55, постольку эта система не теряет своего значения в той мере, в какой теряют смысл основа правил Гольдшмидта, ионные потенциалы Аренса и др. Конечно, численные значения, вероятно, должны быть изменены, но их примерные соотношения друг с другом в основном должны сохраняться, хотя бы в той мере, в какой сохраняется сравнение значений потенциалов ионизации при некотором улучшении, так как Ek несут в себе некоторые поправки на энергию химической связи.

К сожалению, представление об Ek связано еще с одним допущением — об аддитивности энергетического пая, вносимого данным ионом в любые соединения. Это допущение снижает значение Ek , особенно при использовании оценки роли элемента в разных соединениях, однако оценка роли разных элементов в одном и том же соединении, хотя и в небольшом приближении, возможна. Поэтому для явлений изоморфизма, а также некоторых других, если пользоваться лишь относительными данными, из Ek получаемыми, система Ek как будто остается в силе. Однако представления об Ek связаны с ионной связью, в то время как большинство природных соединений в лучшем случае имеют полуионную связь. Принимая во внимание, что и межатомные расстояния, и изоморфизм определяются ионно-атомными радиусами, вместо системы Ek , возможно, следовало бы создать нечто подобное, но на иных основах, скажем, не из расчета энергий решеток, а из энергий их атомизации (Ормонт, 1957; Урусов, 1965а), которые в ряде случаев лучше выражают, например, термическую прочность соединений. Однако для явлений изоморфизма такой надобности нет, так как энергию атомизации можно заменить теплотами образования ΔH , по-

сколькx они отличаются лишь уровнем отсчета и поскольку уровень отсчета для стандартных $\Delta H - 293^\circ$ много ближе к условиям реального состояния вещества в природе, чем уровень изолированных атомов, находящихся на расстояниях невзаимодействия (нулевой уровень расчета энергий атомизации) и тем более заряженных ионов на таких же расстояниях (нулевой уровень отсчета энергий решеток). Если же иметь в виду определенный тип соединений, скажем, для природы наиболее важный с кислородом, для которого, кстати, только и имеются надежные фактические сведения по изоморфизму, то рационально использовать ΔH окислов и сравнивать их, поскольку ΔH для природных соединений очень мало, особенно надежных.

11. Возможность именно такого подхода может быть обоснована тем, что образование любого соединения определяется значением свободной энергии — изобарическим потенциалом (ΔZ_T), который в первую очередь зависит от энтальпии ΔH_T , так как

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T\Delta S.$$

Стандартную величину ΔH любого сложного кислородного соединения легко рассчитать путем суммирования стандартных ΔH (о) окислов и ΔH (о. с.) — образования соединения. ΔH (о. с.) всегда величина относительно небольшая и зависит от всех окислов. Поэтому если воспользоваться стандартными ΔH окислов, то в первом приближении энергетическое значение какого-либо элемента в соединении в сравнении с другим, играющим аналогичную роль, можно оценить путем расчета разности значений их ΔH (о). Например, ΔH K_2O , Rb_2O и BaO соответственно равны -86.4 ккал., -78.9 ккал. и -133.4 ккал., ΔH Na_2O , CaO , SrO равны -99.4 ккал., -151.9 ккал. и -141.1 ккал. Из сравнения этих цифр, приходящихся на грамм-атом кислорода, можно считать, что Rb в сравнении с K вносит меньший пай в энергию соединения, т. е. должен «допускаться», а Ba в сравнении с K, наоборот, вносит больший пай энергии и должен K-минералом «захватываться». При сравнении последних необходимо иметь в виду, что одновременно с Ba в решетку входит Al вместо Si. Сравнение же ΔH SiO_2 -217.6 и Al_2O_3 -399 ккал., что в расчете на грамм-атом кислорода равно соответственно -108.8 и -133 ккал., показывает, что действительно замена K на Ba энергетически выгодна (ΔH $1/2K_2O + SiO_2$ дает -260.8 ккал., $BaO + 1/2Al_2O_3$ дает -332.9 ккал.).

Если обратиться к выше рассмотренным примерам и проанализировать причины накопления Li, Rb и Mn в поздних генерациях биотитов, а Ba — в ранних и т. д., то нетрудно видеть, что поскольку Rb и Ba замещают K, а Li и Mn замещают Mg, их поведение энергетически строго оправдано.

E_k Rb = 0.33, так же как и ΔH Rb_2O , меньше E_k K = 0.36 и ΔH K_2O , а потому, естественно, на основании геоэнергетического закона изоморфизма (Лебедев, 1964) Rb не может накапливаться в разных генерациях K-минералов.

E_k Mn = 2.0, так же как и ΔH MnO = -92 ккал., меньше E_k Mg = 2.1, и ΔH MgO = -143.8 ккал. Поэтому и эти элементы должны вести себя аналогично Rb и K.

При замещении Mg литием в слюдах, так же как и в турмалинах, наблюдается схема $2Mg \rightarrow LiAl$. Использовать здесь значения E_k непосредственно, поскольку сравниваются элементы резко различной валентности и характера связей, видимо, нельзя. Однако сравнение значений ΔH дает недвусмысленный ответ.

$$2\Delta H$$
 MgO = -287.6 ккал., а $\frac{1}{2}\Delta H$ Li_2O + $\frac{1}{2}\Delta H$ Al_2O_3 = -270.7 ккал.

Поведение Ba и Sr — их накопление в ранних генерациях минералов при замещении соответственно K и Na — видно на примере вышеприведенных расчетов для Ba.

Выше перечисленные выше примеры характеризуются тем, что изоморфные пары атомов имеют близкие размеры. Самая большая разница — между Si и Al — равна 0.27 Å. Но, во-первых, они дают тетраэдрические группировки SiO₄ и AlO₄ и должны сравниваться как таковые и, во-вторых, при этом одновременно замещаются Na на Ca или K на Ba, которые близки по размерам и потому суммарная разница невелика. Главное же — именно последние, по теории «Второй главы кристаллохимии силикатов» Н. В. Белова (1959б), определяют структуру кристаллов. Следовательно, в этих примерах условие возможности изоморфизма — близость размеров — выполняется полностью. Иного следует ожидать, если это условие выполняется много хуже, хотя сравнение ΔH окислов и указывает на энергетическую выгодность изоморфизма. В качестве примера возьмем Mg и Ca. ΔH MgO = -143.8, а CaO = -151.9. Казалось бы, магниевые силикаты и карбонаты должны накапливать Ca. В действительности изоморфизм Mg и Ca ограничен, что и следует ожидать, так как размеры их довольно различны ($\Delta = 0.3$ Å). Для этих элементов характерно образование так называемых двойных солей (диопсида, доломита), т. е. упорядоченных структур, где Ca и Mg занимают сходные, но не одни и те же положения. Действительно, поскольку эти элементы являются структуроопределяющими, такая разница в размерах и должна определять их поведение. Энергетически же это, вероятно, выражается в том, что их смешение должно сопровождаться (вследствие большой разницы в размерах) значительной величиной энтальпии смешения, имеющей знак «плюс».

Однако имеются случаи изоморфизма, как например односторонний (Белов, 1966) изоморфизм ZnS и FeS (см. выше, стр. 54), для которых ни сравнение размеров, указывающих на ограниченный изоморфизм, ни сравнение энтальпий, указывающих скорее на большую возможность вхождения Zn в FeS, объяснения не дают. В подобных случаях нельзя обойтись без привлечения сведений о характере электронных оболочек, участвующих в связях. Суть в том, что для Zn типично тетраэдрическое окружение. Для железа оно возможно как индуцированное, диктуемое структурой решетки — индукционный изоморфизм. Именно в этом случае Fe и вовлекается в ZnS, равно как и Zn в ставролит, где Fe имеет координационное число четыре. Обычно же для железа характерно октаэдрическое окружение. Поэтому в сульфидах, где рамки изоморфизма более жестки, FeS не вовлекает ZnS, но ZnS вовлекает FeS.

12. Итак, близость размеров ионно-атомных (орбитальных) радиусов есть одно из важнейших условий изоморфизма. Выше были даны обоснования необходимости использовать именно эти радиусы. Приводимая табл. 2 и дает возможность пользоваться этими радиусами, с учетом, конечно, хотя бы примерного характера связи рассматриваемого соединения.

Причина же изоморфизма определяется геоэнергетическим законом, который, уточняя более ранние формулировки (Лебедев, 1957, 1964), можно изложить так: причиной изоморфизма является несколько меньшая свободная энергия вследствие несколько большей энтропии любых смесей и удельно более низкий энергетический уровень (экзотермичность образования соединения, накапливающих примесь), чем уровень чистого соединения.

Уменьшение свободной энергии происходит вследствие стремления вещества к равномерному распределению («беспорядку»), ведущему к росту энтропии. Она уменьшается и в тех случаях, когда изоморфная примесь увеличивает удельную (приходящуюся, например, на грамм-атом кисло-

рода в кислородных соединениях, на грамм-атом серы в сульфидах и т. д. или на элементарную ячейку) теплоту образования или энтальпию ($-\Delta H$) соединения. В этих случаях примесь накапливается, поскольку суммарная энтальпия ($-\Sigma \Delta H$) как величина отрицательная возрастает, что указывает на потерю энергии соединением и увеличение в нем энергии связей хотя бы для части слагающих его атомов. В тех случаях, когда изоморфная примесь не увеличивает удельную энтальпию соединения, или, точнее, кристалла, или даже уменьшает ее, несмотря на рост энтропии (величина которой обычно небольшая), под действием энтальпии смешения примесь не накапливается и соединение кристаллизуется более чистым.

В тех случаях, когда происходит увеличение энергии связей атомов в соединении, оно становится более прочным и кристаллизуется несколько раньше и при более высоких температурах. В иных случаях имеется обратная тенденция. «Примесь» накапливается в дисперсной системе и может либо дать самостоятельные, относительно поздно кристаллизующиеся минералы, либо входить в поздние минералы (или генерации минералов) других элементов в случае близости размеров с одним из атомов последних.

Попутно следует отметить, что новые представления об ионно-атомных (орбитальных) радиусах, принципиальной особенностью которых является значительно меньший размер, чем размер эффективных радиусов ионов таких атомов, действительно могущих быть хотя бы однозарядными анионами, как O, F, S, Cl и др., и, что особенно важно, размер и атома, и «аниона» кислорода равен всего 0.45—0.50 Å вместо 1.32—1.40 Å (т. е. меньше в три раза), ставят ряд больших проблем. Например, теперь кристаллы уже нельзя представлять в качестве плотнейших или близких к ним упаковок ионов кислорода. Это затрагивает всю современную кристаллохимию, минералогию, частично химию и геохимию. Совсем иначе надо представлять процесс миграции K, Na, Al, Si и других «катионов» и их поведение, скажем, в силикатном, т. е. существенно кислородном (на 55—60% числа атомов) расплаве — магме. Так, нет надобности искать особые силы, раздвигающие вплотную соприкасающиеся ионы кислорода, чтобы при хаотическом осцилляционном движении осуществлялось необходимое при кристаллизации, нередко быстрой, «встречное» передвижение «катионов». Несомненно, что и многие другие сложившиеся представления придется пересмотреть. Сейчас наука, по-видимому, находится на пороге нового большого цикла исследований, которое приведет к еще более глубокому проникновению в суть вещества и процессов.

Литература

- Б а ц а н о в С. С. (1962). Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск.
- Б е л о в Н. В. (1959а). Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магм. В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. Изд. АН СССР, М.—Л.
- Б е л о в Н. В. (1959б). Вторая глава кристаллохимии силикатов. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 113.
- Б е л о в Н. В. (1961). Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты. Геохимия, № 6.
- Б е л о в Н. В. (1966). Новые представления об изоморфных замещениях. Симпозиум по пробл. изоморфизма, Тез. докл. и выступл., Изд. ЛГУ.
- Б р а т ц е в В. Ф. (1966). Таблицы атомных волновых функций. Изд. «Наука», М.—Л.
- В и н о к у р о в В. М. (1966). Изоморфизм ионов марганца и железа в некоторых минералах по данным электронного парамагнитного резонанса. Геохимия, № 10.
- В л а с о в К. А. (1963). Периодический закон и изоморфизм элементов. Изд. Инст. минер., геохим. и кристаллогр. редких элементов.

Гребенчиков Р. Г. (1964). Энергетика кристаллической решетки силикатов и теплоты образования кремнекислородных анионных радикалов. Ж. неорган. химии, т. IX, вып. 5.

Григорьев Д. П. (1965). Вероятные соотношения ионной и ковалентной связей мышьяка в разных минералах и изменчивость связей в процессах минералообразования. Юбил. сб. к 70-летию акад. А. П. Виноградова, изд. «Наука», М.

Дудкин О. Б., А. В. Козырева, Н. Г. Померанцева (1964). Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. Изд. «Наука», М.—Л.

Есин О. А. (1960). Об эффективном заряде ионов в шлаках. Изв. высш. уч. завед. черн. мет., № 8.

Киркинский В. А., А. А. Ярошевский. (1966). Физико-химический аспект изоморфизма. Симпозиум по пробл. изоморфизма, Тез. докл. и выступл., Изд. ЛГУ.

Лебедев В. И. (1948). О состоянии кислорода химической связи в силикатах и некоторых минералогических вопросах в связи с этим. Вестн. ЛГУ, № 3.

Лебедев В. И. (1957). Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ.

Лебедев В. И. (1962). О необходимости изучения термодинамических констант минералов для познания глубинных процессов. В кн.: Эксперимент. иссл. в обл. глубинных процессов. Изд. АН СССР, М.

Лебедев В. И. (1964). О некоторых общих вопросах изоморфизма. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 93, вып. 2.

Лебедев В. И. (1966а). Об использовании орбитальных атомных радиусов химических элементов. Симпозиум по пробл. изоморфизма, Тез. докл. и выступл., Изд. ЛГУ.

Лебедев В. И. (1966б). Энергетические закономерности изоморфизма в минералах. Симпозиум по пробл. изоморфизма, Тез. докл. и выступл., Изд. ЛГУ.

Лебедев В. И. (1967а). Орбитальные размеры атомов — новая система радиусов — и закономерности, определяющие межкатомные расстояния и изоморфизм. Вестн. ЛГУ, №6, сер. геол.-геогр., вып. 1.

Лебедев В. И. (1967б). Новая система радиусов атомов и ионов — ионно-атомных. ДАН СССР.

Левин А. А., Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. (1966). Электронное строение соединений $A_{II}B_{VI}$ со структурой типа NaCl. Ж. структ. химии, т. 7, № 5.

Менделеев Д. И. (1948). Основы химии, т. II. Изд. 13. ГХИ, М.—Л.

Нокколдс С. Р., Р. Л. Митчелл. (1952). Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород. В сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, ИЛ.

Ормонт Б. Ф. (1957). О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения энергии атомизации твердого тела. Ж. физ. химии, т. 31, 509.

Паулинг Л. (1947). Природа химической связи. Госхимиздат.

Поваренных А. С. (1955). О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 84, № 4.

Поваренных А. С. (1962). Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и минералогии. Зап. Укр. отд. Всесоюз. минер. общ., вып. 1.

Сафронова Г. П. (1966). Геохимические критерии в изучении генезиса слюдоносных пегматитов северной Карелии. Геохимия, № 11.

Сыркин Я. К., М. Е. Дяткина. (1946). Химическая связь и строение молекулы. Госхимиздат.

Урусов В. С. (1965а). К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. Геохимия, № 5.

Урусов В. С. (1965б). Теплоты сублимации и эффективные заряды атомов в некоторых минералах. Геохимия, № 9.

Урусов В. С. (1966). Сдвиг рентгеновских линий при ионизации атомов. Элементы 3-го периода и их соединения. Докл. АН СССР, т. 166, № 3.

Ферсман А. Е. (1957). Геохимия, т. III, Избранные труды, т. IV. Изд. АН СССР, М.

Франк-Каменецкий В. А. (1964). Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд. ЛГУ.

Франк-Каменецкий В. А. (1966). Структурно-кристаллохимические закономерности изоморфизма. Симпозиум по пробл. изоморфизма, Тез. докл. и выступл., Изд. ЛГУ.

Хлопин В. Г. (1938). Распределение электролита между твердой кристаллической и жидкой фазами. Тр. Радиового инст., т. 4.

Ягода М. (1965). К вопросу связи радиусов положительных ионов с периодической системой Менделеева. Минералогия, 7 (сборник Химико-технологического института в Праге).

- Arens L. H. (1952—1953). The use of ionisation potentials. *Geochem. Cosmochim. Acta*, pt. 1, v. 2, № 3; pt. 2, v. 3, № 1.
- Goldschmidt V. M. (1944). *Cristallochemistry and Geochemistry*. Chem. Prod., № 1.
- Fye W. S. (1951). Isomorphism and boud type. *Amer. Mineralog.*, v. 37, № 7—8.
- Ringwood A. E. (1955). Principles governing trace element distribution during magmatic crystallization, 1. Influence of electronegativity. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 7, № 3/4.
- Rösler H. J., H. Lange. (1965). *Geochemische Tabellen*. Leipzig.
- Show D. M. (1952). The camouflage principle and trace-element. *Distribution in Magmatic Minerals*. *J. Geol.*, v. 61, pt. 2, p. 164—211.
- Sloter J. C. (1965). Atomic Radii in Crystals. *J. Chemical Phys.*, № 10, 3199.
- Waber J. T., D. T. Cromer. (1964). Orbital Radii of Atoms and Ions. *J. Chemical Phys.*, v. 42, № 12, 4116.
-

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ

Влияние давления на направление и степень изоморфизма изучено только в самые последние годы.

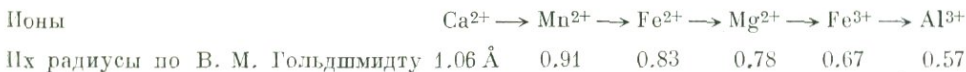
Согласно принципу Ле-Шателье повышение давления должно вызывать в системе такие изменения, которые приводят к уменьшению объема системы.

В то же время правило Вегарда гласит, что в идеальной изоморфной смеси молекулярный объем смеси пропорционален молекулярным объемам участвующих компонентов, т. е. при прибавлении более тяжелого изоморфного компонента к более легкому плотность смеси будет линейно возрастать в соответствии с количеством прибавленного компонента.

Однако от правила Вегарда существуют отклонения: вместо наклонной прямой линия молекулярных объемов иногда образует минимум в виде вогнутости на кривой, и в этом случае повышение давления будет способствовать изоморфной смесимости, расширять ее границы. Но может быть и обратное: кривая может образовывать максимум, и тогда давление будет противодействовать образованию изоморфных смесей между компонентами.

Число отклонений от правила Вегарда достаточно велико, и можно назвать много примеров, когда твердая фаза или система, стремясь под влиянием высокого давления уменьшить свой объем, будет из окружающей среды заимствовать те элементы, которые способствуют уменьшению объема. При этом будет наблюдаться такое изменение в составе изоморфных элементов, при котором ионы большего размера стремятся заместиться ионами меньшего размера.

Для распространенных (петрогенных) элементов это будут ряды изоморфных элементов:



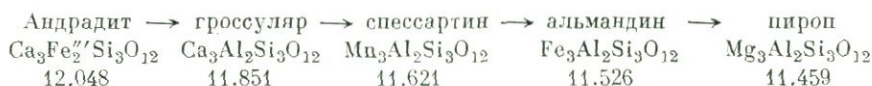
Можно привести примеры, когда марганцовистый ильменит гипабиссальных образований сменяется чисто железистым ильменитом обычных месторождений средних глубин, который в свою очередь сменяется магnezиальным ильменитом (с повышенным содержанием гейкилитовой молекулы) в эклогитах, образующихся под большим давлением.

В группе эпидота с увеличением давления уменьшается его железистость — эпидоты становятся более глиноземистыми, приближающимися к составу клиноцоизита. Экспериментально установлено (Winkler, Nitsch, 1962), что поле устойчивости железистого эпидота (фистацита) лежит в интервале меньших давлений, чем его глиноземистого аналога —

произита, что полностью подтверждает высказываемое положение. Железистый лепидомелан на больших глубинах сменяется более магнезиальным биотитом.

Очень наглядно проявляется смена изоморфных замещений ионов большого размера ионами меньшего размера на примере изоморфно-изоструктурной группы гранатов.

В качестве упрощенной схемы изменения состава гранатов с увеличением давления может быть приведен ряд гранатов.



(Внизу под формулами приведены в ангстремах параметры их кубических кристаллических решеток).

Приведенные примеры, подтверждающие рассматриваемую закономерность изменения состава изоморфных компонентов под влиянием давления, пригодны потому, что речь шла об изовалентном изоморфизме. Для гетеровалентных изоморфных замещений (например, ионы редких земель в апатите) эффект от вхождения иона большего заряда может преваллировать над стремлением к вхождению в решетку ионов меньшего размера и эта закономерность часто не соблюдается. Резко повышенные содержания какого-либо из компонентов, способного участвовать в качестве изоморфного заместителя, также в ряде случаев оказывает большее влияние (закон действующих масс), чем давление.

Так, например, сильно обогащенные марганцем апатиты образуются не под влиянием высоких давлений, а в результате высокого содержания марганца в окружающей среде.

Стремление к уменьшению размеров ионов с повышением давления соответствует для изовалентных соединений увеличению энергии кристаллических решеток или, с поправкой на неполноту ионности связи (на степень ее ковалентности), вместо энергии кристаллической решетки правильнее использовать энергию атомизации (Урусов, 1965).

Если повышение давления (так же как и температуры) способствует образованию соединений с большими энергиями атомизации кристаллов, то именно энергия атомизации позволяет определить более устойчивую комбинацию компонентов в случае гетеровалентного изоморфизма.

Например, с увеличением давления гетеровалентные замещения направлены в сторону $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$; $\text{NaFe}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$; $\text{MgSi} \rightarrow \text{AlAl}$ и др.

Так, в ряду пироксенов эгирин, встречающийся в гипабиссальных образованиях, сменяется на больших глубинах эгирин-диопсидом, далее диопсидом, а диопсид в свою очередь сменяется диаллагом (Соболев, 1965).

В ряду плагиоклазов с глубиной убывает содержание альбитовой молекулы и возрастает содержание анортитовой.

Из общей тенденции к уменьшению с глубиной размеров ионов (для изовалентных соединений) можно сделать один важный в практическом отношении вывод: так как почти у всех редких элементов (кроме лития и бериллия) размеры ионов больше, чем у обычных элементов, то мало оснований ожидать в глубинных породах накопления Cs, Rb, Ba, TR, Hf, Ta и т. д. (Щербина, 1965). Эту же мысль независимо от меня, с иных позиций и в иной формулировке, высказал В. А. Киркинский (1966): «Повышение давления при постоянной температуре должно приводить к уменьшению изоморфной емкости минералов по отношению к большинству редких и рассеянных элементов». В эту формулировку нужно ввести некоторое уточнение: увеличение давления для достижения уменьшения

изоморфной емкости требует достаточно больших глубин, где из-за геотермического градиента температура не может оставаться «постоянной», т. е. такой, как в поверхностных горных породах.

Ярким примером, подтверждающим и уменьшение содержания редких элементов с глубиной, и уменьшение ионных размеров, служат недавно описанные в зарубежной печати (Haskin и др., 1966) «магматические» перидотиты Лизард в Корнуоле, г. Альберт в Квебеке и Тинакилю в Венесуэле. Они содержат в себе пониженные количества редкоземельных элементов — соответственно 3.9, 2.1 и 1.07 грамм на тонну против первых десятков грамм на тонну в обычных перидотитах (Балашов, 1963; Соболев, 1965; Haskin и др., 1966) и первых сотен грамм на тонну в кимберлитах (Haskin и др., 1966). В то же самое время в высокотемпературных перидотитах Лизарда отношение $\frac{\sum Y}{\sum Ce} = 5.75$ при 0.27—0.70 в обычных перидотитах (Haskin и др., 1966) или против 2.5 для дунитов, по Ю. А. Балашову. Отношение же $Y : La$ в перидотитах Лизарда составляет 263, в Тинакилю — 512, тогда как в обычных перидотитах 1.1—2.7.

В. С. Соболевым (1947, 1949) было показано, что повышение давления вызывает увеличение координационных чисел (КЧ) катионов, что во многих случаях приводит к преобразованию кристаллических решеток минералов в более симметричные. Увеличение координационных чисел указывает, что желательными изоморфными заместителями могут быть ионы с более высокими координационными числами. Так, если обычно в цинките ZnO , кристаллизующемся в гексагональной системе в решетке вюртцита (КЧ 4), наблюдаются небольшие (первые) проценты MnO , то при высоких давлениях (Boter и др., 1962) в 95—105 кб и 300—400° С цинкит переходит в кубическую модификацию с решеткой типа $NaCl$ (КЧ 6), в которой кристаллизуется и MnO , что обеспечивает значительно большую изоморфную смешимость. Обратный эффект уменьшения с давлением растворимости компонента с более высоким координационным числом в структуре с меньшим координационным числом — а именно FeS (КЧ 6) в сфалерите (ZnS , КЧ 4), рассматривается в известной статье Г. Куллеруда (Kullerud, 1953). Хотелось напомнить, что в этой статье Куллеруд из уравнения для парциальной молярной свободной энергии выводит термодинамическое уравнение изменения величины изоморфной смешимости с увеличением давления:

$$x_1 = x_e \frac{\Delta \sigma (P - P_1)}{RT},$$

где x и x_1 — мольные доли растворенного вещества при давлениях P и P_1 ;

e — основание натуральных логарифмов;

$\Delta \sigma$ — разница в молекулярном объеме изоморфной примеси, которым она обладает в растворившем ее кристалле и тем молекулярным объемом, которым она обладала бы в виде индивидуально-чистого вещества.

RT — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру, при которой изучается изменение изоморфной смешимости.

Изучение увеличения координационного числа с давлением на примере KF (Pistorius, Snyman, 1964) показало, что величина давления, при котором происходит превращение из обычной модификации с решеткой типа $NaCl$ (КЧ 6) в структуру $CsCl$ (КЧ 8), линейно возрастает с температурой: при 40° полиморфное превращение происходит при 16 кб, при 120° — 22 кб и при 200° — 28 кб.

Соответственно изменяется изоморфная смешимость KF и $CsCl$.

Из приведенных примеров ясно, что увеличение координационного числа с давлением неизбежно требует полиморфного превращения с увеличением давления, чему посвящена работа Р. Роя и В. Б. Уайта (Roy, White, 1964). В этой статье рассматриваются полиморфные превращения с увеличением давления: оливин, фаялит, Ni_2SiO_4 и Mg_2GeO_4 из структуры оливина в структуру шпинели; MgGeO_3 из структуры пироксена в структуру корунда—гейкилита— MgTiO_3 ; тетрагональный MnF_2 , кристаллизующийся в структуре рутила, превращается в ромбический; BeF_2 из структуры кварца превращается в моноклинную модификацию SiO_2 — коэсита; тетрагональный рутил превращается в моноклинную модификацию (типа ZnO_2 ?); моноклинный хаттонит ThSiO_4 превращается в обычный тетрагональный торит; наконец, кальцит (KЧ Ca 6), способный в очень ограниченном масштабе растворять в себе карбонаты Mn, Fe, Mg, превращается при высоких давлениях в ромбический арагонит (KЧ Ca 9), изоморфизм которого связан с карбонатами Sr, Ba, Pb — т. е. катионов более крупного размера.

Это же явление — тенденция «подражать» катионам более крупного размера — прослеживается и в других случаях: Si и Ge в соединениях с MgO «подражают» более крупному изovalентному катиону Ti, сам титан при превращении из рутила в моноклинную модификацию «подражает» цирконию в бадделеите — ZrO_2 ; переход цинкита в структуре NaCl, KF в структуру CsCl — стремление перейти в группу карбонатов более крупного размера — наблюдается и на примере кальцита и арагонита. Таким образом, в качестве общей закономерности можно отметить стремление катионов при высоких давлениях имитировать химически сходные катионы большего размера. Это явление кажется парадоксальным, противоречащим принципу Ле-Шателье. Однако оно приобретает логическое обоснование, если кажущееся увеличение размера катиона объяснить бóльшим уменьшением размера аниона. Тогда «катион-анионное отношение» $\left(\frac{R_i K}{R_i A}\right)$ будет больше при высоких давлениях, хотя и катион и анион, сжимаясь, уменьшают свои размеры.

Почему же так получается? Атом химического элемента металла, теряя валентные электроны, превращается в катион, уменьшая свой размер. Атом же неметалла (кислорода, хлора, серы и т. д.), приобретая электрон, наоборот, увеличивает свой размер. Соответственно «рыхлость» аниона (а следовательно, и сжимаемость) больше, чем у катиона, что приводит к возрастанию «катион-анионного отношения». Помимо того, что катион при этом как бы подражает своему более тяжелому аналогу (кремний в стишовите — рутилоподобной модификации SiO_2 — подражает титану), мы приходим к выводу огромного значения: чем выше «катион-анионное отношение» (при неменяющейся валентности), тем сильнее проявляются щелочные свойства, а это значит, что с повышением давления убывают кислотные и возрастают основные (щелочные) свойства элемента. Этот вывод очень важен для понимания протекающих на больших глубинах химических реакций, поведения химических элементов и состава минералов верхней мантии Земли.

С увеличением координационного числа меняется не только кристаллическая структура, но и фундаментальные химические свойства.

Так, Э. Садецки-Кардош и Г. Грасселли (Szadeczky-Kardoss, Grasselly, 1965) показали, что с увеличением координационного числа происходит уменьшение оксианионного потенциала, как это следует из приводимой ниже таблицы.

А так как Г. Грасселли (Grasselly, 1960) показал, что уменьшение оксианионных потенциалов ведет к понижению кислотных и к увеличению основных (щелочных) свойств, то отсюда следует уже изложенный вывод:

Изменение ионных потенциалов некоторых ионов в зависимости от координационного числа

Ионы	Координационные числа			
	4	6	8	12
P ⁵⁺	15.15	14.30		
Si ⁴⁺	10.25	9.52		
V ⁵⁺	9.09	8.50		
Ge ⁴⁺	8.00	7.56		
Al ³⁺	6.25	5.88		
Ti ⁴⁺	6.25	5.88		
Be ²⁺	6.06	5.71		
Ca ³⁺	5.17	4.83		
Cr ³⁺	5.08	4.76	4.41	
Fe ³⁺	5.00	4.68	4.34	
Mg ²⁺	3.22	3.03	2.81	
Fe ²⁺	2.85	2.70	2.50	
Mn ²⁺	2.66	2.50	2.32	
Ca ²⁺	—	2.02	1.87	1.81
Na ¹⁺	—	1.03	0.96	0.92
K ¹⁺	—	0.75	0.69	0.67

с увеличением давления, т. е. на больших глубинах у химических элементов происходит уменьшение их кислотных свойств и возрастание основных (щелочных).

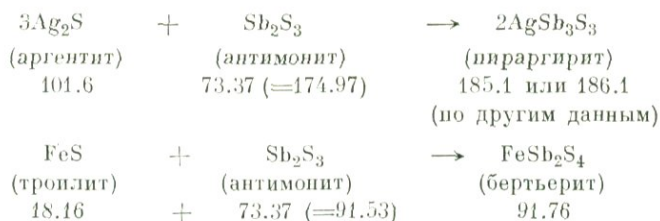
Этот вывод в рассматриваемом явлении изменения изоморфной смеси с давлением хорошо иллюстрируется примерами, когда алюминий с координационным числом 4, замещающим кремний в слюдах, хлоритах и т. д. и, следовательно, по В. И. Вернадскому, обладающий «кислотной функцией», при высоких давлениях переходит в гранаты, шпинель и другие силикаты алюминия с координационным числом 6, в которых алюминий играет роль самостоятельного катиона.

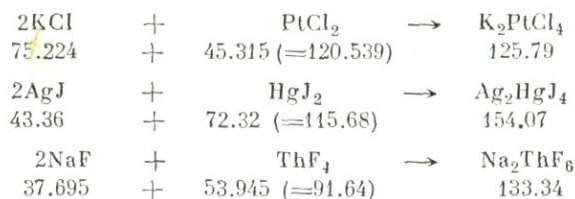
При высоких давлениях происходят изменения изоморфных отношений, связанных с разрушением комплексных соединений, т. е. с переходом: центральный атом комплексного аниона \rightleftharpoons изолированный катион (это было показано на примере алюмосиликатов). При возрастании давления наблюдается общая тенденция к упрощению химических соединений, а в ряде случаев — даже к простой диссоциации более сложного соединения на более простые, если это термодинамически выгодно.

Так, в глубинных породах наблюдается выход двуокиси титана в виде свободного рутила из титаносиликатов (некоторых титансодержащих слюд и роговых обманок).

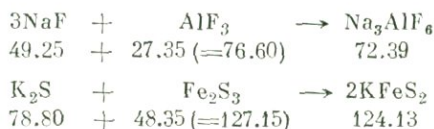
Происходит новообразование магнетита за счет выделения окислов железа при разложении железосодержащих минералов.

В подавляющем большинстве случаев молекулярный объем комплексного соединения бывает больше, чем сумма молекулярных объемов слагающих его соединений, как это следует из ниже приводимых цифр:





И только в случае криолита и KFeS₂ молекулярный объем меньше суммы молекулярных объемов компонентов:



Т. е. как показывают эти цифры, давление в большинстве случаев должно противодействовать образованию комплексных соединений.

В вопросе изоморфной смесимости важную роль играют процессы разделения изоморфных смесей в результате окислительно-восстановительных реакций. А так как плотности низших окислов, как правило, всегда больше, чем высших, например:

Fe ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	MoO ₃
5.26	5.02	4.26	3.36	2.70	4.6
FeO	MnO	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MoO ₂
5.95	5.37	4.48	4.95	5.23	6.47

то в обстановке высоких давлений основной тенденцией будут восстановительные процессы. Им способствует присутствие газообразных восстановителей (H₂, CH₄, CO и т. д.), находящихся в глубинных горных породах. Надо иметь в виду, что с переходом от высшей валентности иона к нижней размеры иона заметно увеличиваются (Fe³⁺=0.67 Å, Fe²⁺=0.83 Å; V⁵⁺=0.40 Å, V³⁺=0.65 Å и т. д.), что, казалось бы, должно противодействовать этому процессу. Однако, как уже было сказано, правило изоморфного замещения при высоком давлении иона большего размера ионом меньшего размера применимо только для ионов одинаковой валентности и не распространяется на ионы разных валентностей.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на различия ионных радиусов, в очень многих случаях между двухвалентным и трехвалентным железом наблюдается изоморфная смесимость (например, частичная смесимость в системе гематит—ильменит, а также в эпидоте, некоторых слюдах, роговых обманках и т. д.). При этом нужно помнить, что двухвалентное железо обладает заметно более основными свойствами, чем трехвалентное. Поэтому необходимо учитывать химические свойства того соединения, в котором ионы высшей валентности могут восстанавливаться до ионов нижней валентности (например, Ti⁴⁺ → Ti³⁺).

Процесс восстановления, так же как и уменьшение оксианионных потенциалов с увеличением координационного числа, действует в общем направлении уменьшения кислотности и увеличения основности.

Из всего вышесказанного следует, что влияние давления на изоморфные замещения, их границы и их направленность очень велико и многогранно. Оно имеет значение и для генетической минералогии, и для расширения представления о химической и кристаллохимической стороне явления и очень важно для суждения о геохимических процессах, проте-

кающих в верхней мантии. И если эта сторона изоморфизма оставалась не освещенной до самого последнего времени, то только потому, что внимание исследователей было привлечено к влиянию температуры на изоморфные замещения, так как определение температур, при которых происходило образование минералов и горных пород, проще и лучше освоено, чем измерение давлений.

Литература

- Б а л а ш о в Ю. А. (1963). Закономерности распределения редкоземельных элементов в земной коре. *Геохимия*, № 2.
- К и р к и н с к и й В. А. (1966). О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением. *Геохимия*, № 3.
- С о б о л е в В. С. (1947). Значение координационного числа алюминия в силикатах. *Минер. сб. Львовск. геол. общ.*, № 1.
- С о б о л е в В. С. (1949). Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
- С о б о л е в В. С. (1965). Влияние давления на пределы изоморфных замещений. *ДАН СССР*, 160, № 2.
- С о б о л е в С. Ф. (1965). Редкоземельные элементы в ультраосновных и основных породах Урала. *Геохимия*, № 4.
- У р у с о в В. С. (1965). К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. *Геохимия*, № 5.
- Щ е р б и н а В. В. (1965). Зависимость изоморфных замещений от давления. *Геохимия*, № 5.
- B a t e s C. H., W. B. W h i t e, R. R o y. (1962). New high-pressure polymorph of Zink oxide. *Science*, 137.
- G r a s s e l l y Gv. (1960). An attempt to characterize the stability relations of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. *N. Jahrb. Miner. Anh.*, 94.
- H a s k i n L. A., F. A. F r e y, R. A. S c h m i t t, R. H. S m i t h. (1966). Meteoritic, Solar and terrestrial rare-earth distributions. *Physics and chemistry of the Earth*, 7, Pergamon Press, N. Y.
- K u l l e r u d G. (1953). The ZnS-FeS system a geological thermometer. *Norsk. geol. tidskr.*, 32.
- P i s t o r i u s C. W. P. T., H. C. S n y m a n. (1964). Polymorphism of the alkali metal fluorides at high pressures. *Zs. phys. chem.*, 43, H. 1/2.
- R o y R., W. B. W h i t e. (1964). Recent data on high temperature — high pressure phase transformations. Contribution, № 63—1 College of Miner. Industries, Pennsylvania State Univ.
- S z a d e c z k y - K a r d o s s E., G y. G r a s s e l l y. (1965). On the present Stage of development of the potential concept in geochemistry. *Acta Geologica Acad. Sci. Hungar.*, 9, № 3—4.
- W i n k l e r H. G., K. H. N i t s c h. (1962). Zoisitbildung bei der experimentalen Metamorphose. *Naturwissenschaft*, 49, H. 24.

МИКРОИЗОМОРФИЗМ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КВАРЦА

1. Морфологические отличия и вариации физических свойств минералов разного генезиса раньше рассматривались как основные при установлении типоморфных разностей.

Современный этап развития минералогии характеризуется все более глубоким проникновением структурно-кристаллохимических представлений. Имеющиеся данные указывают на то, что чаще всего типоморфные различия связаны с вариациями внутреннего строения кристаллов (Шефталъ, 1961; Франк-Каменецкий, 1964), с возникновением реального кристалла, который насыщен определенными по типу и количеству дефектами (в частности, различные типы атомных дефектов, дислокации, изоморфные смеси, политипия и проч.).

Долгое время кварц рассматривался как сравнительно совершенный по строению и чистый минерал, который характеризуется лишь незначительными колебаниями состава и свойств. Проведенные за последнее время более точные исследования (Sosman, 1927; Keith, Tuttle, 1952; Cohen, Sumner, 1958; Афанасьева и др., 1959; Франк-Каменецкий, Каменцев, 1961, и др.) показали, что у природного и синтетического кварца наблюдаются незначительные изменения физических свойств (показателей преломления, удельного веса, точки α — β -перехода, параметров элементарной ячейки) и что это находится в какой-то связи с составом и условиями образования. В таблице (стр. 69) сопоставлены данные прецизионного определения параметров решетки синтетического и природного кварца.

Представляет интерес использовать новые возможности для установления более четких и определенных связей между структурными различиями кварца, устанавливаемыми при точных определениях параметров элементарной ячейки, и условиями его образования. Особый интерес представляют результаты рентгеновского исследования кристаллов синтетического кварца, так как в этом случае имеются возможности контролировать условия опыта и получать кристаллы, содержащие определенные примеси.

В настоящей работе сопоставляются результаты рентгеновского исследования образцов синтетического кварца, полученного методом температурного перепада (Butuzov, 1962), и природного кварца из различных месторождений. Для 47 образцов синтетического кварца удалось провести сопоставление рентгеновских параметров и данных точных спектральных анализов, выполненных в Научно-исследовательском институте стекла (Москва) по методике Н. Н. Семенова (1958). Результаты рентгеновского исследования используются для установления связи между составом (изменением параметров) и условиями роста.

**Значения параметров элементарной ячейки кварца при 18° С,
полученные различными авторами**

Автор	a , кХ	c , кХ
Природный кварц		
Bradley, Jay, 1933	4.90288	5.39327
Cohen, 1935	4.90287	5.39314
Miller, Du Mond, 1940	4.90228	5.39334
Wilson, Lipson, 1941	4.90320	5.39371
Keith, 1950 (бразильский кварц)	4.90258	5.39333
Keith, Tuttle, 1952	4.9033—4.9074	5.3928—5.3961
Frondel, Hurlbut, 1955	4.90311	5.39382
Cohen, Sumner, 1958	4.9032—4.9042	5.3938—5.3943
Афанасьева, и др., 1959 (кварц с Полярного Урала).	4.90275	5.39350
Cooper, 1962	4.90276	5.39360
Белковский, 1964	4.9022—4.9025	5.3930—5.3940 *
Синтетический кварц		
Keith, 1950		
Рост при температуре (°С) 290	4.90322	5.39382
» » » 380	4.90284	5.39358
» » » 390	4.90273	5.39350
Sabatier, Wyart, 1954		
Кварц без примесей	4.9040	5.3932
Кварц с примесью Na ⁺	4.9025	5.3943
Cohen, Sumner, 1958	4.9033—4.9040	5.3940—5.3943
Франк-Каменецкий, Каменцев, 1961	4.9026—4.9038	5.3933—5.3945

2. Структурные изменения, наблюдаемые в кварце, связаны с вхождением в его структуру лишь малых количеств примесей (не более 0.1%). В связи с этим необходимо было использовать методы точного определения параметров элементарной ячейки. Рентгеновское исследование кварцев проводилось в фокусирующей камере конструкции С. С. Квитки и М. М. Уманского (1951). Съемка проводилась на медном излучении с использованием кварца в качестве эталона. На рентгенограммах определялось положение линии 234 α_1 ($\Theta = 76.8^\circ$) и 216 α_1 ($\Theta = 78.6^\circ$). Параметры определялись с точностью ± 0.0001 Å.

В качестве эталона были взяты прозрачные кристаллы кварца с Приполярного Урала, содержащие малое количество примесей ($Al_2O_3 = 0.0085\%$, $FeO = 0.0008\%$, $MgO = 0.002\%$, $Na_2O = 0.00016\%$) (Афанасьева и др., 1959). Параметры элементарной ячейки при 18° равны:

$$a = 4.91265 \pm 0.00007 \text{ \AA},$$

$$c = 5.40441 \pm 0.00005 \text{ \AA}.$$

Полученные значения параметров для эталонного кварца близки к данным, приводимым в литературе для кварцев, содержащих малое количество примесей.

Определение параметров решетки 106 образцов синтетического кварца позволило установить изменения параметров в следующих интервалах: a — от 4.91210 до 4.91390 Å; c — от 5.40377 до 5.40550 Å. Содержание примеси Al_2O_3 в этих образцах изменяется от 0.002 до 0.1%; Na_2O — от 0.0003 до 0.1%.

Причины изменения параметров элементарной ячейки выявляются при сопоставлении значений параметров элементарной ячейки (a , c , V) с ко-

личеством примесей (Ge; Al; $R^+ = Na$; $R^{2+} = Ca, Mg, Fe$) (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1961; Франк-Каменецкий, 1964). На графиках зависимости изменения параметров решетки и примесей, построенных по данным изучения 47 образцов синтетического кварца, выявляются определенные закономерности между содержанием примесей, главным образом

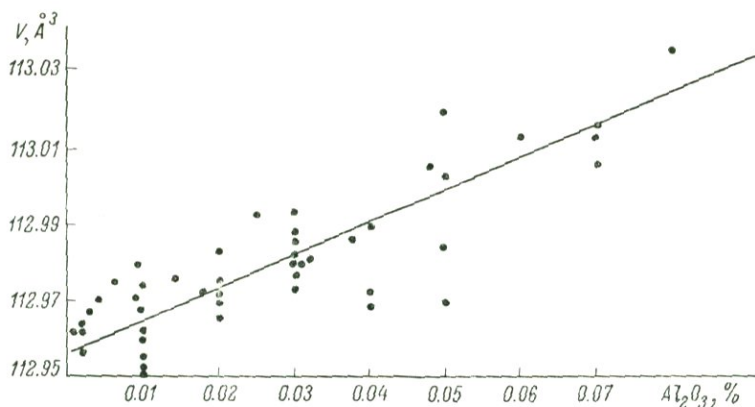


Рис. 1. График зависимости объема элементарной ячейки (V) от содержания Al_2O_3 .

алюминием, и изменением параметров решетки (рис. 1). В большинстве случаев на графиках наблюдается большой разброс точек, и точные количественные закономерности в каждом отдельном случае установить трудно.

Для выявления количественных соотношений был использован корреляционный анализ (Каменцев, 1965б). Были определены частные

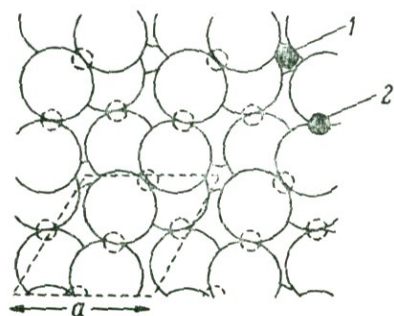


Рис. 2. Проекция структуры кварца на плоскость (001).

Большие круги — ионы кислорода; маленькие — ионы кремния. 1 — положение ионов примеси, входящих в полые каналы структуры кварца; 2 — положение ионов примеси, замещающей кремний в кремнекислородных тетраэдрах.

и общие коэффициенты корреляции и решены уравнения регрессии. Полученные значимые коэффициенты корреляции выявляют зависимость: между алюминием и параметром c ($r=0.520$), между параметром a и содержанием одновалентных и двухвалентных катионов ($r=0.497$). Полученные данные позволяют считать наиболее вероятным, что примесь алюминия замещает кремний в кремнекислородных тетраэдрах структуры кварца и приводит к увеличению параметра c решетки кварца, а щелочные и щелочноземельные ионы (в основном натрий) входят в полые каналы структуры кварца, вытянутые по $\{0001\}$, что приводит к увеличению параметра a (рис. 2).

Установлено (Каменцев, 1965а), что 0,0035% структурной примеси Al_2O_3 вызывает увеличение параметра c на 0,0001 Å ,

а 0,002% Na_2O увеличивает параметр a на 0,0001 Å . Параметры элементарной ячейки кварца, не содержащего примесей, равны: $a=4.91224 \text{ Å}$, $c=5.40395 \text{ Å}$. Таким образом, количество алюминия (весовые %), входящего в структуру кварца, может быть определено по формуле:

$$\%Al_2O_3 = (c - 5.40395) \times 35.36,$$

где c — параметр элементарной ячейки исследованного кварца в Å .

Одновременное изменение параметров a и c свидетельствует о том, что осуществляется микроизоморфное замещение по усложненной схеме компенсационного изоморфизма:



Второй ряд микроизоморфизма:



где $\text{R}^{2+} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$, учитывая небольшое количество двухвалентных катионов в кварце, по всей вероятности, имеет меньшее значение.

Отсутствие эквивалентного изменения параметров a и c позволяет думать, что в некоторых образцах возможно существование алюминия и одновалентных и двухвалентных ионов в неэквивалентных количествах. В этом случае компенсация валентности возможна за счет существования дефектов (вхождение водорода, гидроксильных ионов, существования вакансий кислорода и пр.) (Каменцев, 1965б; Цинобер и др., 1965).

Исследованные кристаллы синтетического кварца были получены при постоянных условиях опыта за исключением состава шихты (содержания примесей) и температурного перепада, который определял скорость роста кристаллов. Экспериментальные данные показывают, что кварц, выращенный при повышенном содержании алюминия, содержит большие количества примесей в решетке (Цинобер, 1960), что устанавливается как по спектральным анализам, так и по увеличению параметра c элементарной ячейки. При этом пирамида роста ромбоэдра содержит, как правило, большее количество алюминия, чем пирамида роста пинакоида (Цинобер, 1960; Франк-Каменецкий, Каменцев, 1961). Максимальное количество алюминия, которое входит в структуру синтетического кварца, по нашим данным, составляет около 0.04%.

3. Для изучения влияния скорости роста были исследованы четыре кристалла синтетического кварца (Цинобер, Каменцев, 1964), выращенные в идентичных условиях на затравочных пластинках параллельно грани ромбоэдра, при разных температурных перепадах, а следовательно, и скоростях роста. Полученные данные позволили установить, что с увеличением скорости роста уменьшается параметр c решетки кварца, что следует связать с уменьшением количества алюминия в структуре кварца. Уменьшение количества алюминия подтверждается также закономерным понижением интенсивности окраски, возникающей при рентгеновском облучении этих образцов. С другой стороны, при увеличении скорости роста наблюдается увеличение параметра a решетки кварца, что указывает на увеличение количества примесей, входящих в полые каналы структуры кварца (рис. 3).

При изменении скорости кристаллизации от 0.06, до 0.26 мм/сутки уменьшение параметра c указывает на то, что количество Al_2O_3 , входящего в структуру кварца, изменяется от 0.025 до 0.008%, хотя его количество в среде, из которой происходил рост кристаллов кварца, оставалось одинаковым. Это показывает, что скорость роста является важным фактором, влияющим на количество примесей, входящих в структуру кварца.

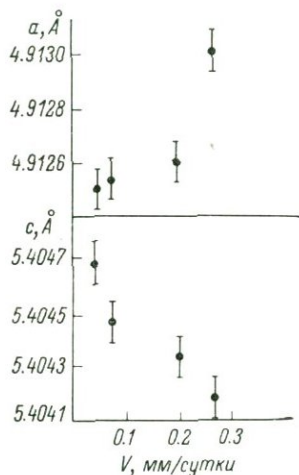


Рис. 3. Зависимость параметров a , c от скорости роста кристаллов синтетического кварца.

Микроизоморфные примеси в структуре кварца оказывают влияние на его свойства. Так, вхождение примеси алюминия в структуру кварца, которое устанавливается по изменению параметра c , вызывает образование точечных дефектов, в связи с чем при воздействии на кварц рентгеновского облучения последний приобретает дымчатую окраску (Цинобер, 1960; Зильберштейн и др., 1965).

В некоторых случаях неравномерное вхождение примесей в структуру кварца связано с появлением дефектов, которые вызывают трещиноватость и изогнутость отдельных частей кристалла (гетерометрия). Рентгеновское исследование такого рода кристаллов позволило объяснить механизм образования подобных макродефектов (Франк-Каменецкий, Каменцев, 1961; Шефтал, 1961; Штернберг, 1962).

4. Как известно, кварц является основным породообразующим минералом, который встречается в породах, существенно отличающихся по условиям образования. Были исследованы образцы кварца из комплекса магматических пород различного генезиса (Большой Хинган) (Каменцев, Прияткин, 1963). Определялись параметры элементарной ячейки кварца из гранитов различных интрузивных фаций, кварцевых порфиров кварцевых диоритов, кварцевых сиенитов, а также из грейзенов, аплитов, пегматитов и кварцевых жил (всего 14 образцов). Установлено, что образцы кварца из различных типов пород имеют незначительные, но отчетливо устанавливаемые изменения параметров решетки ($\Delta a = 0.0004 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.0006 \text{ \AA}$).

Сопоставление петрологических данных по условиям образования различных типов пород комплекса Большого Хингана (химического состава среды, скорости роста, температуры кристаллизации, давления) с изменением параметров элементарной ячейки кварца показало, что можно установить определенную связь между температурой кристаллизации пород и параметрами решетки содержащегося в них кварца. Так, у образцов кварца из горных пород различных интрузивных фаций, температура кристаллизации которых снижалась от более ранних к более поздним, наблюдается закономерное увеличение параметра c решетки кварца. Это позволяет прийти к выводу об увеличении содержания структурного алюминия в кварце при снижении температуры кристаллизации. Правда, остается неясным, какую роль играет здесь различный состав среды, из которой шла кристаллизация кварца.

Были исследованы также кварцы из различных типов кварцевых жил Памира, залегающих в гранитах, согласных пластовых жил, поперечно секущих жил, усложненных по форме жил с минерализованными полостями. Геологическая характеристика этих жил и условия их образования были изучены А. И. Захарченко (1955). Для оценки примерных значений температуры образования кварца в этих жилах использовались данные метода гомогенизации газово-жидких включений и метода растрескивания. Надо иметь в виду, что при этом не устанавливается истинная температура кристаллизации, но ее сравнительные различия, определенные с некоторой ошибкой, выявляются достаточно определенно. Полученная зависимость (коэффициент корреляции равен 0.80) между температурой кристаллизации и изменением параметра c (количеством структурного алюминия) (рис. 4) может быть выражена (Каменцев, 1963) следующим образом:

$$\log \Delta c = \frac{256}{T} - 5.7477,$$

где $\Delta c = c - c_0$; c — параметр исследованного кварца, c_0 — параметр кварца, не содержащего примесей; T — абсолютная температура кристаллизации.

Конечно, именно данная зависимость справедлива лишь для специфических условий кристаллизации, которые имели место при образовании кварцевых жил Памира. Аналогичные закономерности были выявлены при исследовании кварца из гидротермальных жил кварц-вольфрамового и кварц-молибденового этапа минерализации месторождения Коунрада и Караобы, а также пегматитовых тел и гранитов этих районов (рис. 4).

Таким образом, исследование различных по генезису кварцев показывает, что количество структурного алюминия в них связано с условиями кристаллизации и в первую очередь с температурой.

5. Для установления отличия микроизоморфных соотношений в природных кварцах разного генезиса интересно сопоставить средние значения параметров элементарной ячейки природного кварца магматического и гидротермального происхождения и синтетического кварца. Средние

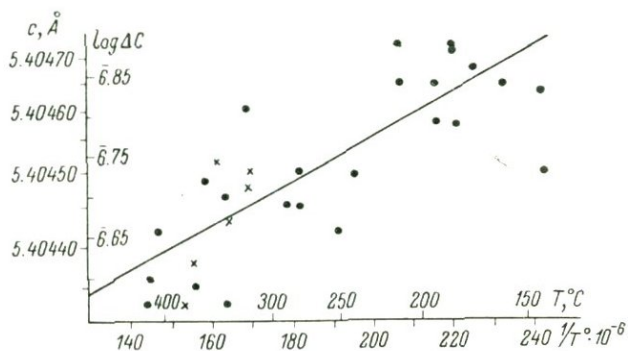


Рис. 4. График зависимости $\log \Delta c$ от $1/T$ для кварца из кварцевых жил Памира.

Крестики — образцы из кварцевых жил Коунрада и Караобы. Прямая проведена с учетом данных для образцов с Памира.

значения и оценка среднего при 95% уровня значимости, согласно критерию Стьюдента (Румшиский, 1963), приведены на рис. 5. Эти данные получены (Каменцев, 1965а) на основании прецизионного определения параметров 14 образцов кварца из магматических пород (тип I), 31 образца кварца из гидротермальных жил (тип II) и 106 образцов синтетического кварца (тип III). Наибольший интерес представляет изменение параметра c решетки кварца, которое, как показано выше, связано с входением примеси алюминия в решетку. По этим данным видно, что кварц, кристаллизовавшийся при более высокой температуре (кварц из магматических горных пород и пегматитов), содержит незначительное количество примеси алюминия, входящего в структуру (в среднем около 0.01% Al_2O_3), и имеет минимальное значение параметров. При снижении температуры кристаллизации (кварц гидротермальных жил) наблюдается увеличение примеси алюминия (в среднем около 0.018% Al_2O_3). Максимальное среднее содержание алюминия (около 0.025% Al_2O_3) наблюдается у синтетического кварца, что связано со специфическими условиями кристаллизации кварца в лабораторных условиях. Полученные данные по микроизоморфным соотношениям в кварце различного генезиса подтверждаются исследованиями А. И. Белковского (1964).

Таким образом, все приведенные выше данные показывают, что при снижении температуры кристаллизации кристаллы кварца в большем количестве захватывают изоморфную примесь алюминия, что сопровождается внедрением щелочей в полые каналы структуры. В том случае, когда первоначально образовавшийся кварц будет подвергаться пере-

кристаллизации (без привноса примесей), то такие условия будут способствовать образованию кварца, содержащего меньшее количество примесей (явление самоочистки при перекристаллизации). Это подтверждается результатами изучения продуктов перекристаллизации синтетического кварца. Кристаллы кварца, содержащие 0.05% структурной примеси алюминия, после использования их в качестве шихты привели к образованию кристаллов кварца, содержащих всего 0.03% Al_2O_3 .

Отклонения у отдельных образцов природного кварца от общей закономерности (рис. 4), вероятно, связаны с процессами перекристаллизации.

В этом отношении интересны кристаллы кварцев пегматитов Вольни, у которых параметр c из различных зон пегматитового тела остается почти постоянным ($\Delta c = 0.0002 \text{ \AA}$) (Каменцев, 1962). Это можно связать с процессами интенсивной перекристаллизации первоначально образовавшегося кварца, что и подтверждается геологическими и минералогическими данными (Приказчиков, 1962).

6. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что изменения параметров элементарной ячейки кварца связаны с входжением примесей в его структуру. При этом алюминий, замещающий кремний в кремнекислородных тетраэдрах влияет в основном на параметр c решетки, а компенсирующие заряд алюминия одновалентные и двухвалентные ионы, располагаясь в полых каналах структуры кварца, увеличивают параметр a . Входжение примесей связано с условиями роста кристаллов кварца. Так на кристаллах синтетического кварца удалось наблюдать влияние скорости роста и химизма среды на изменение параметров решетки кварца. У природного кварца,

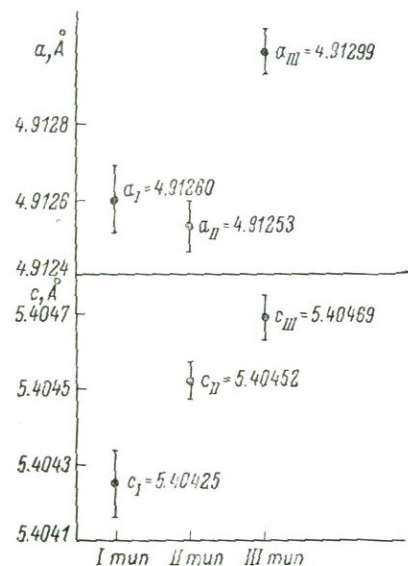


Рис. 5. Средние значения параметров a и c для кварцев из горных пород (тип I), гидротермальных жидк (тип II) и синтетического кварца (тип III).

Величина отрезка показывает точность определения среднего значения параметра.

сопоставляя изменение параметров решетки с условиями его генезиса, удастся выявить определенные связи между температурой кристаллизации и содержанием структурной примеси алюминия. С этим связано, по всей вероятности, различие в значениях параметров элементарной ячейки у кварца магматического и гидротермального генезиса. Однако нельзя исключить и другие факторы (химия среды, скорость роста и проч.), которые, вероятно, также могут влиять на входжение различного количества структурных примесей в кварц. При этом следует иметь в виду, что параметры a и c могут по-разному изменяться в зависимости от условий кристаллизации.

Таким образом, приведенные выше данные по исследованию характера микроизоморфных замещений в природных и синтетических кварцах различного генезиса несомненно показывают их широкое распространение и связь с условиями генезиса. Детальный рентгеновский анализ природных кварцев дает ценную информацию об их структурных отличиях и может быть использован для решения ряда минералого-генетических проблем. Структурное состояние кварца (характер микроизоморфизма в нем) может быть с успехом использовано как один из существенных элементов

той разновидности типоморфизма (в самом широком понимании этого термина), которую, быть может, целесообразно именовать структурным типоморфизмом.

Авторы благодарят А. И. Захарченко, Е. Е. Костылеву, Л. А. Приказчиков, А. А. Прияткина, Л. И. Цинобера, А. А. Штернберга за предоставление образцов для исследования.

Литература

- Афанасьева Н. А., И. Е. Каменцев, В. А. Франк-Каменецкий. (1959). Колебание параметров элементарной ячейки кварца различного генезиса. Кристаллография, т. 4, вып. 3.
- Белковский А. И. (1964). Прецизионное определение параметров элементарной ячейки и температур α - β -превращения кварцев из некоторых месторождений Среднего и Южного Урала. ДАН СССР, т. 154, № 1.
- Захарченко А. И. (1955). Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. Госгеолтехиздат.
- Зильберштейн Х. И., В. А. Иоффе, Ю. Р. Федоров. (1965). Электронный парамагнитный резонанс в облученных монокристаллах кварца с примесями алюминия. Кристаллография, т. 10, вып. 5.
- Каменцев И. Е. (1962). Влияние условий кристаллизации на вхождение примесей в решетку кварца. Вестник ЛГУ, № 18.
- Каменцев И. Е. (1963). О влиянии температуры кристаллизации на изменение параметров решетки и количество примесей, входящих в структуру кварца. Геохимия, № 6.
- Каменцев И. Е. (1965а). О влиянии температуры кристаллизации на вхождение примеси алюминия в структуру природного кварца. Геохимия, № 3.
- Каменцев И. Е. (1965б). О положении примесей в структуре кварца. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 94, вып. 6.
- Каменцев И. Е., А. А. Прияткин (1963). Об изменении параметров элементарной ячейки кварца в зависимости от условий его образования в различных магматических породах Большого Хингана. Рентгенография минерального сырья, вып. 3.
- Квитка С. С., М. М. Уманский. (1951). Рентгеновская камера для экспрессной съемки поликристаллов. Изв. АН СССР, сер. физ., т. 15, № 2.
- Приказчиков Л. А. (1962). О поспайном замещении полевого шпата. Минер. сб., № 16.
- Румшинский Л. З. (1963). Элементы теории вероятности. Физматгиз.
- Семенов Н. Н. (1958). Спектральный анализ кварцевого сырья. Промстройиздат.
- Франк-Каменецкий В. А. (1964). Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд. ЛГУ.
- Франк-Каменецкий В. А., И. Е. Каменцев. (1961). Рентгеновское исследование синтетического кварца. В сб.: Рост кристаллов, т. 3.
- Цинобер Л. И. (1960). Распределение дымчатой окраски в гентенизированных кристаллах синтетического кварца. Тр. Всесоюз. н.-иссл. инст. пьезооптического минер. сырья, т. 3, вып. 2.
- Цинобер Л. И., И. Е. Каменцев. (1964). Влияние скорости роста на концентрацию центров дымчатой окраски и параметры элементарной ячейки кристаллов синтетического кварца. Кристаллография, т. 9, вып. 3.
- Цинобер Л. И., В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, М. И. Самойлович. (1965). Природа дефектов в синтетическом кварце. В сб.: Рост кристаллов, т. 6.
- Шефталъ Н. Н. (1961). К вопросу о реальном кристаллообразовании. В сб.: Рост кристаллов, т. 3.
- Штернберг А. А. (1962). О связи трещиноватости и морфологии кристаллов с примесями (гетерометрия). Кристаллография, т. 7, вып. 1.
- Bradley A. I., Jay A. H. (1933). A method for deducing accurate values of the lattice spacing. Pros. Phys. Soc., 45.
- Batuzov V. P. (1962). Umely kremen Cehosl. Casop. Fys., A12, 2.
- Cohen M. U. (1935). Precise lattice constants from X-ray powder photographs. Rev. Scient. Instrum., 6, 3.
- Cohen M. U., G. G. Sumner. (1958). Relation among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz. Amer. Mineralogist, 43, 1-2.
- Cooper A. S. (1962). Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire. Acta Cryst., 15.

F r o n d e l C., C. S. H u r l b u t. (1955). Determination of the atomic weight of silicon by physical measurements on quartz. Journ. Chem. Physics, 23, 7.

K e i t h H. D. (1950). The lattice-parameters of clear crystalline quartz. Proc. Phys. Soc., 63B.

K e i t h M. L., O. F. T u t t l e. (1952). Significance of variation in the high-low inversion of quartz. Amer. Jour. Sci. Bowen Volume, part. 1.

M i l l e r P. H., Y. W. D u M o n d. (1940). Test for the validity of the X-ray crystal method for determining N and e with aluminium silver and quartz. Phys. Review, 57, 3.

S a b a t i e r G., J. W y a r t. (1954). Variation of the cell parameters and crystallization temperatures in the α - β -transformation of synthetic quartz. Comp. rend., 239.

S o s m a n R. B. (1927). The properties of silica. New York.

W i l s o n A. I., H. L i p s o n. (1941). Calibration of Debye-Scherrer X-ray power cameras. Proc. Phys. Soc., 53, 3.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

Минералы меди и серебра довольно широко распространены в природе и особенно характерны для класса сульфидов, благодаря чему их уже давно относят к халькофильным элементам. Вместе с тем известно, что изоморфное замещение этих родственных элементов в составе минералов ограничено, а часто и вовсе отсутствует. Типы структур в минералах близкого состава у них обыкновенно различны, в связи с чем различны также и многие свойства. Почти исключительное связывание серебра в существенно ковалентных соединениях — арсенидах, теллуридах и сульфидах — и полное отсутствие его в составе большинства других классов минералов является до сих пор необъясненной специфической его особенностью, определяющей также и геохимическое его поведение: концентрацию в гидротермальном процессе и рассеяние в экзогенных условиях. Напротив, для меди известны десятки минеральных видов, принадлежащих к классам арсенатов, фосфатов, сульфатов, карбонатов и др., образовавшихся в поверхностных условиях и являющихся здесь устойчивыми. Обращаясь к самим минералам меди и серебра, мы сталкиваемся с рядом новых вопросов. Почему, например, для сульфидов меди совершенно нехарактерна структура типа пирита и в то же время довольно распространены сульфиды и аналоги с ценной и особенно со сложной структурами? Почему серебро в минералах упорно держится одновалентного состояния, а не копирует в этом отношении двойственное поведение меди? Чем обусловлено различие в окраске медных минералов, имеющих при сходном составе то зеленый, то синий цвет?

На все эти и аналогичные вопросы, как и на вопрос о причине так называемой халькофильности меди и серебра, невозможно найти ответы в теоретических обобщениях старой минералогии. Объяснения нужно искать в кристаллохимии минералов, опирающейся на атомную структуру последних и основы современной (квантовой) химии. Усехи в рентгеноструктурном анализе важнейших минералов Си и Ag позволяют дать на некоторые из перечисленных вопросов вполне определенный ответ. Однако сначала мы кратко рассмотрим минералогию, а затем уже кристаллохимию этих элементов.

Минералогия меди и серебра

Несмотря на сравнительно низкие величины кларков меди и серебра (особенно у второго), они образуют большое число собственных минеральных видов, что обусловлено в первую очередь кристаллохимической

обособленностью атомов обоих элементов, резко ограничивающей взаимное изоморфное замещение, а также замещение ими атомов других элементов (Поваренных, 1966а). Минеральные виды, содержащие Cu и Ag, распространены далеко неодинаково, причем следует подчеркнуть, что понятие вида в этой работе рассматривается с новых позиций и определение его было дано раньше (Поваренных, 1964, 1966б).

Если не принимать во внимание количественного распространения минералов в природе (что для разбираемых здесь вопросов не существенно), а ограничиться только качественной, чисто химической, их стороной, то увидим, что минеральные виды, заключающие в своем составе Cu встречаются практически во всех классах минерального мира, тогда как для серебра число последних значительно меньше. Многие из этих минералов общеизвестны и встречаются повсюду, другие менее обычны и обнаруживаются далеко не во всех рудных месторождениях, третьи, наконец, являются очень редкими и обнаружены в очень малых количествах в одной-двух точках земного шара в виде незначительных выделений (часто в структурах распада) среди обыкновенных минералов.

Для наилучшей ориентации в том большом разнообразии, которое составляют многочисленные минералы Cu и Ag, мы приводим ниже все известные (на 1 сентября 1966 г.) минеральные виды, содержащие эти элементы в качестве видообразующих, расположенные в последовательности кристаллохимической классификации (Поваренных, 1966б).¹

Простые вещества

Cu

Медь Cu

Ag

Серебро Ag, ландсбергит Ag_2Hg_3 , конгсбергит $AgHg$.

Арсениды, антимониды и висмутиды

Cu

Новакит Cu_3As_2 , паксит Cu_2As_3 , коутекит Cu_2As , домейкит Cu_3As , тригодомейкит Cu_3As , альгодонит Cu_6As , горсфордит Cu_6Sb .

Ag

Чаньярсилит Ag_4Sb_3 , арсенаргентит Ag_3As , дискразит Ag_3Sb .

Теллуриды

Cu

Вейсит Cu_2CuTe_2 , костовит $CuAuTe_4$, вулканит $CuTe$, ридардит Cu_2CuTe_2 .

Ag

Эмпресит $AgTe$, гессит Ag_2Te , штюцит Ag_2AgTe_2 , пецит Ag_3AuTe_2 , сильванит $AgAuTe_4$, волинскит (аргбистелит) $AgBiTe_2$.

Сульфиды и селениды

Cu

Карролит $CuCo_2S_4$, тиррелит $CuCo_2Se_4$, кубанит $CuFeFeS_3$, халькопирит $CuFeS_2$, кубохалькопирит $CuFeS_2$, эскеборнит $CuFeSe_2$, галлит $CuGaS_2$, рокезит $CuInS_2$, бомболалит $CuTlSe_2$, бриартит $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$.

¹ Формулы минеральных видов с дефектными структурами несколько упрощены; знаки бесконечности для обозначения структурных мотивов опущены.

кёстерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, гексастаннин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, идаит Cu_5FeS_6 , людонит $\text{Cu}_3(\text{Sb, As})\text{S}_4$, энаргит Cu_3AsS_4 , сульванит $\text{Cu}_3(\text{As, V})\text{S}_4$, джезказганит CuReS_4 (?), германит $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{GeS}_8$, реньерит $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{GeS}_8$, мосонит $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$, зинерит $\text{Cu}_6\text{As}_3\text{S}_9$ (?), новакит $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{As}_4\text{S}_{12}$, эпигенит $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{As}_2\text{S}_{10}$ (?), борнит Cu_5FeS_4 , тригоборнит Cu_5FeS_4 , умангит Cu_2CuSe_2 , дигенит Cu_8CuS_5 , тригодигенит Cu_8CuS_5 , берцелианит Cu_2Se , юрлит $\text{Cu}_{1,92}\text{Cu}_{0,04}\text{S}$, круксит Cu_2Se , халькоталлит Cu_3TlS_2 , тетраэдрит $\text{Cu}_4^{1+}\text{Cu}_2^{2+}(\text{Sb, As})_4[\text{Cu}^{+1}\text{S}_2]_6\text{S}$, валлисит $\text{TlCuPbAs}_2\text{S}_5$, халькозин Cu_2S , вилламинит $(\text{Ni, Cu})\text{S}_2$, лаутит CuAsS , догначкаит $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ (?), эйхбергит $\text{Cu}(\text{Sb, Bi})_3\text{S}_5$ (?), беррит $\text{Cu}_3\text{Pb}_2\text{Bi}_5\text{S}_{11}$, куплюмбуллит $\text{Cu}_2\text{Pb}_7\text{Bi}_6\text{S}_{17}$, гладит $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$, рецбаньит $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}\text{S}_{19}$, линдстремит $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$, хаммарит $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$, менегинит $\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$, витихенит Cu_3BiS_3 , зелигманит CuPbAsS_3 , бурнонит CuPbSbS_3 , айкинит CuPbBiS_3 , халькостибит CuSbS_2 , эмплектит CuBiS_2 , купровисмутит CuBiS_2 , бетехтинит $\text{Cu}_{16}\text{Pb}_2\text{Cu}_5\text{S}_{15}$, гексахалькозин Cu_2S , кастенит CuMo_2S_5 , валерийит CuFe_2S_4 , ковеллин $\text{Cu}_2\text{CuS}_2\text{S}$, клокманит $\text{Cu}_2\text{CuSe}_2\text{Se}$.

Ag

Аргентопирит AgFeFeS_3 , аргиродит $\text{Ag}_8(\text{Sn, Ge})\text{S}_6$, аргентит Ag_2S , науманит Ag_2Se , смитит AgAsS_2 , трехманит AgAsS_2 , миаргирит AgSbS_2 , арамайонит AgSbS_2 , матильдит AgBiS_2 , бенжаминит $\text{Ag}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{S}_9$ (?), ширмерит $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$, прустит Ag_3AsS_3 , пираргирит Ag_3SbS_3 , ксантоконит Ag_3AsS_3 , пиростильнит Ag_3SbS_3 , стефанит Ag_5SbS_4 , пирсит $\text{Ag}_{16}(\text{Sb, As})_2\text{S}_{11}$, полибазит $\text{Ag}_{16}(\text{Sb, As})_2\text{S}_{11}$, акантит Ag_2S , ортонауманит Ag_2Se , боливиан $\text{Ag}_2\text{Sb}_{12}\text{S}_{19}$ (?), павонит AgBi_3S_5 , андорит $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$, физелиит $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{18}$, рамдорит $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_5\text{S}_9$, овихит $\text{AgPb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{15}$, маррит AgPbAsS_3 , фрейеслебенит AgPbSbS_3 , диафорит $\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$, самсонит $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$, ленгенбахит $\text{Ag}_2\text{Pb}_6\text{As}_4\text{S}_{13}$, штернбергит AgFeFeS_3 .

Сu и Ag

Штроейерит AgCuS , эвкайрит AgCuSe , халпаит Ag_3CuS_2 , макинстрит $\text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{S}_5$, накасеит $\text{Ag}_3\text{CuPb}_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{24}$.

Окислы

Сu

Тенорит CuO , парцит $\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$, мёрдокит Cu_6PbO_8 , паратенорит CuO , куприт Cu_2O , трипкеит CuAs_2O_4 , делафосит CuFeO_2 , креднерит CuMnO_2 .

Ag

Штетefeldит $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$.

Гидроокислы

Сu

Кальюметит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, антоньит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ванденбрандеит $\text{CuUO}_2(\text{OH})_4$, спанголит $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl}$, цианотрихит $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$, халькоалюмит $\text{CuAl}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}$, карбоцианотрихит $\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}$, глаукокеринит $\text{Zn}_6\text{Cu}_4\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{SO}_4)(\text{OH})_{30}$, коннелит $\text{Cu}_{19}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32}\text{Cl}_4$, бутгенбахит $\text{Cu}_{19}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_{32}\text{Cl}_4$.

Силикаты

Cu

Папагоит $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_6$, шатукит $\text{Cu}_9(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$ (?), диоптаз $\text{Cu}_6(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, купририваит $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, медмонтит $\text{Ca}_{x-2}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Cu}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$, яхимовит $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Cu}[\text{UO}_2(\text{SiO}_4)]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Бораты

Cu

Бандилит $\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$.

Ванадаты

Cu

Тангейт $\text{CaCu}[\text{VO}_4]\text{OH}$, деклуазит $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Cu})[\text{VO}_4]\text{OH}$, везиньейт $\text{BaCu}_3[\text{VO}_4]_2(\text{OH})_2$, фольбортит $\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{VO}_4]_2$, сеньяьерит $\text{Cu}\{(\text{UO}_2)_2[\text{V}_2\text{O}_8]\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Арсенаты

Cu

Странскит $\text{Zn}_2\text{Cu}[\text{AsO}_4]_2$, оливенит $\text{CuCu}[\text{AsO}_4]\text{OH}$, эринит $\text{Cu}_5[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4$, триклиноринит (корнубит) $\text{Cu}_5[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4$, клиноклаз $\text{Cu}_3[\text{AsO}_4](\text{OH})_3$, бейлдовит $\text{PbCu}_3[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_2$, дуфтит $\text{PbCu}[\text{AsO}_4]\text{OH}$, конихальцит $\text{CaCu}[\text{AsO}_4]\text{OH}$, линдакерит $\text{H}_2\text{Cu}_5(\text{H}_2\text{O})_9[\text{AsO}_4]_4$, эвхроит $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_3[\text{AsO}_4]\text{OH}$, артурит $\text{Cu}_2\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_6[\text{AsO}_4]_3(\text{OH})_7$, лироконит $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{AsO}_4](\text{OH})_4$, церулеит $\text{CuAl}_4(\text{H}_2\text{O})_4[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_8$, меневиксит $\text{Cu}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{AsO}_4]_2(\text{OH})_4$, тиролит $\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{H}_2\text{O})_{10}[\text{AsO}_4]_4(\text{OH})_{10}$, лавендулит $\text{NaCaCu}_5(\text{H}_2\text{O})_5[\text{AsO}_4]_4\text{Cl}$, миксит $\text{Cu}_{12}\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9[\text{AsO}_4]_6(\text{OH})_9$, хлоритил $\text{Cu}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{AsO}_4]_8$, цейнерит $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{AsO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, метацейнерит $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{AsO}_4)]_2$, халькофиллит $\{\text{Cu}_6\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{AsO}_4][\text{SO}_4](\text{OH})_{10}\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Фосфаты

Cu

Бирюза $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_6(\text{H}_2\text{O})_4[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8$, либетенит $\text{CuCu}[\text{PO}_4]\text{OH}$, псевдомалахит $\text{Cu}_5[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_4$, корнетит $\text{Cu}_3[\text{PO}_4](\text{OH})_3$, эндрьюсит $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Fe}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_{12}$, весейит $(\text{Zn}, \text{Cu})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{PO}_4](\text{OH})_3$, тагилит $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})[\text{PO}_4]\text{OH}$, ниссовит $\text{MgCu}(\text{H}_2\text{O})_{2,5}[\text{PO}_4]\text{OH}$, тсумебит $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{PO}_4](\text{OH})_3$, самплеит $\text{NaCaCu}_5(\text{H}_2\text{O})_5[\text{PO}_4]_4\text{Cl}$, торбернит $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{PO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, метаторбернит $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{PO}_4)]_2$, хеввудит $\text{H}_{10}\text{CuAl}_4[\text{PO}_4]_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(?)$.

Теллуриды и селениты

Cu

Тейнейт $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{TeO}_3]$, халькоменит $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{SeO}_3]$, демесмекерит $\text{Pb}_2\text{Cu}_5\{(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вольфраматы и молибдаты

Cu

Линдгрениит $\text{Cu}_3[\text{MoO}_4]_2(\text{OH})_2$, купритунгстит $\text{Cu}_2[\text{WO}_4](\text{OH})_2$.

Хроматы и селенаты

Cu

Вокеленит $Pb_2Cu[PO_4][CrO_4](OH)$, фурнесит $Pb_2Cu[AsO_4][CrO_4]OH$, шмайдерит $PbCu[SO_4](OH)_2$.

Сульфаты

Cu

Халькоцианит $Cu[SO_4]$, долерофанит $CuCu[SO_4]O$, антлерит $Cu_3[SO_4](OH)_4$, брошантит $Cu_4[SO_4](OH)_6$, линарит $PbCu[SO_4](OH)_2$, осаризавант $PbCuAl_2[SO_4]_2(OH)_6$, бивверит $PbCuFe_2[SO_4]_2(OH)_6$, хлоротионит $K_2Cu[SO_4]Cl_2$, каледонит $Pb_3Cu_2[SO_4]_3[CO_3](OH)_6$, пуатвенит $Cu(H_2O)[SO_4]$, бонаттит $Cu(H_2O)_3[SO_4]$, халькантит $Cu(H_2O)_5[SO_4]$, бутит $Cu(H_2O)_7[SO_4]$, лейтонит $K_2Ca_2Cu(H_2O)_2[SO_4]_4$, цианохроит $K_2Cu(H_2O)_6[SO_4]$, рэнсомит $CuFe_2(H_2O)_7[SO_4]_4$, лангит $Cu_4(H_2O)[SO_4](OH)_6$, ктенасит $Cu_3(H_2O)_2[SO_4](OH)_4$, гильдит $Cu_3Fe_4(H_2O)_{15}[SO_4]_7(OH)_4$, халькоцианит $CuFe_4(H_2O)_{20}[SO_4]_6(OH)_2$, крэнкиг $Na_2\{Cu(H_2O)_2[SO_4]_2\}$, иоганнит $Cu\{UO_2\}_2[SO_4]_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$, натрохальцит $Na\{Cu_2(H_2O)[SO_4]_2OH\}$, девиллит $Ca\{Cu_4(H_2O)_3[SO_4]_2(OH)_6\}$, оргодевиллит $Ca\{Cu_1(H_2O)_3[SO_4]_2(OH)_6\}$, филлипит $CuFe_2(H_2O)_{12}[SO_4]_4$ (?).

Ag

Аргентоэрозит $AgFe_3[SO_4]_2(OH)_6$.

Карбонаты

Cu

Малахит $Cu_2[CO_3](OH)_2$, азурит $Cu_2Cu[CO_3]_2(OH)_2$, розазит $ZnCu[CO_3](OH)_2$, аурихальцит $Zn_3Cu_2[CO_3]_2(OH)_6$, хальконатронит $Na_2Cu(H_2O)_3[CO_3]_2$, каллаганит $Mg_2Cu_2(H_2O)_2[CO_3](OH)_6$, шуйлингит $Ca_6Pb_3Cu_2(H_2O)_6[CO_3]_8(OH)_6$, фоглит $Ca_2Cu[UO_2(CO_3)]_3 \cdot 6H_2O$, плюмбомалахит $PbCu_3[CO_3]_3(OH)_2$ (?).

Йодаты

Cu

Сейлзит $Cu[JO_3]OH$, белинджерит $Cu_3(H_2O)_2[JO_3]_6$.

Нитраты

Cu

Герхардит $Cu_2[NO_3](OH)_3$, ликазит $Cu_6[PO_4][NO_3]_2(OH)_7$.

Хлориды, бромиды и йодиды

Cu

Нантокит $CuCl$, маршит CuJ , эриохальцит $Cu(H_2O)_2Cl_2$, митчерлихит $K_2[Cu(H_2O)_2Cl_4]$.

Ag

Кераргирит $Ag(Br, Cl)$, майерсит AgJ , йодаргирит AgJ .

Окси- и гидроксихлориды

Cu

Атакамит $Cu_2(OH)_3Cl$, тригоатакамит $Cu_2(OH)_3Cl$, клиноатакамит (боталакит) $Cu_2(OH)_3Cl$, псевдоболеит $Pb_3Cu_4(OH)_8Cl_{10} \cdot 2H_2O$, куменгит

$PbCu(OH)_2Cl_2$ (?), ардрунит $Pb_2Cu_4[SO_4](OH)_4Cl_6 \cdot 2H_2O$, диаболеит $Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$, хлороксифит $Pb_3CuO_2(OH)_2Cl_2$, меланоталлит $Cu(OH)Cl$ (?), гидромеланоталлит $Cu_2(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$ (?).

Cu и Ag

Персилит $AgPb_3Cu_3(OH)_6Cl_7$, болеит $AgPb_3Cu_3(OH)_6Cl_7$.

Как следует из приведенного систематического перечня, в настоящее время насчитывается 205 медных и 56 серебряных минеральных видов, с заметным преобладанием среди них сложного состава над простым, что более выражено у минералов меди (табл. 1). При этом совершенно оче-

Таблица 1

Распределение минералов меди и серебра по классам и сложности состава *

Классы	Cu		Ag		Всего	
	простые	сложные	простые	сложные	Cu	Ag
Простые вещества	1	—	1	2	1	3
Арсениды, антимониды и висмутиды	7	—	3	—	7	3
Теллуриды	1	3	2	4	4	6
Сульфиды и селениды	4	62	4	33	66	37
Оксиды	3	5	—	1	8	1
Гидроокислы	2	8	—	—	10	—
Силикаты	2	4	—	—	6	—
Бораты	—	1	—	—	1	—
Ванадаты	—	5	—	—	5	—
Арсенаты	6	15	—	—	21	—
Фосфаты	4	9	—	—	13	—
Теллуриды и селениты	2	1	—	—	3	—
Вольфраматы и молибдаты	2	—	—	—	2	—
Хроматы и селенаты	—	3	—	—	3	—
Сульфаты	10	16	—	1	26	1
Карбонаты	2	7	—	—	9	—
Йодаты	—	2	—	—	2	—
Нитраты	1	1	—	—	2	—
Хлориды, бромиды и йодиды	3	1	3	—	4	3
Окси- и гидроксихлориды	5	7	—	2	12	2
Итого	53	152	13	43	205	56

видно, что способность к видообразованию у серебра значительно выше, чем у меди. Так, числа собственных минеральных видов Cu и Ag различаются лишь в 3.6 раза, тогда как кларк Cu в 350 раз выше кларка Ag (Поваренных, 1966а).

Из систематического перечня и табл. 1 видно, что Cu содержится в минеральных видах всех классов, за исключением двух — карбидов и фторидов, а серебро образует минеральные виды, относящиеся только к соединениям металлического или металлоидного типа (простые вещества, арсениды, теллуриды, сульфиды), а также к хлоридам. Скорее в виде исключения мы находим редкие минералы серебра в классе окислов (штетефельдит) и сульфатов (аргентоярозит), где медные минералы являются обычными (окислы) и даже распространенными (сульфаты). Любопытно, что ярко

* К сложным минералам относятся заключающие в своем составе, помимо Cu или Ag, еще другие электроположительные атомы.

выраженное преобладание минералов сложного состава над минералами простого состава в некоторых классах не соблюдается вовсе. К ним относятся в первую очередь классы арсенидов и хлоридов с соответствующими аналогами, где оба элемента образуют виды только простого состава.

Посмотрим теперь, много ли среди этого разнообразия таких минеральных видов Cu и Ag, которые имеют тождественные состав и структуру и принадлежат в кристаллохимической систематике к одной группе. Оказывается таких минеральных видов совсем мало; они составляют следующие шесть изоструктурных пар: 1) медь—серебро; 2) костовит—ильванит (?); 3) кубанит—аргентоцирит; 4) халькозин—акантит (?); 5) парцит—штеттефельдит, и 6) маршит—майерсит, причем две из них требуют дополнительного подтверждения.

В то же время среди тождественных по химическому составу минералов Cu и Ag имеется девять пар с различными, несходными, структурами. Эти изохимические, но гетероструктурные пары следующие:

- 1) домейкит Cu_3As (кубический),
арсенаргентит Ag_3As (ромбический?);
- 2) вейсит Cu_2CuTe_2 (псевдокубический),
штюцит Ag_2AgTe_2 (гексагональный);
- 3) вулканит $CuTe$ (ромбический, слоистый),
эмпрессит $AgTe$ (ромбический, координационный);
- 4) халькозин Cu_2S (ромбический),
аргентит Ag_2S (кубический);
- 5) халькостибит $CuSbS_2$ (ромбический),
миаргирит $AgSbS_2$ (моноклинный);
- 6) эмплектит $CuBiS_2$ (ромбический, цепной),
матильдит $AgBiS_2$ (ромбический, координационный);
- 7) зелигманит $CuPbAsS_3$ (ромбический),
маррит $AgPbAsS_3$ (моноклинный);
- 8) бурнонит $CuPbSbS_3$ (ромбический),
фрейеслебенит $AgPbSbS_3$ (моноклинный);
- 9) нантокит $CuCl$ (кубический, тип ZnS),
кераргирит $AgCl$ (кубический, тип $NaCl$).

Таким образом, среди 96 минеральных видов Cu^+ и 53 минеральных видов Ag^{1+} установлено всего 15 пар тождественного химического состава из которых только четыре наверняка изоструктурны, а девять гетероструктурны.² Все же остальные минералы кристаллизуются в самостоятельных структурных типах. Этот факт свидетельствует о том, что между атомами Cu и Ag не существует большой кристаллохимической аналогии; скорее, наоборот, следует подчеркнуть их значительное различие (причем имеется в виду изовалентное состояние обоих элементов). Именно это различие является причиной большого разнообразия и в то же время несходства структурных типов медных и серебряных минералов в классах арсенидов, теллуридов и сульфидов, что для более рассеянного серебра оказывается чрезвычайно важным.

Кристаллохимия меди и серебра

Особенности строения минералов меди и серебра, изоморфные их отношения и поведение в минералообразующих процессах определяются в основном важнейшими кристаллохимическими свойствами самих атомов Cu и Ag. К таким свойствам относятся валентность, электроотрицательность, эффективный размер атомов (проявляющийся в межатомных расстояниях) и строение внешних слоев электронной оболочки. Эти

² Очевидно, что при наличии совершенного изоморфизма между атомами Cu и Ag не было бы вообще никаких изохимических пар, а все серебро просто «растворилось» бы в соответствующих медных минералах.

свойства следует, очевидно, называть первичными свойствами атомов, поскольку они определяют такие кристаллохимические особенности, как состояние и прочность ионно-ковалентной связи, координационное число и пространственную конфигурацию связей, которые можно рассматривать уже в качестве вторичных (или производных) кристаллохимических свойств, выявляющихся при непосредственном взаимодействии данного атома с другими атомами в кристаллических соединениях.

Одним из кардинальных вопросов, важных как для кристаллохимии, так и для минералогии меди и серебра, является различие в устойчивости их валентных состояний. Участие меди в составе минералов в одно- и двухвалентном состояниях, а серебра почти исключительно в одновалентном, обусловлено различием в строении их электронных оболочек, что проявляется в потенциалах ионизации.

Таблица 2

Потенциалы ионизации и их разности (ΔI) для некоторых переходных элементов первого ряда и серебра (эв) *

Элементы	Потенциалы ионизации				
	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
Mn	7.43	15.64	33.69	53	76
ΔI	—	8.21	18.05	19.31	23
Fe	7.90	16.80	30.64	56	79
ΔI	—	8.90	13.84	25.36	23
Co	7.86	17.05	33.49	53	82
ΔI	—	9.19	15.41	19.51	29
Ni	7.63	18.15	36.16	56	79
ΔI	—	10.52	18.01	19.84	23
Cu	7.72	20.29	36.83	59	83
ΔI	—	12.57	16.52	22.17	24
Ag	7.57	21.48	36.10	52	70
ΔI	—	13.91	14.62	15.90	18

Как следует из табл. 2 (Справочник химика, 1962), в которой, кроме Cu и Ag, показаны также другие переходные элементы, устойчивость того или иного валентного состояния элемента целиком определяется величинами последовательных ионизационных потенциалов. Чем больше разница между данным и последующим потенциалами ионизации элемента (ΔI), тем труднее осуществляется отдача электронов и тем устойчивее данное валентное его состояние. Так, в ряду от Mn до Cu величина $\Delta = I_2 - I_1$ постоянно возрастает и для последней оказывается столь большой, что для перехода ее из одновалентного в двухвалентное состояние требуется очень высокий окислительный потенциал или сильное поле взаимодействия (Бёрнс и др., 1964). Для серебра величина Δ еще выше и, следовательно, одновалентное состояние для него еще более устойчиво, а двухвалентное, как свидетельствует синтез (Некрасов, 1954), почти невозможно.

Кстати, совершенно аналогичная картина и у Mn, но уже двухвалентного, для которого барьер $\Delta(I_3 - I_2)$ оказывается очень трудно преодолимым (подобно двухвалентному Ni), в то время как у двухвалентного Fe переход к трехвалентному является самым легким среди всех переходных

* Значения Δ получаются по уравнению: $\Delta = I_{n+1} - I_n$.

элементов. Однако переход от Fe^{3+} к Fe^{4+} , как следует из табл. 2, практически невозможен, тогда как для Mn^{3+} и Ni^{3+} он осуществляется очень просто (ибо ΔI_3 и ΔI_4 у обоих почти равны).

Наиболее важным для понимания строения минералов, как и суждений о возможности изоморфных замещений, является координационное число составляющих атомов и пространственная конфигурация связей, т. е. форма координационного многогранника. Как было ранее показано (Поваренных, 1964), величина координационного числа атомов зависит от прочности связи их с окружающими атомами и строения внешней электронной оболочки. Поскольку для одновалентных Cu и Ag строение электронных оболочек аналогично, а величины электроотрицательностей близки, то различие в прочности связи в полиэдрах Cu и Ag при одинаковом окружении определяется главным образом различием соответственных межатомных расстояний обоих ($\Delta d = 0.2 - 0.3 \text{ \AA}$).

Естественно, что прочность связи в соединениях серебра заметно ниже, чем в аналогичных соединениях меди, вследствие чего координация атомов Ag, должна быть выше, что в действительности и наблюдается, но преимущественно при слабых связях.

Закрывая собой ряды переходных элементов, одновалентные Cu и Ag лишь частично могут рассматриваться, в связи с небольшими значениями разности энергии *d*- и *s*-электронов (Оргел, 1964), как представители этих рядов. Они начинают собой подгруппу *b* менделеевской системы, атомы которой, как подчеркнул в очень важном обобщении по кристаллохимии сульфидов Н. В. Белов (1966), свое координационное число строят на основе стремления создать «вокруг себя» 18-электронную оболочку. Это вполне отвечает существенно ковалентной связи в большинстве их соединений. Здесь следует лишь напомнить, что координация ЭП атомов зависит от многих факторов (Поваренных, 1959), в числе которых, помимо главных — строения электронной оболочки и состояния связи, — очень важными являются отношение валентностей ЭП- и ЭО-атомов и природа последних.³

В большом диапазоне состояния ионно-ковалентной связи и даже наличия металлической связи, которые обнаруживаются среди минералов, одновалентные Cu и Ag выступают в них в самой разнообразной координации, начиная от 2 и кончая 12 (табл. 3). Если КЧ⁴ 12, вообще характерное для многих гомоатомных соединений с металлической связью, ни у кого не вызывает вопросов и считается естественным, то низкие КЧ, особенно 2 и 3, кажутся непонятными. Стабильность КЧ 2 часто связывают с гибридными *sp*-связями, но, очевидно, эта редкая координация, наблюдающаяся только у соединений Cu^{1+} , Ag^{1+} и Hg^{2+} (Se и Te не в счет), обусловлена гибридизацией орбит *d* и *s* (Оргел, 1964), что находится в согласии с правилом относительной устойчивости промежуточной, 13-электронной оболочки (Белов, 1966). Однако в изоструктурных куприте Cu_2O , аргентите Ag_2S и науманите Ag_2Se двойная координация атомов Cu и Ag вызвана все же другой причиной, а именно фактором соотношения валентностей, который является демиургом многих уникальных структур (в том числе и антиструктур) с неожиданными КЧ атомов. Необходимость компенсации валентностей заставляет, например, принимать атомы углерода вместо обычной четверной восьмерную координацию (Be_2C), а атомы Cs вместо шестерной или восьмерной — тройную координацию (Cs_2O) и т. п. (Поваренных, 1959). Как при переходе от NaCl к Na_2S КЧ Na уменьшается с 6 до 4, так и при переходе от CuCl к Cu_2S происходит скачок КЧ Cu от 4 к 2. Но если структура каркасного куприта с корот-

³ ЭП — электроположительный, ЭО — электроотрицательный.

⁴ КЧ — координационное число.

Координационные числа одновалентных атомов
меди и серебра в минералах

Элемент	Координационное число	Примеры минералов
Cu	2	Борнит, куприт, делафосит, креднерит.
	2 и 3	Халькозин.
	3	Гексахалькозин, штромейерит, дигенит, юрлит.
	4	Халькопирит, кубанит, станнин, энаргит, тетраэдрит, халькостибит, ковеллин, нантоцит, маршит.
	8	Парцит.
Ag	12	Медь.
	2	Аргентит, науманит, штромейерит, прустит, пираргирит.
	2 и 3	Акантит, ортонауманит.
	2 и 4	Миаргирит.
	4	Аргентоипирит, иецит, звкайрит, майерсит, йодаргирит.
	4 и 5	Гессит.
	6	Сильванит, аргбистелит, фрейеслебенит, диафорит, авдорит, кераргирит.
8	Ландсбергит, штетефельдит, боленит, персилит.	
12	Серебро, конгсбергит, аргентоипрозит.	

кими прочными связями Cu—O (рис. 1, а) устойчива в широком диапазоне температур, то для его аналогов Ag_2S и Ag_2Se с более длинными (и соответственно слабыми) связями понижение температуры приводит к повышению КЧ атомов Ag и существенной перестройке структуры. Эта перестройка решается компромиссно: одна половина атомов Ag приобретает КЧ 3, а другая сохраняет КЧ 2, но прямая линия, связывающая атомы Ag и S (Se), превращается в винтовую. Прототипом структуры этих низкотемпературных минералов акантита и ортонауманита (и, очевидно, халькозина) является структура штромейерита $AgCuS$ (Frueh, 1956), в котором атомы Ag имеют КЧ 2, а атомы Cu — 3 (рис. 2). Представляется удивительным, что структура высокотемпературного Cu_2S (гексахалькозина) оказывается слоистой, построенной из одних соприкасающихся ребрами треугольников CuS_3 , что дает 16-электронную оболочку вместо нормальной, состоящей из 18 электронов. Но из структурной схемы видно (рис. 1, б), что каждый атом Cu, помимо трех атомов S, окружен на тех же расстояниях тремя атомами Cu, и, следовательно, дефицит электронов частично компенсируется путем осцилляции их по закону металлической связи.

Минералы, в структуре которых существует «законная» линейная координация атомов, — это: для Cu — делафосит и креднерит, а для Ag — прустит, пираргирит и миаргирит. В структуре креднерита $CuMnO_2$ (Кондрашев, 1958) слой из Mn-октаэдров скрепляются атомами Cu, соединяющие пары противоположных атомов кислорода (рис. 3). В структуре пираргирита (Wattenberg, Hellner, 1965) винтовые цепочки Ag—S, простирающиеся вдоль оси z, скрепляют зонтичные группы SbS_3 (рис. 4). Здесь расстояния между атомами Ag и S, не входящими в цепочки, еще достаточно велики, но уже в миаргирите $AgSbS_2$ половина атомов Ag имеет четверную координацию, а в более сложных по составу — фрейеслебените $AgPbSbS_3$, диафорите $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$ и др., — атомы Ag принимают КЧ 6.

Тетраэдрическая координация атомов Cu и Ag типа sp^3 имеет широкое распространение среди минералов, но в минералах бинарного состава она осуществляется только у галоидов: в нантоките $CuCl$, маршите CuJ ,

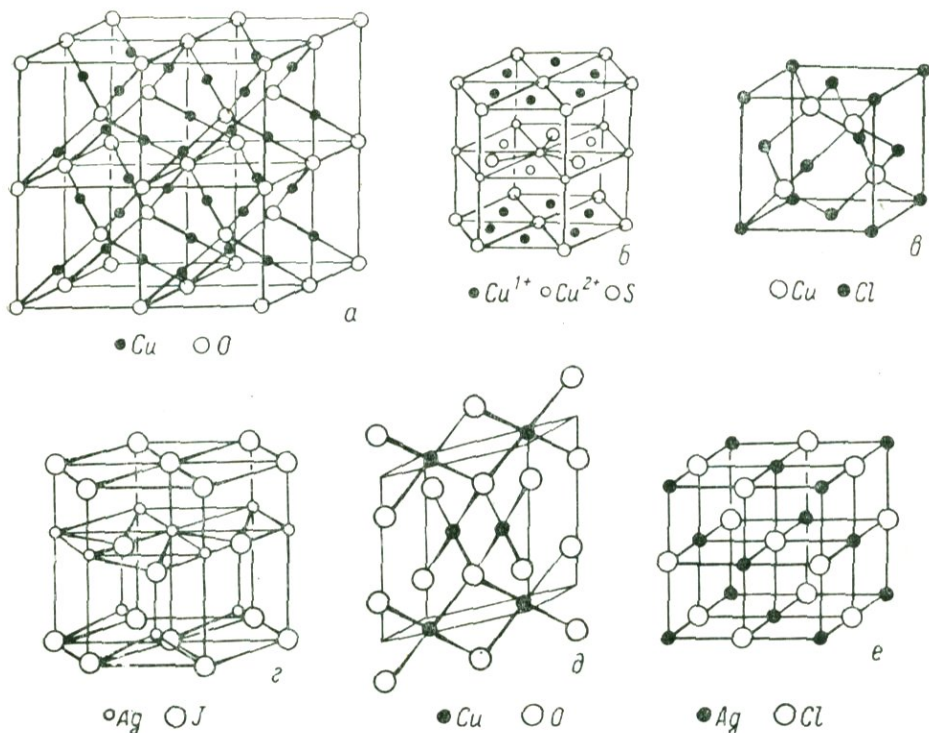


Рис. 1. Типы структур минералов бинарного состава, характерные для Cu и Ag.

Типы: *a* — куприта (Cu_2O , Ag_2S , Ag_2Se), *б* — гексахалькозина (Cu_2S), *в* — сфалерита ($CuCl$, CuJ , AgJ) *г* — вюрцита (AgJ), *д* — тенорита (CuO), *е* — галита ($AgCl$).

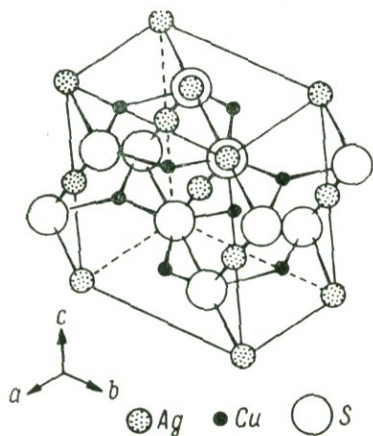


Рис. 2. Структура штрмейерита с различной координацией атомов Cu и Ag.

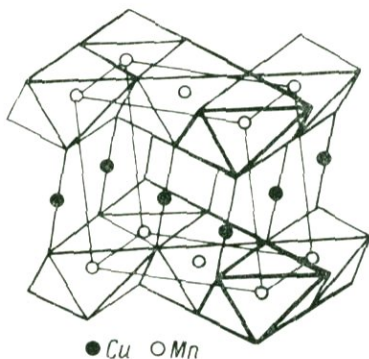


Рис. 3. Структура креннерита, в которой атомы $Cu(K^4)$ скрепляют слои из Mn-октаэдров.

майерсите AgJ (рис. 1, *в*) и йодаргирите (рис. 1, *г*). В сульфидах же и их аналогах тетраэдрическое окружение Cu и Ag возможно лишь в сложных соединениях, где одновалентность Cu компенсируется ее ЭП партнерами.

Правда, только для Cu эта координация является вполне устойчивой; для Ag в силу больших межатомных расстояний она обнаруживается лишь в аргентопирите, да в минералах с более ковалентными связями — эвкайрите и петците.

К самым распространенным медным минералам этой категории относится халькопирит (рис. 5), в котором Cu^{1+} и Fe^{3+} занимают тетраэдрические позиции и уравнивают друг друга в валентном отношении. Однако электронная природа обоих тетраэдров существенно различна, как подчеркнул Н. В. Белов (1966). Тетраэдры CuS_4 построены по типу sp^3 -гибридизации ($10+8=18$), тетраэдры же FeS_4 — по типу d^3s ($5+8=13$).



Рис. 4. Структура пираргирита; проекция на базис.

Различные по высоте атомы Ag в цепочках, простирающиеся перпендикулярно плоскости чертежа, показаны разной штриховкой.

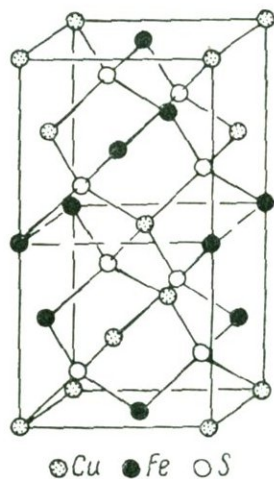


Рис. 5. Структура халькопирита.

То, что FeS_4 относится к d^3s -гибридизации связей легко объясняет не только отсутствие в халькопирите изоморфизма Fe с Ga и In, но и отсутствие кобальтовых и никелевых его аналогов, ибо повышение числа d -электронов в оболочке препятствует тетраэдрической координации этого типа. Ведь даже наиболее устойчивый в этом отношении Mn^{2+} не встречается в природе в виде MnS со структурой вюрцита или сфалерита.

Большой размер атомов Ag приводит к тому, что в AgCl его КЧ повышается до 6 (рис. 1, e). Еще выше его координация в сложных окислах и оксихлоридах. В болите $\text{AgPb}_3\text{Cu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_7$ (Ito, 1950) наименее электроотрицательные атомы Ag (подобно Na и K в сложных соединениях) имеют искаженную восьмерную координацию ($4\text{Cl}+4\text{OH}$) (рис. 6), а в аргентоюзите $\text{AgFe}_3[\text{SO}_4](\text{OH})_6$ атомы Ag обладают уже КЧ 12 ($6\text{O}+6\text{OH}$) (рис. 7). Так постепенно, с уменьшением прочности связей $\text{Ag}-\text{X}$ с заменой S на Cl и OH, а также благодаря влиянию более сильных ЭП-атомов в сложных структурах, координация Ag возрастает от 2—3 до 8—12.

Минералы, содержащие двухвалентную медь, весьма многочисленны и образуют преимущественно разнообразные кислородные соединения. Форма координационных полиэдров также разнообразна (табл. 4) и обусловлена в основном гибридными связями.

Весьма примечательно, что именно для двухвалентной меди, для которой правило $5+8=13$ должно выполняться непринужденно, не существует линейной (двойной) координации атомов. В сульфидах наименьшее КЧ

Cu^{2+} равно 3 и наблюдается в ковеллине, тетраэдрите и бетехтините, причем в каждом из них одновременно находится (и даже преобладает) Cu^{1+} . Эта координация Cu^{2+} обуславливает слоистую структуру ковеллина, в которой чередуются слои, состоящие из сеток треугольников Cu^{2+}S и двойных сеток $\text{Cu}_2(\text{S}_2)$, скрепленных слабыми связями Cu^{1+}S (рис. 8).

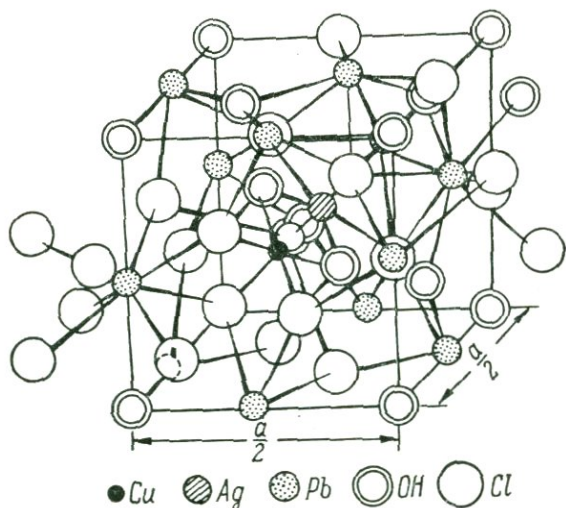


Рис. 6. Структура болеита, в которой координационные полиэдры вокруг всех катионов сильно искажены взаимным влиянием.

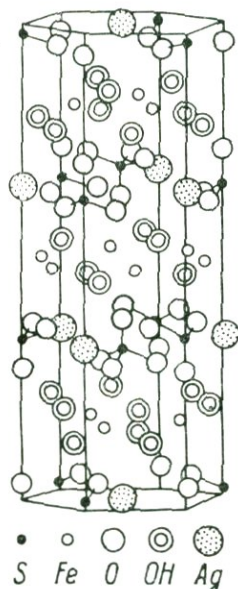


Рис. 7. Структура аргенткоррозита, в которой атомы Ag имеют наивысшую координацию 12 (тип алунита).

Тетраэдрическая координация совсем не характерна для атомов Cu^{2+} и встречается пока лишь в тиошпенелидах — карролите и тиррелите. Более распространена квадратная координация Cu^{2+} (dsp^2 -гибридизация связей), обычная в кислородных соединениях, как например в тенорите

Таблица 4

Координационное число атомов двухвалентной меди в минералах

Координационное число	Конфигурация координационного полиэдра	Примеры минералов
3	Треугольник.	Ковеллин, тетраэдрит, бетехтинит.
4	Тетраэдр.	Карролит, тиррелит.
4	Квадрат.	Тенорит, купуриривант, азурит, эриохальцит.
5	Тригональная дипирамида.	Тетраэдрит (?), оливинит, либетенит, долерофанит.
(3+2)	Тетрагональная пирамида.	Рикардит, панагоит, клиноклаз, корнетит, азурит, каллаганит.
(4+1)	Октаэдр.	Вилламанинит, дигенит, мёрдокит.
6	Тетрагональная дипирамида.	Тришквейт, лироконит, бирюза, метаторбернит, халькантит, малахит и др.

(рис. 1, б). Встречаются также два типа пятерной координации в виде тригональной дипирамиды (dsp^3 -гибридизация связей) и тетрагональной пирамиды (тот же тип гибридизации). Полиэдры первого типа встречены в долерофаните (Flügel-Kahler, 1963), в изоструктурных с андалузитом оливините и либетените (рис. 9) и, возможно, в тетрадрите (Белов, 1965). Полиэдры второго типа распространены в структурах медных минералов должно быть более широко и известны, кроме рикардита Cu_2CuTe_2 , также в папагоите (Guillebert, Le Bihan, 1965), клиноклазе (Ghose, Fehlman, 1965), корнетите (Fehlman и др., 1964), азурите и каллаганите (Brunton и др., 1962), что, вероятно, связано с более устойчивой «никелеподобной» электронной конфигурацией dsp^3 .

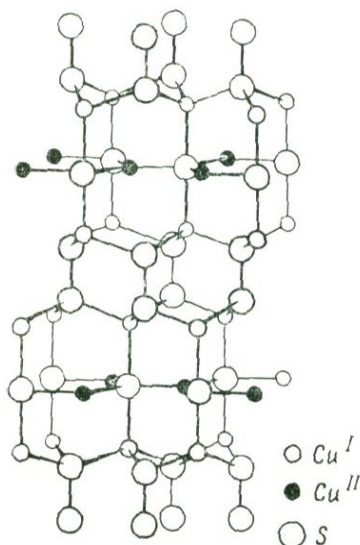


Рис. 8. Структура ковеллина, в которой атомы Cu^{I+} находятся в тетраэдрической, а атомы Cu^{2+} в треугольной, а часть атомов S в двойной координации, что выражается формулой минерала — Cu_2CuS_2S .

уплощены (например, в митчерлихите).⁵ Существуют дипирамиды с неравно удаленными вершинами, например в торберните (рис. 10), а также с различными искажениями в плоскости xy . Иногда удаление ионов по оси z столь велико, что трудно решить, относится ли полиэдр к дипирамиде или простой пирамиде, как это обнаружено в халькомените $Cu(H_2O)_2[SeO_3]$ (рис. 11), для которого $C_1=1.14$, а $C_2=1.64$.

Но кроме формы Cu-полиэдры в зависимости от состава минералов имеют различное «содержание», т. е. разный состав и взаимное сочетание координирующих ионов. Существуют следующие типы анионного окружения в Cu-дипирамидах (4+2):

Вообще говоря, координация Cu^{2+} в зависимости от прочности связи, определяющейся природой окружающих атомов, варьирует от квадратной (КЧ 4), через пирамидальную (КЧ 5) до дипирамидальной (КЧ 6). Последняя представляет такое искажение октаэдра, в котором, как правило, комбинируются четыре короткие связи в плоскости xy и две длинные связи по оси z (координация 4+2). Это обусловлено наличием в оболочке Cu^{2+} девяти электронов, недостающих до полного числа 10, обеспечивающих сферическую симметрию (Оргел, 1964). Поэтому правильный Cu-октаэдр является исключением и встречен пока в редком мёрдоките Cu_6PbO_8 (Christ, Clark, 1955) и возможен в вилламанините (со структурой пирита).⁵

Дипирамидальная координация атомов Cu^{2+} является самой распространенной в структурах минералов зоны окисления и цементации. Эти полиэдры имеют неодинаковую форму: одни очень вытянуты по оси z , другие приближаются к правильному октаэдру, в третьих дипирамиды

⁵ Кстати, в ряду минералов со структурой пирита (d^2sp^3 -связь) — FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 и CuS_2 устойчивость равномерно понижается, так как d -орбиты заполняются спаренными электронами, и CuS_2 практически не может образоваться.

⁶ Степень деформации дипирамиды по оси z можно характеризовать коэффициентом $C=d_z:d_{xy}$.

1) $4O + 2O,$	2) $[3O + OH] + 2O,$	3) $[2O + 2OH] + 2O,$	4) $[O + 3OH] + 2O,$	5) $4OH + 2O,$
халькопнит долерофанит	вокеленит фурнесит	деклуазит конихальцит	антлерит псевдомалахит	линарит герхардит
6) $4O + 2OH,$	7) $[3O + OH] + 2H_2O,$	8) $[2O + OH + H_2O] + 2O,$	9) $[2O + 2OH] + 2OH,$	10) $4OH + [OH + O],$
оливинит либетенит	эвхроит	натрохальцит	малахит	антлерит брошантит
11) $4OH + 2H_2O,$	12) $[3O + H_2O] + 2H_2O,$	13) $[2O + 2H_2O] + 2O,$	14) $[2O + 2OH] + 2H_2O,$	15) $4OH + [OH + Cl],$
бирюза	халькоменит тейнеит	крёнкит	эвхроит лироконит	атакамит
16) $4H_2O + 2O,$	17) $4H_2O + 2H_2O,$	18) $4Cl + 2H_2O,$	19) $4OH + 2Cl,$	20) $[2OH + 2Cl] + 2Cl.$
метаторбернит халькантит	бутит	митчерлихит	бандилит атакамит	болеит

В структурах большинства минералов меди все полиэдры одного типа, но имеется немало и таких, в которых сочетаются два-три типа одновременно, например: эвхроит, псевдомалахит, антлерит, малахит, герхардит, атакамит и др. Однако более интересны такие минералы, в структуре которых сочетаются разные по координации Си-полиэдры. Сюда относятся: с КЧ 6 и 5 — оливинит, клиноклаз, либетенит и долерофанит, с КЧ 6

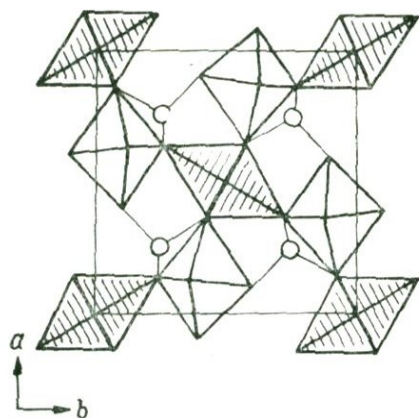


Рис. 9. Структура либетенита $CuCu[PO_4]OH$ в полиэдрическом изображении.

Октаэдры $2O + 2OH + 2O$ заштрихованы, тригональные дигпирамиды $3O + O(OH)$ — пустые; кружки — атомы Р.

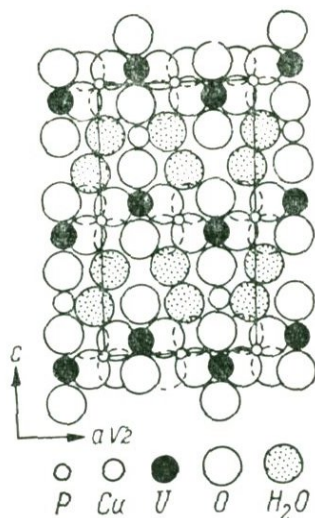


Рис. 10. Структура торбернита в проекции на плоскость zx (перпендикулярно слоям).

и 4 — аурихальцит, с КЧ 5 и 4 — азурит. Все эти минералы наряду с кислородом имеют в составе дополнительные группы OH (или O). Неравнозначная координация атомов Си обусловлена в основном стерической необходимостью разного окружения ее ионами O и OH , прочность связи которых резко различна.

В заключение рассмотрим несколько вопросов связи кристаллохимии Си и Ag со свойствами и генезисом минералов.

Даже такое простое свойство, как удельный вес минералов (d), не может быть удовлетворительно объяснено без знания деталей структуры.

Почему, например, халькозин Cu_2S ($d=5.8$) тяжелее ковеллина CuS ($d=4.7$), тогда как куприт Cu_2O ($d=6.1$) легче тенорита CuO ($d=6.6$)? Ответ прост: в первой паре компактность структур минералов близка (хотя ковеллин и слоистый) и удельный вес определяется относительным содержанием в них Cu ; во второй паре каркасная (рыхлая) структура куприта уничтожает это преимущество и отношение их удельных весов становится обратным. Точно так же заметно более низкая плотность валерита CuFe_2S_4 ($d=3.5$) по сравнению с карролитом CuCo_2S_4 ($d=4.8$) обусловлена слоистой структурой первого.

Более сложным вопросом является окраска минералов Cu^{2+} — одного из важнейших хромофоров в минеральном мире. Хотя и раньше отмечалась зависимость цвета минералов от координации составляющих хромофоров (Грум-Гржимайло, 1945; Соболев, 1949),

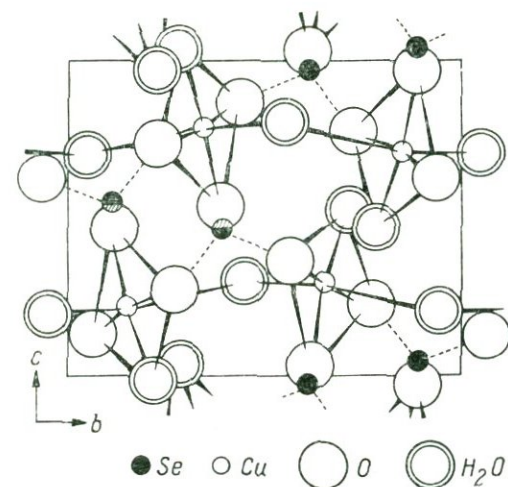


Рис. 11. Структура халькоменита.

Отчетливо видно различие расстояний молекул H_2O , расположенных в вершинах дипирамиды, от атомов Cu^{2+} .

однако для медных минералов, при неизученности их структуры, это доказать было невозможно. Вид кривой поглощения окрашенных минералов и ее местоположение в спектральной области зависят как от координационного числа, так и типа анионного окружения. В качестве примера мы остановимся на двух медных минералах — малахите и азурите, наиболее резко отличающихся по цвету среди всех медных минералов. В структуре первого (рис. 12) атомы Cu^{2+} находятся в искаженных октаэдрах двух типов окружения: 1) $(2\text{O} + 2\text{OH}) + 2\text{O}$ и 2) $(2\text{O} + 2\text{OH}) + 2\text{O}$ (Wells, 1951); в азурите (рис. 13) атомы Cu^{2+} имеют КЧ 4 $(2\text{O} + 2\text{OH})$ и 5 $(3\text{O} + 2\text{OH})$, причем полиэдров первого типа в два раза больше (Galloway, Zemann, 1958). С понижением координации атомов прочность связи Cu^{2+} с окружающими ее анионами возрастает и переход единственного неспаренного d -электрона на более высокую орбиту осуществляется при более высокой энергии. Следовательно, определяемая одним этим электроном простая кривая спектрального поглощения Cu^{2+} располагается для азурита в более коротковолновой области (рис. 14), показывая пропускание лишь в сине-фиолетовой

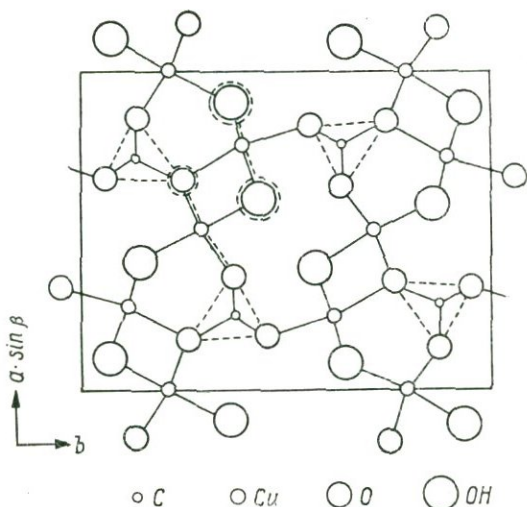


Рис. 12. Структура малахита в проекции на плоскость xy .

Видны два типа октаэдров, связанных радикалами CO_3 .

области, а для малахита смещена в область более длинных волн с пропусканием в зеленой части. Сопоставление окраски медных минералов со структурными данными показывает, что там, где атомы Cu^{2+} имеют КЧ 6 или 6 и 5, минералы окрашены в зеленый цвет, а там, где КЧ Cu^{2+} составляет 5 или 5 и 4, они окрашены в синий или лилово-синий цвет. Однако природа координирующих анионов так же сказывается на окраске, изменяя ее оттенок или даже цвет, поскольку вклад O, OH, H_2O и Cl в общую энергию стабилизации кристаллического поля неодинаков (Бёрнс и др., 1964). Так, ионы Cl и OH являются более слабыми по сравнению с H_2O , и поэтому халькантит и бутит, окруженные соответственно $4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$ и $6\text{H}_2\text{O}$, имеют не зеленую, а синюю окраску. Существенное влияние H_2O проявляется также в окраске бирюзы ($4\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$), митчерлихита ($4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$), халькоменита ($3\text{O} + \text{H}_2\text{O} +$

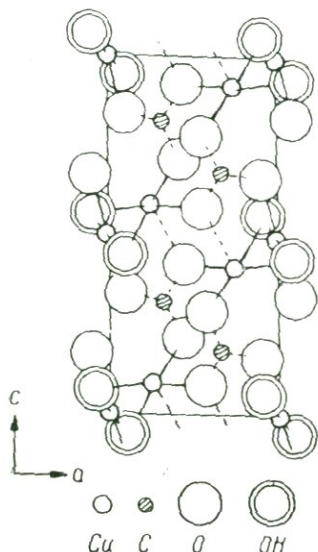


Рис. 13. Структура азурита в проекции на плоскость ac . Видны квадраты $\text{CuO}_2(\text{OH})_2$ и пирамиды $\text{CuO}_3(\text{OH})_2$, связанные радикалами CO_3 .

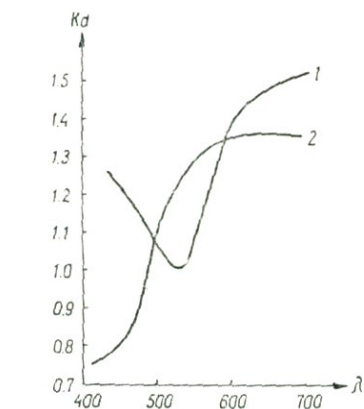


Рис. 14. Кривые спектрального поглощения медных карбонатов (по Грум-Гржимайло, 1945). 1 — малахита; 2 — азурита.

$+2\text{H}_2\text{O}$), лироконита ($2\text{O} + 2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$), крэнкита ($2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$) и др. Даже зеленая окраска торбернита ($4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$) (рис. 10) представляет собой результирующую из двух — синей от меди и желтой от урана.

Изоморфные замещения одновалентных Cu и Ag в связи с большой разницей у них соответствующих межатомных расстояний ограничены. Различие межатомных расстояний (Поваренных, 1966б) относительно особенно велико при КЧ 2 и 3 и достигает соответственно 14 и 12%, а при КЧ 4 уменьшается до 10%. Поэтому при низкой координации атомов замещение практически почти отсутствует, что подтверждается наличием в природе двойных сульфидов Cu и Ag стехиометрического состава — штроейерита, халпайта, макинстрита и др. Но в минералах с тетраэдрической координацией атомов Cu, например, в тетраэдрите и отчасти в халькопирите (Бойл, 1964), изоморфное замещение $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$ осуществляется в больших масштабах (достигает 20%), так что Ag-тетраэдрит становится иногда специфическим серебряным минералом. При координации 6, которая для Cu^{1+} неизвестна, Ag при относительно высокой температуре замещает Pb (преимущественно в галените) обычно в паре с Bi по гетеровалентному типу $\text{AgBi} \rightarrow 2\text{Pb}$ (Онтоев и др., 1960).

Кристаллохимические параметры определяют и генетические черты минералов меди и серебра. Как одновалентные атомы, образующие мало-

прочные постройку, они в гидротермальном процессе оттесняются по времени кристаллизации к концу процесса, но неодинаково. Более мелкие атомы Cu, сочетаясь с Fe, выделяются заметно раньше в виде халькопирита, станнина, тетраэдрита и др., а Ag вместе с Zn и Pb кристаллизуются еще позже. Если содержание Ag в растворе незначительно, оно рассеивается в качестве изоморфной примеси в тетраэдрите, галените и золоте. Если же концентрация его повышена и, кроме S, в гидротермальном растворе имеются и другие анионы, то сначала выделяются селениды и теллуриды Ag (часто вместе с теллуридами Au), затем сложные сульфиды $Ag_{30}Sb$ и Bi и в самом конце аргентит и серебро (Берг, 1937; Ферсман, 1959). Последние не менее часто образуются и в зоне цементации (Бойл, 1964). В зоне окисления Cu^{1+} , окисляясь до Cu^{2+} , образует множество различных минералов, одновалентное же серебро дает растворимые соли и частично рассеивается, частично поглощается коллоидно-дисперсными продуктами коры выветривания жил — лимонитом, бедантитом, вадом, биндгеймитом и др., редко образуя собственные минеральные виды — кераргирит и аргентозит.

Литература

- Белов Н. В. (1965). Очерки по структурной минералогии. XVI. Минер. сб. Львовск. унив., № 19, вып. 1.
- Белов Н. В., Е. А. Победимская. (1966). Характерные особенности кристаллохимии сульфидов, сульфосолей и их аналогов. Минер. сб. Львовск. унив., № 20, вып. 3.
- Берг Г. (1937). Геохимия месторождений полезных ископаемых. ОНТИ.
- Бёрнс Р. Д., Р. Х. Кларк, В. С. Файф. (1964). Теория кристаллического поля и некоторые ее геохимические приложения. В сб.: Химия земной коры, т. II, Изд. «Наука».
- Бойл Р. В. (1964). Геохимия серебра на месторождении Кено Хилл, Юкон, Канада. В сб.: Химия земной коры, т. II, Изд. «Наука».
- Грум-Гржимайло С. В. (1945). О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 74, вып. 2.
- Кондрашев Ю. Д. (1958). О кристаллической структуре и составе крелдерита $CuMnO_2$. Кристаллография, т. 6, вып. 3.
- Онтоев Д. О., П. Н. Ниссенбаум, Н. И. Органова. (1960). Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$. Геохимия, № 5.
- Оргел Л. (1964). Введение в химию переходных металлов. Изд. «Мир».
- Некрасов Б. В. (1954). Курс общей химии. Госхимиздат.
- Поваренных А. С. (1959). Некоторые вопросы теории координационного числа атомов в кристаллах. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 88, вып. 4.
- Поваренных А. С. (1964). Некоторые важнейшие проблемы современной минералогии. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 93, вып. 5.
- Поваренных А. С. (1966а). О распространенности химических элементов в земной коре и числе минеральных видов. Минер. сб. Львовск. унив., № 20, вып. 2.
- Поваренных А. С. (1966б). Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд. «Наукова думка».
- Соболев В. (1949). Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. унив.
- Справочник химика. (1962). Том I. Госхимиздат.
- Ферсман А. Е. (1959). Избранные труды, т. V, Изд. АН СССР.

Brunton G., H. Stenfink, C. W. Beck. (1962). The crystal structure of callaghanite, $Cu_2Mg_2CO_3(OH)_6 \cdot 2H_2O$. Acta Cryst., 11, 1.

Christ C. L., J. R. Clark. (1955). Crystal structure of murchisonite. Amer. Min., 40, № 9—10.

Fehlman M., S. Ghose, J. Finney. (1964). The crystal structure of cornelite, $Cu_3PO_4(OH)_3$. Journ. Chem. Phys., 41.

Flügel-Kahler E. (1963). The crystal structure of dolerofanite. Acta Cryst., 16, 6.

Frueh A. J. (1956). The crystal structure of stromeyerite, $AgCuS$, a possible-defect structure. Zeit. Krist., 106.

G a t t o w G., J. Z e m a n n. (1958). The crystal structure of azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Acta Cryst., 11, 5.

G h o s e S., M. F e h l m a n. (1965). The crystal structure of clinoclase, $\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$. Acta Cryst., 18, 4.

G u i l l e b e r t C., M. T. L e B i h a n. (1965). Contribution à l'étude structurale des silicates cuivre: structure atomique de la papagoite. Bull. Soc. franc. Min. Crist., 88, № 1.

I t o T. (1950). X-ray studies on polymorphism. Tokyo.

W a t t e n b e r g U., E. H e l l n e r. (1965). Über die struktur des Proustit (Ag_3AsS_3) und Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) und ihre Verwandtschaft zum Th_3P_4 . Referate der Diskusstagung der Sektion Kristallkunde Deutsch. Mineral. Gesellsch. Marburg.

W e l l s A. F. (1951). The crystal structure of malachite, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Acta Cryst., 4, 2.

СИММЕТРИЯ КОНЕЧНЫХ ФИГУР В СОВРЕМЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Основные понятия и определения симметрии. Фигура называется симметричной, если она может совмещаться с собой в разных позициях. Совмещение фигуры с собой осуществляется операциями симметрии. Различают операции первого и второго рода. Для конечных фигур операциями симметрии первого рода могут быть только такие операции, которые по своему результату эквивалентны поворотам фигуры вокруг осей симметрии на углы, кратные целой доле окружности. Операциями второго рода для конечных фигур являются такие же повороты, но сопровождаемые отражением в плоскости, нормальной к оси поворота, именуемой в этом случае *зеркальной осью*. Фигуры, совмещающиеся с собой только операциями первого рода, называются *диссимметричными*. Диссимметрия рассматривается нами, следовательно, как частный случай симметрии. Совокупность всех неэквивалентных между собой операций симметрии данной фигуры, *канонических операций*, образует *группу симметрии* этой фигуры.

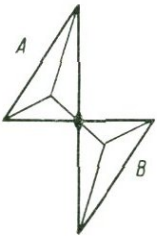


Рис. 1. Фигура, обладающая только одной поворотной осью второго порядка.

Примеры диссимметричных фигур, обладающих только одной осью симметрии. Перечисленные понятия и определения симметрии требуют детального разъяснения на конкретных примерах образцовых симметричных фигур. В качестве таковых мы будем пользоваться фигурами, состоящими из равных друг другу в обычном геометрическом смысле *асимметричных частей*, не делящихся на равные доли. Рассмотрим одну из простейших диссимметричных фигур, например фигуру, изображенную на рис. 1. Как видим, фигура эта состоит из двух, не отличимых друг от друга, неправильных асимметричных тетраэдров, обращенных к наблюдателю тремя своими треугольными гранями. Четвертая грань заслонена этими тремя и потому читателю не видна: виден только контур этой грани. Если повернем фигуру на пол-оборота вокруг оси, проходящей через точку соприкосновения тетраэдров, нормально к плоскости рисунка, то фигура совместится с собой, т. е. придет в новое положение, ничем не отличающееся от заданного. Убедиться в том, что фигура после поворота действительно пришла в новое положение, можно, сделав обе равные части фигуры условно различными. Для этого достаточно обозначить их разными номерами или, как на рисунке, разными буквами

метричных фигур. В качестве таковых мы будем пользоваться фигурами, состоящими из равных друг другу в обычном геометрическом смысле *асимметричных частей*, не делящихся на равные доли. Рассмотрим одну из простейших диссимметричных фигур, например фигуру, изображенную на рис. 1. Как видим, фигура эта состоит из двух, не отличимых друг от друга, неправильных асимметричных тетраэдров, обращенных к наблюдателю тремя своими треугольными гранями. Четвертая грань заслонена этими тремя и потому читателю не видна: виден только контур этой грани. Если повернем фигуру на пол-оборота вокруг оси, проходящей через точку соприкосновения тетраэдров, нормально к плоскости рисунка, то фигура совместится с собой, т. е. придет в новое положение, ничем не отличающееся от заданного. Убедиться в том, что фигура после поворота действительно пришла в новое положение, можно, сделав обе равные части фигуры условно различными. Для этого достаточно обозначить их разными номерами или, как на рисунке, разными буквами

A и *B*. Тогда, повернув фигуру вокруг указанной оси на пол-оборота, увидим, что часть *A* перешла в позицию *B*, а часть *B* — одновременно в позицию *A*. Это означает, что и фигура в целом тоже перешла в новую позицию. Если теперь повторим поворот на 180° вокруг той же оси еще один раз, то фигура вернется в заданное положение. По своему результату два последовательно произведенных поворота на 180° , очевидно, должны быть эквивалентны целому повороту на 360° , а сам этот целый поворот должен быть эквивалентен по результату оставлению фигуры на месте в исходном положении. Подводя итог, можно сказать, что рассматриваемая фигура, состоящая из двух неотличимых друг от друга асимметричных тетраэдров, может совмещаться с собой только в двух разных позициях и только двумя поворотами: на 180° и на 0° (или 360°) вокруг указанной оси. В соответствии со сказанным эту ось симметрии принято называть осью второго порядка. Обычно ее изображают маленькой черной чечевичкой (двуугольником).

Вторым примером фигур с одной поворотной осью симметрии может служить фигура, состоящая из трех асимметричных тетраэдров, ничем не отличающихся друг от друга (рис. 2). В данном случае три тетраэдра обращены к читателю только одной из своих граней. Три другие грани каждого тетраэдра заслонены одной видимой гранью. Чтобы сделать три одинаковых тетраэдра нашей фигуры условно различными, мы, как и в ранее рассмотренной фигуре, обозначили их буквами *A*, *B*, *C*. Нетрудно

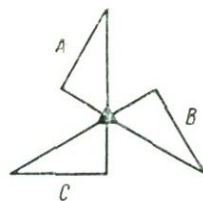


Рис. 2. Фигура, обладающая одной осью третьего порядка.

убедиться в том, что фигура может совмещаться с собой всего в трех позициях и всего тремя неэквивалентными друг другу по результату операции симметрии. Такими каноническими операциями симметрии мы будем считать повороты нашей фигуры вокруг оси третьего порядка вправо на углы 120° , 240° , 360° . На рисунке эта нормальная к плоскости бумаги ось обозначена маленьким черным треугольником. Нетрудно убедиться, что рассматриваемая фигура может совмещаться с собой множеством других поворотов вокруг той же оси, например на те же повороты в 120° , 240° , 360° , но не вправо, как предполагалось, а влево. Однако каждый из этих поворотов не будет отличаться по результату от одного из канонических поворотов вправо. Например, поворот на 120° влево от поворота на 240° вправо. В дальнейшем за операции симметрии мы будем принимать только канонические операции. Подводя итог, можно сказать, что рассматриваемая нами образцовая фигура, состоящая из трех неотличимых друг от друга по форме и по взаимному расположению асимметричных тетраэдров, может совмещаться с собой только в трех разных позициях и только тремя каноническими поворотами на углы, кратные 120° .

После всего изложенного нетрудно прийти к утверждению, что, кроме описанных выше образцовых фигур с одной осью второго и третьего порядка, можно построить образцовые диссимметричные фигуры, обладающие только одной поворотной осью любого более высокого порядка. На рис. 3 дан пример фигуры, имеющей всего одну ось четвертого порядка. Эта фигура, состоящая из четырех асимметричных частей, очевидно, может совмещаться с собой в четырех разных позициях четырьмя каноническими поворотами на углы, кратные одной четверти полного оборота.

Единичная операция. Обращает внимание то обстоятельство, что мы начали описание диссимметричных фигур с фигур, имеющих ось второго и более высокого порядка, и лишь вскользь упомянули асимметричные фигуры, которые, казалось бы, должны обладать всего одной осью первого порядка. На самом деле не только асимметричная, но и всякая другая фигура обладает бесконечным количеством таких осей. Любая как угодно

расположенная в пространстве прямая является для любой фигуры осью первого порядка. Учение о симметрии могло принять строгий и законченный вид, только после того как было понято, что все операции поворотов на 360° вокруг осей первого порядка приводят к одному и тому же результату, эквивалентному оставлению фигуры на месте в заданной позиции (рис. 4). Для асимметричных фигур в учении о симметрии заданная позиция является единственной позицией. Формальная операция совмещения фигуры с собой путем оставления ее на месте называется тождественным или единичной операцией. Для асимметричных фигур единичная операция является единственной операцией симметрии. В теории симметрии, таким образом, асимметрия рассматривается как простейший частный случай симметрии. Как уже было отмечено, асимметричная фигура не может быть механически разделена (разрезана) на равные в Евклидовом смысле части, т. е. на совместимо равные.

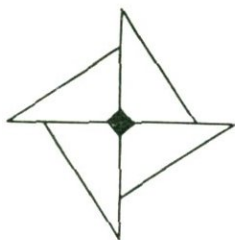


Рис. 3. Фигура, обладающая одной осью четвертого порядка.

Примеры дисимметричных фигур, обладающих несколькими осями симметрии. Простейшая из фигур этого рода показана на рис. 5. Фигура имеет всего три взаимно перпендикулярные оси второго порядка. На рисунке видно, что она состоит из четырех совместимо равных асимметричных тетраэдров и соответственно может совмещаться с собой четырьмя операциями симметрии в четырех разных позициях: тремя каноническими поворотами на 180° вокруг трех осей и единичной операцией.

Рис. 4. Асимметричный тетраэдр совмещается с собой при полном обороте вокруг оси A и оси B .

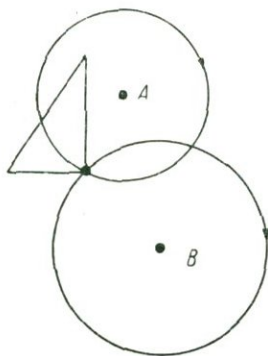


Рис. 4. Асимметричный тетраэдр совмещается с собой при полном обороте вокруг оси A и оси B .

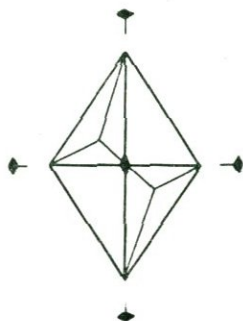


Рис. 5. Фигура, обладающая тремя взаимно перпендикулярными осями второго порядка.

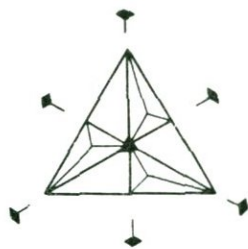


Рис. 6. Фигура, обладающая главной осью третьего порядка и тремя поперечными по отношению к ней осями второго порядка.

Следующая образцовая фигура (рис. 6) содержит в качестве основной, главной оси ось третьего порядка и три поперечные по отношению к ней оси второго порядка, пересекающиеся между собой под углом 120° . Главную ось на чертежах обычно ориентируют перпендикулярно к плоскости бумаги, как на нашем рисунке. Рассматриваемая образцовая фигура состоит из шести равных друг другу асимметричных частей и соответственно может совмещаться с собой шестью каноническими операциями симметрии: поворотами вправо на 120 и 240° вокруг главной оси

третьего порядка, тремя поворотами на угол в 180° вокруг трех осей второго порядка и единичной операцией.

К фигурам, обладающим несколькими осями, из коих одна является главной, должна быть отнесена также фигура, изображенная на рис. 7. Главной осью этой фигуры является ось четвертого порядка, расположенная на рисунке нормально к плоскости бумаги. Четыре другие оси второго порядка, пересекающиеся между собой под углами в 90° , лежат в этой плоскости. Фигура состоит из восьми равных друг другу асимметричных частей и соответственно может совмещаться с собой только восемью каноническими операциями симметрии: поворотами на четверть, две четверти, три четверти оборота вокруг оси четвертого порядка, четырьмя поворотами на 180° вокруг четырех осей второго порядка и единичной операцией.

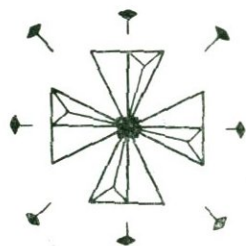


Рис. 7. Фигура, обладающая главной осью четвертого порядка и четырьмя поперечными осями второго порядка.

Экстраполируя изложенное выше, можно предвидеть существование бесконечного множества диссимметричных фигур, обладающих главной осью любого порядка и поперечными по отношению к ней осями второго порядка, число которых равно порядку главной оси.

Четыре изометрические фигуры, совмещающиеся с собой только операциями первого рода. Хорошо известны так называемые правильные многогранники. Их всего пять: правильный тетраэдр, октаэдр, куб, додекаэдр и икосаэдр. Все они, как увидим далее, могут совмещаться с собой операциями не только первого, но и второго рода. Покажем, что три из них — тетраэдр, октаэдр и додекаэдр — могут быть так составлены из асимметричных долей, что для совмещения этих многогранников с собой останутся только повороты вокруг осей.

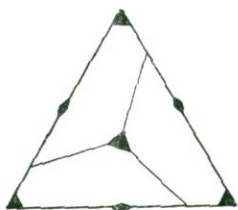


Рис. 8. Правильный тетраэдр, обращенный к наблюдателю одной своей треугольной гранью, разделенной на три асимметричных четырехугольника.

Начнем с тетраэдра. Его гранями являются четыре правильных треугольника. На рис. 8 тетраэдр обращен одной своей гранью, параллельной плоскости рисунка, к наблюдателю. Три другие грани заслонены этой одной. В данной ориентировке тетраэдра видны выходы всех четырех осей симметрии третьего порядка, изображенных маленькими черными треугольниками, и выходы трех осей второго порядка, изображенных маленькими черными двуугольниками. Соединив центр треугольника с какой-либо точкой его ребра, не лежащей ни в конце, ни в середине ребра, получим некоторый отрезок прямой. Повторив его поворотами на 120 и 240° вокруг центра треугольника, тем самым разделим треугольник на три асимметричные четырехугольные доли. Если

примем их за основания пирамид с вершиной в центре тетраэдра, то его можно считать составленным из двенадцати асимметричных четырехугольных пирамид. Такой тетраэдр будет совмещаться с собой следующими двенадцатью поворотами вокруг осей: двумя поворотами на 120 и 240° вокруг каждой из четырех осей третьего порядка (всего 8 операций), поворотом на 180° вокруг каждой из трех осей второго порядка (всего три операции) и единичной операцией.

Переходим ко второй образцовой фигуре — октаэдру, составленному из асимметричных долей. В этом случае удобно расположить октаэдр так, чтобы одна из его трех осей четвертого порядка была ориентирована перпендикулярно к плоскости чертежа (рис. 9). Разделив каждую из восьми

треугольных граней октаэдра на три равные асимметричные четырехугольные доли, получим всего 24 такие доли. Если примем каждый из этих неправильных четырехугольников за основание пирамиды с вершиной в центре октаэдра, то получим фигуру, которая может совмещаться с собой всего 24 операциями первого рода: 9 поворотами на 90° , 180° , 270° вокруг каждой из трех осей четвертого порядка, 8 поворотами на 120° , 240° вокруг четырех осей третьего порядка, 6 поворотами на 180° вокруг шести осей второго порядка и одной единичной операцией. На рисунке показаны выходы осей четвертого и второго порядков, но не показаны выходы осей третьего порядка в точках, где сходятся по три ребра асимметричных долей граней октаэдра.

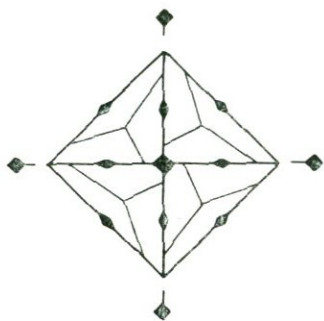


Рис. 9. Диссимметричный октаэдр, состоящий из 24 асимметричных четырехгранных пирамид.

Видно только 12 четырехугольных оснований этих пирамид.

Третья изометрическая образцовая фигура, совмещающаяся с собой только операциями первого рода, может быть получена из правильного додекаэдра путем разделения его на 60 асимметричных пирамид с общей для них вершиной в центре додекаэдра и с неправильными четырехугольными основаниями. Чтобы не усложнять чертеж, на рис. 10 показано разделение только одной из двенадцати граней на асимметричные четырехугольные доли. Разделенный на 60 асим-

метричных пирамид правильный додекаэдр соответственно может совмещаться с собой 60 операциями первого рода. Это следует из того, что правильный додекаэдр содержит 6 осей пятого порядка, 10 осей третьего порядка и 15 осей второго порядка.

Существует еще одна, четвертая, изометрическая фигура, совмещающаяся с собой только всевозможными поворотами вокруг бесконечного множества осей и не совмещающаяся с собой ни одной операцией симметрии второго рода. Это — диссимметричный шар. Подробности о нем будут изложены ниже.

В заключение заметим, что все изометрические фигуры обладают только одной особенной точкой, оставляемой на месте всеми операциями симметрии фигуры, и вовсе не имеют ни одной особенной прямой и ни одной особенной плоскости.

Энантиоморфизм. Каждая из диссимметричных фигур может реализоваться в двух энантиоморфных, зеркально равных модификациях: правой и левой. Совершенно безразлично, какая из них будет названа правой, но, приняв одну за правую, мы должны считать вторую левой. Луи Пастер называет диссимметричной такую фигуру, которая не может совмещаться простым наложением со своим зеркальным изображением. Энантиоморфными по отношению друг к другу, например, следует считать фигуры правой и левой руки. В зеркале правая рука выглядит левой. Не существует абсолютного критерия правизны и левизны. Правизна познается через левизну и левизна через правизну. Если правизну условно принять за положительное свойство фигур, то левизну приходится считать отрицательным свойством и наоборот. Все описанные нами выше диссимметричные фигуры были построены из асимметричных частей, принадлежащих только к одной энантиоморфной модификации. Назовем

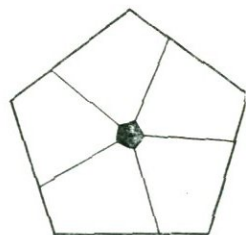


Рис. 10. Одна грань пентагонального додекаэдра, разделенная на пять неправильных четырехугольников.

ее правой. На рис. 11 дан пример двух зеркально равных и зеркально расположенных относительно друг друга асимметричных тетраэдров. Чтобы преобразовать правую фигуру в левую, можно все точки правой перенести на другую сторону некоторой плоскости по нормальям к ней на те же расстояния, на которых точки находились до их перенесения в новую позицию.

Важно иметь в виду, что, кроме диссимметричных, правых и левых, фигур, существуют фигуры, нейтральные в отношении знака энантиоморфизма — правизны и левизны. Такие фигуры можно назвать право-левыми. Примером их может служить фигура обыкновенного кирпича. Не существует правых и левых кирпичей, зеркальное изображение кирпича ничем не отличается от оригинала. Фигура кирпича не относится к диссимметричным фигурам.

Обзор диссимметричных фигур содержится в прилагаемой табл. I. В ней мы видим, что все интересующие нас фигуры распределяются по вертикальным рядам.

В первый бесконечный ряд

$$1, 3, 5, \dots \infty$$

входят все образцовые фигуры, имеющие только по одной оси нечетного порядка. Целые нечетные числа здесь рассматриваются как символы соответствующих осей и, как увидим далее, групп симметрии.

Во второй бесконечный ряд

$$2, 4, 6, \dots \infty$$

входят фигуры, обладающие только одной осью четного порядка. Разделение рассматриваемых фигур на два ряда с нечетными и четными символами объясняется тем, что в фигурах с нечетными символами все прямые, лежащие в плоскости, нормальной к оси, полярны, а в фигурах с четными символами неполярны. В полярных прямых направление вперед отличается от направления назад. В неполярных прямых направления вперед и назад одинаковы.

В третьем бесконечном ряду

$$1 : 2, 3 : 2, 5 : 2, \dots \infty : 2$$

помещены фигуры с главной осью нечетного порядка и поперечными по отношению к ней осями второго порядка. Число осей второго порядка в каждой фигуре равно порядку главной оси. В символах этого ряда на первом месте стоит символ главной оси, а на втором — символ оси второго порядка. Двоеточие означает перпендикулярность главной оси к осям второго порядка. Легко доказать, что, задав главную ось и одну боковую ось второго порядка, мы тем самым выводим и все другие оси второго порядка, содержащиеся в фигуре. Заметим еще, что символы 2 и $1 : 2$ означают одно и то же. Вся разница сводится к тому, что в фигуре, обозначенной символом 2 , ось второго порядка мыслится расположенной нормально к плоскости чертежа, а в символе $1 : 2$ предполагается, что та же ось лежит в плоскости чертежа.

В четвертом бесконечном ряду

$$2 : 2, 4 : 2, 6 : 2, \dots \infty : 2$$

помещены фигуры с главной осью четного порядка и поперечными по отношению к ней осями второго порядка.

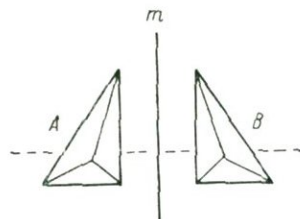


Рис. 11. Построение, доказывающее, что отражение в плоскости симметрии эквивалентно по результату зеркальному повороту на 360° вокруг зеркальной оси первого порядка.

Первые два ряда — в предельной фигуре ∞ , вторые два ряда — в предельной фигуре $\infty : 2$.

В пятом конечном ряду помещены описанные выше изометрические фигуры, происходящие из правильных многогранников.

Примеры фигур с одной зеркальной осью. Для конечных фигур операциями второго рода называются, как уже говорилось, повороты фигуры на углы, кратные целой доле окружности, сопутствуемые отражением в плоскости, нормальной к оси поворота. Сама ось в этом случае именуется зеркальной осью. Забегая вперед, заметим, что указанная плоскость совсем необязательно должна быть плоскостью симметрии.

Приведем несколько примеров фигур, обладающих только одной зеркальной осью. Вернемся к ранее рассмотренному рис. 11, на котором изображены два зеркально равных и зеркально расположенных относительно друг друга асимметричных тетраэдра: правый *A* и левый *B*. Примем эту пару тетраэдров за одну фигуру. Нетрудно убедиться, что фигура эта совместится с собой в результате сложной операции, состоящей из поворота вокруг прерывистой прямой на угол 360° (или на 0°) и дальнейшего отражения в плоскости *m*. Так как указанный поворот по своему результату эквивалентен оставлению фигуры на месте, то сложный зеркальный поворот в данном случае эквивалентен по результату только одному отражению в плоскости *m*, которая и будет при этом плоскостью симметрии. Зеркальные оси принято обозначать целыми числами, равными порядку оси, с черточкой наверху. Зеркальная ось первого порядка должна была бы поэтому обозначаться символом $\bar{1}$, но на практике ее обычно обозначают буквой *m*. Важно отметить, что плоскость симметрии мыслится отражающей обеими своими сторонами. Этим она существенно отличается от зеркальной плоскости. Изображенная на рис. 11 фигура, состоящая из двух

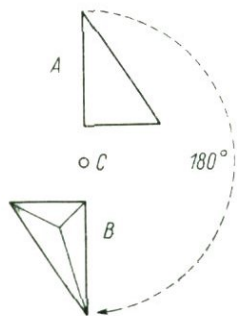


Рис. 12. Построение, доказывающее, что инверсия в центре симметрии эквивалентна по результату зеркальному повороту на 180° вокруг зеркальной оси второго порядка.

зеркально равных асимметричных тетраэдров, совмещается с собой в двух разных позициях двумя операциями: единичной операцией, принадлежащей к операциям первого рода, и операцией отражения в плоскости симметрии — операцией второго рода. Отражением в плоскости симметрии правый тетраэдр *A* преобразуется в левый *B*, а левый одновременно — в правый. Единичной операцией оба тетраэдра преобразуются в себя.

Рассмотрим теперь следующую операцию второго рода — зеркальный поворот $\bar{2}$ на 180° . Возьмем асимметричный правый тетраэдр *A* (рис. 12) обращенный к наблюдателю одной своей гранью. Если повернем его на 180° вокруг нормальной к плоскости чертежа оси, обозначенной маленьким кружком, то тетраэдр займет новую позицию, но по-прежнему будет обращен к наблюдателю той же гранью. Если, далее, отразим тетраэдр в плоскости чертежа, которая в данном случае не является плоскостью симметрии, то заданный тетраэдр станет левым *B*, обращенным тремя своими гранями к наблюдателю. Если затем примем описанную пару тетраэдров за целую фигуру, то из рисунка будет видно, что проделанная нами сложная операция зеркального поворота может быть осуществлена с тем же результатом значительно проще, а именно перенесением всех точек фигуры в диаметрально противоположную позицию относительно центра симметрии *C*, расположенного в плоскости чертежа. Перенесение всех точек фигуры в диаметрально противоположное по отношению к центру

симметрии положение можно назвать отражением в точке или *инверсией*. Отражения в центре симметрии и в плоскости симметрии обладают тем сходством, что обе эти операции преобразуют правые части фигуры в левые и левые в правые. Отличие между обеими операциями сводится к тому, что части фигуры, отраженные в плоскости симметрии, располагаются зеркально, отраженные же в центре симметрии — не зеркально, а *диаметрально противоположно*. Мы вынуждены здесь отметить, что непонимание этих простых вещей является предметом многих недоразумений.

Чтобы до конца разъяснить смысл операций второго рода, нам необходимо привести еще два примера фигур, обладающих одной зеркальной осью.

В первом примере на рис. 13 изображена образцовая фигура с одной зеркальной осью четвертого порядка, обозначаемой символом $\bar{4}$. Как видим, фигура состоит из двух правых асимметричных тетраэдров *A, C* и двух левых тетраэдров *B, D*. Тетраэдр *A* преобразуется в *B*, а вся фигура в целом совмещается с собой зеркальным поворотом ее на $1/4$ окружности вправо вокруг зеркальной оси четвертого порядка, изображенной на рисунке маленьким белым квадратом. Тетраэдр *A* преобразуется в *C*, а вся фигура совмещается с собой простым поворотом на $1/2$ оборота вправо или влево вокруг простой оси второго порядка, совпадающей по направлению с зеркальной осью. Простая ось изображена маленьким черным двуугольником. Наконец, тетраэдр *A* преобразуется в *D*, а вся фигура совмещается с собой зеркальным поворотом на $3/4$ полного оборота вправо или, что одно и то же, на $1/4$ оборота влево вокруг зеркальной оси четвертого порядка.

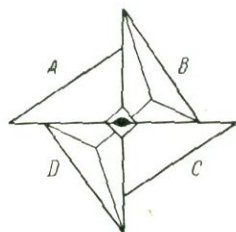


Рис. 13. Фигура, обладающая зеркальной осью четвертого порядка, совмещенной с простой осью второго порядка.

В качестве второго примера возьмем фигуру с одной зеркальной осью третьего порядка (рис. 14). Эта фигура состоит из трех правых тетраэдров *A, C, E* и трех заслоненных ими, невидимых на рисунке левых тетраэдров *B, D, F*. Каждый левый тетраэдр зеркально равен и зеркально расположен по отношению к заслонившему его правому тетраэдру.

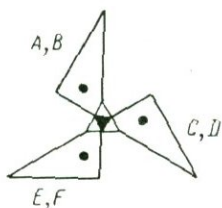


Рис. 14. Фигура, обладающая зеркальной осью третьего порядка, совмещенной с простой осью того же порядка.

Это означает, что та воображаемая плоскость, которая отделяет правые тетраэдры от левых, является плоскостью симметрии рассматриваемой фигуры. Наличие этой плоскости условно изображается тремя жирными точками — шляпками тех «гвоздиков», которыми правые тетраэдры соединены с левыми. Легко проверить, что рассматриваемая фигура может совмещаться с собой в шести разных позициях: двумя зеркальными поворотами вправо на $1/3$ и на $2/3$ полного оборота, двумя простыми поворотами на те же углы, отражением в плоскости симметрии и единичной операцией. Можно сказать поэтому, что наша фигура обладает не только зеркальной осью третьего порядка, обозначенной на рисунке маленьким белым треугольником, но и простой осью того же порядка, совпадающей по своему направлению с зеркальной осью третьего порядка. Как принято, простая ось обозначена у нас маленьким черным треугольником. В тексте зеркальная ось третьего порядка обозначается символом $\bar{3}$.

Обзор центросимметричных фигур. Чтобы понять, что собой представляют центросимметричные фигуры, достаточно сравнить табл. I и табл. II. Сразу видно, что обе таблицы содержат одинаковое число клеток, сверстанных в одинаковое число вертикальных рядов.

Каждой клетке табл. I соответствует одна определенная клетка табл. II. Каждому символу фигуры в табл. I отвечает определенный символ соответствующей фигуры в табл. II. Например, символу 2 отвечает символ $2i$, символу $3:2$ — символ $3:2i$, и т. д.

Каждому бесконечному вертикальному ряду фигур табл. I отвечает определенный бесконечный ряд табл. II, например, ряду

$$2, 4, 6, \dots \infty$$

ряд

$$2i, 4i, 6i, \dots \infty i,$$

ряду

$$1:2, 3:2, 5:2, \dots \infty:2$$

ряд

$$1:2i, 3:2i, 5:2i, \dots \infty:2i$$

и т. д.

Четыре изометрические centrosимметричные образцовые фигуры. В табл. II эти фигуры расположены в пятом вертикальном ряду.

Первая сверху фигура представляет собой октаэдр, разделенный на 24 асимметричные пирамиды, сходящиеся своими вершинами в центре октаэдра. Основаниями пирамид служат неправильные четырехугольники. Из них видно только двенадцать, обращенных к наблюдателю. Другие двенадцать заслонены этими видимыми. Фигура имеет: три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии, пересекающиеся по трем взаимно перпендикулярным осям второго порядка, четыре оси третьего порядка (они же зеркальные оси шестого порядка) и центр симметрии. Соответственно со сказанным фигура может совмещаться с собой 24 операциями: двенадцатью первого рода и столькими же второго рода.

Вторая сверху фигура тоже является октаэдром, но разделенным не на 24, а на 48 асимметричных пирамид с треугольными основаниями. Эта фигура имеет три взаимно перпендикулярные оси четвертого порядка, четыре оси третьего порядка (они же зеркальные оси шестого порядка), шесть осей второго порядка, девять плоскостей симметрии и центр симметрии. Фигура может совмещаться с собой 24 операциями первого рода и столькими же операциями второго рода.

Третья фигура — это правильный пентагональный додекаэдр, разделенный на 120 асимметричных долей. Фигура имеет двенадцать правильных пятиугольных граней, каждая из них делится на десять частей. Фигура совмещается с собой 60 операциями первого рода и столькими же операциями второго рода.

Четвертая фигура — обыкновенный шар, совмещающийся с собой всеми мыслимыми для конечных фигур операциями первого и второго рода.

Специфика centrosимметричных фигур. Принятая нами в этой работе особая символика для centrosимметричных фигур, отнюдь не претендующая на всеобщее употребление, имеет целью разъяснить следующее, широко распространенное даже среди многих специалистов-кристаллографов недоразумение.

Вообразим себе идеальный косоугольный параллелепипед, изготовленный, скажем, из гипса. Предполагается известным, что такой параллелепипед может совмещаться с собой только инверсией в его центре симметрии и единичной операцией. Спрашивается, можно ли при этих условиях как-либо, не портя параллелепипеда, отличить одну из его граней от другой, ей параллельной. На этот вопрос большинство опрошенных нами кристаллографов дало неверный отрицательный ответ, свидетельствующий о непо-

нимании того, что инверсией правое преобразуется в левое. В справедливости положительного ответа можно убедиться следующим образом. Обведем карандашом на бумаге каждую из двух избранных взаимно параллельных граней параллелепипеда, стараясь расположить длинное ребро одной и другой грани параллельно длинной стороне листа бумаги. Так получим две разные картины выбранных нами граней (рис. 15). Одна является зеркальным изображением другой.

Обзор образцовых фигур, не входящих в категорию centrosимметричных и диссимметричных. Такие фигуры собраны у нас в табл. III. Все эти фигуры распределены в шести бесконечных рядах.

В первый ряд входят фигуры, совмещающиеся с собой поворотом вокруг оси нечетного порядка и отражениями в продольных по отношению к ней плоскостях симметрии. Их число в каждой фигуре равно порядку оси. Точка в формуле симметрии является знаком параллельности («продольности») между каждой плоскостью симметрии и единственной осью.

От первого ряда второй бесконечный ряд фигур отличается только тем, что в нем вместо осей нечетного порядка содержатся оси четного порядка. Оба ряда ведут к фигуре, обладающей симметрией конуса.

В третий бесконечный ряд входят образцовые фигуры, из которых каждая содержит всего одну зеркальную ось порядка, кратного четырем. Каждая из этих зеркальных осей является одновременно простой осью вдвое меньшего порядка.

В четвертый бесконечный ряд входят фигуры с главной осью нечетного порядка и единственной поперечной плоскостью симметрии. С интересными особенностями этих фигур мы познакомились при описании фигуры, изображенной на рис. 14. Оба ряда, третий и четвертый, ведут к предельной фигуре, имеющей симметрию вращающегося цилиндра. Мы уже встречались с этой фигурой при описании двух первых бесконечных рядов в табл. II. Там вращающемуся цилиндру мы приписали симметрию ∞i , а здесь, в табл. III, мы ту же симметрию обозначаем символом $\infty : m$.

В пятом бесконечном ряду изображены фигуры, содержащие в качестве главной оси зеркальную ось порядка, кратного четырем. Кроме того, эти фигуры имеют продольные плоскости числом, вдвое меньшим порядка зеркальной оси, и столько же поперечных осей второго порядка.

В шестом бесконечном ряду сосредоточены фигуры, обладающие главной осью нечетного порядка, продольными плоскостями симметрии в количестве, равном порядку оси, одной поперечной плоскостью симметрии и поперечными осями второго порядка в количестве, равном числу продольных плоскостей. Главная ось является одновременно и зеркальной осью своего же порядка.

В табл. III входит еще одна изометрическая образцовая фигура, имеющая симметрию $3/4$. Проще всего интерпретировать ее как правильный тетраэдр, поставленный на одно из своих шести ребер. В этом случае будут видны только две из четырех его граней. Если разделим каждую из треугольных граней тетраэдра на шесть равных треугольников, как это сделано в табл. III, то всего будет получено 24 таких асимметричных треугольников, из них двенадцать будут обращены к наблюдателю. Приняв каждый из асимметричных треугольников за основание пирамиды с вершиной в центре тетраэдра, увидим, что он будет тем самым состав-

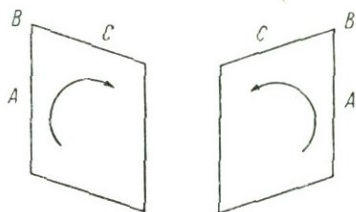


Рис. 15. Построение, доказывающее, что в косоугольном параллелепипеде одна грань может быть отличена от параллельной ей грани по знаку энантиоморфизма (правизне и левизне).

лен из 24 асимметричных долей и соответственно может совмещаться с собой в 24 позициях. На табл. III этот своеобразный гексатетраэдр обращен к наблюдателю одной из своих осей второго порядка. На фигуре ясно видны две из шести плоскостей симметрии.

Обозначение операций симметрии фигуры равными между собой асимметричными частями этой фигуры. Выше мы познакомились по чертежам фигур со всеми типами их симметрии. Далее нам предстоит подвести строго научную базу под то, что мы уже знаем. До сих пор мы пользовались для описания симметрии фигур следующими так называемыми элементами симметрии: простыми и зеркальными осями симметрии, а, в частности, также плоскостями и центром симметрии. Элементы симметрии нельзя смешивать с операциями симметрии, которые являются элементами групп симметрии.

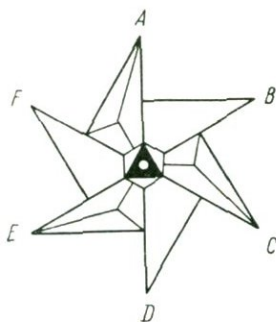


Рис. 16. Фигура, принадлежащая к группе $\bar{6}$.

Напомним, что группой симметрии данной фигуры называется совокупность всех ее неэквивалентных друг другу операций симметрии. Каждая из них, за исключением единичной операции, переводит фигуру в новую определенную позицию. Отличить ее от всех других позиций можно при условии, если абсолютно равные (совместимо или зеркально) части фигуры будут сделаны условно различными. Для этой цели можно, например, обозначить их разными буквами.

Рассмотрим какую-нибудь симметричную фигуру, скажем ту, которая изображена на рис. 16. Непосредственно видно, что она имеет единственную зеркальную ось шестого порядка, включающую в себя простую ось третьего порядка и центр симметрии. Простая ось совпадает по направлению с зеркальной. Символ группы: $\bar{6}=3i$. Обозначим шесть равных между собой асимметричных частей фигуры буквами A, B, C, D, E, F . Часть A назовем условно первой. Когда фигура подвергается какой-либо одной из принадлежащих ей операций симметрии, то первая часть фигуры переходит в позицию некоторой другой части. Мы можем поэтому обозначить произведенную операцию символом той части, в которую преобразуется первая часть. Сколько же всего канонических операций содержит рассматриваемая группа симметрии? Очевидно, столько, сколько равных частей имеет наша фигура, т. е. шесть. Перечислим все эти операции: A — единичная операция, B — зеркальный поворот вправо на 60° , C — простой поворот вправо на 120° , D — инверсия в центре симметрии, E — простой поворот вправо на 240° , F — зеркальный поворот вправо на 300° .

Из ранее изложенного мы знаем, что инверсия D в центре симметрии эквивалентна зеркальному повороту фигуры на 180° , что поворот E вокруг простой оси вправо на 240° эквивалентен по результату повороту вокруг той же оси влево на 120° и что зеркальный поворот вправо на 300° эквивалентен повороту влево на 60° .

Порядок группы симметрии. Рассмотренная нами группа симметрии образцовой фигуры содержит в себе всего шесть элементов, т. е. шесть неэквивалентных по результату канонических операций. Полное число всех канонических операций какой-либо группы симметрии называется *порядком* группы. Порядок группы симметрии рассмотренной фигуры, следовательно, равен шести. В образцовых фигурах, составленных из равных между собой частей, порядок группы равен числу этих частей. Сказанное можно выразить иначе следующим образом. Так как каждая операция симметрии фигуры определяется однозначно только одной асим-

метричной частью этой фигуры, то порядок группы симметрии должен быть равен числу равных частей фигуры, на которые она может быть разделена или из которых она может быть составлена. Порядок группы, по Е. С. Федорову, называется величиной симметрии.

Повторение операций симметрии и их степени. Возьмем какую-нибудь симметричную фигуру, например, показанную на рис. 16. Подвергнем ее два раза подряд зеркальному повороту на 60° вправо. После первого зеркального поворота тетраэдр A перейдет в позицию B , а после второго такого же зеркального поворота B перейдет в C . В подобных случаях говорят, что квадрат операции B эквивалентен по результату простому повороту C . Далее из рисунка видно, что куб операции B эквивалентен инверсии D и т. д. В математической форме найденные соотношения записываются так:

$$B^2 = C, B^3 = D, B^4 = E, B^5 = F.$$

Аналогично

$$C^2 = E.$$

Не все степени одной операции являются разными операциями. Многие из них могут быть эквивалентными друг другу, например:

$$B^6 = A, B^7 = B, B^8 = C,$$

$$C^3 = A, C^4 = C, C^5 = E$$

и т. д.

Произведение операций симметрии. Операция, эквивалентная по результату нескольким последовательно произведенным операциям, называется произведением этих операций и обозначается, как в алгебре, выписанными в строчку символами этих операций. При этом существенным является та последовательность, в которой расположены символы. Возьмем фигуру, обладающую одной простой осью третьего порядка и тремя продольными по отношению к ней плоскостями симметрии (рис. 17). Рассмотрим, что представляет собой произведение BC . Отдельно взятая операция B есть отражение фигуры в плоскости симметрии m_1 . Отдельно взятая операция C есть поворот вправо фигуры на $\frac{1}{3}$ полного оборота вокруг оси третьего порядка. После совершения операции B первая часть A фигуры перейдет в положение B . Дальнейший поворот C переведет часть B в позицию D . Отсюда заключаем, что $BC = D$, т. е. произведение BC по своему результату эквивалентно операции D — отражению в плоскости симметрии m_3 . Нетрудно убедиться, что, поменяв местами B и C , получим новый результат: $CB = F$, т. е. отражение в плоскости симметрии m_2 . Если вследствие перестановки двух операций их произведение дает новый результат, операции эти называются *не перестановочными*. Если, наоборот, перестановка операций не изменяет результата, операции считаются *перестановочными*. Примером двух перестановочных операций могут служить операции B и C (рис. 18). Операция B есть отражение фигуры в плоскости симметрии m_2 , операция C есть поворот фигуры на 180° вокруг оси второго порядка.

Если совершить сначала операцию B , а затем операцию C , то получим результат, эквивалентный операции D , т. е. отражение фигуры в плоскости m_1 — $BC = D$.

Если поменять местами множители B и C , т. е. сначала повернуть фигуру на 180° вокруг оси второго порядка, а затем отразить ее (фигуру) в плоскости m_2 , то получим тот же результат D , $CB = D$. Иначе говоря, операции C и B являются перестановочными.

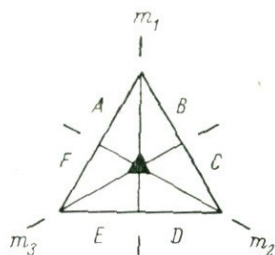


Рис. 17. Фигура, принадлежащая в группе $3 \cdot m$.

Произведение может быть составлено не только из двух, но и из скольких угодно операций, например $BCD=A$.

Прямые и обратные операции. Для конечных фигур операциями симметрии, как мы знаем, могут быть только простые и зеркальные повороты вокруг соответствующих осей — простых и зеркальных. Условимся называть операции с поворотами вправо **прямыми операциями**, а операции с поворотами влево — **обратными операциями** по отношению к прямым.

Если в какую-либо группу симметрии входит некоторая прямая операция, то в ту же группу должна входить и обратная операция. Вернемся к фигуре, изображенной на рис. 16. В ее группу симметрии входит операция C простого поворота вправо вокруг оси третьего порядка на угол

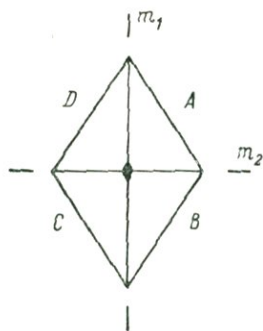


Рис. 18. Фигура, принадлежащая к группе $2 \cdot m$.

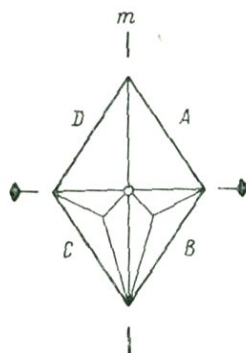


Рис. 19. Фигура, принадлежащая к группе $2 : m = 2i$.

в 120° . Обратной по отношению к операции C является поворот фигуры вокруг той же оси на тот же угол влево, т. е. операция E . Сама эта обратная операция может интерпретироваться как прямая операция поворота вправо на угол 240° . Другим примером может служить на той же фигуре прямая операция B зеркального поворота вправо на угол 60° . По отношению к этой операции обратной будет операция F , которая в свою очередь может рассматриваться как прямая операция зеркального поворота на 300° .

Нетрудно убедиться на любом примере симметричных фигур, что произведение всякой операции на обратную по отношению к ней эквивалентно единичной операции, например $CE=A$, $BF=A$.

Операции, обратные по отношению к себе. Всего существует четыре такие операции. На рис. 19 показана фигура, группа симметрии которой состоит только из этих четырех операций. Начнем с единичной операции A . Нам уже известно, что ее можно рассматривать как поворот фигуры на 360° вокруг любой оси вправо, приводящий фигуру в заданную позицию. Но к тому же результату должен привести и обратный поворот. Это как раз и означает, что A есть обратная по отношению к себе операция.

Операция B на том же рисунке есть поворот фигуры вокруг оси второго порядка на 180° . Такой поворот вправо и влево приводит к одному результату. Отсюда следует, что операция B есть тоже обратная операция по отношению к себе.

Операция C есть инверсия, но сама инверсия, как было ранее выяснено, есть зеркальный поворот на 180° вокруг произвольной оси,

а поворот на 180° вправо и влево приводит к одному результату. Значит и инверсия есть операция, обратная по отношению к себе.

Операция D есть отражение в плоскости симметрии m , но выше было показано, что отражение в плоскости приводит к тому же результату, что и зеркальный поворот вокруг произвольной оси на 360° вправо и влево. Это означает, что и операция D есть операция, обратная по отношению к себе.

Квадрат каждой из этих операций эквивалентен единичной операции: $A^2 = B^2 = C^2 = D^2 = A$.

Четыре групповые аксиомы. Группы симметрии, как и все другие математические группы, состоящие из тех или иных элементов, подчиняются следующим четырем аксиомам:

1) произведение любых двух операций симметрии данной фигуры есть операция симметрии той же группы;

2) во всякую группу симметрии данной фигуры в качестве обязательной операции входит единичная операция, эквивалентная по результату оставлению фигуры на месте;

3) каждая операция группы имеет по отношению к себе обратную операцию, входящую в ту же группу; произведение этих двух операций эквивалентно единичной операции;

4) в произведениях из трех операций справедливым считается сочетательный закон: $K(LM) = (KL)M$.

Таблица Кэли и кристаллографические группы. Возьмем любую симметричную фигуру, например ту, которая изображена на рис. 19. Запишем в первой строке и в первом столбце «таблицы умножения» все четыре операции фигуры. Условимся операции, поставленные в первом столбце, считать первыми операциями произведений, а операции в первой строке — за вторые операции произведений. В местах пересечения четырех других строк и столбцов будем записывать соответствующие произведения двух операций. Так получим таблицу Кэли для группы симметрии рассматриваемой фигуры:

	A	B	C	D
A	A	B	C	D
B	B	A	D	C
C	C	D	A	B
D	D	C	B	A

В теории групп группы, изображаемые одной и той же таблицей Кэли, называются и з о м о р ф н ы м и. С точки зрения абстрактной теории все изоморфные друг другу группы принимаются за одну и ту же группу. Учение о симметрии часто отождествляется с теорией групп. Кристаллографы не могут согласиться с этой точкой зрения хотя бы потому, что кристаллы, принадлежащие к трем простейшим изоморфным группам m , i , 2 , обладают совершенно различными свойствами. Например, кристаллы, принадлежащие к группе 2 , могут в принципе встречаться в двух энантиоморфных модификациях, а кристаллы, относящиеся к группам m , i , этим свойством обладать не могут. С другой стороны, кристаллы, принадлежащие к centrosymmetric group i , не могут обладать пироэлектрическими свойствами, наблюдаемыми в кристаллах, принадлежащих к группам m , 2 и т. д.

Как известно, всего кристаллографических групп симметрии существует 32. Все они входят в состав наших трех таблиц I, II, III. При отборе

кристаллографических групп из этих таблиц следует учесть, что к кристаллографическим группам относятся только те группы, которые не имеют осей пятого, седьмого и более высокого порядков. Следует иметь также в виду, что некоторые из простейших групп в таблицах повторяются дважды в разной форме, например:

$$m = 1 : m, \quad 2 \cdot m = m \cdot 1 : m, \quad 2i = 1 : 2i \text{ и т. д.}$$

Наша работа посвящена группам симметрии конечных фигур. Все конечные фигуры имеют по меньшей мере одну особенную точку, не повторяющуюся операциями симметрии. На этом основании все группы симметрии конечных фигур именуется точечными группами.

С точки зрения абстрактной теории групп кристаллографических групп существует не 32, а 18, поскольку некоторые кристаллографические группы являются изоморфными между собой.

В нашей работе все группы симметрии конечных фигур разделены на уже описанные три категории. Все группы входят в четырнадцать бесконечных рядов и только девять изометрических групп не входят ни в один из бесконечных рядов.

В число 32 кристаллографических групп входят: 11 групп первой категории, 11 групп второй категории и 10 групп третьей категории.

Паритет между правизной и левизной. Всякая фигура, совмещающаяся с собой операциями второго рода, должна совмещаться с собой также и операциями первого рода. Число канонических операций первого рода должно быть в этом случае равно числу операций второго рода. Это означает, что в образцовых симметричных фигурах число правых асимметричных долей должно быть равно числу левых. В самом общем виде это правило может быть сформулировано следующим образом: в учении о симметрии имеет место полный паритет между правизной и левизной. Применительно к диссимметричным фигурам, совмещающимся с собой только операциями первого рода, это правило оправдывается тем, что каждая из диссимметричных фигур может осуществляться в двух энантиоморфных модификациях — правой и левой.

Здесь необходимо заметить, что распространять указанное правило, имеющее силу в учении о симметрии идеальных фигур, совсем необязательно на природу, в частности на живую природу, где паритет правизны и левизны осуществляется весьма приближенно или в ряде случаев не осуществляется вовсе.

Необразцовые фигуры. До сих пор для описания групп симметрии мы пользовались исключительно образцовыми фигурами, состоящими из асимметричных частей, и лишь однажды вспомнили о фигуре кирпича, явным образом не разделенного на асимметричные части. Такое однообразие образцовых фигур помогло нам достаточно просто, как нам кажется, разъяснить, что под порядком группы можно разуметь просто число равных между собой (совместимо или зеркально) частей фигуры, или, что одно и то же, число ее канонических операций симметрии. Здесь мы должны обратить внимание на то, что любую необразцовую фигуру можно с тем же успехом использовать как образцовую. Возьмем для примера фигуру того же кирпича (рис. 20). В проекции на плоскость, параллельную его большей грани, он выглядит прямоугольником. Поставив где-либо на этой грани асимметричную метку, нетрудно, не имея даже никакого представления о симметрии вообще, разместить на этой же грани и ей параллельной такие же метки в одинаковых местах и одинаковым образом. Совокупность таких восьми меток — это и есть образцовая симметричная фигура, принадлежащая к группе $2 : 2i$.

Предельные группы. Мы называем предельными такие группы, в состав которых входят бесконечно малые повороты. Фигуры предельной

симметрии обладают одной или бесконечным множеством осей симметрии бесконечного порядка. По Пьеру Кюри, существует всего семь предельных групп симметрии. Рассмотрим подробно каждую из них.

Простейшая предельная группа имеет символ ∞ . В качестве образцовой фигуры, принадлежащей к этой группе, можно принять вращающийся конус, изображенный в табл. I. Такой конус не имеет поперечной плоскости симметрии и ни одной продольной плоскости симметрии. От всех фигур, принадлежащих к группам конечного порядка, вращающийся конус отличается тем, что мы приписываем ему, кроме чисто геометрических свойств, одно физическое свойство — вращение, тогда как все фигуры, принадлежащие к группам конечного порядка, мы мыслим себе обладающими только геометрическими свойствами. Это не мешает нам предвидеть возможность существования определенных физических свойств у кристаллов, по своей симметрии всегда принадлежащих к группам конечного порядка. Группа ∞ является предельной как для ряда групп

$$1, 3, 5, \dots \infty,$$

так и для ряда групп

$$2, 4, 6, \dots \infty.$$

Значит ли это, что в данном случае стоит различать нечетную бесконечность от четной? Вращающийся конус, как фигура, относящаяся к группе, состоящей только из операций первого рода, может реализоваться в двух энантиоморфных модификациях — правой и левой.

Переходим ко второй предельной группе, имеющей символ $\infty : 2$. Эта группа характеризуется наличием оси бесконечного порядка и бесконечным множеством поперечных осей второго порядка. Мы изображаем эту группу симметрии скрученным цилиндром. Существуют две энантиоморфные модификации этой фигуры: цилиндр, скрученный по правому винту, и цилиндр, скрученный по левому винту. Из физических свойств кристаллов симметрией $\infty : 2$ обладает так называемое вращение плоскости поляризации. На самом деле в этом свойстве кристаллов мы имеем дело не с вращением плоскости поляризации, а с ее закручиванием. Левому винту отвечает правое вращение и, наоборот, правому винту — левое вращение. В рассматриваемой группе $\infty : 2$ сходятся два бесконечных ряда групп:

$$1 : 2, 3 : 2, 5 : 2, \dots \infty : 2,$$

$$2 : 2, 4 : 2, 6 : 2, \dots \infty : 2.$$

Третья группа симметрии ∞ / ∞ содержит в себе все мыслимые простые повороты вокруг бесконечного множества осей, пересекающихся в одной точке, которая не является центром симметрии. Эта группа задается всего двумя осями симметрии бесконечного порядка, пересекающимися под любым углом. Примером фигуры, обладающей этой симметрией, может служить шар, изготовленный из аморфного вещества, вращающего плоскость поляризации, например из расплавленной и быстро охлажденной до достаточно низкой температуры сегнетовой соли. Следует различать две энантиоморфные модификации такого диссимметричного шара.

Четвертая предельная группа $\infty \cdot m$ (табл. II) может быть представлена неподвижным конусом, имеющим ось бесконечного порядка и бесконечное количество продольных по отношению к ней плоскостей симметрии. В этой группе сходятся два бесконечных ряда групп:

$$m, 3 \cdot m, 5 \cdot m, \dots \infty \cdot m,$$

$$2 \cdot m, 4 \cdot m, 6 \cdot m, \dots \infty \cdot m.$$

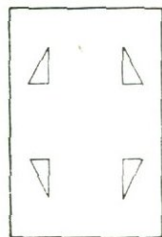


Рис. 20. Преобразование обыкновенной симметричной фигуры в образцовую.

Характерной особенностью этих групп является то, что во всех отвечающих им фигурах главная ось полярна в геометрическом, а часто и в электрическом смысле, т. е. направление в п е р е д по оси отличается от направления н а з а д.

Пятая предельная группа $\infty i = \infty m$ (табл. II, III) интересна тем, что в ней сходятся четыре бесконечных ряда

$$i, 3i, 5i, \dots \infty i,$$

$$\frac{2i}{4}, \frac{4i}{8}, \frac{6i}{12}, \dots \infty i,$$

$$1:m, 3:m, 5:m, \dots \infty:m.$$

Пятая предельная группа может быть изображена вращающимся цилиндром. Симметрией вращающегося цилиндра обладает однородное магнитное поле.

Шестая предельная группа $\infty : 2i = m \cdot \infty : m$ может быть представлена неподвижным цилиндром. Эта группа является *старшей* по отношению ко всем группам четырнадцати бесконечных рядов. Это означает, что каждая группа любого бесконечного ряда является подгруппой группы



















				
1	2	1:2	2:2	3/2
				
3	4	3:2	4:2	3/4
				
5	6	5:2	6:2	3/5
↓	↓	↓	↓	
				
∞		$\infty:2$		∞/∞

Таблица I. Предельные группы — $\infty, \infty : 2, \infty/\infty$.























 m	 $2 \cdot m$	 $\bar{4}$	 $1 : m$	 $\bar{4} \cdot m$	 $m \cdot 1 : m$	 $3/\bar{4}$
 $3 \cdot m$	 $4 \cdot m$	 $\bar{8}$	 $3 : m$	 $\bar{8} \cdot m$	 $m \cdot 3 : m$	
 $5 \cdot m$	 $6 \cdot m$	 $\bar{12}$	 $5 : m$	 $\bar{12} \cdot m$	 $m \cdot 5 : m$	
↓	↓	↓	↓	↓	↓	
 $\infty \cdot m$	 $\infty : m$		 $m \cdot \infty : m$			

Таблица II. Предельные группы — $\infty \cdot m$, $\infty : m$, $m \cdot \infty : m$.





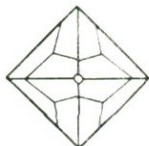



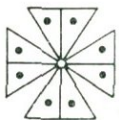
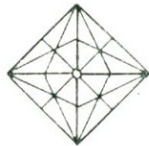






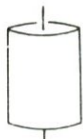

				
i	$2i$	$1:2i$	$2:2i$	$3/2i$
				
$3i$	$4i$	$3:2i$	$4:2i$	$3/4i$
				
$5i$	$6i$	$5:2i$	$6:2i$	$3/5i$
↓	↓	↓	↓	
				
∞i		$\infty : 2i$		$\infty / \infty i$

Таблица III. Предельные группы — ∞i , $\infty : 2i$, $\infty / \infty i$.

неподвижного цилиндра. Подгруппой данной группы вообще называется такая группа, все операции которой входят в данную группу.

Седьмой предельной группой $\infty / \infty i$ является группа обыкновенного шара, обладающего всеми мыслимыми операциями, содержащимися во всех простых и зеркальных осях, пересекающихся в одной точке — центре симметрии шара.

Предельные группы играют громадную роль в изучении физических свойств кристаллов и анизотропных сред вообще.

ГРУППЫ СИММЕТРИИ ДВОЙНИКОВ

В статье «Симметрия, антисимметрия и псевдосимметрия индукционных поверхностей» (Мокиевский, Шафрановский, 1957) для описания закономерных сростаний кристаллов была применена двухцветная симметрия (Шубников, 1954). Исходя из этой работы, Кюрьен и Ле Корр (Curien, Le Corre, 1958) вывели группы симметрии двойников для каждого класса симметрии кристаллов. Обнаружив в этом выводе пропуски двойниковых групп, автор настоящей статьи совместно с И. И. Шафрановским, П. К. Вовком и И. И. Афанасьевым (1966) на основании определения двойника по Хартману (Hartman, 1956) дал новый вывод групп симметрии двойников. В. Л. Инденбом (1960) привел общую схему фазовых переходов второго рода, дополнив известную иллюстрацию соподчинения кристаллографических классов из «Интернациональных таблиц» (Internationale Tabellen, 1935) кривыми линиями многомерных представлений. Так называемый шпинелевый двойник, столь характерный для кубических кристаллов, никаким представлением в этой схеме не показан. Во всех перечисленных работах по теоретическому выводу групп симметрии двойников имеются существенные пропуски, связанные с двумя обстоятельствами: 1) недоучет кристаллографических разновидностей простых форм (Бокий, 1940) и подгрупп каждого класса симметрии в работе Кюрьена и Ле Корра; 2) неполнота определения двойника в работе Мокиевского, Шафрановского, Вовка и Афанасьева и в работе Инденбома.

Определение

Как известно, в определении Хартмана (Hartman, 1956) для кристаллов, образующих двойник, обязательным условием является совпадение по меньшей мере двух одноименных плоскостей, причем одноименные ряды, лежащие в этих плоскостях, также совпадают. При этом Хартманом не было замечено, что при таком совпадении плоскостей и рядов образуется обязательно новая плоская группа симметрии, порядок которой вдвое больше, чем у исходной односторонней плоской группы. Последнее было учтено в работе Мокиевского, Шафрановского, Вовка и Афанасьева (1966). Однако осталось незамеченным, что и при несовпадении одноименные ряды, лежащие в параллельных одноименных плоскостях, также могут давать плоские группы вдвое большего порядка. Поэтому выведенные ранее плоские двойниковые группы содержали пропуски и число трехмерных двойниковых групп для ряда классов симметрии оказалось неполным, удовлетворяющим только определению Хартмана. Таким образом, для двойника параллельность по меньшей мере двух одноименных плоскостей, принадлежащих разным индивидам, является условием обязательным,

так как в противном случае суммарная симметрия индивидов будет 1, а совпадение рядов, лежащих в этих плоскостях, вовсе необязательно. Новое определение двойника можно записать так: двойником называется такая совокупность из двух одинаковых кристаллов (индивидов), которая дает двухцветную группу симметрии индекса 2 подгрупп класса симметрии кристалла, причем одноименные параллельные плоскости образуют двухцветную плоскую группу. Вторая часть определения о плоских группах для вывода всех возможных двойниковых трехмерных групп симметрии не нужна, как это будет показано ниже. Но знание симметрии границы срастания в ряде случаев весьма полезно, и все плоские группы будут выведены.

Двухцветные (шубниковские) группы симметрии

58 двухцветных групп симметрии (групп смешанной полярности) вывел А. В. Шубников (1951). Эти группы нашли широкое применение в кристаллофизике для описания магнитных, электрических, оптических и других свойств. Применение этих групп к двойникам требует некоторого разъяснения. Дело в том, что операции антисимметрии связаны с переменной знака фигуры на обратный. Когда речь идет о двойниках, то никакого изменения знака на обратный не происходит при совмещении индивидов. Применение групп смешанной полярности к описанию симметрии двойников вызвано только удобством, так как при таком описании в формуле симметрии легко выделить те элементы симметрии, которые возникли в результате двойникования. Эти элементы будут помечены черточкой справа сверху у символа. Поскольку каждая двухцветная группа симметрии обязательно содержит одноцветную подгруппу вдвое меньшего порядка, то вывод двухцветных групп не представляет затруднений. Двухцветными могут быть только те группы симметрии, которые содержат подгруппы вдвое меньшего порядка (группы гемиэдри). Так, группе 23, например, не может соответствовать двухцветная группа, ибо подгруппами этой группы являются 222, 3, 2 и 1, т. е. группы четвертого, третьего, второго и первого порядков. Следовательно, число цветов здесь может быть равно 3, 4, 6 и 12 (частное от деления порядка группы на порядок подгруппы). Для группы $m\bar{3}m$ может быть три случая двухцветных групп со следующими одноцветными подгруппами двадцать четвертого порядка: 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$. Этими тремя случаями и описываются двойники, дающие группу сорок восьмого порядка. Из всех 32 групп симметрии только три (1, 3, 23) не имеют подгрупп вдвое меньшего порядка. Таким образом, двойники по симметрии могут отвечать только 29 группам и их двухцветным разновидностям, общее число которых 58.

Плоские двойниковые группы симметрии

Симметрия параллельных одноименных плоскостей (граница срастания) находится из десяти односторонних плоскостных групп симметрии. Принцип вывода заключается в нахождении таких групп симметрии, у которых порядок был бы в два раза выше, чем порядок исходной односторонней плоской группы и ее подгрупп. Поскольку все односторонние (пирамидальные) группы не содержат центра симметрии, то у выводящихся из них групп с удвоенным порядком только одна может иметь двухцветный центр. Это будет группа, являющаяся надгруппой самой плоской группы. Центросимметричные надгруппы подгрупп исходной группы плоскостной симметрии не принимаются во внимание. В качестве примера вывода рассмотрим плоскую группу $2mm$, у которой подгруппами яв-

ляются 2, m и 1. Порядок исходной группы равен 4. Следовательно, ее двойниковые надгруппы должны иметь восьмой порядок и обязательно содержать в качестве подгруппы исходную группу. Этому условию отвечают три группы: mmm' , $4'mm'$ и $\bar{4}'2'm$, которые и будут двойниковыми плоскими группами. Из подгруппы 2 исходной группы аналогичным образом выводятся следующие группы четвертого порядка: $2/m'$, $2m'm'$, $22'2'$, $4'$ и $\bar{4}'$. Группа $2/m'$ должна быть вычеркнута, ибо она входит в группу mmm' , а группы $4'$ и $\bar{4}'$ также вошли в состав групп $4'mm'$ и $\bar{4}'2'm$ и тоже вычеркиваются. Из подгруппы m исходной группы выводятся только две группы четвертого порядка, а именно $2'/m$ и $2'mm'$. Обе вычеркиваются. Первая — по причине centrosимметричности, а вторая входит в группу mmm' и приведет к centrosимметричному варианту. Из подгруппы 1 исходной группы выводятся три двойниковых плоских группы: $2'$, m' и $\bar{1}'$. Все три вычеркиваются. Первые две группы приведут к группам $2m'm'$ или $22'2'$, а третья приведет к группе mmm' . Таким образом, из исходной плоской группы $2mm$ выводятся следующие двойниковые плоские группы симметрии: $22'2'$, $2m'm'$, $4'mm'$, $\bar{4}'2'm$, mmm' . В табл. 1 приводится результат вывода плоских двойниковых групп для десяти плоских односторонних групп симметрии кристаллических граней. Всего 39 случаев симметрии для разных по симметрии граней кристаллов. Из них не повторяется только 29. Следовательно, из 52 (58 — 6 кубических) в качестве двойниковых плоских групп реализуется только 29. Это объясняется тем, что, например, из пяти двухцветных групп, соответствующих гексагональной голоэдри, только одна может служить двойниковой плоской группой. Остальные реализуются как группы симметрии двойников. 29 плоскими двойниковыми группами описывается симметрия двойниковых границ (плоскостей срастания).

Точечные группы симметрии двойников

Симметрия двойников «прорастания» описывается двухцветными группами, которые легко выводятся для каждого класса симметрии аналогично выводу плоских двухцветных двойниковых групп. Некоторая специфика вывода заключается в том, что для одиннадцати случаев centrosимметричных классов нет необходимости использовать все подгруппы каждого класса, а достаточно учитывать только подгруппы с центром симметрии, поскольку все двойники в этом случае обязательно должны иметь одноцветный центр. Заметим, что границы «срастания» в centrosимметричных классах должны описываться ацентрическими плоскими двойниковыми группами. Последнее достаточно очевидно, но тем не менее при описании и исследовании двойников не учитывается. Так, например, граница между переориентированными частями кристалла NaCl, образованная только краевыми дислокациями, отвечает симметрии $2'mm'$, а образованная только винтовыми дислокациями — симметрии $2'$.

На примере класса $m\bar{3}m$ рассмотрим вывод групп симметрии двойников. Поскольку порядок данного класса в кристаллографии наивысший (48), то двойники, отвечающие надгруппе данного класса, не существуют. Centrosимметричными подгруппами данного класса являются $m\bar{3}$, $\bar{3}m$, $\bar{3}$, $4/mmm$, $4/m$, mmm , $2/m$, $\bar{1}$. Первая подгруппа двойника не дает, так как ее надгруппой удвоенного порядка является сам исходный класс симметрии. Вторая подгруппа — $\bar{3}m$ имеет только одну надгруппу 24-го порядка $6'/m'mm'$, которая описывает симметрию шпинелевого двойника. Третья подгруппа — $\bar{3}$ имеет две надгруппы 12-го порядка — $\bar{3}m'$ и $6'/m'$. Первая отвечает симметрии двойника, обнаруженного в работе Афанасьева и Мокиевского (1966), а вторая должна быть вычеркнута, так как она включается в симметрию шпинелевого двойника. Подгруппе $4/mmm$ от-

вечает некристаллографическая надгруппа 32-го порядка, поэтому она двойника не дает. Подгруппе $4/m$ отвечает только одна надгруппа 16-го порядка, а именно $4/m\bar{m}'m'$, которая и является группой симметрии двойника. Подгруппе mmm отвечает тоже только одна надгруппа 16-го порядка $4'/m\bar{m}'m'$, также являющаяся симметрией возможного двойника. Подгруппе $2/m$ соответствуют две надгруппы удвоенного порядка — $m\bar{m}'m'$ и $4'/m$. Первая отвечает возможной симметрии двойника, а вторая должна быть вычеркнута, так как она уже вошла в двойник с симметрией $4'/m\bar{m}'m'$. Последняя подгруппа имеет только одну надгруппу удвоенного порядка — $2'/m'$, которая и является группой симметрии возможного двойника с общей гранью (hkl) . Таким образом, для кристаллов класса $m\bar{3}m$ возможны двойники «прорастания» следующих двухцветных групп симметрии: $6'/m'\bar{m}'m'$, $3m'$, $4/m\bar{m}'m'$, $4'/m\bar{m}'m'$, $m\bar{m}'m'$, $2'/m'$. Результаты вывода возможных групп симметрии двойников для всех 32 кристаллографических классов приведены в табл. 2. Неповторяющихся групп симметрии, как и следовало ожидать, 58, а учитывая повторения — 192. Общим для всех классов симметрии кристаллов является то, что все ацентрические классы дают обязательно двойники с симметрией $2'$ и m' , а centrosимметричные классы — с симметрией $2'/m'$. Двойник с симметрией $1'$ возможен только в классе 1.

Симметрия двойниковых стержней

Известно, что двойники «срастания» можно рассматривать как звено бесконечной цепи, для описания которой применимы двухцветные группы симметрии стержней (Шубников, 1959). Наличие у полисинтетических двойников элементов бесконечной симметрии неоднократно отмечалось в литературе (Schaacke, 1938, Варданыц, 1950, Шафрановский, Мокиевский, Афанасьев, 1965). Симметрия полисинтетических двойников легко выводится из группы симметрии двойников «прорастания». Нужно иметь в виду только одно обстоятельство, ограничивающее число двухцветных групп симметрии стержней, которыми описывается полисинтетическое двойникование. Эти группы могут иметь только следующие двухцветные винтовые оси симметрии: $2'_1$, $4'_2$ и $6'_3$. Остальные винтовые оси симметрии (3_1 , 3_2 , 4_1 , 4_3 , 6_1 , 6_2 , 6_4 , 6_5) могут появиться только при комплексном двойниковании. Все одноцветные элементы симметрии двойника остаются одноцветными (обычными) элементами симметрии стержней, за исключением тех, которые косо расположены к оси стержня. Двухцветные элементы симметрии двойника, совпадающие с осью стержня, превращаются в двухцветные элементы бесконечной симметрии. Нормальные к оси стержня двухцветные элементы симметрии входят в состав группы симметрии на границе срастания. Если группа симметрии двойника содержит $\bar{1}'$, то граница срастания всегда centrosимметрична. Centrosимметричные кристаллы имеют ацентрические границы. В качестве примера рассмотрим возможные симметрии стержней для полисинтетических двойников плаггиоклазов (класс $\bar{1}$). Симметрия двойников плаггиоклазов описывается только одной группой — $2'/m'$. Здесь принципиально возможно три направления трансляции: 1) вдоль $2'$, 2) вдоль m' и 3) косо к $2'$ и m' . Условимся в записи симметрии стержней кривой чертой отделять группу элементов симметрии, совпадающих с осью стержня, от элементов, нормальных к оси стержня. Буквой «а'» будем обозначать двухцветную плоскость скользящего отражения, параллельную оси стержня. Тогда в первом случае (трансляция вдоль $2'$) стержень будет обладать симметрией $2'_1/m'$, во втором случае — $a'/2'$, а в третьем — $\bar{1}$. Соответственно границы срастания будут отвечать трем группам — m' , $2'$, $\bar{1}$. Рассмотрим еще один пример со шпинелевым двойником из класса

$m\bar{3}m$, имеющим симметрию $6'/m'mm'$. Здесь возможны семь направлений трансляций: 1) вдоль $6'$, 2) вдоль 2 , 3) вдоль $2'$, 4) вдоль m' , нормальной к $6'$, 5) вдоль m , параллельной $6'$, 6) вдоль m' , параллельной $6'$, и 7) вдоль косо́го направления. Остановимся только на первом случае, который может быть изображен колонкой из октаэдров, иллюстрирующей плотнейшую гексагональную упаковку. Такой стержень отвечает симметрии $6'ma'/22'm'$. Граница срастания будет обладать симметрией $\bar{6}'2'm$. Подобные двойниковые стержни нередко встречаются при росте кристаллов германия методом вытягивания из расплава.

Число различных по симметрии двойниковых стержней для данной группы симметрии двойника прорастания определяется числом различных по симметрии простых форм в данной двухцветной группе. Это число в общем случае не совпадает с количеством простых форм, по Г. Б. Бокию, в аналогичном одноцветном классе. Так, в классе $6/mmm$ грани гексагональных дигипирамид $(10\bar{1}1)$ и $(11\bar{2}1)$ обладают симметрией m , а в двухцветной группе $6' m'mm'$ одна из них одноцветна (m), а другая двухцветна (m'). Аналогично дело обстоит и с призмами $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$. Поэтому вместо пяти случаев симметрии стержней возникает семь. Кстати, число семь — это максимальное число стержней, которое выводится из двухцветной группы симметрии двойника. Результат вывода групп симметрии стержней для всех групп симметрии двойников приводится в табл. 3, в первом столбце которой указана группа симметрии двойника и ее одноцветная подгруппа вдвое меньшего порядка, а во втором столбце — группа симметрии стержня.

Обратим внимание на то, что многие двойники срастания могут быть не замечены, когда стержни имеют симметрию 1 и когда нормально к оси стержня проходят только одноцветные элементы симметрии.

При трансляции в двух направлениях образуются двумерные двойниковые текстуры, симметрия которых описывается бесконечными двухцветными группами симметрии слоев. При наложении таких текстур друг на друга возникают трехмерные текстуры, симметрия которых описывается пространственными шубниковскими группами симметрии (Белов, Неронова, Смирнова, 1955).

Комплексное двойникование

Помимо простых двойников, описываемых двухцветными группами симметрии, имеются комплексные двойники (Варданянц, 1950), характеризующиеся тем, что порядок группы их симметрии возрастает более чем в два раза по сравнению с группой симметрии исходного кристалла. Примером может служить комплексный двойник кварца (двойник, по Либшиу), состоящий из четырех индивидов с суммарной симметрией $6'/m'm'm'$ (одноцветная подгруппа 32). Эта группа симметрии комплексного двойника четырехцветная, причем она может быть выведена либо путем увеличения порядка группы симметрии кварца четверо, либо удвоением порядка групп симметрии его двойников (дофинейского — $6'22'$, бразильского — $3'm'$ и простого двойника Либшиа — $\bar{6}'2m'$). Однако нельзя установить, какие из этих трех двойников принимали участие в образовании комплексного двойника. Более сложную картину дают комплексные двойники филлипсита. Моноклинный кристалл группы $2/m$ дает двойник по мероздри $mm'm'$, затем порядок группы симметрии двойника увеличивается в два раза до тетрагональной голоэдри, а затем еще в три раза до кубической голоэдри. Очевидно, что для описания симметрии комплексных двойников необходимо применять группы многоцветной симметрии. 18 точечных групп цветной симметрии, выведенных Инденбомом, Беловым и Нероновой (1960), недостаточны для опи-

Плоские группы	Двойниковые плоские группы
1	$2', m', \bar{1}'$
2	$22'2', 4', \bar{4}', 2m'm', 2/m'$
3	$\bar{3}', 32', 6', \bar{6}', 3m'$
4	$42'2', 4m'm', 4/m'$
6	$62'2', 6m'm', 6/m'$
m	$2', m', 2'mm', 2'/m$
$2mm$	$22'2', 2m'm', 4'mm', \bar{4}'2'm, mmm'$
$3m$	$32', 3m', 6'mm', \bar{6}'2'm, \bar{3}'m$
$4mm$	$42'2', 4m'm', 4/m'mm$
$6mm$	$62'2', 6m'm', 6/m'mm$

Таблица 2

Симметрия кристалла	Группы симметрии двойников
1	$2', m', \bar{1}'$
$\bar{1}$	$2'/m'$
2	$2/m', 22'2', 2m'm', 4', \bar{4}', 2', m'$
m	$2'/m, 2'mm', 2', m'$
$2/m$	$mm'm', 4'/m, 2'/m'$
$2mm$	$mmm', 4'mm', \bar{4}'2'm, 2m'm', 22'2', 2'mm', 2', m'$
222	$m'm'm', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
mmm	$4'/mmm', mm'm', 2'/m'$
3	$\bar{3}', 3m', 32', 6', \bar{6}', 2', m'$
$\bar{3}$	$\bar{3}m', 6'/m', 2'/m'$
$3m$	$\bar{3}'m, 6'mm', \bar{6}'2'm, 3m', 32', 2'mm', 2', m'$
32	$\bar{3}'m', 6'22', \bar{6}'2m', 3m', 32', 2m'm', 22'2', 4', \bar{4}', 2', m'$
$\bar{3}m$	$6'/m'mm', \bar{3}m', mm'm', 4'/m, 2'/m'$
4	$4/m', 4m'm', 42'2', 2', m'$
$4/m$	$4/mm'm', 2'/m'$
$4mm$	$4/m'mm, 4m'm', 42'2', 2'mm', 2', m'$
422	$4/m'm'm', 4m'm', 42'2', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$4/mmm$	$4/mm'm', 4'/mmm', mm'm', 2'/m'$
$\bar{4}$	$4'/m', \bar{4}'2m', 2', m'$
$\bar{4}2m$	$4'/m'mm', \bar{4}'2m', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2'mm', 2', m'$
6	$6/m', 6m'm', 62'2', 2', m'$
$6/m$	$6/mm'm', 2'/m'$
$6mm$	$6/m'mm, 6m'm', 62'2', 2'mm', 2', m'$
622	$6/m'm'm', 6m'm', 62'2', 22'2', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 2', m'$
$6/mmm$	$6/mm'm', mm'm', 4'/mmm', 2'/m'$
$\bar{6}$	$\bar{6}'2m', 6'/m, 2', m'$
$\bar{6}2m$	$6'/mmm', \bar{6}'2m', 2m'm', 22'2', 4'mm', \bar{4}'2m, 2'mm', 2', m'$
23	$m'\bar{3}', \bar{4}'3m', 4'32', 3m', 32', 6', \bar{6}', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$m\bar{3}$	$m\bar{3}m', \bar{3}m', 6'/m', mm'm', 2'/m'$
$\bar{4}3m$	$m'\bar{3}'m, \bar{4}'2m', 6'mm', \bar{6}'2m, 3m', 32', 2'mm', 2', m'$
432	$m'\bar{3}'m', 4m'm', 42'2', 6'22', \bar{6}'2m', 3m', 32', 4'22', \bar{4}'2m', 2m'm', 22'2', 2', m'$
$m\bar{3}m$	$6'/m'mm', \bar{3}m', 4/mm'm', 4'/mmm', mm'm', 2'/m'$

Группа симметрии двойника	Символ оси стержня и его симметрия
А	Б
$\bar{1}'$ (1)	$[\hbar k l] \bar{1}'$
$2'$ (1)	$[010] 2'_1, [\hbar 0 l] 1/2', [\hbar k l] 1$
m' (1)	$[010] 1/m', [\hbar 0 l] a', [\hbar k l] 1$
$2'/m$ (m)	$[010] 2'_1/m, [\hbar 0 l] m/2', [\hbar k l] \bar{1}'$
$2'/m'$ (2)	$[010] 2'/m', [\hbar 0 l] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
$2'/m'$ ($\bar{1}$)	$[010] 2'_1/m', [\hbar 0 l] a'/2', [\hbar k l] \bar{1}$
$2m'm'$ (2)	$[001] 2a', [100] a'/2m', [\hbar 0 l] a', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar k l] 1$
$2'mm'$ (m)	$[001] 2'_1ma', [100] m/2'm', [010] a'/2'm, [\hbar 0 l] m, [\hbar 0 l] a', [\hbar k 0] 1/2', [\hbar k l] 1$
$22'2'$ (2)	$[100] 2/2', [010] 2'_1/22', [\hbar k 0] 1/2', [0\hbar k] 1/2, [\hbar k l] 1$
$mm'm'$ (2/m)	$[100] 2a'/2'm, [010] 2'_1ma'/22'm', [\hbar k 0] a'/2', [0\hbar k] m/2, [\hbar k l] \bar{1}$
$m'm'm'$ (222)	$[100] 2a'/2m', [\hbar k 0] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
mmm' (2mm)	$[100] 2m/2'm', [010] 2'_1ma'/22'm, [\hbar k 0] m/2', [0\hbar k] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
$\bar{3}'$ (3)	$[0001] \bar{3}', [\hbar ki 0] \bar{1}, [\hbar ki l] \bar{1}'$
$3m'$ (3)	$[0001] 3a', [11\bar{2}0] [\hbar h\bar{2}\hbar l] a', [10\bar{1}0] 1/m', [\hbar ki 0] [\hbar 0\bar{h}l] [\hbar ki l] 1$
$32'$ (3)	$[0001] 3/2', [11\bar{2}0] 2'_1, [10\bar{1}0] [\hbar 0\bar{h}l] 1/2', [\hbar ki 0] [\hbar h\bar{2}\bar{h}l] [\hbar ki l] 1$
$\bar{3}m'$ ($\bar{3}$)	$[0001] 3a'/2', [11\bar{2}0] 2'_1/m', [10\bar{1}0] [\hbar 0\bar{h}l] a'/2', [\hbar ki 0] [\hbar h\bar{2}\bar{h}l] [\hbar ki l] \bar{1}$
$\bar{3}'m'$ (32)	$[0001] 3a'/2, [11\bar{2}0] 2/m', [10\bar{1}0] [\hbar 0\bar{h}l] a'/2, [\hbar ki 0] [\hbar h\bar{2}\bar{h}l] [\hbar ki l] \bar{1}'$
$\bar{3}'m$ (3m)	$[0001] 3m/2', [11\bar{2}0] 2'_1/m, [10\bar{1}0] [\hbar 0\bar{h}l] m/2', [\hbar ki 0] [\hbar h\bar{2}\bar{h}l] [\hbar ki l] \bar{1}'$
$4'$ (2)	$[001] 4'_2, [\hbar k 0] 1/2, [\hbar k l] 1$
$4'm$ (2/m)	$[001] 4'_2/m, [\hbar k 0] m/2, [\hbar k l] \bar{1}$
$4'/m'$ (4)	$[001] 4'_1/m', [\hbar k 0] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
$4'/m'$ ($\bar{4}$)	$[001] 4'_2/m', [\hbar k 0] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
$4'mm'$ (2mm)	$[001] 4'_2ma', [100] m/2m, [110] a'/2m', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar 0 l] m, [\hbar h l] a', [\hbar k l] 1$
$4m'm'$ (4)	$[001] 4a', [100] [110] a'/2m', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar 0 l] [\hbar h l] a', [\hbar k l] 1$
$4'22'$ (222)	$[001] 4'_2/22', [100] 2/22, [110] 2'_1/22', [\hbar k 0] [\hbar 0 l] 1/2, [\hbar h l] 1/2', [\hbar k l] 1$
$42'2'$ (4)	$[001] 4/2', [100] [110] 2'_1/22', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar 0 l] [\hbar h l] 1/2', [\hbar k l] 1$
$4'/mmm'$ (mmm)	$[001] 4'_2ma'/22'm, [100] 2m/2m, [110] 2'_1ma'/2'm', [\hbar k 0] [\hbar 0 l] m/2, [\hbar h l] a'/2', [\hbar k l] \bar{1}$
$4'/mm'm'$ (4/m)	$[001] 4a'/2'm, [100] [110] 2'_1ma'/22'm', [\hbar k 0] m/2, [\hbar 0 l] [\hbar h l] a'/2', [\hbar k l] \bar{1}$
$4'/m'mm$ (4mm)	$[001] 4m/2'm', [100] [110] 2'_1ma'/22'm, [\hbar k 0] a'/2, [\hbar 0 l] [\hbar h l] m/2', [\hbar k l] \bar{1}'$
$4'/m'm'm'$ (422)	$[001] 4a'/2m', [110] [100] 2a'/2m', [\hbar k 0] [\hbar 0 l] [\hbar h l] a'/2, [\hbar k l] \bar{1}'$
$4'/m'mm'$ ($\bar{4}2m$)	$[001] 4'_2ma'/22'm', [100] 2a'/2m', [110] 2'_1ma'/22'm, [\hbar k 0] [\hbar 0 l] a'/2, [\hbar h l] m/2', [\hbar k l] \bar{1}'$
$\bar{4}'$ (2)	$[001] \bar{4}', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar k l] 1$
$\bar{4}'2'm$ (2mm)	$[001] \bar{4}'m/2', [100] 2'_1/22', [110] m/2m, [\hbar k 0] 1/2, [\hbar 0 l] 1/2', [\hbar h l] m, [\hbar k l] 1$
$\bar{4}2'm'$ ($\bar{4}$)	$[001] \bar{4}a'/2', [100] 2'_1/22', [110] a'/2m', [\hbar k 0] 1/2, [\hbar 0 l] 1/2', [\hbar h l] a', [\hbar k l] 1$
$\bar{4}'2'm'$ (222)	$[001] \bar{4}'a'/2, [100] 2/22, [110] a'/2m', [\hbar k 0] [\hbar 0 l] 1/2, [\hbar h l] a', [\hbar k l] 1$
$6'$ (3)	$[0001] 6'_2, [\hbar ki 0] 1/2', [\hbar ki l] 1$
$6'/m'$ ($\bar{3}$)	$[0001] 6'_3/m', [\hbar ki 0] a'/2', [\hbar ki l] \bar{1}$
$6/m'$ (6)	$[0001] 6/m', [\hbar ki 0] a'/2, [\hbar ki l] \bar{1}'$
$6'/m$ ($\bar{6}$)	$[0001] 6'_3/m, [\hbar ki 0] m/2', [\hbar ki l] \bar{1}'$

А	Б
$6' mm' (3m)$	[0001] $6'_m a'$, [11 $\bar{2}$ 0] $m/2' m'$, [10 $\bar{1}$ 0] $a'/2' m$, [hk \bar{i} 0] $1/2'$, [hh $\bar{2}$ hl] m , [h $\bar{0}$ hl] a' , [hki \bar{l}] 1
$6m' m' (6)$	[0001] $6a'$, [11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0] $a'/2m'$, [hk \bar{i} 0] $1/2$, [hh $\bar{2}$ hl] [h $\bar{0}$ hl] a' , [hki \bar{l}] 1
$6' 22' (32)$	[0001] $6'_m/22'$, [11 $\bar{2}$ 0] $2/2'$, [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m/22'$, [hk \bar{i} 0] [hh $\bar{2}$ hl] $1/2'$, [h $\bar{0}$ hl] $1/2'$, [hki \bar{l}] 1
$62' 2' (6)$	[0001] $6/2'$, [11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m/22'$, [hk \bar{i} 0] $1/2$, [hh $\bar{2}$ hl] [h $\bar{0}$ hl] $1/2'$, [hki \bar{l}] 1
$6' / m' mm' (3m)$	[0001] $6'_m a' / 22' m'$, [11 $\bar{2}$ 0] $2a' / 2' m$, [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m a' / 22' m'$; [hk \bar{i} 0] [hh $\bar{2}$ hl] $a' / 2'$, [h $\bar{0}$ hl] $m/2$, [hki \bar{l}] $\bar{1}$
$6' mm' m' (6/m)$	[0001] $6a' / 2' m$, [11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m a' / 22' m'$, [hk \bar{i} 0] $m/2$, [hh $\bar{2}$ hl] [h $\bar{0}$ hl] $a' / 2'$, [hki \bar{l}] $\bar{1}$
$6' m' mm (6mm)$	[0001] $6m / 2' m'$, [11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m a' / 22' m$, [hk \bar{i} 0] $a' / 2$, [hh $\bar{2}$ hl] [h $\bar{0}$ hl] $m / 2'$, [hki \bar{l}] $\bar{1}'$
$6' / m' m' m' (622)$	[0001] $6a' / 2m'$, [11 $\bar{2}$ 0] [10 $\bar{1}$ 0] $2a' / 2m'$, [hk \bar{i} 0] [hh $\bar{2}$ hl] [h $\bar{0}$ hl] $a' / 2$, [hki \bar{l}] $\bar{1}'$
$6' / mmm' (62m)$	[0001] $6'_m a' / 22' m$, [11 $\bar{2}$ 0] $2m / 2' m'$, [10 $\bar{1}$ 0] $2'_m a' / 22' m$, [hk \bar{i} 0] [hh $\bar{2}$ hl] $m / 2'$, [h $\bar{0}$ hl] $a' / 2$, [hki \bar{l}] $\bar{1}'$
$6' (3)$	[0001] $6' = 3/m'$, [hk \bar{i} 0] a' , [hki \bar{l}] 1
$6' 2' m (3m)$	[0001] $6' m / 2' = 3m / 2' m'$, [11 $\bar{2}$ 0] $2'_m a'$, [10 $\bar{1}$ 0] $a' / 2' m$, [hk \bar{i} 0] a' , [hh $\bar{2}$ hl] m , [h $\bar{0}$ hl] $1/2'$, [hki \bar{l}] 1
$6' 2m' (32)$	[0001] $3a' / 2m' = 6' a' / 2$, [11 $\bar{2}$ 0] $2a'$, [10 $\bar{1}$ 0] $a' / 2m'$, [hk \bar{i} 0] [hh $\bar{2}$ hl] a' , [h $\bar{0}$ hl] $1/2$, [hki \bar{l}] 1
$62' m' (6)$	[0001] $6a' / 2' = 3a' / 2' m$, [11 $\bar{2}$ 0] $2'_m a'$, [10 $\bar{1}$ 0] $m / 2' m'$, [hk \bar{i} 0] m , [hh $\bar{2}$ hl] a' , [h $\bar{0}$ hl] $1/2'$, [hki \bar{l}] 1
$m' 3' (23)$	[100] $2a' / 2m'$, [110] [hk $\bar{0}$] $a' / 2$, [111] $3'$, [hhl] [hkl] $\bar{1}'$
$\bar{4}' 3m' (23)$	[100] $\bar{4}' a' / 2$, [110] $a' / 2m'$, [hk $\bar{0}$] $1/2$, [111] $3a'$, [hhl] a' , [hkl] 1
$4' 32' (23)$	[100] $4'_m / 22'$, [110] $2'_m / 22'$, [hk $\bar{0}$] $1/2$, [111] $3/2'$, [hhl] $1/2'$, [hkl] 1
$m' 3m' (m3)$	[100] $4'_m a' / 22' m$, [110] $2'_m a' / 22' m'$, [hk $\bar{0}$] $m/2$, [111] $3a' / 2'$, [hhl] $a' / 2'$, [hkl] $\bar{1}$
$m' 3' m (\bar{4}3m)$	[100] $4'_m a' / 22' m'$, [110] $2'_m a' / 22' m$, [hk $\bar{0}$] $a' / 2$, [111] $3m / 2'$, [hhl] $m / 2'$, [hkl] $\bar{1}'$
$m' 3' m' (432)$	[100] $4a' / 2m'$, [110] $2a' / 2m'$, [hk $\bar{0}$] $a' / 2$, [111] $3a' / 2$, [hhl] $a' / 2$, [hkl] $\bar{1}'$

сания комплексных двойников, так как отмеченные комплексные двойники кварца и филлинсита ни одной из этих групп описаны быть не могут. Здесь применимы группы, выведенные Виттке и Гарридо (Wittke Garrido, 1959). Группа симметрии комплекса является надгруппой индекса n ($n > 2$) подгруппы класса симметрии его составных частей, которые также могут быть комплексными. Все зависит от того, что будет выбрано в качестве составной части комплекса,

Групповой анализ двойников и комплексов применим не только к кристаллам, но и к молекулам любой симметрии.

Литература

- Афанасьев И. И. и В. А. Мокневский. (1966). Симметрия текстур пластически деформированного кристалла хлористого натрия. Кристаллография, т. 11, вып. 2.
- Белов Н. В., Н. Н. Неронова и Т. С. Смирнова. (1955). 1651 шубниковская группа. Тр. Инст. кристаллографии, 11.
- Боксий Г. Б. (1940). Число физических различных простых форм кристаллов. Тр. Лабор. кристаллографии АН СССР, № 2.
- Варданянц Л. А. (1950). Триада теория двойниковых образований минералов. Изд. АН Арм. ССР.
- Инденом В. Л. (1960). Фазовые переходы без изменения числа атомов в элементарной ячейке кристалла. Кристаллография, т. 5, вып. 1.

Инденбом В. Л., Н. В. Белов и П. П. Неронова. (1960). Точечные группы цветной симметрии (цветные классы). Кристаллография, т. 5, вып. 4.

Мокиевский В. А. и И. И. Шафрановский. (1957). Симметрия, антисимметрия и псевдосимметрия индукционных поверхностей. Кристаллография, т. 2, вып. 1.

Мокиевский В. А., И. И. Шафрановский, П. К. Вовк, И. И. Афанасьев. (1966). Геометрический вывод законов двойникования кристаллов. Кристаллография, т. 11, вып. 4.

Шафрановский И. И., В. А. Мокиевский и И. И. Афанасьев. (1965). Элементы бесконечной симметрии на двойниках. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 94, вып. 5.

Шубников А. В. (1951). Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд. АН СССР, М.

Шубников А. В. (1959). Симметрия и антисимметрия стержней и семиконтинуумов с главной осью бесконечного порядка и конечными переносами вдоль нее. Кристаллография, т. 4, вып. 2.

Curien H., Y. Le Corre (1958). Notations des macles à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist., v. 81, № 4—6.

Hartman P. (1956). On the morphology of growth twins. Zeitschr. Krist., B. 170.

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. (1935). B. I, Berlin.

Schaaacke I. (1938). Zwillingsbildung als gittergeometrisch-zahlentheoretisches Problem mit Anwendung auf einige real Fälle. Zeitschr. Krist., B. 98.

Wittke O., J. Garrido. (1959). Symétrie des polyèdres polychromatiques. Bull. Soc. Franc., Minér. Crist., v. 82, № 7—9.

СИММЕТРИЯ В МИРЕ МИНЕРАЛОВ

Одной из самых блестящих страниц в 150-летней истории Всесоюзного минералогического общества является его вклад в учение о симметрии вообще и симметрии минералов в частности. Фундамент к этому учению закладывался уже в классических трудах двух непревзойденных мастеров гониометрии — Н. И. Кокшарова и П. В. Еремеева. Накопленный ими богатейший материал по скрупулезно измеренным угловым величинам природных кристаллов помогал и до сих пор помогает уточнять истинную симметрию соответственных минералов. «Для всей группы галоидо-фосфорнокислых соединений, апатита и т. п., для группы авгита и роговых обманок, для природных сернокислых соединений и проч. самые точные знания, нами достигнутые, суть числа Кокшарова», — писал в свое время по этому поводу В. И. Вернадский (1892).

Об исключительной осторожности и щепетильности П. В. Еремеева при подходе к определению истинной симметрии кристаллов мы недавно писали: «Нельзя не принести дани восхищения памяти нашего старинного минералога, так внимательно и тонко подошедшего к открытым им своеобразным кристаллам (речь идет об описанных П. В. Еремеевым крестообразных сростках кристаллов платины и др., ошибочно называвшихся впоследствии «двойниками прорастания», — *И. Ш.*). Всем нам следует поучиться у него вдумчивости и осторожности при истолковании и описании природных кристаллических образований» (1962).

Напомним, что симметрия в понятии Н. И. Кокшарова и П. В. Еремеева сводилась к правилам закономерного выпадения граней, т. е. к «голоэрии», «гемиэдрии», «тетартоэдрии» и пр. Тем не менее Н. И. Кокшаров одним из первых восторженно приветствовал появление знаменитого вывода 32 видов симметрии А. В. Гадолина (1867) и способствовал его публикации в «Записках Санкт-Петербургского минералогического общества» в 1867 г. (столетний юбилей этого вывода падает на текущий год).

Успех Гадолина объясняется не только простотой и изяществом изложения, но и тем, что его вывод был богат иллюстрирован примерами из области минералогии. Последнее не могло не произвести впечатления на кристаллографов того времени, имевших дело почти исключительно с минералами. (Значительно более ранний вывод П. Ф. Гесселя всех точечных групп конечной симметрии, слишком опередив свое время, остался совершенно незамеченным современниками).

Появление «Вывода всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала» А. В. Гадолина на страницах нашего журнала дало толчок к публикации серии работ, всецело посвященных проблемам симметрии. В 1885 г. по настоянию того же Гадолина появилась

обширная монография Е. С. Федорова «Начала учения о фигурах», за-
полнившая весь 21-й том «Записок Минералогического общества» (Федо-
ров, 1885). Этот, казалось бы, чисто геометрический труд не только наме-
тил программу чуть ли не всего дальнейшего творчества его автора, но
и впервые открыл новые пути в современную науку о кристаллах. В нем
наряду с главой, посвященной конечной симметрии, мы находим и ши-
роко развернутое учение о поясах и выполнении плоскости и простран-
ства. Последнее уже вводит читателя в область бесконечной симметрии.
И не случайно в одном из федоровских примечаний наряду с указанием
на неполноту вывода групп бесконечной симметрии Л. Зонке содержится
заявка на необходимость полного вывода с учетом не только осей (простых
и винтовых), но и плоскостей симметрии. Как известно, этот вывод был
осуществлен Е. С. Федоровым в его гениальном труде «Симметрия пра-
вильных систем фигур», увидевшем свет в 1891 г. в 28-м томе «Записок»
(отдельные оттиски были датированы 1890-м г.). Показательно, что свои
теоретические выводы Е. С. Федоров — горный инженер по образованию,
минералог и петрограф по специальности — проверял почти исключи-
тельно на минералогическом материале («Первая попытка определить рас-
положение частиц некоторых минералов», 1891; «Критический пересмотр
форм минерального царства. Материалы по молекулярной статистике
однородных твердых тел», 1902, и др.). Любопытно также отметить, что
в ранние годы Е. С. Федоров называл кристаллографию «геометрической
минералогией». К теоретическим выводам гениального кристаллографа
тесно примыкает юношеская работа его блестящего ученика А. К. Болды-
рева — «Основы геометрического учения о симметрии» (Болдырев, 1907).
В ней начинающий автор поставил себе целью дать непогрешимо строгий
вывод всех элементов симметрии, опираясь на идею Г. В. Вульфа о воз-
можности замены любых симметрических операций последовательными от-
ражениями в нескольких зеркальных плоскостях. Можно считать, что
эта работа завершила учение о классической симметрии. Оставалось только
найти все теоретически выведенные законы на реальных кристаллах и
установить обобщающие выводы для природной кристаллографической
симметрии.

Визуальное определение видов симметрии успешно осуществлялось
с давних пор при помощи гониометрических измерений с дополнительным
учетом скульптурных усложнений на гранных поверхностях (фигур трав-
ления, выпуклостей роста, штриховки и пр.). Установление простран-
ственной группы, а тем самым и окончательное утверждение вида сим-
метрии стало возможным лишь после открытия рентгеноанализа кристал-
лов. Несмотря на резко выраженную тенденцию современной структурной
кристаллографии отмежеваться от минералогии и присоединиться к кругу
физико-химических наук, все же богатейший материал для структурных
исследований черпался ею в первую очередь среди минералов. Это обстоя-
тельство отразилось не только на кристаллографии, но и на новейшей ми-
нералогии.

Недаром В. И. Вернадский в 1928 г. выступил со следующим знамени-
тельным заявлением: «Кристаллография не отделилась от минералогии,
но охватила ее по-новому, проникая в самые основные построения, ко-
ренным образом ее изменила. . . Оказалось, что дело шло не об освобож-
дении минералогии от не принадлежащей ей области физических наук,
а о новой форме связи кристаллографии с минералогией, коренном изме-
нении этой последней» (Вернадский, 1928). Не случайно акад. Н. В. Бе-
лов — основоположник советской структурной кристаллографии, ав-
тор широко известных «Очерков по структурной минералогии», является
общепризнанным старейшиной современной минералогической кристал-
лографии.

Усиленная работа над расшифровкой кристаллических структур минералов привела к тому, что сейчас мы имеем богатейшие материалы по микро-, а тем самым и макро-симметрии минералов. Летом 1966 г. В. Новацкий, Т. Мацумото, А. Эденгартер познакомили участников седьмого Кристаллографического конгресса в Москве с последней статистикой распределения веществ по кристаллографическим системам (сингониям), кристаллографическим классам (видам симметрии), решеткам Браве и пространственным федоровским группам (Новацкий, Мацумото, Эденгартер, 1966).

Нас, однако, интересуют прежде всего соответствующие сведения, касающиеся собственно минералов. Эти сведения находятся в общеизвестных «Минералогических таблицах» Х. Штрунца. Недавно они были обобщены и суммированы в специальной статье А. С. Поваренных (1966). Используемый ниже цифровой материал почерпнут нами из этих источников.

О распределении минералов по сингониям и видам симметрии дает наглядное понятие табл. 1 (учтены лишь минералы с известными пространственными группами и тем самым достаточно строго установленными видами симметрии). Как видим, первое место по количеству минералов занимает моноклиническая сингония (30% изученных минералов); далее следует ромбическая сингония (21%), а на третьем месте стоит кубическая (13%).

Таблица 1

Распределение минералов по сингониям и видам симметрии

Сингония	Вид симметрии							Σ
	примитивный	центросимметричный	планарный	аксиальный	плоскостной	инверсионно-примитивный	инверсионно-плоскостной	
Триклиническая	12	76						88 (6.5%)
Моноклиническая			28	14	351			393 (30%)
Ромбическая			34	32	213			279 (21%)
Тригональная	6	22	20	11	84			143 (11.5%)
Тетрагональная	2	23	1	13	72	3	17	131 (10%)
Гексагональная	7	26	13	8	43	—	6	103 (8%)
Кубическая	5	30	33	1	102			171 (13%)
Σ	32	177	129	79	865	3	23	1308 (100%)

Обращает на себя внимание закономерное падение суммарного числа минералов по мере снижения строчек правого столбца (исключение составляют лишь верхняя и нижняя строчки, соответствующие бедной минералами триклинической сингонии и богатой ими кубической сингонии). Эта закономерность выразится еще ярче, если мы совместим горизонтальные строчки не с сингониями, а с федоровскими «системами», которые получаются при элементарном выводе видов симметрии (по Е. С. Федорову, виды симметрии с одной исходной — главной осью «естественнее всего, конечно, соединить в системы . . . по наименованию главной оси»; Федоров, 1901). При этом триклиническая и моноклиническая сингонии объединятся в одну систему и окажутся в одной горизонтальной строке табл. 1, а указанная выше закономерность проявится без всяких исключений для всех низких и средних сингоний (число минералов падает параллельно

с возрастанием наименования исходной — главной оси). Особняком будет стоять лишь кубическая система (171—13%).

Система	Сумма минералов
Триклинная + моноклинная	481 (36.5%)
Ромбическая	279 (21%)
Тригональная	143 (11.5%)
Тетрагональная	131 (10%)
Гексагональная	103 (8%)

Отмеченная закономерность, быть может, указывает на то, что распределение минералов удобнее рассматривать не по сингониям, а по строго математическим «системам». Как видим, тетрагональная система располагается между тригональной и гексагональной, что, по-видимому, говорит против слияния последних в одну систему и в пользу их разделения на две отдельные системы.

Еще нагляднее демонстрируется закономерное падение чисел минералов при разбивке последних не на отдельные сингонии или системы, а на три категории — низшую, среднюю и высшую.

Низшая категория	760 (57.5%)
Средняя »	377 (29.5%)
Высшая »	171 (13%)

Данная закономерность связана, конечно, с известным статистическим законом Федорова — Грота (чем сложнее химический состав, тем обычно ниже симметрия, и наоборот). Здесь наглядно демонстрируется преобладание в природе минералов со сложным химическим составом. Большинство силикатов и других соединений сложного состава кристаллизуется в низших сингониях. И, наоборот, 50% самородных элементов и большинство бинарных соединений относится к кубической сингонии. По подсчетам А. С. Поваренных, «три четверти всех кубических минералов приходится на минералы бинарного состава» (1966, стр. 350).

Обратимся снова к табл. 1 и обратим внимание на распределение минералов по видам симметрии. Здесь бросается в глаза резкое скопление минералов каждой горизонтальной строки в столбце «планаксиальном», т. е. с наивысшей симметрией для соответственной сингонии или системы (триклинную и моноклинную систему удобно рассматривать как одну строчку). Больше половины всех минералов (66%) относится именно к этому столбцу. Вслед за планаксиальным столбцом, хотя и значительно уступая ему в количественном отношении, следуют центральный, а затем планальный столбцы. Значительно беднее минералами примитивные и аксиальные виды симметрии. Здесь уместно вспомнить о высказываниях В. И. Вернадского, пытавшегося установить признаки различия между «живыми» и «косными» телами и придававшего особое значение неодинаковому проявлению в них левизны и правизны. В отличие от живого вещества с его характерной симметрией, «косные» кристаллические вещества, способные образовывать правые и левые разновидности, встречаются гораздо реже кристаллов без правизны и левизны.

Табл. 1 служит прекрасной иллюстрацией к этому положению. Кристаллы с правыми и левыми энантиморфными формами относятся лишь к примитивному и аксиальному столбцам и составляют всего 8.5% от общего количества минералов. Остальные 91.5%, т. е. подавляющее большинство, принадлежат к видам симметрии без правизны и левизны (в их состав обязательно должны входить инверсионные оси, и в том числе прежде всего плоскости симметрии и центр инверсии).

Важнейшие пространственные группы

Минералы	Неорганические соединения	Органические соединения
<u>*P2₁/c</u> (11 ⁰ / ₀)	<u>*Fm3m</u> (9 ⁰ / ₀)	<u>*P2₁/c</u> (26 ⁰ / ₀)
<u>*Pnma</u> (6.5 ⁰ / ₀)	<u>Pnna</u> (7 ⁰ / ₀)	<u>P2₁2₁2₁</u> (13 ⁰ / ₀)
<u>*C2/c</u> (6 ⁰ / ₀)	<u>Fd3m</u> (5 ⁰ / ₀)	<u>P2₁</u> (8 ⁰ / ₀)
<u>*P1</u> (6 ⁰ / ₀)	<u>*P2₁/c</u> (5 ⁰ / ₀)	<u>*C2/c</u> (7 ⁰ / ₀)
<u>C2/m</u> (5 ⁰ / ₀)	<u>Pm3m</u> (4 ⁰ / ₀)	<u>*P1</u> (5 ⁰ / ₀)
<u>*R3m</u> (4.5 ⁰ / ₀)	<u>*P6/mmc</u> (4 ⁰ / ₀)	<u>Pbca</u> (3 ⁰ / ₀)
<u>Fd3m</u> (3.5 ⁰ / ₀)	<u>R3m</u> (4 ⁰ / ₀)	<u>P2₁2₁2</u> (< 3 ⁰ / ₀)
<u>P2₁/m</u> (3 ⁰ / ₀)	<u>*C2/c</u> (3 ⁰ / ₀)	<u>Pnma</u> (< 3 ⁰ / ₀)
<u>*P6/mmc</u> (2.5 ⁰ / ₀)	<u>I4/mmm</u> (3 ⁰ / ₀)	
<u>*Fm3m</u> (2.5 ⁰ / ₀)	<u>F43m—I43d</u> (3 ⁰ / ₀)	

Вместе с тем не следует забывать и того, что к минералам с ярко выраженной правизной и левизной относится такой распространенный минерал, как кварц.

Для того чтобы выявить детальнее специфику симметрии минералов по сравнению с симметрией изученных ныне неорганических и органических соединений, обратимся к более подробному подразделению веществ по пространственным (федоровским) группам. В табл. 2 приведены десять пространственных групп, наиболее богатых минералами (см. первый столбец), неорганическими соединениями вообще (второй столбец) и органическими соединениями (третий столбец). Материалом для первого столбца послужили данные А. С. Поваренных, для второго и третьего — статистические подсчеты В. Новацкого, Т. Мацумото, А. Эденгартер. Для минералов первое место занимает моноклиническая группа $P2_1/c$, она же стоит на первом месте и в столбце органических соединений. Для неорганических соединений вообще (большинство из них принадлежит к искусственным соединениям) первое место принадлежит кубической группе $Fm3m$ (в столбце для минералов она стоит на десятом месте). Порядок последовательности пространственных групп в трех столбцах, казалось бы, не имеет ничего общего, однако во всех этих столбцах упорно повторяются одни и те же группы. Так, например, из десяти групп первого столбца шесть повторяются во втором и четыре в третьем (повторяющиеся группы подчеркнуты). Звездочками отмечены группы, соответствующие плотнейшим упаковкам в структурах (см.: Франк-Каменецкий, Шафрановский, 1964). Как видим, большинство повторяющихся групп отмечено звездочками. Привилегия плотнейших упаковок, играющая столь значительную роль в структурной кристаллографии, роднит между собой симметрию минералов с симметрией других неорганических, а также и органических соединений. Специфичным для мира минералов является преобладающая их тяга к моноклинической сингонии вообще, и в частности к виду симметрии $2/m$ (такая же тяга проявляется и у органических кристаллов).

До сих пор, говоря о симметрии минералов, мы не выходили за пределы рамок классической симметрии, освященной именами давних корифеев Минералогического общества — А. В. Гадолина, Е. С. Федорова, Г. В. Вульфа, А. К. Болдырева. Однако здесь нельзя не затронуть, хотя бы и совсем бегло, новейших теоретических концепций, безгранично расширивших понятия старой классической симметрии. Речь идет об анти-

симметрии и симметрии подобия А. В. Шубникова, криволинейной симметрии Д. В. Наливкина, гомологии кристаллов В. И. Михеева, цветной симметрии Н. В. Белова и других авторов, динамической симметрии (Наливкин, 1951; Шубников, 1951; Белов, 1956; Шафрановский, 1960; Михеев, 1961). Частично эти новые понятия, неоднократно освещавшиеся на страницах «Записок Минералогического общества», уже получили достаточно широкое признание и распространение. Так, например, учение об антисимметрии и цветной симметрии нашло плодотворное применение в структурной кристаллографии (В. А. Кончик, 1966). Другие направления (криволинейная симметрия, гомология кристаллов, динамическая симметрия) еще ждут своей дальнейшей разработки и строго математического оформления. Само собой разумеется, что вышеназванные новые течения не могут не затрагивать и современной минералогии. В качестве простейшего примера приведем нынешний подход к трактовке двойников.

Всем памятли учебные модели двойниковых образований, в которых каждый составной индивид окрашен в свой особый цвет (такие модели широко распространены в педагогической практике со времен прошлого столетия). Недавно французские кристаллографы Х. Кюриен и Ле Корр (Curien, Le Corre, 1958) предложили использовать законы двухцветной симметрии для описания суммарной симметрии двойников (законы конечной двухцветной симметрии математически соответствуют законам антисимметрии А. В. Шубникова). Законы эти характеризуются наличием элементов двухцветной симметрии, общих для обоих сдвойникованных индивидов (такая симметрия весьма наглядно демонстрируется на только что упомянутых «черно-белых» старинных учебных моделях). Подобный подход позволил советским авторам осуществить полный вывод двойниковых законов для всех видов симметрии и всех соответственных простых форм, грани и ребра которых служат двойниковыми контактами (Мокиевский, Шафрановский, Вовк, Афанасьев, 1966). Думается, что опубликованные таблицы с формулами двухцветной «двойниковой» симметрии и иллюстрирующими их черно-белыми узорами контактных плоскостей будут широко использованы минералогами, так часто встречающимися с двойниковыми образованиями минералов. Любопытно заметить, что в законах двухцветной симметрии как бы воскресли заново стародавние правила «голоэдрии», «гемиэдрии», столь строго и, казалось бы, бесповоротно осужденные в свое время Е. С. Федоровым. Даже современные рисунки, изображающие черно-белые обобщенные формы двойников, чуть ли не копируют изображения переходов от голоэдрии к гемиэдрии и тетартоэдрии из учебников Н. И. Кокшарова, К. Ф. Науманна и др. Следует, однако, помнить, что сейчас идет уже речь не о симметрии кристаллических индивидов, а о симметрии кристаллических сростков-двойников.

Просмотр таблиц с двойниковыми законами показывает и здесь резкое преобладание моноклиной симметрии (двухцветной). Из 1021-го двойникового закона для сдвойникованных кристаллов, в которых совпадают одинаковые структурные ряды в одинаковых плоских сетках, 538 законов, т. е. 52,5%, характеризуются суммарной моноклиной симметрией. На первом месте здесь стоят виды двухцветной симметрии m и 2 , на третьем — $2/m$. Все остальные виды симметрии отступают далеко назад по сравнению с вышеназванными. Как видим, моноклиная симметрия торжествует и в двойниковых образованиях. Изобилие моноклиных минералов еще более усугубляет ее первенство в области минералогии. Следует иметь в виду, что приведенные числа относятся как к двойникам прорастания, так и к двойникам срастания. Обычно обращается особое внимание на первые, поражающие глаз исследователя своей цошвенной

симметрией. Однако в природе гораздо чаще встречаются двойники срастания со сравнительно низкой симметрией.

Думается, что большое число таких срастаний проходит незамеченным и не зарегистрированным в литературе. Поэтому одна из очередных стоящих перед нами задач — статистическое выявление двойниковых законов, чаще всего встречающихся в мире минералов. Наперед можно предсказать, что первенствующее место будет занято «моноклинными» законами.

В заключение остановимся на вынужденной (ложной) симметрии кристаллов и тесно связанными с ней понятиями динамической симметрии.

Напомним, что ложная симметрия искаженных кристаллических форм является как бы компромиссной между собственной симметрией кристалла и симметрией кристаллообразующей среды. Согласно знаменитому принципу Кюри, симметрия среды накладывается на симметрию формирующегося в ней кристалла, причем из элементов его собственной симметрии сохраняются лишь те, которые совпали с элементами симметрии среды (Кюри, 1966).

Основываясь на этом принципе, можно выделить три случая наложения симметрии среды на симметрию развивавшегося в ней кристалла: 1) все элементы собственной симметрии кристалла совпадают с элементами симметрии среды; 2) элементы собственной симметрии кристалла лишь частично совпадают с элементами симметрии среды; 3) ни один из элементов собственной симметрии кристалла не совпадает с элементами симметрии среды (Шафрановский, 1966).

Эти три случая охватывают все разнообразие формирования как кристаллов, так и любых природных тел. В первом случае все элементы собственной симметрии кристалла сохраняются, а его формы получают идеальное развитие; во втором случае выживают лишь те элементы его симметрии, которые совпадают с элементами симметрии среды; в третьем — собственная симметрия кристалла вовсе не согласуется с симметрией среды и кристалл характеризуется внешней асимметрией (все грани его принимают вид ложных моноэдров). Зная собственную симметрию кристалла, его вынужденную симметрию и природную ориентировку в месторождении, можно прийти к определенным заключениям о симметрии кристаллообразующей среды (и наоборот).

Истинная структурная симметрия минералов нам достаточно известна. Сложнее обстоит вопрос с симметрией кристаллообразующей среды. И все же можно выделить четыре случая симметрии, достаточно четко реализующиеся в природе, хотя обычно и не в чистом, а усложненном виде. Первый соответствует симметрии шара ($\infty L_{\infty} \infty Pc$). Именно такова симметрия хаотически движущегося расплава или раствора, всесторонне окружающего и равномерно питающего кристалл, который находится в нем во взвешенном состоянии. Такой кристалл, сохраняющий все свои элементы симметрии, совпадающие с осями и плоскостями симметрии шара, должен получить идеально образованную форму. Редкость подобных форм говорит и о редкости существования в природе среды с идеальной шаровой симметрией. Однако приближение к данному случаю имеет место (достаточно вспомнить почти правильные октаэдры алмаза, ромбододекаэдры граната и пр.).

Второй случай симметрии среды, которую мы вправе чаще всего ожидать, соответствует симметрии конуса — $L_{\infty} \infty P (\infty m)$. Известно, что такой именно симметрией характеризуется поле земного тяготения в любой точке на земной поверхности (Шубников, 1935; Шафрановский, 1960). Все то, что растет в вертикальном направлении, не сходя с какой-либо точки земной поверхности, обязательно совпадает своей вертикальной осью с осью симметрии бесконечного порядка, проходящей через упомяну-

тую точку и лежащую на стыке бесчисленного множества плоскостей симметрии, пересекающихся вдоль оси конуса. Симметрия $L_{\infty} \infty P(\infty m)$ и накладывает свой отпечаток на внешнюю (видимую) симметрию кристалла, растущего в такой ориентировке, и придает ему симметрию типа $L_n n P(nm)$, а в частных случаях — $L_n(n)$, $P(m)$ и — (1). Все остальные элементы истинной симметрии кристалла во внешнем ограничении его исчезают.

В отличие от предыдущего случая все то, что растет или передвигается по горизонтали и наклонно, отклоняется от вертикальной L_{∞} , но обязательно совпадает с одной из бесчисленных вертикальных плоскостей симметрии все того же конуса. Эта плоскость симметрии среды и накладывает свой отпечаток на кристаллы, растущие в горизонтальном или косом направлении, придавая им внешне моноклинную симметрию $P(m)$ или при отсутствии или несовпадении плоскостей симметрии — — (1). Классические примеры такой внешней симметрии кристаллов кварца, выросших на дне хрусталеносного погреба (внешняя симметрия $3m$) и на стенках его (внешняя симметрия m), были впервые описаны Г. Г. Леммлейном (Леммлейн, 1941). Подчеркнем то обстоятельство, что внешняя симметрия типа $L_n n P(nm)$ встречается гораздо реже соответственной симметрии $P(m)$. Для осуществления первой характерная ось симметрии кристалла (L_n) должна обязательно совпасть с осью L_{∞} конуса среды, т. е. с вертикальным направлением.

Малейший наклон ведет к «моноклинности» или «триклинности» формы. Изучение достаточно большого количества материала показывает, что даже самые асимметричные кристаллы более или менее приближаются к ложным формам «пирамидального» или «моноклинного» вида в зависимости от степени отклонения элементов собственной симметрии от элементов симметрии среды. При этом псевдомоноклинные экземпляры здесь явно преобладают. Частота встречаемых кристаллов с внешней совершенной или приближенной симметрией $P(m)$ увеличивается еще и за счет того, что при преобладающем влиянии среды плоскости ее симметрии явственно отпечатываются даже на кристаллах, не имеющих собственных плоскостей симметрии (сюда относятся примеры с кристаллами кварца). Итак, в средах, находящихся в сфере влияния земного тяготения, мы снова встречаемся с ярко выраженным преобладанием моноклинной симметрии. Попутно заметим, что «моноклинность» внешней формы природных кристаллов хорошо согласуется с «моноклинностью» всего растущего по косым и горизонтальным направлениям, а также движущегося прямолинейно по земной поверхности (листья, ветви деревьев, большинство движущихся живых организмов). Внешняя симметрия $P(m)$ всех этих объектов обусловлена, как известно, симметрией конуса земного тяготения (вернее, его плоскостями симметрии).

Третьим случаем природной среды с ясно выраженной симметрией являются направленно движущиеся потоки растворов или расплавов, (по сути дела этот случай является частной разновидностью предыдущего). Конечная симметрия такого потока снова характеризуется наличием плоскости симметрии, совпадающей с направлением течения и накладывающей свой отпечаток на формирующиеся в ней кристаллы. Следует иметь в виду, что с кристаллографической точки зрения получающиеся при этом текстуры в большинстве случаев относятся лишь к приблизительно закономерным кристаллическим агрегатам. Поэтому, говоря о симметрии петрографических текстур, надо помнить, что в них нет бросающихся в глаза идеальных плоскостей симметрии. Здесь приходится иметь дело с элементами симметрии, устанавливаемыми статистически (именно такой статистический подход обычно и применяется петрографами при структурном и микроструктурном петрографическом анализе). Большинство

ограниченных кристалликов и кристаллических зерен, слагающих текстуру, более или менее удовлетворяет данной симметрии, но имеется и множество кристалликов, отклоняющихся от нее. Следует также учитывать то, что связанные с движением природные элементы симметрии отличаются своим динамическим характером, проявляющимся лишь с течением времени (Шафрановский, 1956; 1960, стр. 138). Все это в большинстве случаев накладывает на них отпечаток несовершенства и приближенности в отличие от элементов симметрии хорошо образованных кристаллических тел. Подчеркнем, однако, еще раз то обстоятельство, что и в таких продуктах текучих сред снова выступает на первый план моноклинные симметрия $P(m)$. Наконец, имеются и такие среды, в которых вовсе не улавливаются элементы симметрии. Ясно, что здесь получают асимметричные фигуры (элементы симметрии кристалла не находят подкрепления в элементах симметрии среды). Однако и асимметричные среды находятся под воздействием силы земного тяготения и тем самым как-то, хотя бы искаженно, отражают соответствующую симметрию конуса. С другой стороны, нам известно из табл. 1, что подавляющее большинство природных кристаллов принадлежит к планаксиальным видам симметрии и, следовательно, обладает плоскостями симметрии.

Все сказанное объясняет то обстоятельство, что даже на асимметричных кристаллических фигурах мы обычно улавливаем приближение к ложной симметрии все того же типа $P(m)$.

Мы рассмотрели кристаллы минералов с трех совершенно разных точек зрения. Сначала была дана статистика по их собственной (структурной) симметрии (табл. 1). Далее приводилась характеристика преобладающих видов обобщающей симметрии для двойниковых сростков. Наконец, наше внимание привлекла внешняя (ложная, видимая) симметрия искаженных форм на реальных природных кристаллах.

Во всех трех случаях на первый план выдвинулась моноклинные симметрия (в первом случае структурная, во втором — «двухцветная», в третьем — чисто внешняя). Преобладающая «моноклинность» в том или ином аспекте — вот то, что прежде всего характеризует симметрию (в самом широком смысле этого понятия) мира минералов.

Литература

- Белов Н. В. и Т. Н. Тархова. (1956). Группы цветной симметрии. Кристаллография, т. I, вып. 1.
- Белов Н. В. (1956). Трехмерные мозаики с цветной симметрией. Кристаллография, т. I, вып. 6.
- Болдырев А. К. (1907). Основы геометрического учения о симметрии. Зап. Минер. общ., ч. 50, вып. 1.
- Вернадский В. И. (1892). Памяти Н. И. Кокшарова и А. В. Гадоллина. Bull. Soc. Nat. Moscou, t. 6, № 4.
- Вернадский В. И. (1928). Задачи минералогии в нашей стране (1917—1927). Природа, № 1.
- Гадоллин А. В. (1867). Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала. Зап. Минер. общ., ч. 4 (2-я серия).
- Копчик В. А. (1966). Шубниковские группы. Изд. МГУ.
- Кюри П. (1966). Избранные труды. Изд. «Наука», М.
- Леммлейн Г. Г. (1941). Искажения облика кристаллов кварца, обусловленные их положением во время роста. ДАН СССР, т. 33, № 6.
- Михеев В. И. (1961). Гомология кристаллов. Гостехиздат, Л.
- Мокриевский В. А., И. И. Шафрановский, П. К. Вовк, И. И. Афанасьев. (1966). Геометрический вывод двойникования кристаллов. Кристаллография, т. 11, вып. 6.
- Наливкин Д. В. (1951). Криволинейная симметрия. В сб.: Кристаллография, вып. 1, ЛГИ.
- Новацкий В., Т. Мацумото, А. Эденгартнер. (1966). Распределение веществ по кристаллографическим классам, решеткам Браве и простран-

ственным группам. VII Междунар. конгрессе и симпозиум по росту кристаллов, Тез. докл., изд. «Наука», М.

П о в а р е н н ы х А. С. (1966). О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам. Минер. сб. Львовск. унив., № 20, вып. 3.

Ф е д о р о в Е. С. (1885). Начала учения о фигурах. Зап. С.-Петерб. минер. общ., ч. 21 (2-я серия).

Ф е д о р о в Е. С. (1891). Симметрия правильных систем фигур. Зап. С.-Петерб. минер. общ., ч. 28 (2-я серия).

Ф е д о р о в Е. С. (1901). Курс кристаллографии. СПб., стр. 33.

Ф р а н к - К а м е н е ц к и й В. А. и И. И. Ш а ф р а н о в с к и й. (1961). Закон кристаллографических пределов и принцип плотнейших упаковок. Кристаллография, т. 6, вып. 6.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1956). Группы симметрии в структурной петрологии. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 85, вып. 4.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1966). Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. Львовск. унив.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1962). К вопросу о так называемых «двойниках прорастания» минералов группы платины. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 91, вып. 1, стр. 79.

Ш а ф р а н о в с к и й И. И. (1966). К вопросу о путях развития кристалломорфологии. Минер. сб. Львовск. унив., № 20, вып. 3.

Ш у б н и к о в А. В. (1935). Как растут кристаллы. Изд. АН СССР, М.

Ш у б н и к о в А. В. (1951). Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд. АН СССР, М.

C u r i e n H., I. L e C o r r e. (1958). Notations des macles a l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov. Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristallogr., v. 81.

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ИЗУЧЕНИЯ ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ

Генетическая минералогия охватывает разнообразные вопросы, относящиеся к возникновению и изменению минералов. Некоторые из этих вопросов были рассмотрены В. И. Герасимовским (1953).

Задачей автора является освещение отдельных результатов исследований по генезису минералов за последние 15 лет в СССР и за рубежом.

В советской литературе получил весьма детальное освещение раздел генетической минералогии, посвященный процессам возникновения и изменения минеральных агрегатов и индивидов. Особенно ценные работы в этой области опубликованы Д. П. Григорьевым, который суммировал большой материал в книге «Онтогенез минералов» (1961). Специальное внимание уделялось зарождению минералов, т. е. возникновению зародышей, от которого во многом зависит последующее формирование минеральных выделений (Григорьев, 1951). В 1966 г. вышел сборник «Генезис минеральных индивидов и агрегатов» под редакцией Д. П. Григорьева, содержащий много интересных данных.

Понимание образования минеральных ассоциаций имеет большое значение для установления генезиса руд и пород.

В течение продолжительного периода в минералогической литературе фигурировало введенное Брейтгауптом (1849 г.) понятие «парагенезис», которое в первоначальном смысле и понимании В. И. Вернадского выражает закономерное совместное нахождение минералов. А. Г. Бетехтин придал этому понятию значительно более ограниченный смысл и применил его для обозначения одновременно образовавшихся минералов. Различие в понимании парагенезиса и несоответствие его двух концепций смыслу греческих корней слова привели к некоторой неопределенности понятия и замене его во многих работах более однозначными характеристиками. В 1966 г. в связи со 175-летием со дня рождения А. Брейтгаупта во Фрейберге был проведен международный коллоквиум, посвященный содержанию термина «парагенезис». Дискуссии на коллоквиуме привели к выводу, что следует различать парагенезис минералов и минеральную ассоциацию. Комиссия, созданная участниками коллоквиума, предложила для последующего обсуждения принять следующие формулировки этих двух понятий:

«Парагенезис минералов представляет их ассоциацию, которая возникла в ходе одного определенного процесса, ограниченного в пространстве и времени и, что особенно важно, протекавшего при определенных физико-химических условиях»;

«Минеральная ассоциация образована совместно находящимися минералами, которые являются продуктами многих генетически различных

процессов; сочетания минералов в ассоциации могут быть случайными» (Aufschluss-Zirkular zum Breithaupt-Kolloquium, Freiberg, 1966). Обе эти формулировки можно признать приемлемыми. Вместе с тем следует подчеркнуть, что применение понятия «парагенезис минералов» в указанной формулировке требует проведения достаточно детальных исследований о соотношении отдельных минералов в соответствующих ассоциациях, что ограничивает его использование. Поиски новых точных определений для различных закономерно образовавшихся минеральных комплексов находят отражение в попытках отдельных авторов дать систематику минеральных ассоциаций. Ряд интересных предложений принадлежит Н. В. Петровской (1965). По-видимому, потребуется некоторое время для создания общепринятой терминологии в этой области. В частности, многие вопросы формирования минералов и их ассоциаций могут быть уточнены с накоплением точных данных об их абсолютном возрасте. До последнего времени данные возрастных определений преимущественно применялись для определения горных пород, и имеется еще сравнительно мало данных, которые можно использовать для суждения о возрасте других минеральных ассоциаций и входящих в них минералов. Для минералогии большое значение имеет калиево-аргоновый метод, с помощью которого выполнено большое количество определений. Для некоторых минералов весьма ценным оказался рубидиево-стронциевый метод. Продолжал совершенствоваться метод определения абсолютного возраста молибденитов по осмию-187, получающемуся при распаде рения-187, период полураспада которого подвергся уточнению (Herr, Merz, 1958; Hirt, Heer, Hofmeister, 1963). Ураново-свинцовый метод дал возможность судить не только о возрасте первичных урановых минералов, но и времени образования минералов урана в зоне окисления (Lenz, Wendt, 1963).

Для молодых образований большие возможности заключены в радиоуглеродном методе (не более 20 000 лет). В некоторых случаях он косвенно дает представление и о возрасте минералов, не содержащих углерода; таково определение возраста галлуазита (8000—9000 лет), заключенного в погребенных почвах Японии (Aomine, Miyashi, 1963). Из методов определения возраста месторождений следует назвать изучение палеомагнетизма по гематиту. Такая работа была выполнена, например, для разграничения чехословацких месторождений, образовавшихся до и после проявления орогенных процессов (Haniš, Krs, 1963).

Значительный прогресс в области познания минеральных ассоциаций руд нашел отражение в широко известной книге П. Рамдора (1962). Большое значение для генетического истолкования текстурных и структурных особенностей минеральных агрегатов руд имеют книги, подготовленные в ИГЕМе под руководством акад. А. Г. Бетехтина (1958, 1964). Этой же цели служит атлас О. Эльснера (Ölsner, 1961).

Объем тонких наблюдений, служащих основой выяснения природных процессов минералообразования, продолжает непрерывно возрастать, что само по себе обеспечивает прогресс в расшифровке генезиса минералов. Кроме того, для совершенствования представления о возникновении минералов в природе беспорное значение имеют эксперименты по их получению в лабораторных условиях и изучение соответствующих систем. Обзор таких работ не входит в задачу автора. Можно лишь подчеркнуть выдающиеся достижения в этой области Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне, которые отражены в ежегодных отчетах и статьях. Из советских исследователей следует выделить И. А. Островского, осуществившего ряд тонких экспериментов большого теоретического значения. Примером может служить экспериментальное определение кривой фазового равновесия коусит—стишовит (Островский, 1965). Широко известным является большой вклад в экспериментальные иссле-

дования Н. И. Хитарова. Много ценных данных о синтезе минералов содержится в трудах совещаний по экспериментальной минералогии и петрографии, изданных АН СССР. Многочисленные эксперименты были проведены для понимания образования глинистых минералов (см. сб. «Genèse et Synthèse des Argiles», Paris, 1961). Однако объем экспериментальных работ в области минералогии в целом все еще недостаточен. В частности, это справедливо в отношении экспериментов по воспроизведению многих текстур и структур руд. Значительный интерес имело бы воспроизведение различных метакolloидных агрегатов для уточнения представлений о роли коллоидного состояния вещества в рудообразовании. Выполнены отдельные исследования по искусственному получению псевдоморфоз (Glover, Sippel, 1962), но эта область генетической минералогии в целом освещена экспериментами еще очень слабо.

В новейшее время определилось выдающееся значение экспериментальных исследований и получения искусственных продуктов не только для объяснения образования минералов и синтеза практически важных веществ, но и для обнаружения в природе новых минералов. Возможности достаточно обоснованного прогноза в этой области весьма велики. Ярким примером может служить получение в лабораторных условиях новых модификаций кремнезема и последующее обнаружение аналогичных веществ в природе. В 1953 г. Л. Коус (Coes, 1953) опубликовал работу об искусственно полученной им новой плотной модификации кремнезема; вскоре появилось сообщение о находке этого вещества, названного коуситом, в Метеорном кратере в Аризоне (Chao и др., 1960), а несколько позже и в других местах. Другая модификация кремнезема, известная теперь под названием стишовита (стишповерита), была описана в 1961 г. (Стишов, Попова, 1961) и установлена (по сопоставлению с рентгеновскими данными для искусственного вещества) в Метеорном кратере в Аризоне в 1962 г. (Chao a. oth., 1962). Синтез молибденита привел к установлению его новой политипной модификации (ромбоэдрический молибденит), которая затем была обнаружена в природе (Traill, 1963). Кубический (высокотемпературный) халькопирит впервые получен в лабораторных условиях в 1934 г.; недавно этот минерал удалось обнаружить в рудах Талнаха (Будько, Кулагов, 1963; Генкин и др., 1966).

Продолжал развиваться термодинамический подход к выяснению генетических вопросов. Много идей в этой области высказано Д. С. Коржинским и его учениками.

В. Д. Келлер (Keller, 1954) вычислил энергии связи для некоторых распространенных силикатов, суммируя энергии связи составляющих их элементов; полученные данные относительно хорошо согласуются (за некоторыми исключениями) с соотношениями соответствующих минералов в природе. Энергетическое сопоставление процессов кристаллизации и перекристаллизации обстоятельно освещено В. И. Лебедевым (1957). Тот же автор (1960) на ряде примеров показал, что теплоты образования соединений имеют большое значение для их возникновения и нахождения в природе. Проведены тщательные исследования (Waldbaum, 1965), подтверждающие наши сведения о термодинамических свойствах некоторых минералов, например муллита, андалузита, кианита и силициманита (теплоты и свободные энергии образования).

Приложение физической химии к решению вопроса о парагенезисе минералов, образующихся при низких температурах и давлениях в зависимости от значений pH и Eh, рассмотрено Р. Гаррелсом (1962). Сделана попытка термодинамического анализа образования рудных минералов при метаморфизме докембрийской железорудной формации (Мельник, 1964).

В области термометрии и барометрии минералов продолжал накапливаться большой фактический материал, отраженный

в многочисленных публикациях (см., например, «Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по геотермобарометрии», Новосибирск, 1965). Помимо изучения жидких и газовых включений, шел поиск новых путей. В частности, предложено определять температуры образования минералов по содержанию титана в магнетитах, степени порядка и беспорядка в калиевых полевых шпатах и плагиоклазах, соотношению между Al и Si в тетраэдрической координации в биотитах (Liese, 1963). Т. Ф. Барт (1962) для гранитов и гнейсов указал на возможность использовать в качестве геологического термометра состав двух полевошпатовых фаз, сосуществующих в породе — щелочного полевого шпата и плагиоклаза. Высказано допущение о возможном значении для геотермометрии распределения микрокомпонентов между фазами равновесных систем (Рябчиков, 1965).

Большое внимание было уделено выяснению влияния давления на минералообразование. Этому вопросу посвящено несколько статей В. С. Соболева (1955, 1957, 1961, 1964), который подчеркнул, что повышение давления должно способствовать физико-химическим реакциям с повышением координационного числа, т. е. оказывать действие, противоположное повышению температуры (модификации с более высоким координационным числом атомов обладают меньшим удельным объемом); превращения с увеличением объема, т. е. с уменьшением координационного числа, должны происходить с поглощением энергии. Показано, что замена гидростатического давления эквивалентным односторонним сжатием должна благоприятствовать образованию минералов с большей анизотропией соответствующих констант упругости и ориентировкой кристаллов по отношению к давлению (стресс-минералы).

Получили развитие эксперименты при высоких давлениях, которые представляют особый интерес для понимания состояния вещества в верхней мантии (Boyd, England, 1960). После успешного синтеза алмаза Х. П. Бовенкерком с сотрудниками (Bovenkerk и др., 1959) были проведены эксперименты в Геофизической лаборатории, которые оказались успешными только при использовании катализатора в виде металлического никеля, т. е. в условиях, отличающихся от природных; отсюда возникло представление о решающем влиянии на образование алмаза в природе фактора времени.

Установлено, что при давлении 10—30 кб не только кремнезем, но также полевые шпаты и фельдшпатоиды дают более плотные формы; в противоположность этому плотные и при обычных условиях оливин и пироксены устойчивы до давления свыше 30 кб. Еще в 1958 г. Рингвуд при давлении 35—40 кб и температуре 600° получил Fe_2SiO_4 со шпинелевой структурой, т. е. с большой плотностью («шпинелевый переход»); аналогичная структура для Mg_2SiO_4 может быть получена лишь при значительно более высоком давлении (около 130 кб при температуре 600°).

Ортоэнстатит — единственная модификация $MgSiO_3$, которая получена при давлениях выше 10 кб и температуре не менее 1500°. Эксперименты (Boyd, England, 1960) позволили сделать вывод о возрастании растворимости глинозема в этом веществе с повышением давления (до 14% Al_2O_3). Такой вывод подтвержден Ш. Банно (Banno, 1964) на примере ромбического пироксена, ассоциирующегося с клинопироксеном и гранатом в эклогитах. Интересные данные о системе $MgO-SiO_2$ при высоких давлениях получены К. Б. Скларом с сотрудниками (Sclar и др., 1964). При давлении от 18 до 45 кб и температурах от 1150 до 1400° синтезирован чисто железистый пироксен, который получил название ферросилита (Lindsley и др., 1964).

А. Е. Рингвуд (Ringwood, 1962), основываясь на данных новейших экспериментальных исследований при высоких давлениях, пришел к заключению, что вместо пироксена на глубине около 400 км существуют оливин со стишовитом; оливин на глубине около 600 км должен смениться веществом того же состава со шпинелевой структурой, а на глубине 900—1050 км устойчивы еще более плотные фазы; возможно, эти фазы представляют периклаз и силикат с корундовой структурой. При сохранении общего состава вещества в более глубоких частях Земли возникают более плотные упаковки. С. М. Стишовым (1962) сделана попытка теоретически обосновать возможное состояние вещества в глубоких частях Земли до ее ядра.

Получили развитие идеи о влиянии давления и температуры на изоморфные замещения. Приведены доводы в пользу положения об увеличении с возрастанием давления (глубины) роли более мелких катионов, например, магния в железистых минералах, марганца — в кальциевых минералах и т. д. С повышением давления образуются фазы с меньшими параметрами кристаллической решетки. Кроме того, при высоких давлениях более устойчивым будет сочетание ионов, дающее кристаллы с большими величинами так называемой энергии атомизации, которая приблизительно в 2 раза больше теплоты образования соединения (Урусов, 1965; Щербина, 1965). Вместе с тем отмечается, что в веществах, имеющих одинаковую или сходную структуру, давление в отличие от температуры не изменяет однозначно границы твердых растворов, т. е. в одних системах оно приводит к уменьшению, в других — к увеличению областей устойчивости изоморфных смесей: при этом делается вывод, что влияние давления на изоморфную смесь компонентов с одинаковой кристаллической структурой невелико (Киркинский, 1965). Приводятся обоснования представления о том, что с повышением давления при постоянной температуре «изоморфная емкость» минералов по отношению к большинству редких элементов уменьшается, а поля твердых растворов в многокомпонентных системах расширяются, если примесные ионы имеют высокую координацию (для примесных ионов с малой координацией — обратное явление; В. А. Киркинский, 1966а). В магматических системах давление оказывает косвенное влияние на изоморфизм, так как оно определяет содержание в расплаве летучих соединений и, как следствие этого, химизм жидкой фазы и температуру кристаллизации минералов, что может существенно повлиять на разделение изоморфных пар элементов (Рябчиков, Щербина, 1965). Сделаны выводы о повышении способности к образованию твердых растворов внедрения (атомы или ионы внедряются в пустоты кристаллической решетки) и подобных им фаз при увеличении давления с ростом пределов их устойчивости. Для твердых растворов замещения с компонентами, имеющими структуру разных типов, отмечается, что при меньшем координационном числе ионов элемента-примеси в твердом растворе в сравнении с индивидуализированной формой его соединения повышение давления благоприятствует распаду изоморфной смеси, и наоборот, при большем координационном числе элемента-примеси в твердом растворе с ростом давления область твердого раствора расширяется (Киркинский, 1965а).

Уже давно известно, что для ряда минералов способность давать изоморфные смеси уменьшается с падением температуры (Соболев, 1955). Теоретическое рассмотрение влияния температуры на границы изоморфной смеси (Киркинский, 1965б) приводит к ряду положений, из которых можно отметить следующие: а) при малых концентрациях изоморфная растворимость уменьшается на столько порядков, во сколько раз уменьшается абсолютная температура; б) равновесная растворимость не равна нулю при температурах выше абсолютного нуля, если обнару-

жена изоморфная смесимость при более высокой температуре; в) равновесное состояние для минералов практически недоступно, т. е. в природе не может быть полной очистки от изоморфных примесей при распаде твердых растворов из-за крайней медленности процессов распада при низких температурах. И. Д. Рябчиков (1965) показал, что при кристаллизации порообразующих силикатов температура влияет на распределение в них изоморфных примесей.

Развитие представлений о влиянии на изоморфизм температуры и давления служит яркой иллюстрацией положения В. И. Вернадского о зависимости изоморфизма от условий минералообразования.

М е т а м и к т н ы е п р е в р а щ е н и я минералов явились предметом многочисленных исследований. Состояние вопроса к началу 50-х годов прошлого столетия было освещено в статье А. Пабста (Pabst, 1952), который отметил единодушие различных авторов в объяснении метамиктности действием альфа-лучей радиоактивного распада. Как следует из данных Пабста и других авторов (Kurath, 1957), минимальное время полной метамиктизации отдельных минералов составляет 110—200 тыс. лет.

Последующие работы подтвердили связь метамиктности с содержанием в минералах урана и тория (Поваренных, 1956). Показано, что другой предпосылкой метамиктности является слабость межзатомных связей. Переходу минералов в метамиктное состояние благоприятствует сложность их состава и значительные гетеровалентные изоморфные замещения (Пятенко, 1965). Можно считать, что метамиктное превращение включает деформацию кристаллической решетки с диспергированием вещества без изменения его состава или распад на окислы, например на SiO_2 и ZrO_2 в циртолите (Липова, Кузнецова, Макаров, 1965). Вследствие выноса отдельных компонентов состава исходного минерала и продукта его метамиктного изменения могут отличаться (Сидоренко, 1963).

Электронномикроскопическое изучение метамиктных ортита, самарскита и чевкинита (Беляева, Тучкова, 1965) показало, что некоторые их выделения после прокаливании однородны, а другие состоят из двух или более кристаллических веществ. В целом проблема метамиктности еще освещена совершенно недостаточно.

К превращениям в минералах применено понятие о так называемых топотактических реакциях (Glasser, Glasser, Taylor, 1963; Bernal, Mackay, 1965; Glasser, Smith, 1965). Понятие о них ввел Ф. К. Лотджеринг (Lotgering, 1959). Под топотактическими реакциями понимаются превращения в кристаллических телах, при которых структура и кристаллографическая ориентировка исходного вещества контролируют (в трех направлениях) ориентировку и даже природу продуктов реакции, образующих псевдоморфозы по исходному веществу. Простейшими примерами топотактических превращений могут служить: 1) переход вюститита в магнетит и магнетита в маггемит при нагревании; 2) образование рутила по ильмениту; 3) переходы: криптомелан— Mn_2O_3 — Mn_3O_4 гаусманит— Mn_3O_4 шпинель; 4) распад твердого раствора глинозема в шпинели с образованием в ней пластинок корунда; 5) образование меди в куприте; 6) переходы: гроутит—рамсделлит—пирролюзит. В некоторых случаях, например при превращении анатаза в рутил (900 — 950°), можно говорить о промежуточной топотаксии, так как при этом превращении не сохраняется ось симметрии анатаза (Shannon, Pask, 1964).

Обращают внимание тенденции к решению вопроса о генетической истории отдельных минералов с помощью новейших методов изучения вещества. Примером может служить интересный опыт выяснения истории углистого вещества метеорита Оргей с помощью электронного парамагнит-

ного резонанса (Schulz, Elofson, 1965); на основании этого исследования сделан вывод о том, что после карбонизации это вещество не подвергалось действию температур выше 300°.

В советской литературе подробно рассмотрен вопрос о роли коллоидного состояния в формировании руд (Бетехтин, 1953б; Левицкий, 1953, Чухров, 1955, 1965; Лебедев, 1965); в некоторых работах участие коллоидов в формировании минералов и их агрегатов оценено отрицательно (Григорьев, 1951). Сделаны новые обобщения о минералах и минеральных агрегатах, образующихся в почвах (Горбунов, 1963) и организмах (Comar, Bronner, 1961). Опубликована книга Лазаренко «Основы генетической минералогии» (1963).

Многие вопросы генетической минералогии рассматриваются в работах то по минералогическому характеру. Этот раздел минералогии получил наибольшее развитие в нашей стране. В дополнение к ранее изданным капитальным трудам появился ряд новых монографий по отдельным территориям. К их числу относятся книги «Минералы древней коры выветривания Урала» (Гизбург, Рукавишников, 1951), трехтомная «Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая» (т. 1 — Б. И. Вейц, И. В. Покровская, Г. П. Болгов, 1957 г.; том 2 — Б. И. Вейц, Н. М. Петровская, И. В. Покровская, Н. А. Розыбакиева, М. В. Тащидина, 1957 г.; т. 3 — Б. И. Вейц, 1959 г.), «Минералогия осадочных утворень Прикарпаття» (Е. К. Лазаренко, М. П. Габинет, О. П. Сливко, 1962 г.), «Минералогия Закарпаття» (Е. К. Лазаренко, Э. А. Лазаренко, Э. К. Барышников, О. А. Малыгина, 1963 г.). Подробная характеристика минералов каледонского комплекса щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова и Северной Карелии приведена в монографии А. А. Кухаренко с соавторами (1965). Из зарубежных работ следует назвать последние тома капитального труда о минералах Чехословакии (Kratohvil, 1957—1961), монографии о минералах и месторождениях Восточной Баварии (Strunz, 1953) и Калифорнии (Murdoch, Webb, 1956). Отсутствие монографических работ по отдельным крупным регионам не свидетельствует о слабой изученности их минералов. В частности, это относится к территории Средней Азии, где благодаря деятельности акад. А. С. Уклонского и его многочисленных учеников минералогические исследования дали весьма ценные результаты. обстоятельная работа по минералогии вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья опубликована В. Ф. Барабановым (1961).

Из монографий, посвященных отдельным месторождениям или рудным полям, выделяется книга В. С. Мясникова «Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии» (1951), отражающая всесторонний охват вопросов минералогии рудоносных скарнов, редкую наблюдательность и глубокое проникновение в существо процессов минералообразования. В обстоятельном труде Н. В. Петровской с сотрудниками (1961) на фоне детально изученного геологического материала ярко освещены различные вопросы минералогии золоторудных месторождений Балейского рудного поля в Восточном Забайкалье. Минералогии отдельных молибденовых и вольфрамовых месторождений посвящены работы М. М. Новилайтис (1960), Ф. В. Чухрова (1960) и Л. П. Ермиловой (1964). Минералогия марганцовых руд Полуночного месторождения на Урале детально изучена П. Ф. Андрущенко (1954). Подробно описаны минералы уникального комплекса эопеновой формации Грин-Ривер в США (Милтон, Югстер, 1961; Fahey, 1962). Весьма своеобразная ассоциация минералов так называемой «Крапчатой зоны» в кампанских отложениях Израиля охарактеризована Я. К. Бентором с соавторами (Bentor и др., 1963); в этой осадочной толще мощностью до 200 м, залегающей на площадях, где не проявилась магматическая деятельность, обнаружены байерит,

фатерит, порландит, гидрогранаты, минералы группы тоберморита, таумасит, этрингит, барит и другие минералы.

И. Х. Бернарду и В. Ханушу (Bernard, Hanuš, 1966) принадлежит монографическая характеристика парагенезисов сидеритовой формации Спишско-Гемерских рудных гор в Чехословакии. Минералогия гидротермальных месторождений Малых Карпат детально освещена в капитальном труде Б. Самбела (Sambel, 1959). В обстоятельной работе Г. В. Гвахария с сотрудниками (1965) приведены сведения о пироксенах и амфиболах Грузии. В. Г. Башкиров с соавторами (1963) описали весьма своеобразный комплекс минералов, возникших в зоне пожаров в свинцово-цинковом месторождении Такели в Джунгарском Алатау.

Возросший интерес к глинистому сырью определил появление региональных работ: по бентонитам Украины (Овчаренко и др., 1958) и Узбекистана (Закиров и др., 1963), каолинам Ангрена (Петров, Рубанов, 1960), по глинистым минералам Чехословакии (Konta, 1957), Японии (Sudo, 1959), Сибири (Соколов и др., 1965). Приведенные ссылки не исчерпывают всех работ регионального характера, опубликованных в различных странах. Вместе с тем обилие фактического материала по отдельным территориям и странам служит основанием для составления новых обобщающих работ топоминералогического характера.

К существенным достижениям генетической минералогии последнего периода следует отнести значительное углубление представлений о возникновении различных форм минеральных выделений и агрегатов минералов, включая руды с различными структурами и текстурами; высказаны плодотворные идеи об участии в образовании минералов коллоидов. Имеются успехи в определении абсолютного возраста минералов рудных месторождений; в этой области предстоит проделать огромную работу. Экспериментальные исследования дали много интересных данных для понимания природных процессов минералообразования, но совершенно недостаточное внимание было уделено выяснению генезиса различных форм нахождения минералов в природе.

Использование положений физической химии оказалось весьма плодотворным для объяснения многих процессов возникновения и преобразования минералов; однако состояние этой области наших знаний в применении к минералогии еще не позволяет делать уверенные прогнозы о закономерных изменениях минерального состава руд в жилах и залежах, а также о формах нахождения так называемых рассеянных элементов в рудах известного состава. Достижения в области термометрии и барометрии минералов являются все еще скромными. Дальнейшие исследования в этой области представляют важнейшую задачу ближайших лет; их конечной целью является создание абсолютных критериев, учитывающих сложность природных процессов минералообразования. Оживление интереса к факторам изоморфизма обещает внести уточнения в представления о связи состава минералов и физико-химических условий их образования. Намечились пути дальнейших исследований, посвященных проблеме метамиктности минералов. Развитие представлений о топотактических реакциях характеризует переход к более глубокому познанию процессов превращения минералов с учетом не только химизма реакций, но и кристаллографической ориентировки вторичного продукта по отношению к исходному минералу. Выдающийся интерес представляет характеристика ранее неизвестных уникальных ассоциаций минералов в формации Грин-Ривер в США и в породах так называемой «Крапчатой зоны» в Израиле.

Бесспорным является первостепенное значение детального изучения происхождения минералов и их изменений для дальнейшего совершенствования теорий образования металлических и неметаллических полезных ископаемых и выявления их новых месторождений.

- Андрущенко П. Ф. (1954). Минералогия марганцевых руд Полуночного месторождения. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 150.
- Барабанов В. Ф. (1961). Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд. ЛГУ.
- Барт Т. Ф. (1962). Измерения палеотемператур гранитных пород. Изд. АН СССР, М.
- Башкирова В. Г., Б. И. Вейц, И. И. Гехт, Р. И. Зайцева. (1963). Новообразование в зоне пожаров в месторождении Такели. Тр. Инст. геол. наук АН Каз.ССР, т. 7.
- Беляева И. Д., Г. А. Тучкова. (1965). Изучение структурных особенностей изломов метамиктных минералов в электронном микроскопе. В сб.: Минеральные микровключения.
- Бетехтин А. Г. (1953а). Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В сб.: Основн. пробл. учения о магматогенных рудных месторожд., Изд. АН СССР, М.
- Бетехтин А. Г. (1953б). О процессах формирования руд в жильных гидротермальных месторождениях. В сб.: Основн. пробл. учения о магматогенных рудных месторожд., Изд. АН СССР, М.
- Бетехтин А. Г., А. Д. Генкин, А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлуи. (1958). Текстуры и структуры руд. Изд. АН СССР, М.
- Бетехтин А. Г., А. Д. Генкин, А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлуи. (1964). Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. Изд. АН СССР, М.
- Будько И. А., Э. А. Кулагов. (1963). Природный кубический халькопирит. ДАН СССР, т. 152, № 2.
- Гаррелс Р. (1962). Минеральные равновесия. ИЛ.
- Гвахария Г. В., Е. К. Везирашвили, Т. Д. Багратишвили, Р. М. Манвелидзе, Р. А. Ахвледиани. (1965). Материалы по минералогии Грузии (широкосеи и амфиболы). Тр. Геол. инст. АН Груз.ССР, нов. сер., вып. 5.
- Генезис минеральных индивидов и агрегатов (1966). Изд. «Наука», М.
- Генкин А. Д., А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлуи, С. С. Соболева, И. В. Троица. (1966). О кубическом кубаните и кубическом халькопирите. Геол. рудн. местор., № 1.
- Герасимовский В. И. (1953). О задачах генетической минералогии. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 84, вып. 1.
- Горбунов Н. И. (1963). Высокодисперсные минералы и методы их изучения. Изд. АН СССР, М.
- Григорьев Д. П. (1951). Что известно о зарождении минералов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 80, вып. 1.
- Григорьев Д. П. (1961). Онтогенез минералов. Изд. Львовск. унив.
- Ермилова Л. П. (1964). Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. Изд. АН СССР, М.
- Закиров М. З. и др. (1963). Bentonиты Узбекистана. Сборник. Изд. АН Узб.ССР, Ташкент.
- Киркинский В. А. (1965а). Влияние давления на границы твердых растворов. Геохимия, № 5.
- Киркинский В. А. (1965б). Влияние давления на изоморфную смесимость. Геол. и геоф., № 3.
- Киркинский В. А. (1966). О некоторых закономерностях поведения изоморфных примесей под давлением. Геохимия, № 3.
- Кухаренко А. А., М. П. Орлова, А. Г. Булах, Э. А. Багдасарова, О. М. Римская-Корсакова, Е. И. Нефедов, Г. А. Илымский, А. С. Сергеев, Н. Б. Абакумова. (1965). Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). Изд. «Недра».
- Лебедев Б. И. (1957). Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд. ЛГУ.
- Лебедев В. И. (1960). О недостаточно известных закономерностях периодической системы элементов и их значения для минералогии и геохимии. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 89, вып. 6.
- Лебедев Л. М. (1965). Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. М.
- Левецкий О. Д. (1953). К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении. В сб.: Основн. проблемы учения о магматогенных рудных месторожд., Изд. АН СССР, М.
- Липова И. П., Г. А. Кузнецова, Е. С. Макаров. (1965). Изучение метамиктного состояния цирконов и цирколитов. Геохимия, № 6.
- Мельник Ю. П. (1964). Термодинамический анализ условий образования рудных минералов при метаморфизме докембрийской железорудной формации. Геол. рудн. месторожд., № 5.

- Милтон Ч., Х. П. Югстер. (1961). Минеральные ассоциации формации Грин-Ривер. В сб.: Геохим. иссл., М.
- Овчаренко Ф. Д., Н. Г. Кириченко, Д. Н. Коваленко, А. И. Растрененко. (1958). Украинские бентониты. Изв. АН Укр.ССР, Киев.
- Островский И. А. (1965). Экспериментальное определение положения кривой фазового равновесия коусит—стишовит. Изв. АН СССР, сер. геол., № 10.
- Петров Н. П., И. В. Рубанов. (1960). Каолины Ангрена. Изд. АН Узб. ССР.
- Петровская Н. В., П. С. Бернштейн, С. Г. Мирчинк, М. Г. Андреева. (1961). Геологическое строение, минералогия и особенности генезиса золоторудных месторождений Балеиского рудного поля. Тр. ЦНИГРИ, вып. 45, чч. 1, 2.
- Петровская Н. В. (1965). О систематике минеральных ассоциаций, возникающих при гидротермальном рудообразовании. Геол. рудн. месторожд., № 1.
- Поваренных А. С. (1956). К вопросу о сущности метамиктного распада минералов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 85, вып. 4.
- Повилайтис М. М. (1960). Основные черты минералогии Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 24.
- Пятенко Ю. А. (1965). О некоторых аспектах кристаллохимического подхода к выводу формул минералов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 94, вып. 6.
- Рамдор П. (1962). Рудные минералы и их сростания. ИЛ.
- Рябчиков И. Д. (1965). Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов.
- Рябчиков И. Д., В. В. Щербина. (1965). Влияние давления на изоморфные замещения в минералах. Геохимия, № 10.
- Сидоренко Г. А. (1963). Рентгенографическая идентификация метамиктных минералов. В сб.: Рентгеногр. минер. сырья, № 3.
- Соболев В. С. (1955). О роли давления при минералообразовании. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 9.
- Соболев В. С. (1957). Об условиях минералообразования при ориентированном давлении. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 11.
- Соболев В. С. (1961). О давлении при процессах метаморфизма. В сб.: Физ.-хим. пробл. формир. горных пород и руд, вып. 1, Изд. АН СССР.
- Соболев В. С. (1964). Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии. Геол. и геофиз., № 1.
- Соколова М. Ф., Ю. П. Казанский и др. (1965). Глины и глинистые минералы Сибири. Наука, М.
- Стишов С. М. (1962). О внутреннем строении земли. Геохимия, № 8.
- Стишов С. М., С. В. Попова. (1961). Новая плотная модификация окиси кремния. Геохимия, № 10.
- Урусов В. С. (1965). К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. Геохимия, № 5.
- Чухров Ф. В. (1955). Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, М.
- Чухров Ф. В. (1960). Минералогия и зональность Восточного Коунрада. Тр. ИГЕМ, вып. 50.
- Чухров Ф. В. (1965). К состоянию вопроса о роли коллоидов в рудообразовании. Сов. геол., № 2.
- Щербина В. В. (1965). Зависимость изоморфных замещений от давления. Геохимия, № 5.
- Aomine S., N. Miyashi. (1963). Age of the youngest hydrated halloysite in Kyushu. Nature, v. 199, № 4900.
- Banno S. (1964). Alumina content of orthopyroxene as a geologic barometer. Japan. J. Geol. Geogr., v. 35, № 2—4.
- Bentor Y. K., S. Gross, L. Heller. (1963). Some unusual minerals from the «mottled zone» complex, Israel. Am. Min., v. 48, № 7—8.
- Bernal J. D., A. L. Mackay. (1965). Topotaxy. Tscherm. Min. Petr. Mitt., Bd. 10.
- Bernard J. H., V. Hanus. (1966). Über die Methodik der paragenetischen Analyse der Sideritformation. Rospr. Českosl. Ak. Věd, r. 76, s. 7.
- Bovenkerk H. P., F. P. Bundy, H. T. Hall, M. M. Strong, R. H. Wentorf. (1959). Preparation of diamond. Nature, v. 184.
- Boyd F. R., J. L. England. (1960). Minerals of the mantle. Carnegie Inst. Washington, Year book, 59.
- Cambel B. (1959). Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch. Mineralogia a geochimia ich rud. Acta Geol. et Geogr. Univ. Comenianae, Geol., № 3.
- Chao E. C. T., E. M. Schoemaker, B. M. Madson. (1960). First natural occurrence of coesite. Science, v. 22, № 3421.
- Chao E. C. T., J. J. Fahey, J. Little. (1962). Stichovite, SiO₂, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, Arizona. J. Geoph. Res., v. 67, № 1.
- Coes L. (1953). A new dense crystalline silica. Science, v. 118, № 3057.

- Comar G. L., F. Bronner (editors). (1961). Mineral metabolism.
- Fahey J. J. (1962). Saline minerals of the Green River formation. Geol. Surv., Prof. paper 405.
- Glasser L. S. D., F. P. Glasser, H. F. W. Taylor. (1962). Topotactic reactions in inorganic oxycompounds. Quart. rev., v. 16, № 4.
- Glasser L. S. D., F. P. Glasser, H. F. W. Taylor. (1963). The role of oriented transformations in mineralogy. Intern. Miner. Ass., Third Gen. Meet.
- Glasser L. S. D., I. B. Smith. (1965). Topotaxy in the system MnO—O—H₂O: groutite—ramsdellite—pyrolusite. Miner. Mag., v. 35, № 270.
- Glover E. D., R. F. Sippel. (1962). Experimental pseudomorphs: replacement of calcite by fluorite. Am. Min., v. 47, № 9—10.
- Hanuš V., M. Krs. (1963). Paleomagnetic dating of hydrothermal mineralization on example of Spišsko-Gemerské rudohorie area Czechoslovakia. Rospr. Českosl. Akad. Věd, Rada matem. přír. ved, r. 73, s. 14.
- Herr W., E. Merz. (1958). Zur Bestimmung der Halbwertszeit des Re¹⁸⁷. Weitere Datierungen nach der Re—Os-Methode. Z. Naturforsch., Bd. 13a, II. 3.
- Hirt B., W. Herr, W. Hofmeister. (1963). Age determinations by the rhenium-osmium method. Proc. Sympos. «Radioactive dating», Intern. Atomic Energy Comm.
- Keller W. D. (1954). The bonding energies of some silicate minerals. Am. Min., v. 39, № 9—10.
- Konta J. (1957). Jilové minerály Československa. Nakl. ČSAV, Praha.
- Kratochvíl J. (1957—1961). Topografická mineralogie čech. Praha.
- Kurath Sh. F. (1957). Storage of energy in metamict minerals. Am. Min., v. 42, № 1—2.
- Lenz H., I. Wendt. (1963). Age determinations on secondary uranium minerals in North Bavaria. Proceed. of a symposium «Radioactive Dating».
- Liese H. C. (1963). Tetrahedrally coordinated aluminium in some natural biotites: an infrared absorption analysis. Am. Min., v. 48.
- Lindsley D. H., B. T. C. Davis, I. D. MacGregor. (1964). Ferrosilite (FeSiO₃)-synthesis at high pressures and temperatures. Science, v. 144, № 3614.
- Lotgering F. K. (1959). Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structure. 1. Inorg. a. Nucl. Chem., v. 9, № 2.
- Murdoch J., R. W. Webb. (1956). Minerals of California. Calif. Dept. Natur. Res., Bull. 173.
- Ölsner O. (1961). Atlas wichtigsten Mineralparagenesen im mikroskopischen Bild. Freiberg.
- Pabst A. (1952). The metamict state. Am. Miner., v. 37, № 3—4.
- Ringwood A. E. (1962). Mineralogical constitution of deep mantle. J. Geoph. Res., v. 67, № 10.
- Shannon R. D., J. A. Pask. (1964). Topotaxy in the anatase-rutile transformation. Am. Min., v. 49, № 11—12.
- Schulz K. F., R. M. Eloffson. (1965). Electron spin resonance studies of organic matter in the Orgueil meteorite. Geoch. Cosmoch. Acta, v. 29, № 3.
- Sclar C. B., L. C. Garrison, C. M. Schwartz. (1964). High-pressure studies in the system MgO—SiO₂ and the constitution of the upper mantle. Canad. Miner., v. 8, pt. 1.
- Strunz H. (1953). Mineralien und Lagerstätten in Ostbayern.
- Sudo T. (1959). Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo.
- Trail R. J. (1963). A rhombohedral polytype of molybdenite, v. 7, pt. 3.
- Waldbaum D. R. (1965). Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimanite. Am. Miner., v. 50, № 1—2.

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИИ АГПАИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Нефелиновые сиениты по сравнению с другими типами магматических пород мало распространены, но тем не менее они привлекают к себе внимание большого числа исследователей. Эти породы очень разнообразны по химическому, петрографическому и минералогическому составам, с ними связаны различные месторождения редких элементов, уникальные месторождения апатита, а, кроме того, сами породы являются очень важным видом сырья для получения алюминия, щелочей и др.

Нефелиновые сиениты обычно подразделяются на агпайтовые и миаскитовые. Агпайтовые нефелиновые сиениты широко распространены лишь в двух массивах — Ловозерском (Кольский полуостров) и Илимаусском (ю.-в. Гренландия); в других щелочных массивах они встречаются редко и имеют небольшие выходы по площади (острова Лос, Гвинея; Пиландсберг, Южная Африка и др.).

Характерные особенности минералогии агпайтовых нефелиновых сиенитов и генетически связанных с ними пегматитов обусловлены в первую очередь химическим составом расплава, из которого образовались эти породы.

Агпайтовые нефелиновые сиениты характеризуются следующими качествами.

1. Высокое содержание щелочей (натрий значительно преобладает над калием) и одновременно избыток щелочей над алюминием. Коэффициент агпайтности, выражающийся величиной отношения $\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$, больше единицы, иногда достигает 2.33.

2. Большое содержание железа; обычно трехвалентное железо резко преобладает над двухвалентным.

3. Высокая концентрация редких и радиоактивных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Be, Li, Th, U).

4. Значительная роль хлора, фтора, серы и воды (Герасимовский и др., 1966).

Характерными элементами агпайтовых нефелиновых сиенитов являются Na, Al, Mn, Sr, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, Li, Be, Ga, F, Cl, S. Среднее содержание этих элементов в агпайтовых нефелиновых сиенитах значительно выше, чем в других типах магматических пород — кислых, средних и основных.

Например, в среднем составе пород Ловозерского массива, сложенного в основном агпайтовыми нефелиновыми сиенитами, установлено $55 \cdot 10^{-4}\%$ Li, $8.7 \cdot 10^{-4}\%$ Be, $15 \cdot 10^{-4}\%$ B, 0.14% F, 8.12% Na,

0.59% Mg, 9.22% Al, 25.04% Si, 0.088% P, 0.102% S, 0.16% Cl, 4.16% K, 0.87% Ca, 0.67% Ti, $108 \cdot 10^{-4}$ % V, $27.8 \cdot 10^{-4}$ % Cr, 0.263 Mn, 4.24% Fe, 12.10^{-4} % Ni, 11.10^{-4} % Cu, $240 \cdot 10^{-4}$ % Zn, $60 \cdot 10^{-4}$ % Ga, $2.1 \cdot 10^{-4}$ % Br, $230 \cdot 10^{-4}$ % Rb, $610 \cdot 10^{-4}$ % Sr, 0.21% TR, 0.348% Zr, $696 \cdot 10^{-4}$ % Nb, $1.7 \cdot 10^{-4}$ % Mo, $0.5 \cdot 10^{-4}$ % J, $1.62 \cdot 10^{-4}$ % Cs, $690 \cdot 10^{-4}$ % Ba, $83 \cdot 10^{-4}$ % Hf, $60 \cdot 10^{-4}$ % Ta, $0.86 \cdot 10^{-4}$ % Tl, $14.6 \cdot 10^{-4}$ % Pb, $35 \cdot 10^{-4}$ % Th, $16.1 \cdot 10^{-4}$ % U (Герасимовский и др., 1966).

Избыток щелочей над алюминием в магматическом расплаве, из которого происходило формирование агпаитовых нефелиновых сиенитов, обусловил образование большого числа минералов, содержащих щелочи (главным образом натрий). Все типоморфные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов имеют в своем составе натрий. В этих породах, кроме нефелина — главного породообразующего минерала, нередко широко распространены и другие фельдшпатоиды, содержащие натрий (содалит и гидросодалит). Наряду с фельдшпатоидами большую роль в составе пород имеют натрийсодержащие пироксены и амфиболы — эгирин и арфведсонит, которые обычно являются также породообразующими минералами. Кроме того, в породах, особенно в пегматитах, установлено большое число минералов из группы титано- и цирконосиликатов, содержащих натрий. Некоторые из них нередко являются и породообразующими — мурманит, лампрофиллит, эвдиалит и ловозерит.

В табл. 1, 2 приведен список типоморфных минералов агпаитовых нефелиновых сиенитов и генетически связанных с ними пегматитов Ловозерского и Илимауссакского массивов. Из приведенного списка видно, что большинство наиболее характерных и широко распространенных минералов (содалит, уссингит, эгирин, арфведсонит, эвдиалит, ловозерит, чкаловит, виллиомит и др.) являются общими для обоих массивов.

Поскольку расплав, из которого формировались агпаитовые породы и пегматиты, был обогащен рядом редких элементов (Nb, Zr, TR, Be, Li, Th, U и др.), то наблюдается и большое разнообразие минералов, имеющих в своем составе эти элементы (табл. 1).

Самостоятельные минералы ниобия для агпаитовых нефелиновых сиенитов мало характерны. В Илимауссакском массиве установлены игдлоит (NaNbO_3), луешит (NaNbO_3) и пирохлор, но первые два минерала встречаются очень редко. Пирохлор известен также и в Ловозерском массиве, но он не является в этих массивах типоморфным минералом агпаитовых пород.

Минералы титана, содержащие ниобий, в Ловозерском массиве очень разнообразны по своему составу, и многие из них широко распространены. В Илимауссакском массиве они менее разнообразны и не имеют такого распространения, как в Ловозерском массиве. Это обусловлено тем, что расплав, из которого формировались породы первого массива, был менее обогащен титаном. В среднем составе нефелин- и содалитсодержащих пород Илимауссакского массива имеется около 0.21% Ti, а в породах Ловозерского массива — 0.67%.

Из четырех наиболее характерных для агпаитовых пород Ловозерского массива минералов титана — рамзаита, лампрофиллита, мурманита и лопарита — в Илимауссакском массиве обнаружен лишь мурманит-эпистолит. Из минералов титана, имеющих в своем составе много ниобия, наиболее типичными для Ловозерского массива являются мурманит и лопарит, а для Илимауссакского — эпистолит.

В Илимауссакском массиве Семеновым Е. И. недавно обнаружен новый минерал, содержащий около 13% Nb_2O_5 . Он был назван илимаусситом, состав его выражается формулой $\text{Na}_4\text{Ba}_2\text{CeFeNb}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hansen, 1966).

Типоморфные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов

Элемент	Ловозерский массив	Илимауссакский массив
Al	Содалит, уссингит.	Содалит, уссингит, науякавит.
Fe	Эгириин, арфведсонит.	Эгириин, арфведсонит.
Ti, Nb	Рамзаит, лампрофиллит, мурманит, метамурманит, ломоносавит, беталомоносавит, эпистолит, герасимовскит, белянкинит, ненадкевичит, виноградит, лабунцовит, куплетскит, ринколит, астрофиллит, нептунит, чингласуит, лопарит и др.	Эпистолит, мурманит-эпистолит, герасимовскит, ненадкевичит, илимауссит, астрофиллит, нептунит.
Nb	—	Игдлоит.
Zr	Эвдиалит, мезодиалит, ловозерит, келдышит, катаплеит эльпидит, цирфесит.	Эвдиалит, мезодиалит, ловозерит, катаплеит, эльпидит.
TR и Th	Стенструпин, ринколит, лопарит , нордит, карнасуртит, беловит, рабдофанит (эрицит), гидроцерит.	Стенструпин, рабдофанит (эрицит), ринкит .
Be	Чкаловит, туртуцит (бериллосодалит), эпидимит-эвдидимит и др.	Чкаловит, туртуцит, эпидимит, эвдидимит, соренсенит.
Li	Тайниолит, полилитионит.	Полилитионит.
F	Виллиомит , арфведсонит, лампрофиллит, ринколит , тайниолит, полилитионит.	Виллиомит , арфведсонит, ринкит , эпистолит, полилитионит.
Cl	Содалит, эвдиалит.	Содалит, эвдиалит.
S	Содалит, шайрерит.	Содалит.
P	Минералы группы ломоносавита , стенструпин, беловит, рабдофанит (эрицит).	Рабдофанит (эрицит), стенструпин .
H ₂ O	Мурманит , ловозерит , уссингит, стенструпин, белянкинит, полилитионит, чингласуит и др.	Уссингит, эпистолит, стенструпин , полилитионит, рабдофанит и др.

Примечание. Подчеркнутые минералы широко распространены. В таблице не помещены минералы, малохарактерные для агпаитовых пород и пегматитов, и минералы, обычно встречающиеся в зонах контакта этих пород с вмещающими породами. К числу последних относятся: нарсарсуцит, розенбушит, власовит, ловенит, бритолит, велерит, лейкофан и др.

Минералы циркония по сравнению с минералами титана, содержащими ниобий, в агпаитовых нефелиновых сиенитах и пегматитах менее разнообразны. Наиболее характерен из минералов циркония эвдиалит и его изотропная разновидность — мезодиалит. Эвдиалит в некоторых породах является даже породообразующим минералом — эвдиалитовые лувявриты (Ловозерский массив) и красный какортюкит (Илимауссакский массив). С эвдиалитом связана значительная часть ниобия, имеющегося в составе агпаитовых пород. Так, в эвдиалите Илимауссакского массива найдено около 0.83% ниобия. В Ловозерском массиве широко распространены ловозерит, иногда это породообразующий минерал (порфирировидные ловозерит-мурманитовые лувявриты). Наблюдается ловозерит, как первичный, так и вторичный, образующийся по эвдиалиту и мезодиалиту. В породах Ловозерского массива недавно установлен новый минерал циркония — келдышит. Его формула $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)$.

Из минералов, содержащих редкоземельные элементы и торий, в агпаитовых породах Ловозерского массива наиболее распространены лопарит и ринколит, а в Илимауссакском массиве — ринкит, стенструпин и рабдофанит (эрицит). В последнем массиве Семеновым Е. И. установлена разновидность джоакинита с высоким содержанием редкоземельных элементов

Типоморфные минералы агнаитовых пород

Название минерала	Формула
Окислы и гидроокислы	
Белянкинит	$(\text{Ti}_{0.7}\text{Zn}_{0.06}\text{Nb}_{0.07}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.13})(\text{OH})_{3.78}$
Герасимовскит	$\text{NbTi}(\text{OH})_9$
Лопарит	$(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb}_2)\text{O}_6$
Силикаты	
Арфведсонит	$\text{Na}_5\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Ti})_7\text{Fe}^{2+}[(\text{OH})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_{15}\text{O}_{44}]$
Астрофиллит	$(\text{K}, \text{Na})_3(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_2[\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$
Беталомоносовит	$\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2\text{Na}_9(\text{OH})_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2][\text{Na}_2\text{P}_2(\text{O}, \text{OH})_7]$
Виноградовит	$\text{Na}_5\text{AlTi}_4[(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)]_3$
Илимауссит	$\text{Na}_4\text{Ba}_9\text{CeFeNb}_2\text{Si}_2\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Карпинскит	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Zn}, \text{Mg})_2[(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{1-2}(\text{Al}, \text{Be})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$
Катаплеит	$\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Келдышит	$(\text{Na}, \text{H})_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
Куплетскит	$(\text{K}, \text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Mn}, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Ti}, \text{Zr})[\text{OH}(\text{Si}_2\text{O}_7)]_2$
Лабунцовит	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})[\text{Si}(\text{O}, \text{OH})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Лампрофиллит	$\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_3[(\text{O}, \text{OH}, \text{F})\text{O}(\text{Si}_2\text{O}_7)]_2$
Ловозерит	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Zr}, \text{Ti})[(\text{OH})_6(\text{Si}_6\text{O}_{12})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ломоносовит	$\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)][\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)]$
Мезодиалит	См. «эвдиалит».
Метамурманит	$\text{Na}_{3.5}\text{H}_3\text{MnTi}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{P}_{0.5})\text{O}_{15}]$
Мурманит	$\text{Na}_2\text{MnTi}[\text{Ti}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$
Науяказит	$\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4\text{H}_4\text{Si}_8\text{O}_{27}$
Ненадкевичит	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Ti})[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Нептунит	$\text{KNa}_9\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{Ti}_9\text{O}_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$
Нордит	$\text{Na}_3\text{SrMn}_2(\text{Ce}, \text{La})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
Полидитионит	$\text{KLiAl}[(\text{F}, \text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$
Рамзаит	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Ринкит	$\text{Na}(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ca}, \text{Ce})_4(\text{Ti}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{OF}_3$
Ринколит	$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Ce}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Nb})[(\text{F}, \text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)]$
Содалит	$\text{Na}_8[\text{Cl}_2(\text{AlSiO}_4)_6]$
Соренсенит	$\text{Na}_4\text{SnBe}_2\text{Si}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4$
Стенструпин	$\text{Na}_2\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{H}_2[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_3$
Тайниолит	$\text{KLiMg}_2[\text{F}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$
Тугтуит (берилло-содалит)	$\text{Na}_8\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{Cl}_2, \text{S})$
Уссингит	$\text{Na}_2[(\text{OH})\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Чингдусуит	$2(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 5(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O} \cdot 3(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_2 \cdot 14\text{SiO}_2 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$
Чкаловит	$\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$
Пирфесит	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Эвдиалит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}[(\text{OH}, \text{Cl})(\text{Si}_3\text{O}_9)]_2$
Эвдидимит	$\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2]$
Эгирия	$\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Энигматит	$\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})_6\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_{13}$
Эпидидимит	$\text{Na}_2\text{Be}_2[\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2]$
Эпистолит	$\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
Эльпидит	$\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Фосфаты	
Беловит	$(\text{Sr}, \text{Ce})_5[\text{PO}_4]_3(\text{O}, \text{OH})$
Рабдофанит (эрицит)	$\text{CePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Карбонаты	
Натрит	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Сульфаты	
Шайрерит (бесхлорный)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$
Галогениды	
Виллиомит	NaF

(около 22.6% TR_2O_3). Следует отметить, что значительная часть редкоземельных элементов в агпайтовых породах связана с эвдиалитом. В составе последнего имеется около 2.18—2.87% TR_2O_3 .

Минералы бериллия в агпайтовых нефелиновых сиенитах не установлены. Они обнаружены лишь в пегматитах, причем наиболее распространенными являются чкаловит, тугтунит (бериллосодалит), эльпидит и эпидимит. Недавно из массива Илимауссак описан (Semenov и др., 1965) очень интересный по составу новый минерал соренсенит, относящийся к группе силикатов, содержащий бериллий (8.02% BeO) и олово (20.07% SnO). Его формула: $\text{Na}_4\text{SnBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{16}(\text{OH})_4$. Он встречается в пегматитах и гидротермалитах в науяите.

Из минералов лития в пегматитах агпайтовых пород установлены тайниолит и полилитионит. Последний по сравнению с тайниолитом имеет большее распространение и в Илимауссакском массиве, иногда наблюдается и в породах (науяите).

Для агпайтовых пород очень характерны минералы, имеющие в своем составе фтор, хлор, серу и фосфор.

Минералы, содержащие фтор, довольно разнообразны по своему составу: виллиомит (около 45% F), бесхлорный шайрерит (10.10%), лампрофиллит (1.39—1.90%), ринколит (4.40—6.25%), ринкит (5.00—5.82%), тайниолит (5.36%), полилитионит (4.20—5.60%), арфведсонит (1.50—2.57%).

Основная масса фтора в агпайтовых породах связана с арфведсонитом, но для них очень характерен и виллиомит (NaF) — минерал, легко растворимый в воде. Этот минерал впервые был обнаружен в агпайтовых породах островов Лос (Гвинея). Виллиомит образуется в позднемагматическую стадию формирования пород. В агпайтовых породах, а особенно в пегматитах иногда значительно распространены и другие фторсодержащие минералы из группы титаносиликатов — лампрофиллит, ринколит и ринкит.

В одном из пегматитов Ловозерского массива обнаружен шайрерит, который, так же как и виллиомит, растворяется в воде, хотя и медленнее. В составе Ловозерского шайрерита не обнаружен хлор, поэтому он и получил название бесхлорного шайрерита (Когарко, 1961).

Из минералов хлора широко распространен содалит (4.90—6.44% Cl) и эвдиалит (0.97—1.56%). Содалит является не только одним из второстепенных, но нередко и породообразующим минералом (пойкилитовые содалитовые сиениты — науяиты, тавиты и др.). Эвдиалит также широко распространен в агпайтовых породах и нередко его содержание в них высокое — эвдиалитовые лувявриты (Ловозерский массив) и какортokitы (Илимауссакский массив).

Фтор (арфведсонит) и хлор (содалит и эвдиалит) входят в основном в состав минералов, образующихся в магматическую стадию формирования агпайтовых пород. Даже на заключительном этапе их формирования не происходило отделения фтора и хлора в составе газово-жидких эманаций, поскольку в расплаве, из которого выделяются агпайтовые породы, имеется избыток щелочей над алюминием. Натрий связывает фтор с образованием виллиомита, а хлор — с образованием содалита, который нередко является вторичным, развиваясь по нефелину. Содалит нередко ассоциирует с виллиомитом в интрегитиях между породообразующими минералами. Для гидротермальной стадии минералообразования агпайтовых пород и пегматитов минералы фтора и хлора нехарактерны.

Типоморфным минералом, содержащим серу, в агпайтовых породах является содалит (0.13—0.98% S), с которым связана основная масса серы. Сульфиды мало характерны для этой группы пород. Из сульфидов наиболее распространены сфалерит, галенит и молибденит.

В Илматуссаакском массиве, в одном из пегматитов, Е. И. Семеновым (ИМГРЭ) недавно обнаружен новый сульфид, получивший название халькоталлита (Cu_3TlS_2). Ассоциация серы с натрием — одна из характерных особенностей геохимии серы в агпайтовых нефелиновых сиенитах. Избыток щелочей (натрия) в расплаве препятствовал образованию сульфидов, равно как и удалению из него серы постмагматическими процессами, поскольку сера при формировании пород связывалась натрием, входя в состав содалита. Поэтому сульфиды не характерны для постмагматических процессов минералообразования, связанных с агпайтовыми нефелиновыми сиенитами. Даже сульфиды железа (пирит, пирротин) встречаются очень редко в этих породах, несмотря на высокое содержание серы и железа в расплаве, из которого формировались агпайтовые породы. Например, в породах Ловозерского массива среднее содержание серы в пересчете на S около 0.10%, 3.45% Fe^{3+} и 0.78% Fe^{2+} .

Из минералов, содержащих фосфор, в агпайтовых породах и пегматитах установлены ломоносвит (5.60% P), беталомоносвит (7.03—8.08%), беловит (12.60—12.77%), стенструпин (1.63—3.57%), эрицит (7.75—10.60%). В этих минералах (за исключением эрицита) характерна ассоциация фосфора с натрием. Из минералов, содержащих фосфор, особый интерес представляют ломоносвит, беталомоносвит и другие из группы ломоносвита. Имеющийся в их составе фосфор легко выщелачивается дистиллированной водой. По данным А. Д. Халилова (1966), изоморфизм фосфора с кремнием в ломоносвите—беталомоносвите отсутствует и атомы этих элементов четко разделены в пространственно-обособленных участках анионной части структуры. Пространственная обособленность и электронейтральность натрий-фосфатной части структуры хорошо объясняет легкую ее выщелачиваемость водой из минерала.

В агпайтовых нефелиновых сиенитах установлено большое число минералов, содержащих воду, а именно натролит (8.9—9.5% H_2O), анальцит (9.54%), уссингит (3.70—3.80%), мурманит (10.2—12.5%), эпистолит (11.01%), ловозерит (15.0%), герасимовскит (18.5—20.5%), ненадквичит (10.84—11.34%), стенструпин (7.28—12.74%), рабдофанит (7.40%) и др. Первые два минерала не являются типоморфными для агпайтовых пород, они широко распространены и среди миаскитовых нефелиновых сиенитов.

Минералы пегматитов агпайтовых нефелиновых сиенитов более разнообразны, чем породы, с которыми они генетически связаны. Это в первую очередь относится к минералам, содержащим редкие элементы. Например, в агпайтовых породах Ловозерского массива из редкоземельных минералов найдены три минерала (лопарит, металопарит, ринколит), а в пегматитах генетически с ними связанных — 9 минералов (лопарит, ринколит, ловчоррит, нордит, стенструпин, карнасуртит, беловит, гидроцерит, эрицит). В породах того же массива бериллиевые минералы не обнаружены, а в пегматитах установлено 10 минералов: чкаловит, бериллосодалит (тугтузит), эвидимит, эпидидимит, лейкофан, карпинскит, бериллит, сферобетрандит, гельбертрандит и гентгельвин.

Минералогия агпайтовых содалит- и нефелинсодержащих пород и генетически связанных с ними нефелиновых сиенитов очень разнообразна. В них наряду с типоморфными минералами агпайтовых пород имеют большое распространение и минералы, входящие в состав миаскитовых нефелиновых сиенитов, а также и других типов пород, например микроклин, альбит, нефелин, анальцит, натролит и др.

В Ловозерском массиве, в основном сложенном агпайтовыми породами, установлено свыше 159 минералов и их разновидностей. Из них в породах 86 минералов, а в пегматитах — 131. Большинство минералов

относится к силикатам (98 минералов и их разновидностей), менее разнообразны представители других групп: окислы и гидроокислы — 33, фосфаты — 7, карбонаты — 6, сульфаты — 2, вольфраматы — 1, галогениды — 2, сульфиды и их аналоги — 10. В Илимауссакском массиве найдено свыше 106 минералов, причем большинство из них (72) тоже относится к силикатам, к окислам и гидроокислам — 13 минералов, фосфатам — 3, карбонатам — 1, галогенидам — 2, сульфидам и их аналогам — 15.

Многие минералы впервые изучены и описаны на материале щелочных массивов — Ловозерского и Илимауссакского (Bøggild, 1953; Sørensen, 1962; Власов и др., 1965). К их числу из Ловозерского массива относятся следующие минералы и их разновидности: беловит, белянкинит, бериллит, бериллосодалит, беталомоносовит, виноградовит, власовит, гакманит, гельбертрандит, герасимовскит, гидросодалит, гидроцерит, карнасуртит, карпинскит, келдышит, кулетскит, лабунцовит, лампрофиллит, ловозерит, ломоносовит, марганостенструпин, металонарит, метамурманит, марганонептунит, мурманит, натроопал, ненадкевичит, нордит, рамзаит, сейдозерит, сферобетрандит, чинглукуит, чкаловит, циркониевый опал, цирфесит, бесхлорный шайрерит. На материале из массива Илимауссак описаны следующие новые минералы: арфведсонит, бритолит, игдлоит, илимауссит, науяказит, ринкит, содалит, стенструпин, соренсенит, тугтупит, уссингит, халькоталлит, шизолит, эвдиалит, энигматит, эпистолит и TR-джоакинит.

Большинство из новых минералов, описанных на материале из Ловозерского и Илимауссакского массивов, являются типоморфными минералами агпаитовых нефелиновых сиенитов.

Лишь немногие из типоморфных минералов агпаитовых пород описаны на материале из других массивов. Таковы эгирин, ринколит, эльпидит, астрофиллит, нептунит, эвдидимит, эпидидимит, лонарит, полилититонит, рабдофанит (эрицит), виллиомит.

Наибольшее число типоморфных минералов агпаитовых нефелиновых сиенитов относится к силикатам (40 минералов), к группе окислов и гидроокислов — 3 минерала, к фосфатам — 2, карбонатам — 1, сульфатам — 1, галогенидам — 1.

Вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Типоморфные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов и генетически связанные с ними пегматитов очень разнообразны. Это обусловлено в первую очередь составом расплава (избыток щелочей над алюминием, преобладание натрия над калием, обогащение редкими элементами и летучими компонентами), из которого формировались агпаитовые породы.

2. Для агпаитовых пород и пегматитов характерны типоморфные минералы, имеющие в своем составе натрий.

3. Большое число типоморфных минералов агпаитовых нефелиновых сиенитов имеет в своем составе редкие элементы (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Be, Li и др.). Минералы, содержащие редкие элементы в пегматитах, распространены более широко, чем в породах. Для агпаитовых пород очень характерны также и минералы, содержащие Cl и S (содалит), F (виллиомит), P (минералы группы ломоносовита) и H₂O (уссингит, ловозерит, мурманит, стенструпин и др.).

4. Большинство типоморфных минералов агпаитовых пород и пегматитов относится к силикатам.

5. Высокое содержание щелочей в расплаве, из которого формировались агпайтовые породы, препятствовало удалению из него постмагматическими растворами как редких элементов, так и F, Cl и S, поэтому для гидротермалитов, связанных с агпайтовыми породами, мало характерны минералы, содержащие эти элементы.

Литература

Власов К. А., М. В. Кузьменко, Е. М. Еськова. (1959). Ловозерский щелочной массив. Изд. АН СССР.

Герасимовский В. И., В. П. Волков, Л. Н. Когарко, А. И. Поляков, Т. В. Сапрыкина, Ю. А. Балашов. (1966). Геохимия Ловозерского щелочного массива. Изд. «Наука».

Когарко Л. Н. (1961). О бесхлорном шайрерите нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (Кольский полуостров). ДАН СССР, т. 139, № 2.

Халилов А. Д., Е. С. Макаров. (1966). Кристаллохимия минералов группы мурманита-ломовосовита. Геохимия, № 3.

Boggild O. B. (1953). The mineralogy of Greenland. Medd. om Grønland, 149, № 3.

Bøndam J., J. Ferguson. (1962). An occurrence of villiamite in the Himaussaq intrusion, South Greenland. Medd. om Grønland, 172, № 2.

Hansen J. (1966). VI. Niobium- et værdifuldt metal. Pa spor af sjældne mineraler i Sydgrønland. Tidsskriftet Grønland.

Семенов Е. И., В. И. Герасимовский, Н. В. Максимова, С. Андерсен, Петерсен О. В. (1965). Sorensenite, a new sodium-beryllium-tin-silicate from the Himaussaq intrusion, south Greenland. Medd. om Grønland, 181, № 1.

Семенов Е. И., Н. Сørensen. (1966). Eudidymite and epididymite from the Himaussaq alkaline intrusion, South Greenland. Medd. om Grønland, 181, № 2.

Sørensen H. (1962). On the occurrence of steenstrupine in the Himaussaq massif Southwest Greenland. Medd. om Grønland, 167, № 1.

Л. Н. ОВЧИННИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭНДОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

Геология — наука не экспериментальная; экспериментальные исследования в познании различных геологических процессов, особенно протекавших в эндогенных условиях в глубоком прошлом, могут играть только вспомогательную роль. Однако мы все более убеждаемся, что при изучении такого сложнейшего многообразного процесса, как эндогенное рудообразование, без эксперимента, без соответствующего моделирования обойтись нельзя, тем более что многие весьма важные для геологии физико-химические вопросы не интересуют собственно физическую химию, развивающуюся в связи с запросами промышленности, и необходимые лабораторные исследования приходится ставить самим геологам.

Настоящая статья представляет собой попытку подвести некоторые итоги наших экспериментальных исследований в связи с изучением условий образования магматогенных месторождений и на конкретных примерах показать необходимость и пользу эксперимента. Сложный процесс образования рудного месторождения, локализующегося за пределами материнской среды, подразделяется на три этапа: 1) явления, происходящие в магматическом расплаве, 2) явления в породах кровли, обусловленные движением отделившегося рудообразующего флюида, 3) явления на месте рудоотложения. Рассмотрим, что дало экспериментальное изучение некоторых из этих явлений и как оно помогло понять закономерности и механизмы экстракции и мобилизации металлов, их концентрации и переноса.

МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ, ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВЫНОСА ИЗ МАГМАТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

Гранитный расплав имеет весьма сложный состав и неоднородное строение, представляя собой микрогетерогенную ионно-электронную жидкость, содержащую, помимо преобладающей силикатной части и растворенных в ней газов, рассеянные мельчайшие капли электронной жидкости, состоящей из металлов или их сульфидов (Овчинников, 1959). Такое состояние металлов в расплаве присуще ему с момента зарождения, но может также дополнительно возникать и усиливаться в связи с изменением внешних условий или состава расплава. Ионная силикатная жидкость в свою очередь также микрогетерогенна с естественной тенденцией к расслоению (ликвации) и отделению при этом той части рудообразующих элементов, которая находится в ионной форме и не входит в состав электронной жидкости. Для того чтобы этот процесс ликвации и отделения металлов про-

явился, достаточно падения температуры и давления, вызванного подъемом магмы из более глубоких частей земной коры в благоприятную для рудообразования зону. Не менее важной причиной отделения металлов может являться также и изменение состава расплава, вследствие, например, взаимодействия его с известняками или другими богатыми кальцием породами. Выплавление этих пород не только содействует отделению электронной жидкости, но и приводит к вытеснению из силикатного расплава рудообразующих элементов, находящихся в ионной форме.

С момента внедрения и начала дистилляции магматических газов мельчайшие капли металлической электронной жидкости начинают коалесцировать и, аналогично процессу пенной флотации, выносятся газовыми пузырьками вверх в породы кровли, а впоследствии и в затвердевшие верхние части массива. В процессе выноса продолжается дальнейшее собирание капель рудного вещества и одновременно их растворение в газах, что при направлении газовых пузырей среди твердых пород уже в виде струй по благоприятным тектоническим путям приводит к образованию длительно существующих металлоносных флюидальных потоков.

Такой механизм экстракции металлов, их концентрации и выноса из расплава мог быть раскрыт и понят только благодаря специальным моделирующим опытам (Овчинников, Меттих, 1958), а затем уже и в сопоставлении с физико-химическими закономерностями промышленных металлургических процессов. Металлургические процессы, между прочим, не только в данном случае, но и во многих других могут снабжать геологов хорошими аналогиями и использоваться в качестве моделей природных явлений в пределах тех же ограничений, которые накладываются на эксперимент в эндогенной геологии вообще.

Многочисленные повторенные опыты показали, что железо, медь, олово, кобальт, никель, свинец и другие металлы вначале в виде мельчайших капелек рудной жидкости равномерно насыщают гранитный расплав. Затем эти капли укрупняются, коалесцируют как сами по себе, так и в основном с помощью пузырьков газа. Ход этого процесса удалось документально зафиксировать от стадии к стадии таким образом, что даже не пришлось прибегать к воображению для приведения в стройную систему отдельных разрозненных фактов. Было зафиксировано, в частности, как из отдельных мелких рассеянных капелек возникают вокруг газовых пузырьков несколько более крупные их концентрации, переходящие затем в непрерывные каймы. Эти каймы вскоре оказываются уже внутри пузырьков, превращаясь на следующем этапе в рудную каплю заметных размеров. Такие капли впоследствии выносятся вверх и после затвердевания расплава наблюдаются на его поверхности в виде шариков.

Описываемые опыты одновременно заставили обратить внимание и на другие важные с точки зрения рудогенеза явления. Часть рудных шариков в некоторых опытах оказывалась на стенках тигля значительно выше поверхности расплава, свидетельствуя тем самым о способности газов, содержащихся в данном расплаве, транспортировать рудное вещество и за его пределы. С другой стороны, отделившаяся от силикатного расплава рудная часть, не успевшая полностью вынестись к моменту его затвердевания, может концентрироваться в трещинах, имитируя жильные тела. Этот факт довольно существен, так как образование таких жильных тел происходит в магматическую стадию из расплава, отделившегося ранее или одновременно с кристаллизацией силикатной части, а не в результате более позднего наложения на вмещающие породы, как обычно мы привыкли интерпретировать такие кажущиеся недвусмысленными геологические взаимоотношения.

Экспериментально воспроизведенный механизм концентрации и выноса рудного вещества из магматического расплава чрезвычайно важен

тем, что с его помощью происходит удивительнейший процесс извлечения металлов, находящихся в рассеянном состоянии, и их концентрирование до масштабов промышленных месторождений. В кратковременных опытах удалось увеличить концентрацию рассеянной в граните меди, например, в 500 раз. В природных условиях при действии такого механизма, сопровождающего длительный осмотический поток рудообразующих растворов (Овчинников, 1967), образование постмагматического месторождения металла, рассеянного ранее в магме, представляется совершенно закономерным и даже банальным. Хочется подчеркнуть, что без эксперимента трудно было бы установить подобную возможность экстракции и выноса рассеянных металлов из магмы и найти этому простое объяснение.

Газовым пузырькам не всегда удается увлекать капли рудного вещества кверху и в некоторых редких опытах можно было наблюдать наряду с большим количеством шариков, вынесенных на поверхность, небольшое их число опустившимися книзу, на дно тигля. Это показывает принципиальную возможность образования собственно магматических месторождений при концентрации металла с помощью описанного выше механизма: обязательное существование электронной жидкости в виде рассеянных капелек, коалесценция этих капелек и концентрация рудного вещества в нижних или других внутренних частях магматического очага. Разнообразие условий, при которых может это происходить, включая различные составы расплава, взаимодействие с боковыми породами, различие времени отделения в связи с разными термодинамическими условиями и приводит ко всему тому разнообразию взаимоотношений рудных тел с материнскими вмещающими породами, к разнообразию типов магматических месторождений, которое наблюдается в природе. В частности, отделившееся ранее рудное вещество может кристаллизоваться последним.

Наиболее благоприятные условия образования собственно магматических месторождений существуют в габбровом расплаве в связи с малым содержанием газов в нем, малой вязкостью и большей непроницаемостью твердой кровли на обычно большей глубине формирования габбровых интрузивов.

Эксперимент дал возможность обратить внимание и на явления совершенно иного плана, происходящие в габбровом (базальтовом) расплаве и также имеющие значение для рудообразования. В условиях контакта расплава базальта с известняком происходит интенсивное химическое взаимодействие между этими породами с образованием реакционных зон. Это взаимодействие осуществляется не простым растворением известняка в базальте, а путем биметасоматического обмена компонентами между ними. В известняк в значительных количествах диффундируют кремний, алюминий, магний, натрий, калий, а в базальт из известняка в свою очередь кальций с повышением его содержания в базальте более чем в 2.5 раза.

В этом процессе наряду с прочими порообразующими элементами происходит также интенсивный вынос из базальта железа, которое, обособляясь и концентрируясь, замещает известняк с образованием моделей рудных тел. Одновременно с железом выносятся и металлы-примеси: кобальт, никель, титан, хром, медь, свинец и др. Все это дает возможность предполагать образование таким путем некоторых типов титаномагнетитовых месторождений, сопровождаемых пироксенитами и другими богатыми кальцием основными и ультраосновными породами.

С другой стороны, биметасоматический обмен компонентами между расплавом базальта (габбро) и известняком с дифференциальным перемещением вещества, характеризуемым рядом подвижности перемещенных элементов, совпадающим с теоретическими представлениями и данными геологических наблюдений, свидетельствует о возможности широкого рас-

пространения магматического замещения и образования, в частности магнезиальных скарнов (там, где они связаны с габброидами), не только в результате реакционного взаимодействия доломитов с растворами, выделяющимися из кристаллизующейся магмы, но и путем непосредственного взаимодействия самой магнезиальной магмы с известняками.

ГАЗОВЫЙ ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ ЗА ПРЕДЕЛАМИ РАСПЛАВА

Реальные термодинамические условия отделения водного рудообразующего раствора от магматического расплава, а главное — сам механизм этого отделения предопределяют его газообразное состояние как единственно возможное в этом случае (Овчинников, 1967). Однако среди геологов издавна укоренилось отрицательное мнение о газах как мобилизаторах и переносчиках рудного вещества, вследствие якобы малой растворимости металлов в них. Простейшее моделирование показывает, что это совсем не так. Водяной пар, так же как и другие пары и газы, участвующие в рудообразовании, обладает значительной способностью растворения нелетучих веществ, вполне обеспечивающей перенос компонентов, слагающих как рудную, так и нерудную части постмагматических месторождений (Овчинников, Максенов, 1962).

Большая серия опытов при значительном разнообразии условий весьма наглядно показала интенсивный вынос водяным паром из гранитного расплава значительных количеств как породообразующих элементов, так и металлов-примесей. При этом установлено, что, как и в жидких средах (силикатном расплаве, водном растворе), при газовом переносе осуществляется дифференциальное перемещение элементов и они в моделирующей колонке пород кровли удаляются на различное расстояние от расплава. В конкретных опытах закономерно устанавливается, в частности, такой ряд подвижности выносимых рассеянных металлов:



Наиболее подвижны медь, свинец, кобальт, никель, железо и некоторые другие металлы за пределами колонки осаждаются в высоких концентрациях кусочками известняка, помещенными в склянку с конденсатом. В противоположность этому породообразующие кремний, алюминий, калий и натрий в главной своей массе остаются растворенными в конденсате.

Попутно привлекает внимание и такой факт. В примыкающей к расплаву колонке известняка конденсация пара, наступавшая на значительном удалении от расплава, сопровождалась выпадением железа и некоторых других металлов (марганца, меди, свинца), визуально хорошо наблюдаемым в виде четкой бурой зоны. Это подчеркивает, вероятно, одно из важных значений газов в постмагматическом рудообразовании, когда при переносе газами металлов только одна смена газового состояния раствора на жидкое может вызвать рудоотложение.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА ГОРНЫЕ ПОРОДЫ И МИНЕРАЛЫ

Опыты показывают, что газы легко экстрагируют рассеянные металлы также и из твердых горных пород. Так, например, вынос элементов-примесей из гранита водяным паром при температуре 600°С составляет 50—99% их исходного содержания (Овчинников, Максенов, 1962). Из полевого шпата и слюды водяной пар выносит в заметных количествах

не только минералообразующие, но и рассеянные элементы даже при 300° С — температуре весьма умеренной.

Насколько этот процесс характерен и важен для мобилизации металлов, рассеянных в твердых горных породах, может свидетельствовать табл. 1, характеризующая вынос водяным паром свинца из микроклина (Овчинников, Масалович, 1966а). Произведя несложные расчеты, нетрудно убедиться, что даже при таком источнике, как микроклин, длительно действующий поток рудообразующего флюида (агрегатное состояние которого становится не так важным) может извлечь свинец из этого минерала, собрать и отложить его в виде промышленного месторождения достаточных масштабов.

В целом такие опыты убеждают, что проблемы источника и транспортера металлов при образовании эндогенных месторождений разного генезиса не существует. Нет и предмета для дискуссии в общем виде между неоплутонистами и неонептунистами. Можно спорить об источнике металла, путях его переноса и механизме концентрации только в связи с образованием того или иного конкретного месторождения. Возможности для создания промышленных рудных концентраций в земной коре очень велики и разнообразны благодаря легкой экстракции и мобилизации металлов из их первоисточников различного происхождения всепроникающими экстрагентами, транспортерами и концентраторами в виде вод и газов также различного происхождения. К такому выводу приводят многочисленные эксперименты, осуществить которые весьма легко и которые, между прочим, были начаты еще в прошлом веке.

При участии водяного пара может происходить не только экстракция металлов из твердых горных пород, но и контактовое взаимодействие последних. Так, например, при пропускании водяного пара через контактовую зону диабаз и известняка, гранита и известняка при температуре всего 300—350° С наблюдается отчетливое перемещение компонентов с образованием модели биметасоматических зон. Известняк на контакте с диабазом обогащается кремнием, алюминием, натрием, медью, а в контактовой зоне диабаз в свою очередь уменьшается содержание кремния, железа и увеличивается количество алюминия и меди. На контакте с полевым шпатом в этих же условиях известняк обогащается натрием, алюминием, кремнием. Направление контактовых преобразований находится в соответствии с наблюдаемым в природе процессом метасоматической десиликации, исследованным Д. С. Коржинским. Закономерное накопление меди в диабазе и известняке контактовой зоны дает возможность предполагать, что в этих условиях может осуществляться и рудный процесс.

Следует подчеркнуть, что эти и описанные ранее опыты указывают на такое поведение газовых растворов, которое полностью аналогично поведению растворов жидких, и противопоставление одного агрегатного состояния другому в различных гипотезах эндогенного рудообразования лишено смысла.

Таблица 1

Содержание свинца в растворе, образующемся при воздействии воды на микроклин ($\text{мг} \cdot 10^{-4}/\text{л}$)

Т°, С	Р, кг/см ²		
	300	500	700
250	23		57
300		68	
350	102	121	90
400	93	228	324
450	16	86	80
500	18		223
600	35	195	

Примечание. В исходной пробе весом 41,42 г содержится свинца 8,08 мг.

Внутреннее строение, состояние и свойства растворов при повышенных температурах и давлениях, соответствующим тем, при которых формируются постмагматические месторождения, существенно иные, чем в обычных условиях, что служило непреодолимым препятствием для нахождения сколь-либо удовлетворительного объяснения переноса гидротермами больших количеств металлов и прочих минералообразующих химических элементов. Успехи, достигнутые за последнее десятилетие в области химии высоких температур и давлений, позволяют более приблизиться к пониманию происходящих в этом случае явлений. Однако и здесь такое понимание пришло не непосредственно из знакомства с соответствующей химической литературой, а из описанных выше моделирующих опытов, с одной стороны, и из специально поставленных экспериментов — с другой.

Основной закономерностью поведения растворенного вещества в водных растворах электролитов является его стремление к ассоциации при повышении температуры и давления, приводящее к комплексообразованию и полимеризации, что в свою очередь и влечет за собой наблюдаемое в природе и в моделирующих опытах резкое повышение растворимости вещества и термической устойчивости растворов.

Вопрос о комплексных соединениях как одной из преобладающей форм переноса металлов в рудообразующих растворах в настоящее время обсуждается активно. Интерес к комплексным соединениям, которые по многим признакам должны играть большую роль в гидротермальном рудообразовании, нашел отражение и в экспериментальных исследованиях. Главным образом внимание было обращено на хлориды щелочных металлов, так как постоянное и обязательное присутствие в рудообразующих растворах натрия и калия будет приводить к образованию устойчивых комплексов с хлором.

Опыты производились с двойными солями: $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_3$, $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_3$, $\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_2$, $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{NaCl} \cdot \text{PbCl}_2$ и некоторыми другими. Из многих интересных результатов остановимся только на главном.

Вначале было необходимо получить доказательства существования в гидротермальных условиях таких важных для рудообразования хлорацидокомплексов, как тетрахлорферрат натрия, калия, комплексная железосодержащая кислота и др., и изучить их термическую устойчивость и другие свойства (Овчинников, Шляпников, 1966). Было установлено, что комплексные соединения типа $\text{M}^+\text{M}^{3+}\text{Cl}_4$ устойчивы при высоких температурах, диссоциируя и в газовой фазе в небольшой степени. Устойчивость комплекса NaFeCl_4 экспериментально подтверждена до 500°C . Подтверждена также устойчивость в присутствии 20% NaCl в жидкой, паровой и газовой фазах воды до $350\text{--}500^\circ\text{C}$ и других комплексных соединений: Na_2CuCl_4 , Na_2FeCl_4 , Na_2PbCl_4 . Были получены определенные сведения также и о комплексе Na_2CoCl_4 , комплексных тиосульфатах, железо-алюминиевых и железо-кремниевых комплексах.

Какие же свойства изученных комплексных соединений важны для гидротермального рудообразования?

Присутствие в слабо солянокислом растворе натрия или калия многократно увеличивает извлечение железа и других металлов из минералов и горных пород с обязательным образованием комплексного хлорферрата. Степень извлечения пропорциональна содержанию щелочных металлов в растворе и в конкретных опытах по сравнению с растворами, где эти металлы отсутствуют и нет условий для образования комплексов, для железа возрастает в 5—20 раз, меди и серебра — в десятки раз, кобальта и никеля — в 5—6 раз, ванадия, марганца — в 1.5—3 раза и т. д. Разные элементы выносятся в различных количествах, в закономерной зависимости

от константы нестойкости образуемого тем или иным элементом хлоридного комплекса.

Влияние содержания натрия на миграцию железа в растворах наглядно может быть проиллюстрировано простыми моделирующими опытами. Водный раствор с различным содержанием хлористого натрия проходил через биотит или пироксен; выносимое им железо из этих минералов отлагалось в покрывающем карбонатном слое. При этом количество осаждаемого в известняке железа увеличивается пропорционально увеличению содержания натрия в растворе. Такие содержащие натрий растворы выносят железа в 40 раз больше по сравнению с растворами без натрия при сохранении прочих равных условий. При нагревании железосодержащих хлоридных растворов количество железа, выпадающего в осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, строго соответствует той его части, которая в данных условиях оказалась не связанной в комплексном ионе. При избытке щелочных металлов осаждения железа вообще не происходит, так как в этом случае оно все входит в состав комплекса. Хлористый натрий также резко повышает растворимость хлоридов алюминия, олова, титана. Характерно, что на гидролиз железа наряду с натрием и калием равным образом влияет и кальций.

Присутствие в растворе NaCl совместно с CuCl_2 приводит к образованию хлоро-медного комплекса, что сразу препятствует осаждению меди сероводородом, полностью осаждающейся в виде CuS из растворов без NaCl в тех же условиях опыта.

Образование комплексов типа NaFeCl_4 способствует не только переходу в газовую фазу воды значительного количества железа, которое растет с повышением температуры, но и легкому образованию магнетита при взаимодействии газа с известняком, чего не происходит в контрольных опытах с теми же растворами, но без хлористого натрия. При содержании NaCl в воде ранее образованный твердый $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинает растворяться даже при температурах ниже 100°C , а затем, выносясь в верхнюю часть автоклава, железо переотлагается на кальците в виде магнетита.

Некоторое принципиально одинаковое поведение металлов в паровой и жидкой фазах H_2O говорит о сохранении одних и тех же комплексов в обеих фазах. Подвижность и дальность переноса металлов при определенном градиенте падающей температуры в ранее описанных опытах оказываются пропорциональными величине показателя константы нестойкости гидрооксокомплексов этих металлов.

Последние опыты Д. С. Шляпникова засвидетельствовали не только существование силикатных комплексов железа и меди в присутствии калия и натрия, но и их термическую устойчивость. Определенное значение в гидротермальных растворах могут иметь также смешанные полиядерные железо-алюминиевые гидроксо- или хлоридные комплексы, также являющиеся, как показывают исследования, термически весьма устойчивыми.

Образование устойчивых анионных комплексов тяжелых металлов в растворах хорошо подтверждается резким возрастанием адсорбции из этих растворов анионнообменными смолами железа, кобальта, меди при увеличении концентрации NaCl и повышении температуры. Несомненно, что присутствие хлористого натрия в гидротермальных растворах значительно изменяет способность металлов к адсорбции в горных породах и влияет на величину и направление фильтрационного эффекта. Комплексообразование в хлоридных растворах в сочетании с ионнообменной адсорбцией и прочими явлениями, сопровождающими фильтрацию растворов, представляет собой важный фактор, обуславливающий перенос и дифференциацию металлов в процессах рудообразования.

Комплексообразование в гидротермальных растворах — чрезвычайно обширная область исследования со множеством независимых перемен-

ных. Проведенные опыты только оттеняют важность проблемы, намечая конкретные закономерности в самом общем и предварительном виде.

УСЛОВИЯ ДВИЖЕНИЯ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ПЕРЕМЕЩЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

Длительное прохождение гидротермальных рудообразующих растворов через толщи горных пород от их источника к месту рудоотложения осложнено многообразными физическими и химическими явлениями. Большое значение при этом имеет тот факт, что движение растворов совершается не столько свободным течением по трещинным полостям и зонам, сколько путем инфильтрации — просачивания через поры и микротрещины горных пород. Метасоматическая переработка громадных объектов метаморфизируемых толщ также немислима без такой фильтрации. При просачивании осуществляются разнообразные процессы взаимодействия между раствором и породой. Понять эти процессы и выяснить какие-либо закономерности невозможно без соответствующего моделирования.

В теории эволюции гидротермальных растворов, предложенной Д. С. Коржияским, ведущая роль принадлежит кислотно-основному фильтрационному эффекту, возникающему при прохождении растворов через пористые среды вследствие разной проницаемости этих сред для кислотных и щелочных компонентов. Существование фильтрационного эффекта подтверждено экспериментально (Овчинников, 1956). Результаты опытов изложены в ряде статей и общезвестны. Остановиваться на них вновь не имеет смысла, тем более что все опыты в этом направлении ограничивались условиями нормальных температур и давлений.

В последнее время нам с А. М. Масаловичем удалось провести некоторые экспериментальные исследования по фильтрации растворов при повышенных температурах и давлениях (Овчинников, Масалович, 1966). Полученные результаты расширяют наши знания закономерностей фильтрации растворов, по-иному освещая роль фильтрационного эффекта в гидротермальном рудообразовании.

Было поставлено несколько серий опытов по фильтрации растворов хлоридов никеля, цинка, магния через порошки рутила, циркона и кварца с размером зерен от 20 до 60 мк. Опыты проводились при давлениях до 300 кг/см² и температурах от 20 до 400° С; значительная часть опытов была выполнена в условиях непрерывно повышающейся температуры при сохранении постоянного давления. В результате было установлено, что при повышении температуры резко возрастает полнота гидролиза испытуемых растворов, приводящая без фильтрации и изменения концентрации к значительному повышению их кислотности. В выходящем из автоклава растворе, сохраняющем постоянную концентрацию, рН в конечном итоге может уменьшаться до 3.0 при его значении в исходном растворе равном 6.0. Уменьшение величины рН прямо пропорционально повышению температуры и связано с закономерным процессом образования гидрополимеров с участием ионов ОН⁻.

С другой стороны, во всех опытах по фильтрации независимо от материала фильтра при температуре 160—170° С начинается резкое уменьшение концентрации металла в фильтрате, быстро приводящее с дальнейшим повышением температуры к почти полной его задержке фильтром. При температурах 250—350° С концентрация в фильтрате никеля, например, падает до 5—20% его содержания в исходном растворе. Концентрация хлора при этом остается неизменной.

Задержка катионов фильтром обусловлена в первую очередь гидролитической полимеризацией растворов с образованием в них крупных

частиц и группировок, осложняющих продвижение раствора по порам фильтра в силу как электрокинетического их взаимодействия, так и простого влияния стерического фактора. Проведенные опыты, таким образом, позволяют констатировать, что на задержку растворенного вещества при фильтрации электролитов повышение температуры влияет двояко: при сравнительно невысоких температурах оно ее уменьшает, а в условиях, когда происходит интенсивный гидролиз, — значительно увеличивает. Последнее дает возможность предполагать большое значение гидролитической полимеризации в формировании фильтрационного эффекта при повышенных температурах и давлениях. В нагретых водных растворах связанный с повышенной температурой гидролиз сам может вызвать фильтрационный эффект, а не наоборот, как это представлялось нам на основании опытов по фильтрации холодных растворов.

При фильтрации растворов возможны по крайней мере три способа осаждения металлов: ионный обмен, сорбционные процессы, полимеризация. Присутствие в растворе полимерных группировок во многом определяет процесс фильтрации через минеральные фильтры. В частности, ионы водорода будут легко проходить вслед за хлором через отрицательно заряженные фильтры (какими являются все силикатные породы), что для полимерных группировок представляется более затруднительным из-за их размеров. Преобладающее удаление кислоты сдвигает равновесие и приводит к образованию новых полимерных группировок и эквивалентного количества кислоты; раствор над фильтром становится менее кислым по сравнению с исходным, а в фильтрате наблюдается волна кислотности, за которой двигаются более основные растворы.

Результаты опытов говорят о том, что в гидротермальных условиях будет возникать не катионно-анионный фильтрационный эффект, а к л о т ц о - о с н о в н о й, приводящий к разделению растворенного вещества и растворителя, оснований и сопутствующих кислот, так как при высоких температурах слабые электролиты полностью ассоциированы, а для солей слабых оснований и сильных кислот также характерно образование ассоциированных частиц. Вследствие меньших размеров, участвующих в растворе частиц, кислоты могут двигаться впереди ассоциированных группировок рудных компонентов.

В заключение статьи, характеризующей некоторые итоги наших экспериментальных исследований, хотелось бы вновь обратить внимание на крайнюю необходимость экспериментального моделирования природных процессов. Изучение различных минеральных равновесий, широко поставленное у нас и за рубежом, конечно, полезно и необходимо, но далеко не достаточно. Ход того или иного эндогенного процесса определяется не столько установлением равновесия в какой-то системе, сколько н а р у ш е н и е м одного равновесия, вызывающим стремление системы к другому равновесию, отвечающему новым условиям. Без установления причин и механизмов таких нарушений равновесного состояния мы никогда не сможем познать процесс в целом и выявить интересующие нас закономерности. В последнем случае избежать моделирования вряд ли возможно.

Литература

О в ч и н н и к о в Л. Н. (1956). Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным. ДАН СССР, т. 109, № 1.

О в ч и н н и к о в Л. Н., Л. И. М е т т и х. (1958). Связь рудообразования с ассимиляцией по экспериментальным данным. Тр. 5-го совещ. по экспер. и техн. минералогии и петрографии, Изд. АН СССР, М.

О в ч и н н и к о в Л. Н. (1959). Некоторые вопросы магматогенного рудообразования. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4.

О в ч и н н и к о в Л. Н. (1965). Об участии газов в постмагматическом рудообразовании и выделении пневматолитовой фазы. В кн.: Конфер. «Проблемы постмагматического рудообразования», т. II. Прага.

О в ч и н н и к о в Л. Н. (1967). Плутоногенные гидротермальные месторождения. В кн.: Генезис эндогенных месторождений. Изд. «Наука», М.

О в ч и н н и к о в Л. Н., В. Г. М а к с е н к о в. (1962). Экспериментальное изучение контактовых процессов. В кн.: Эксперимент. иссл. в области глубинных процессов. Изд. АН СССР, М.

О в ч и н н и к о в Л. Н., А. М. М а с а л о в и ч. (1966а). Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области. В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. Изд. «Наука», М.

О в ч и н н и к о в Л. Н., А. М. М а с а л о в и ч. (1966б). Некоторые экспериментальные данные по фильтрации растворов при повышенных температурах и давлениях. В кн.: Матер. II конфер. по околорудн. метасоматизму. Л.

О в ч и н н и к о в Л. Н., Д. С. Ш л я п н и к о в. (1966). Перенос металлов в виде комплексных соединений. В кн.: Иссл. природн. и техн. минералообразования. Изд. «Наука», М.

Д. С. КОРЖИНСКИЙ

РЕЖИМ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОМЕТАЛЬНОСТИ ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

В отношении процессов гранитизации в настоящее время наибольшее распространение имеет гипотеза анатексиса, т. е. избирательного вытравливания гранитов в зонах глубокого опускания и прогревания земной коры. Наиболее обстоятельное рассмотрение этой гипотезы дано в недавних исследованиях К. Р. Менерта (Mehnert, 1959, 1960, 1962), который не только развивает и защищает эту гипотезу, но и объективно останавливается на трудностях, с которыми она встречается, что делает эти работы особенно ценными.

Сопоставления средних составов осадочных толщ и замещающих их гранитов показывает, что граниты богаче щелочными металлами (K_2O и особенно Na_2O) и беднее фемическими компонентами. Для объяснения этого К. Р. Менерт прежде всего указывает на выжимание возникающего эвтектического расплава («мобилизат») из гранитизируемых пород, с образованием зон, сложенных остаточными, не вошедшими в расплав минералами («реститы»), обогащенных фемическими компонентами и глиноземом. Действительно, при гранитизации и образовании пегматитовых выделений среди гнейсов и кристаллических сланцев иногда наблюдаются биотитовые оторочки около кварц-полевошпатовых скоплений, которые указывают, что образование гранитов и пегматитов частично происходит за счет собирательной перекристаллизации полевых шпатов метаморфизируемых пород с механической усадкой фемических минералов. Однако эти меланократовые оторочки представляют лишь незначительную деталь процесса гранитизации, так как обычно их мощность не превосходит нескольких сантиметров. В целом же породы основного состава при гранитизации более или менее постепенно осветляются и замещаются гранитом с уносом фемических компонентов. В особенности невероятно допущение К. Р. Менерта, что такие основные породы гнейсовых комплексов, как «киндингиты», богатые кордиеритом, гранатом, силлиманитом, дистеном, биотитом, роговой обманкой и даже шпинелью и корундом, представляют собою «реститы», возникшие при гранитизации (Mehnert, 1959, стр. 176—177). Наоборот, при гранитизации всегда происходит замещение перечисленных минералов (кроме биотита) минералами гранита, тогда как дифференциация гнейса на гранит и такие основные «реститы» сопровождалась бы повышением химической энергии системы, что невероятно.

Признавая недостаточность имеющихся количеств «реститов» для объяснения анатектической гранитизации, К. Р. Менерт видит второй источник гранитных «мобилизатов» в нижележащих толщах, в которых происходит

дегранитизация. К. Р. Менерт (Mehnert, 1959), а вслед за ним и В. В. Белосусов (1966) в качестве зон дегранитизации указывают на метаморфические комплексы гранулитовой фации с характерными для них чарнокитовыми гнейсами. Основываясь на своих исследованиях докембрийских гранулитовых толщ Восточной Сибири (Коржинский, 1936, 1945) и экскурсионных наблюдениях над чарнокитовыми комплексами других районов (Индия, Канада, Норвегия), я должен решительно возражать против такого толкования. Прежде всего во всех этих формациях обширные площади занимают граниты и мигматиты, сопровождаемые зонами дебазификации всех пород, в том числе и чарнокитовых. Во-вторых, многие чарнокитовые породы являются мигматитами, произошедшими за счет гранитизации более основных пород, в частности за счет диабазов. Об этом неопровержимо свидетельствует нередко обнаруживаемая в них реликтовая бласто-офитовая структура, которая наблюдалась мною в основных чарнокитовых породах южного Прибайкалья и в районе г. Мадрас (Индия). Таким образом, в пределах глубин, доступных геологическим наблюдениям, зоны дегранитизации не установлены.

Большой заслугой сторонников метасоматической гранитизации («трансформистов») является то, что они привели обильные структурные доказательства формирования многих гранитных массивов за счет замещения осадочных толщ гранитами с частичным сохранением реликтов текстур, в противовес господствовавшим до них исключительно интрузивно-магматическим представлениям. Осадочные и вулканогенные толщи действительно часто замещаются гранитами с достаточно резким изменением химического состава, в частности с дебазификацией, что, конечно, не исключает случаев интрузивного образования гранитов. Однако с физико-химической точки зрения гипотеза трансформизма несостоятельна, так как не может объяснить устойчивости химического состава гранитов и их многоминеральность.

Гипотеза магматического замещения под воздействием потоков восходящих «трансмагматических растворов» основывается прежде всего на анализе парагенезисов минералов глубинных магматических пород, который показал полную подвижность H_2O , K_2O и Na_2O при кристаллизации магм (Коржинский, 1946, 1957). При этом содержание воды в магмах, как это в особенности проявляется при послемагматических процессах, не обнаруживает зависимости от содержания воды в исходных вмещающих породах (Коржинский, 1952, 1962). Далее, анализ парагенезисов минералов магматических пород показывает, что активность K_2O и Na_2O («щелочно-метальность») по простиранию тектонических зон обнаруживает значительное постоянство на протяжении тысяч километров. Этой активностью определяется не только качественный минеральный состав гранитов и других пород, но и их количественный минеральный состав. Это последнее объясняется тем, что эвтектические и котектические составы в каждой данной системе инертных компонентов зависят от общей кислотности-основности расплава, определяемой в значительной степени активностью вполне подвижных кислот и щелочей: повышение щелочности расплава сдвигает эвтектический состав в сторону кислотных (кремнезем) и наименее основных компонентов; обратное явление имеет место при повышении кислотности расплава (Коржинский, 1960, 1966). В настоящее время эта закономерность подтверждается и экспериментальными данными. Так, например, как показал Х. Платтен (Platten, 1965), в расплавах системы кварц—альбит—ортоклаз прибавление HCl расширяет поле кристаллизации кварца. Таким образом, активность вполне подвижных кислот и щелочных металлов предопределяет и качественный и количественный минеральный состав магматических пород. Далее оказывается, что поперек простирания тектонических зон тип пород

резко изменяется; а именно, по направлению к платформам щелочность магматических пород возрастает.

Эти соотношения приводят к представлению, что гранитизация вызывается *восходящими потоками подвижных компонентов*, имеющих глубинное подкоровое происхождение («колонны фильтрации» П. Термье). Поскольку эти вещества проникают через образующуюся магму, они могут быть названы «сквозьмагматическими» или, лучше, «транзмагматическими растворами». Наиболее важными для петрогенезиса их компонентами являются H_2O , K_2O , Na_2O , а также летучие кислоты HCl , H_2S и пр. Эти растворы несут тепло и потому вызывают избирательное расплавление пород, сопровождаемое одновременным растворением одних компонентов и отложением других, что сходно с метасоматическим замещением и поэтому было названо «магматическим замещением» (Коржинский, 1952). Существование потока растворов, направленного от магмы в гранитизируемые породы, доказывается также тем, что при гранитизации карбонатных и вообще основных пород происходит повышение щелочно-металлическости, вплоть до образования нефелиновых сиенитов при гранитизации доломитов. Это объясняется взаимным усилением оснований при вступлении растворов в более основные породы. При процессах диффузионных или при обратном направлении фильтрации растворов (т. е. при поглощении магмой воды из вмещающих пород) такое повышение щелочности было бы невозможным.

Явления магматического замещения не ограничиваются гранитизацией в глубинных гнейсовых комплексах, но проявляются на всех глубинах вплоть до гипабиссальных, а может быть, и субвулканических («порфиритизация» известняков и других пород; Г. Л. Поспелов, 1955). Во многих случаях магматическое замещение не может быть объяснено ни региональным прогревом толщ, ни «астенолитами» В. В. Белоусова (1966), но естественно может быть объяснено восходящими потоками растворов вдоль глубинных разломов.

Как известно, при метаморфизме изотопный состав кислорода пород изменяется: содержание тяжелого изотопа O^{18} в осадочных породах понижается, приближаясь к таковому гранитов (Rankama, 1954; Донцова, 1966). Это странное явление скорее всего, как мне кажется, может быть объяснено промывкой толщ метаморфизируемых пород фильтрационным потоком транзмагматических растворов.

Но тут возникает следующий вопрос. Как могут при гранитизации производить дебазификацию осадочных толщ растворы, исходящие из больших глубин, вероятно из верхней мантии, и потому первоначально насыщенные в отношении весьма основных пород или расплавов? В данной статье я впервые пытаюсь ответить на этот трудный вопрос. Обратимся для сравнения к автометасоматическим процессам в гранитах. При кристаллизации магмы освобождаются кислотные компоненты, не входящие в состав кристаллизующихся минералов. Эти кислотные компоненты на месте выделения, естественно, не реагируют с кристаллизующимися минералами. Однако по мере подъема в более охлажденные, вполне раскристаллизованные зоны гранита, преимущественно в выступах кровли, послемагматические растворы начинают производить кислотное выщелачивание гранита с его грейзенизацией и окварцеванием. Здесь очевидно, что охлаждение восходящих растворов вызывает повышение активности содержащихся в них кислотных компонентов.

Возможность повышения кислотности растворов при понижении температуры в области надкритических температур следует из того, что степень диссоциации сильных кислот (как, впрочем, и хлоридов щелочных металлов) при этом повышается (Helgeson, 1964). При существенном

содержании кислот это может вызвать повышение кислотности и дебазифицирующей способности растворов.

Понижение температуры трансмагматических растворов по мере их восхождения и охлаждения, по-видимому, и вызывает повышение их кислотности и способности растворять основания аналогично кислотному выщелачиванию при аутометасоматизме гранитов, но в гораздо более слабой степени. Этим можно объяснить то, что трансмагматические растворы, выделяемые из зон базальтового или гипербазитового состава, по мере поднятия становятся способными производить гранитизацию осадочных толщ.

Если бы гранитизация вызывалась избирательным расплавлением по мере прогревания осадочных толщ, то первоначально возникали бы наиболее низкотемпературные эвтектические граниты типа аляскитовых гранитов и лишь позднее по мере дальнейшего прогревания могли бы возникнуть более тугоплавкие, более основные расплавы типа гранодиоритов, кварцевых диоритов и пр. В действительности всегда имеем обратное соотношение: сначала образуются более основные разновидности гранитоидов, а затем возникают все более кремнекислотные, все более приближающиеся к чисто эвтектическим, что явно противоречит гипотезе анатексиса. Если же принять, что дебазификация и расплавление пород вызываются потоками трансмагматических растворов, то естественно, что наиболее дебазифицированные расплавы возникнут в зонах наиболее длительного и интенсивного воздействия потоков растворов. Первоначально возникшие котектические (например, гранодиоритовые) расплавы по мере дальнейшего воздействия растворов будут переходить в чисто эвтектические, а иногда, возможно, и в апоэвтектические аддитивные магмы, почти или вовсе лишенные цветных минералов. Наибольшая дебазификация расплавов должна достигаться в куполах, где потоки растворов встречали меньшее сопротивление, чем среди мигматизированных гнейсов. Это находится в соответствии с более основным составом гранитной части мигматитов среди гнейсов и наиболее кремнекислотным составом куполов гранитов, как это, например, типично для архея Алданского массива.

Наиболее мощные явления метаморфизма, метасоматоза и магматического замещения с дебазификацией связаны с наименее основными гранитами. Все эти явления, включая магматическое замещение, бывают связаны и с более основными гранитоидами, диоритами и габбро («диоритизация», «габброизация»), но чем основнее образующаяся магма, т. е. чем слабее дебазификация пород, тем слабее также и метаморфизм вмещающих толщ. В контактах габбро известны случаи магматического замещения ими не только диабазовых толщ, но и гипербазитов, что сопровождается дебазификацией. В контактах с гипербазитами явления магматического замещения ими боковых пород пока еще не были установлены, но во всяком случае явления дебазификации здесь отсутствуют и соответственно метаморфизм пород наиболее слаб. Эти соотношения находятся в соответствии с предположением, что как метаморфизм горных пород, так и их дебазификация при магматическом замещении вызываются воздействием потоков трансмагматических растворов.

Трансформисты придавали большое значение «фронту базификации», связанному с гранитизацией. Предполагалось, что основания, вытесненные при гранитизации, должны накапливаться поблизости на фронте базификации, как будто дело шло о механическом перемещении («перелопачивании») оснований при гранитизации. Исходя из такого странного представления, они допускали, что вытесненные основания могут на фронте базификации давать скопления в виде скарнов и руд, в частности в виде магнезиальных скарнов флогопитовых месторождений (Судовиков, 1964). Резкое локальное повышение активности оснований в таких образованиях

остается при этом без объяснения и с физико-химической точки зрения невероятно. Однако возможно, что понижение температуры восходящих трансмагматических растворов вызывает повышение кислотности только до некоторого максимума, после которого начинается постепенное понижение кислотности с некоторым осаждением оснований из метаморфизирующих растворов, т. е. с некоторой базификацией метаморфизируемых пород. Так, в обстоятельных исследованиях А. Е. Энгель и С. Г. Энгель показано, что прогрессивный метаморфизм биотито-гранатовых гнейсов Адирондака сопровождается некоторой их базификацией (Engel, Engel, 1958). Для метапелитовых пород докембрийской Мамской серии (Восточная Сибирь) базификация по мере прогрессивного метаморфизма доказана в интересных исследованиях Д. А. Великославинского (1966). Эти данные говорят в пользу инверсии кислотности трансмагматических растворов при прогрессивном метаморфизме, аналогичной инверсии кислотности при послемагматических процессах.

Конечно, перед гипотезой трансмагматических растворов еще стоит много трудностей. Неясна физико-химическая природа этих потоков в магме. Вероятно, в основном это диффузионные потоки в гравитационном поле, но существенную роль, быть может, играют также конвекция и гетерогенность магмы. Подсчеты некоторых авторов показывают весьма малую скорость диффузии и всплывания в магме, как будто недостаточные для существования трансмагматических потоков. Однако геологические наблюдения над мощными проявлениями метасоматоза в осадочных породах в кровле гранитных массивов, совершавшиеся в прогрессивную стадию гранитизации, с несомненностью свидетельствуют о потоках вещества из гранитов в изменяемые породы, что невозможно без переноса этого вещества через магму.

Охлаждение и кристаллизация гранитной магмы, возникшей при магматическом замещении, очевидно связаны с затуханием потоков трансмагматических растворов. В прогрессивную стадию гранитизации возникающая магма могла поглощать часть летучих кислотных компонентов из трансмагматического их потока. При кристаллизации магмы остаточные послемагматические растворы обогащаются кислотными компонентами, не входящими в состав кристаллизующихся минералов, причем здесь может достигаться гораздо более высокая их концентрация, чем в трансмагматических растворах прогрессивной стадии гранитизации. Таким образом, и в связи с кислотно-фильтрационным эффектом возникает «опережающая», или «обгоняющая» волна кислотности в потоках послемагматических растворов, с которой связаны явления гидротермальной кислотно-основной дифференциации в породах, через которые послемагматические растворы просачиваются (Коржинский, 1966а).

Вместе с тем в потоках послемагматических растворов участвуют и затухающие потоки трансмагматических растворов. На это прежде всего указывает несоответствие между размерами магматических тел и размахом связанных с ними послемагматических гидротермальных явлений: последние более всего зависят от наличия глубоких разломов. Вместе с тем обращает на себя внимание значительная устойчивость щелочно-металлическости послемагматических растворов для крупных районов и их зависимость от тектонических условий. На этом вопросе надо особо остановиться.

Кислотность-основность растворов при минералообразовании зависит от нескольких взаимодействующих факторов: 1) кремнекислотности-основности вмещающих пород в отношении менее подвижных (инертных) компонентов (из породообразующих компонентов наиболее кислотным является кремнезем, а наиболее основным — CaO и MgO); 2) подвижной кислотности, т. е. концентрации подвижных кислот (HCl , HF , H_2S , H_2SO_4 , CO_2 и др.); изменение активности этих кислот при прохождении

опережающей волны кислотности является главным фактором гидротермальной дифференциации и концентрированного осаждения руд; 3) щелочно-метальности, т. е. активности K_2O и Na_2O . Могут иметь значение и некоторые другие факторы, в особенности режим кислорода и окислительно-восстановительный потенциал циркулирующих растворов.

Обычно повышение подвижной кислотности растворов при послемагматических процессах приводит к понижению их щелочно-метальности в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворе. Поэтому послемагматическое кислотное выщелачивание пород и их окварцевание (при грейзенизации, образовании гидротермальных кварцитов и пр.) сопровождается уносом K_2O и Na_2O , причем полевые шпаты замещаются слюдами, а иногда и не содержащими щелочные металлы минералами, как андалузит, диаспор, пирофиллит, каолинит и пр. Но в некоторых формациях кислотное выщелачивание пород совершается при достаточно высокой активности щелочных металлов, с устойчивостью ортоклаза (а в других случаях альбита) вплоть до полного окварцевания пород.

В особенности интересны случаи, когда послемагматические процессы сопровождаются не понижением, а повышением щелочно-метальности растворов. Замечательным примером этого являются щелочные «анограниты», для которых характерно содержание минералов редких земель. В Казахстане, Забайкалье и других районах эти щелочные анограниты возникают в краевых частях массивов биотитовых гранитов нормальной щелочности за счет автотермодинамического изменения последних и вне всякой связи с какими-либо основными боковыми породами (Беус, Северов, Ситнин, Субботин, 1962; Кудрин, Кудрина, Шурига, 1965). Изменение в целом имеет характер кислотного выщелачивания, так как почти полностью уносятся кальций и магний породы и в отдельных зонах происходит полное окварцевание гранитов. Вместе с тем щелочные полевые шпаты вплоть до их окварцевания не разлагаются, а биотит замещается щелочными минералами — рибекитом, эгирином, астрофиллитом, т. е. типичными минералами щелочных пород. Как показывают геологические условия образования таких гранитных массивов в Казахстане, они возникают в тектонических условиях перехода от складчатых зон к жестким зонам срединных массивов. Вероятно, во время кристаллизации таких массивов происходило изменение тектонических условий, с углублением разломов, что могло вызвать повышение щелочно-метальности трансмагматических растворов.

Таким образом, не только в прогрессивную стадию магматического замещения, но и в регрессивную послемагматическую стадию концентрация щелочных металлов в растворах зависит от тектонических условий, что указывает на участие также и здесь затухающих потоков трансмагматических растворов.

Литература

- Белоусов В. В. (1966). Земная кора и верхняя мантия материков. Междувед. геофизич. комитет АН СССР, изд. «Наука», М.
- Беус А. А., Э. А. Северов, А. А. Ситнин, К. Д. Субботин. (1962). Альбитизированные и грейзенизированные граниты (анограниты). Изд. АН СССР, М.
- Великославинский Д. А. (1966). Изменение химического состава метанелитов мамской серии Северо-Байкальского нагорья с увеличением степени регионального метаморфизма. В сб.: Ультраматморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР, Тр. Лабор. геол. докембрия АН СССР, изд. «Наука», Л.
- Донцова Е. И. (1966). О некоторых закономерностях распределения изотопов кислорода в изверженных горных породах. Геохимия, № 4.
- Коржинский Д. С. (1936). Петрология архейского комплекса Алданской плиты (пересечение по р. Тимптон). Тр. ЦНИГРИ, вып. 86, ОНТИ.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1945). Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 61.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1946). Принципы подвижности щелочей при магматических явлениях. В сб.: Акад. Д. С. Белянкину к 70-летию, Изд. АН СССР, М.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1952). Гранитизация как магматическое замещение. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1957). Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, М.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1960). Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. В сб.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. Тр. II Всесоюзн. петрограф. совещ., Изд. АН СССР, М.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1962). Поведение воды при магматических и послемагматических процессах. Геол. рудных местор., № 5.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1966а). Общие закономерности постмагматических процессов. В сб.: Метасомат. изменения боковых пород и их роль в рудообразовании, Тр. I конфер. по околорудному метасоматизму, изд. «Недра», Л.

К о р ж и н с к и й Д. С. (1966б). Кислотно-основное взаимодействие в расплавах. В сб.: Иссл. природн. и техн. минералообразования (по материалам VII совещ. по экспер. и техн. минералогии и петрографии), изд. «Наука», М.

К у д р и н В. С., М. А. К у д р и н а, Т. Н. Ш у р и г а. (1965). Редкометалльные метасоматические образования, связанные с субщелочными гранитоидами. Геология месторождений редких элементов, вып. 25, изд. «Недра», Л.

Л о с е л о в Г. Л. (1955). О явлениях замещения при образовании эффузивовидных пород и об особенностях некоторых рудоносных вулканических комплексов Западной Сибири. В сб.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых, Тр. Всесоюзн. петрограф. совещ., Изд. АН СССР.

С у д о в и к о в Н. Г. (1964). Региональный метаморфизм и некоторые проблемы петрологии. Изд. ЛГУ.

Engel A. E. J., C. G. Engel. (1958). Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, north-west Adirondack mountains, New York. Part I. Bull. Geol. Soc. Am., v. 69.

Helgeson H. C. (1964). Complexing and hydrothermal ore deposition. Pergamon Press.

Mehnert K. R. (1959). Der gegenwärtige Stand des Granitproblems. Fortschr. Miner., Bd. 37, H. 2.

Mehnert K. R. (1960). Das Problem des Alkalihaushalt in Orogen. Geol. Rundschau, Bd. 50.

Mehnert K. R. (1962). Petrographie und Abfolge der Granitisation in Schwarzwald. III. Neues Jb. Miner. Abh., Bd. 98, H. 2.

Platen H. (1965). Experimental anatexis and genesis of migmatites. Symposium «Controls of metamorphism», Geol. Journ., special issue, № 1.

Rankama K. (1954). Isotope geology. Pergamon press.

СВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ МАГМООБРАЗОВАНИЯ С МЕТАМОРФИЗМОМ И ГЛУБИННЫМ СТРОЕНИЕМ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ВЕРХНЕЙ МАНТИИ

Проблемы генезиса магм и магматических пород продолжают оставаться важнейшими для петрологии и минералогии. Однако от вопросов дифференциации и внутреннего строения массивов, от увлечения метасоматической гранитизацией со времени предыдущего обзора (Соболев, 1957) центр внимания сместился к вопросам взаимосвязи процессов магмообразования с метаморфизмом и глубинным строением земной коры. Новая постановка проблемы связана с бурным развитием экспериментальных исследований в области петрологии и минералогии и дальнейшим углубленным изучением метаморфических и магматических комплексов.

Можно считать установленным, что процессы магмообразования на любых глубинах ассоциируют с метаморфическими преобразованиями, и во многих случаях тепловые потоки, вызывающие метаморфизм, служат также причиной магмообразования. Поэтому без рассмотрения взаимосвязи процессов метаморфизма на разных глубинах земной коры с процессами магмообразования невозможно дальнейшее движение вперед в решении коренных проблем магматической петрологии. В настоящей статье авторы ставят задачу дать краткий обзор современных представлений и изложить свои взгляды по некоторым из этих проблем. Мы не касаемся целого ряда важных проблем, в частности причин изменения температуры и давления в глубинах Земли.

Остановимся прежде всего на проблемах гранитообразования.

Минимальные температуры появления гранитных и щелочных расплавов в присутствии чистой H_2O достигают $600-625^\circ C$ (при высоких P_{H_2O}), а в присутствии CaF_2 пегматитовый расплав может существовать даже до $550^\circ C$ (Jahns, Burnham, 1958; Luth, и др., 1964; Кадик, 1965). Однако эти температуры в приложении к природным условиям явно занижены и широкое использование цифр порядка $600^\circ C$ (Петров, 1964, и др.) является ошибкой.

Термометрический анализ включений в минералах, дающий цифры выше $800^\circ C$ для гранитных расплавов (Соболев и др., 1964), и сопоставление природных ассоциаций с экспериментальными данными показывает, что в природе температуры гранитообразования выше, а парциальное давление воды ниже, чем в вышеуказанных экспериментах. Как показали экспериментальные и теоретические исследования (Wyllie, Tuttle, 1961, 1964), подавляющее большинство дополнительных летучих компонентов (CO_2 , H_2 , NH_3 , CH_4 , HCl и др.) растворяется в расплаве хуже, чем H_2O , и потому повышают температуру плавления относительно систем

с чистой H_2O . Высокие концентрации фторидов, более сильно понижающих температуру плавления, при обычных процессах магмообразования, по-видимому, не имеют места. Используя реальные оценки P_{H_2O} в природных условиях (Соболев и др., 1966), мы получаем минимальные температуры существования эвтектического гранитного расплава даже на больших глубинах около $680-700^\circ C$. Для составов магм, заметно отклоняющихся от эвтектики и умеренных глубин, эти температуры должны быть подняты до $750^\circ C$ и выше. Еще в большей степени это справедливо для базальтовой магмы, образование которой, как показывает геологический опыт, в пределах земной коры обычно не происходит. Это служит дополнительным подтверждением малого P_{H_2O} в нижних частях земной коры.

Таким образом, возникновение гранитных и, возможно, некоторых щелочных магм в пределах земной коры может происходить лишь при достижении температур свыше $700-750^\circ C$. Такие температуры при простом погружении можно ожидать лишь на глубинах свыше 30 км при обычном геотермическом градиенте. Но так как по геофизическим данным на этих глубинах не устанавливается достаточно крупных очагов магмы, то либо такая температура и там не достигается, либо там уже отсутствуют породы, близкие к гранитной эвтектике.

В любом случае магмообразование в земной коре происходит лишь при поднятии геоизотерм в определенные периоды, сопряженные со складчатостью и структурными преобразованиями земной коры.

Интенсивное магмообразование и интрузии всегда должны быть связаны с одновременным высокотемпературным метаморфизмом. Внедрение даже гранитоидных магм за весь период развития складчатого пояса может происходить неоднократно, но это не обязательно сопровождается многократным региональным метаморфизмом. Всегда наблюдается определенный максимум гранитного магмообразования, соответствующий формированию крупных батолитообразных интрузий и следующий обычно за главной эпохой складчатости (Кузнецов, 1964). Источник этих гранитов подавляющее большинство исследователей не выносит за пределы земной коры. Именно с этим гранитообразованием должен быть связан главный (а может быть, и единственный) этап высокотемпературного метаморфизма в глубинных частях соответствующего складчатого пояса. Данных для сопоставлений магматизма и глубинного метаморфизма платформенного этапа пока недостаточно, но плавление сиэля здесь по-видимому всегда связано с подъемом основной магмы.

Независимо от спорных моментов в проблеме образования гранитов большинство исследователей сходится в том, что главным источником гранитного магмообразования, во всяком случае начиная с позднего докембрия, служит земная кора. В земной коре наблюдаются не только структурно-временные закономерности гранитообразования, частично отмеченные выше, но и определенные закономерности в распределении гранитного магматизма по глубине. В отношении к последнему и из соотношения распределения гранитоидов и различных метаморфических пород (Добрецов и др., 1966) земная кора может быть подразделена на 3 зоны: 1) «верхнюю», 2) «среднюю» и 3) «глубинную». Их относительное положение, конечно, не является прямой функцией глубины, так как определяется фактически $P-T$ -условиями и зависит от истории развития и вещественного состава земной коры в данном районе. (Именно поэтому мы не используем термины эпи-, мезо- и катазона). Однако и в таком приближенном варианте сравнительные закономерности гранитного магмообразования на разных уровнях земной коры полезно подчеркнуть.

1. В «верхней» зоне региональный метаморфизм не проявляется вовсе или проявляется только низкотемпературный региональный метаморфизм фации зеленых сланцев и эпидотовых амфиболитов

(T до 600° — 650° С). В эту зону происходит преимущественно «внедрение» (не уточняя механизма такого «внедрения») магмы при наличии благоприятной тектонической обстановки с возможным образованием промежуточных очагов и интенсивной ассимиляцией (например, некоторые гранодиоритовые ассоциации). Перемещенная в эту зону магма сама вызывает высокотемпературный контактовый метаморфизм. Гранитное магмообразование, по нашему мнению, здесь происходит исключительно редко, в специфических условиях и в очень малом количестве. К несомненным случаям такого магмообразования относятся расплавление кислых пород на контакте с массивами и дайками габброидов и расплавление некоторых ксенолитов (в лавах и т. д.).

Однако этот тезис об исключительной редкости магмообразования в «верхней» зоне является спорным и не разделяется многими исследователями гранитов (Кузнецов, 1964; Шахов, 1966, и др.). В противовес ему развиваются представления об образовании гранитных батолитов «на месте» своего залегания в верхней зоне в результате интенсивного щелочного метасоматоза потоком восходящих горячих растворов, приближающего систему к гранитной эвтектике и переходящего в плавление. Такой процесс был предположен Д. С. Коржинским (1952) в виде гипотезы «сквозьмагматических растворов» и «гранитизации как магматического замещения». Действительно, имеются убедительные доказательства структурного характера о том, что во многих гранитных массивах (часто именно батолито-подобных) отсутствовало активное внедрение магмы (отсутствие деформаций во вмещающих породах на контактах; непеременные ксенолиты, по которым как бы «просвечивает» структура «исходных» пород; сложные реакционные соотношения с вмещающими породами и т. д.). Однако следует заметить, что эти наблюдения не свидетельствуют о том, что весь гранитный батолит образовался на месте, т. е. не противоречит другой гипотезе о том, что магма все-таки пришла и заняла камеру (например, на месте опустившегося блока пород) и при наличии большого количества летучих расплавила часть кровли и боковых пород без существенного перемещения магмы. Возможно, граниты, для которых предполагается образование «на месте», отличаются от других главным образом своей «химической активностью», способностью «съесть» вмещающие песчано-сланцевые толщи близкого состава и производить интенсивный приконтактовый метасоматоз. Имеется и некоторое противоречие в том, что, с одной стороны, аргументация образования гранитов на месте основана на отсутствии заметных перемещений магмы (т. е. «немагматичности гранита»), а, с другой стороны, признается, что процесс дошел до расплавления и образования значительных масс расплава. Мнение о чисто метасоматическом происхождении таких гранитов более последовательно в этом отношении, но оно противоречит целому ряду полевых и экспериментальных данных, в частности, не объясняет основной вопрос проблемы гранитов — об эвтектичном составе гранитов (Соболев, 1957). Во всяком случае в большей части граниты верхней зоны не могут считаться метасоматическими, и это мнение разделяет большинство исследователей (Менерт, 1963; Петров, 1964; Platen, 1965; Winkler, 1965, и др.). Все большее число данных по термометрии включений в таких гранитах показывают их высокую температуру свыше 700° С, а часто и выше 800 — 900° С.

Мы, конечно, далеки от мысли, что в проблеме гранитов все уже ясно и найдено окончательное решение. Однако мы считаем, что решение проблемы невозможно без детального изучения контактового метаморфизма. Нередко для тех массивов, для которых доказывается образование «на месте», контактовый метаморфизм изучен хуже всего. Между тем имеется принципиальная разница между метаморфизмом, вызываемым внедренной магмой в относительно холодные породы, и магмой, родившейся «на

месте». В первом случае должен быть резкий температурный перепад вблизи контакта, хотя масштабы контактового метаморфизма и метасоматоза будут находиться в сложной зависимости от температуры и размеров магматической массы и от количества и состава растворенных в ней летучих. Во втором случае вокруг гранитного массива должен быть ореол высокотемпературных метаморфических пород, с которыми магматический расплав находится в равновесии. Другими словами, образование расплава на месте можно ожидать лишь на фоне достаточно обширной области высокотемпературного метаморфизма, чем бы он ни вызывался (растворами или простым поднятием температуры). Именно такие соотношения характерны для анатектических массивов в «средней зоне», но они отсутствуют, как правило, в «верхней зоне».

В верхней зоне локализуются и типичные граниты платформ (рапакиви), тесно связанные с основными породами. Они характеризуются высокой железистостью фемических минералов (Соболев, 1937; Заварицкий, Соболев, 1961). Дифференциация и кристаллизация здесь резко отличны от схемы Боуэна, что связано по-видимому с более низкой активностью кислорода.

II. В «средней» зоне земной коры P - T -условия отвечают области, в которой возможны гранитные расплавы, достаточно богатые водой. Метаморфические образования этой зоны относятся преимущественно к фации биотит-силлиманитовых гнейсов (амфиболитовой). Прогрессивные превращения здесь сопровождаются увеличением общей массы анатектического расплава и формированием обширных полей мигматитов и в ряде случаев достаточно крупных мигматит-плутонов. Подавляющее большинство мигматитов имеет характер «венитов», и в целом роль внедренного расплава при их образовании, по-видимому, невелика, хотя нельзя исключить и роль внедренных масс из более низких зон, особенно в отношении массивных гранитоидов. Тенденции к сегрегации магмы усиливаются в ходе прогрессивных метаморфических явлений. Следует подчеркнуть два важнейших момента взаимодействия анатектических расплавов с вмещающими метаморфическими толщами: влияние магмообразования на режим воды в метаморфических флюидах и влияние образующихся скоплений расплава на характер теплового потока в метаморфических толщах.

Экспериментальные данные показывают (Wyllie, Tuttle, 1961, 1964; Кадик, 1965), что концентрация воды в гранитных расплавах значительно выше, чем в высокотемпературных метаморфических образованиях (включая поровый раствор) (Соболев и др., 1966). Поэтому увеличение массы расплава ведет к понижению парциального давления воды в окружающих породах, причем этот эффект весьма значителен даже при переплавлении небольшой части толщи (порядка 5—10%). В интервале температур амфиболитовой фации отношение $P_{H_2O}/P_{общ.}$ снижается от 0.6—0.7 до 0.4.

Имеет место падение парциального давления воды как во времени (на прогрессивной стадии), так и по разрезу (сверху вниз). В тектонически активных участках перемещение расплава в верхние этажи ведет к необратимому обезвоживанию высокотемпературных толщ и переходу к условиям относительно «сухого» метаморфизма гранулитов «глубинной» зоны, где $P_{H_2O}/P_{общ.} \approx 0.4$. Образующиеся в средней зоне скопления магмы служат самыми активными проводниками вертикальных потоков тепла, поскольку конвекция в расплаве обеспечивает более интенсивную теплопередачу, чем любые механизмы в окружающих метаморфических породах. Это приводит к тому, что выплавление последующих масс анатектической магмы тяготеет к кровле ранее образовавшейся камеры, усиливая тем самым тенденцию сегрегации расплава и создавая возможность обра-

зования его крупных скоплений, для которых трудно предполагать механизм простого слияния множества мелких обособлений («капель») магмы.

В целом процессы образования мигматитов и анатектических гранитов имеют направленность, обратную явлениям кристаллизации и дифференциации гранитной магмы; поэтому в «средней» зоне происходит в основном рассеивание, а не концентрация полезных компонентов.

III. В «г л у б и н н о й» з о н е земной коры берет свое начало, во всяком случае после позднего докембрия, лишь незначительная часть гранитных расплавов. Это подтверждается как геофизическими материалами о приуроченности гранитов к определенному «слою» (например, для Украинского щита), так и закономерностями распределения гранитоидов среди метаморфических пород (Добрецов и др., 1966). В глубинной зоне РТ-параметры отвечают наиболее высокотемпературным ступеням регионального метаморфизма ($800-1000^{\circ}\text{C}$). В эту зону породы попадают, как правило, пройдя условия «средней» зоны; они значительно обеднены легкоплавким силикатным материалом. Поровый флюид здесь содержит заметно меньшую долю воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ порядка $0.2-0.4$ от $P_{\text{общ.}}$). Поэтому магмообразование в этой зоне идет при гораздо большей температуре по сравнению со «средней» зоной. Возникающие расплавы обладают специфическими свойствами. Их отличают в первую очередь отклонения от «эвтектического» состава (например, высокоглиноземистые), а также — бедность водой («сухие» гиперстеновые граниты — чарнокиты). В наиболее глубинных частях земной коры местами начинается массовое плавление средних и отчасти основных пород. Но вместе с тем, надо отметить, что и здесь наблюдаются явные внедрения гранитоидов с захватом ксенолитов, которые, по нашему мнению, неправильно истолковываются как процесс гранитизации. В проблеме чарнокитов, как подчеркнул в своем обзоре Хови (Howie, 1964), не так важен способ происхождения (магматический или иной) — важны их специфические условия образования, прежде всего высокая температура и относительная «сухость» пород.

Преимущественное образование всех глубинных гранитоидов, в том числе чарнокитов, при метасоматозе, по мнению Гораи (Gorai, 1960), исключается уже простым сопоставлением массы таких гранитов и массы воды, выделявшейся за всю историю Земли (последняя оказалась на порядок меньше).

В последнее время приводится критика гипотезы «сквозьмагматических растворов из-под магмы» для глубинных условий на основании последних экспериментов в системе $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и альбит— H_2O (см., например: Петров, 1964). Однако В. П. Петров преувеличил значение верхней критической точки для системы $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Kennedy и др., 1962). Подобная точка не получена для гранитной эвтектики в присутствии H_2O даже при $P_{\text{H}_2\text{O}}=10$ кбар (Luth и др., 1964), хотя и намечается выполаживание кривой или даже пологий минимум в области 4—7 кбар (Кадик, 1965).

Однако главным здесь является то, что такие высокие давления $P_{\text{H}_2\text{O}}$ порядка 10 кбар не достигаются даже на глубинах 50—60 км (т. е. на границе с мантией) вследствие понижения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ по сравнению с $P_{\text{общ.}}$. Никакой «пределной» границы существования водной фазы в земной коре не существует, хотя с глубиной поровый флюид несомненно обедняется H_2O и обогащается CO_2 . Лишь в мантии, где в системе $\text{C}-\text{H}-\text{O}$ должна возрасти еще и роль CH_4 (и других углеводородов; French, Eugster, 1965), H_2O , как таковая, может практически исчезнуть. Вопрос о содержании H_2O в мантии остается одним из наиболее сложных и неясных, и нужно искать прямые доказательства и пути для его решения.

В связи с этим уместно остановиться на вопросе об общем характере плавления в земной коре и мантии. На рис. 1 показано соотношение кривых плавления некоторых важнейших минералов и пород в «сухих» усло-

виях и вероятных кривых плавления в природных условиях (пунктиром). Последние приведены в соответствии с предполагаемыми значениями P_{H_2O} при разных давлениях и температурах в земной коре и мантии (Соболев, 1964а). Несомненны две тенденции — снижение P_{H_2O} с повышением температуры и снижением P_{H_2O} с повышением давления. Но влияние давления слабо сказывается в условиях обычного метаморфизма в земной коре, и его можно ожидать лишь при высоких давлениях, особенно в верхней мантии. Поэтому соответствующие минимумы на «природных» кривых плавления на рис. 1 показаны в области 6—15 кбар, а не 2—3 кбар, как предполагалось ранее (Соболев, 1964а; Соболев и др., 1966). В то же время

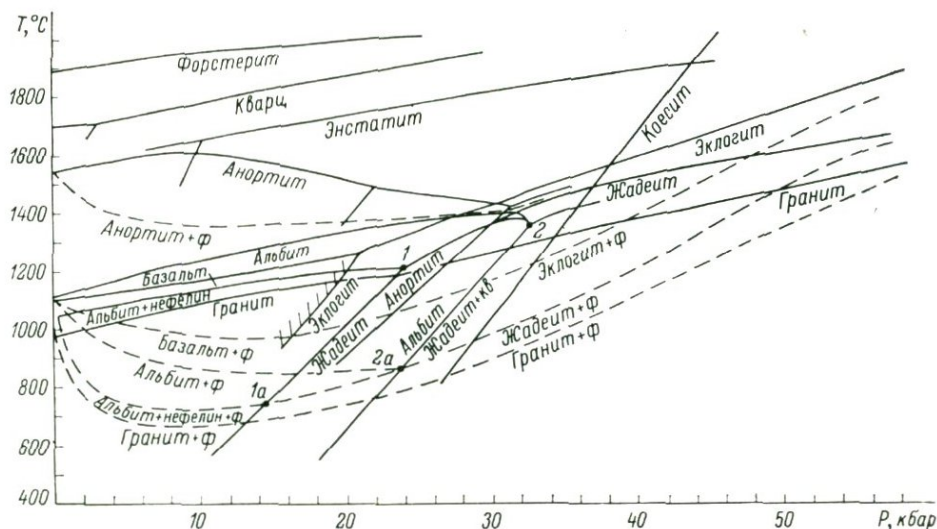


Рис. 1. P — T -линии плавления и полиморфных превращений некоторых важнейших минералов и пород.

Сплошные линии — по экспериментальным и расчетным данным для «сухих» систем; прерывистые — предполагаемое положение соответствующих линий для природных систем в присутствии жидкообразной фазы (ϕ — флюид) с закономерным изменением содержания в ней H_2O ; 1, 2 и 1а, 2а — положение невариантных точек при тех же двух условиях.

температуры кристаллизации ксенолитов верхней мантии (гранатовых перидотитов в кимберлитах), которые имеют несомненные магматические структуры и образовались при давлении около 20 кбар, понижены по сравнению с сухим расплавом примерно на $300^\circ C$. Следовательно, приближение к условиям сухого плавления можно ожидать лишь при давлениях порядка 50 кбар и выше, что и показано на рис. 1. На рис. 1 показан также изгиб кривых плавления, связанный с переходом конгруэнтного в инконгруэнтное плавление вблизи линий исчезновения соответствующих фаз (рис. 2).

Таким образом, источник некоторых специфических гранитоидов, в частности, глиноземистых и даже некоторых средних и основных пород, внедренных в верхнюю зону, можно искать не в мантии, а в «нижней» зоне коры. Но в целом главным источником базальтоидных, а также ультраосновных магм является мантия.

Обстановку, в которой возникает основная масса палингенной гранитоидной магмы, мы хорошо видим в мигматитовых толщах средней и частично нижней зоны. Однако это не снимает вопроса о подкорковом происхождении «первичной» гранитоидной магмы, давшей докембрийский «гранитный» слой, и о тесной связи гранитоидной магмы с основной магмой. Это прежде всего относится к гранитоидам расслоенных габбро, слож-

ным интрузиям габбролагногранитной и габбросениитовой формации, в которых гранитоиды образовались при дифференциации основной магмы, обычно с участием контактового переплавления.

Но и для других гранитоидов устанавливается косвенная связь с основной магмой. Это следует из постоянного присутствия в гранитоидах лампрофиров, которые, судя по низкой железистости фемических минералов, являются, вероятнее всего, продуктом ощелачивания основной магмы, а не дифференциатами гранитоидов (Соболев, 1952).

Известны протяженные пояса даек основного состава, например, в Джунгарии, которые в гранитных массивах представлены лампрофирами, а во вмещающих породах переходят в обычные диабазы.

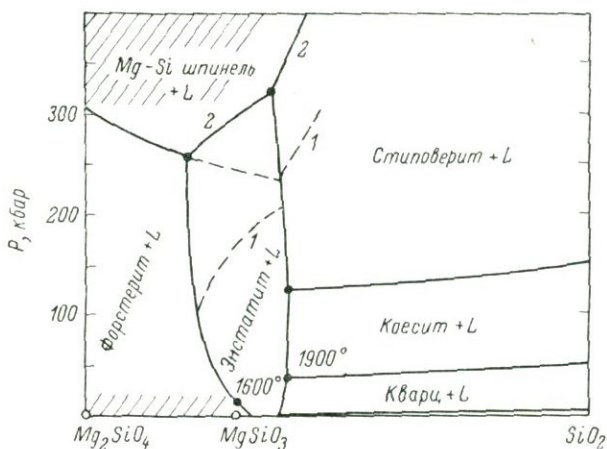
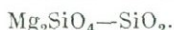


Рис. 2. Предполагаемая $P-X$ -проекция эвтектических и перитектических линий плавления в системе



1 — вариант с учетом данных Склара (Sclar, 1964); 2 — вариант с учетом данных Грина и Рингвуда (Green, Ringwood, 1966). Заштрихованы области, в которых из состава перидотита возможно выплавление жидкостей, пересыщенных SiO_2 (L — расплав).

Образование лампрофиров показывает возникновение или существование очагов основной магмы под очагами гранитной, но связь здесь, вероятно, не причинно-следственная. Хотя в некоторых случаях при возникновении лампрофиров возможна ассимиляция гранитов основной магмой, но обычно лампрофиры обогащены лишь щелочами, а не SiO_2 и железом, что возможно при ассимиляции основной магмой лишь щелочных растворов (обычно постмагматических растворов гранитоидов). Существует общая причина — подъем геоиотерм, вызывающий плавление в подкоровых частях, а затем метаморфизм и плавление в коре, причем источники базальтовой магмы возникают раньше, существуют дольше и распространены шире (по крайней мере линейно), чем гранитной.

Данные вулканологии (Горшков, 1963, 1966; Kushiro, Kuno, 1963) показывают, что базальтоидный магматизм носит «сквозькоровый» характер, т. е. не зависит от состава и строения коры, а определяется только составом верхней мантии и спецификой процессов, происходящих в ней.

Поэтому в связи с вопросами глубинного магмообразования особый интерес приобретает состав м а н т и и з е м л и. До недавнего времени преобладали представления об однородности мантии на большие глубины,

причем предполагался либо гипербазитовый состав, близкий к дуниту (Виноградов, Ярошевский, 1965), либо эклогитовый состав (Lovering, 1958; Белоусов, 1966). Эти гипотезы опирались на косвенные соображения. Единственный путь прямого суждения о составе мантии является изучение ксенолитов, принесенных вулканическими породами, особенно кимберлитами, причем наиболее надежными в этом смысле являются ксенолиты алмазоносных эклогитов, а также минералы-включения в алмазах. Правда, и здесь высказываются сомнения и гипотезы происхождения алмазов в промежуточных очагах в земной коре (Трофимов, 1963). Однако эти гипотезы малообоснованы, так как по ряду данных, и прежде всего по отсутствию коэсита в метаморфических породах, можно считать, что давление в земной коре не поднималось выше 20—25 кбар.

Как известно, первый алмазоносный эклогит был найден в трубке «Ньюленд» в 1897 г. (Wopney, 1899). Этот эклогит сейчас детально изучен (Соболев, Кузнецова, 1966), также изучен ряд других ксенолитов алмазоносных эклогитов, найденных в трубке «Мир» в Якутии. Составы этих пород, аналогичные базальту, ближе всего соответствуют оливинному толеиту. Характерна достаточно высокая железистость граната до 57%, а также высокое содержание Na_2O (до 6.14% в пироксенах). Ряд ксенолитов не анализировался, но изучение минералов показывает существенные колебания железистости. В анализах пород имеются и значительные количества K_2O , но, к сожалению, эти цифры не дают представления о первоначальном содержании K_2O , так как породы флогопитизированы.

Составы граната и пироксена алмазоносных эклогитов резко отличаются от минералов самих кимберлитов прежде всего по железистости. Несомненно, что эти ксенолиты являются чуждыми кимберлитовой магме и захвачены ею из каких-то прорванных вышележащих слоев мантии.

К сожалению, до сих пор не удалось найти алмазоносные гранатовые перидотиты. Однако многочисленные включения граната в алмазах, составы которых колеблются в широких пределах, большей частью близки к наиболее магнизальным пиропам, характерным для гипербазитов. В алмазах нередки также включения оливина, часто совместно с гранатом (Williams, 1932). Известны также значительно более редкие находки включений ромбического и моноклинного пироксенов. Эти данные, так же как и сам состав кимберлитов, с несомненностью говорят, что их образование происходило в участках ультраосновного состава, вероятно, в породах типа гранатовых перидотитов.

Что касается обычных ксенолитов гранатовых перидотитов и эклогитов, столь обильных в кимберлитовых трубках, то вероятнее всего, что они захвачены также в каких-то вышележащих слоях мантии, по-видимому в более верхних, чем алмазоносные эклогиты. Именно на основании изучения этих ксенолитов было высказано предположение об изменении характера раздела Мохо в северной части Якутии в направлении с юга на север (В. С. Соболев, Н. В. Соболев, 1964), причем с наступлением фронта гранатизации на шпинелевые перидотиты. Ксенолиты эклогитоподобных пород несомненно захвачены уже из нижних частей земной коры выше поверхности Мохо вместе с неизменными кристаллическими сланцами гранулитовой фации.

Данные по ксенолитам в базальтах, прежде всего на Гавайских островах (White, 1966), позволяют заключить, что верхняя часть мантии имеет там также гипербазитовый состав с некоторыми колебаниями в отдельных прослоях в сторону основных пород. При этом граница образования граната опускается еще ниже, и гранатовые перидотиты залегают ниже обычного. Характерна повышенная железистость феррических минералов, приближающаяся к железистости базальтоидов и алмазоносных экло-

гитов. По содержанию Na_2O в пироксенах (около 2%) сравнительно низко (White, 1966). Судя по тем же включениям, в самых верхних частях мантии давление перекристаллизации пород опускалось ниже 7 кбар, вследствие чего в основных разностях пород оливин находится в равновесии с основным плагиоклазом. Схема подобного строения верхов мантии предположена также Куно (Kuno, 1966) для северо-западной части о. Хонсю. По-видимому, близки к этому типу породы, найденные при драгировании в рифтовой зоне Индийского океана (Удинцев, Чернышева, 1965).

Таким образом, в отличие от ранее существовавших предположений мы прежде всего можем говорить о значительной неоднородности мантии как по содержанию SiO_2 и Al_2O_3 (с колебаниями от ультраосновных до основных и глиноземистых пород), так и по железистости феррических минералов, причем в основных породах в весьма значительных количествах присутствует Na_2O . Возможно, что алмазоносные эклогиты — породы, наиболее близкие по составу к обычным базальтоидам, — слагают слой Гутенберга. Это все значительно облегчает толкование образования базальтоидных магм, которые могут быть результатом полного переплавления соответствующих слоев или участков мантии.

Отсутствие альбитового барьера, т. е. температурного раздела, отделяющего пересыщенные SiO_2 породы от нефелиновых пород в условиях малых давлений, хорошо объясняет связь между магмами толеитового характера (с остаточным расплавом, пересыщенным SiO_2 и щелочными базальтоидами). Такая связь особенно хорошо изучена на примере Гавайских вулканов. Переход из «нефелиновой» в «кварцевую» область здесь легко осуществляется либо при кристаллизационной дифференциации за счет накопления пироксенов, либо за счет неполного расплавления.

Как и для кимберлитов, включения ультраосновного характера в базальтоидах являются отнюдь не остатками от расплавления, а захвачены из более высоких горизонтов. Кроме структурных данных, за это говорят также и данные по распределению редких элементов, в частности лантанидов, показывающие различие их содержания на порядок в ультраосновных включениях и вмещающих базальтах (Herrmann, Wedepohl, 1966).

Однако вместе с тем в огромном большинстве случаев такие гипер-базитовые включения встречаются в основном лишь в оливиновых щелочных базальтоидах (Forbes, Kuno, 1965). Правда, в отдельных случаях эти включения отмечены в толеитовых базальтах и даже в андезитах. Кроме указаний на такие породы в Японии (Yamaguchi, 1964), установлены интересные выбросы ультраосновного состава, приуроченные к определенному этапу деятельности Авачинского вулкана на Камчатке. Они найдены в виде включений в лавах, но на некоторых образцах имеются примазки амфиболового андезита и реакционные каймы и просечки ромбического пироксена. Не исключена возможность, что в этом случае взрыв захватил более глубокие горизонты, лежащие ниже главного очага. Отсутствие таких включений в базальтах трапповых областей ставит вопрос об образовании трапповой магмы на более высоком уровне мантии или в земной коре.

Таким образом, не отрицая возможного перехода толеитовой магмы и щелочной базальтовой магмы (Yoder, Tilley, 1962), мы вместе с тем склоняемся к тому, что в большинстве случаев имеется разница в уровне заложения очагов, как это показано Куно (Kuno, 1966).

Наиболее глубинное происхождение (ниже слоя Гутенберга) имеет, по-видимому, ультраосновная магма, доказательством существования которой являются в первую очередь сами кимберлиты. Связь ультраоснов-

ных пород с основными, возможно, хотя бы частично обусловлена вертикальным передвижением очагов в мантии, т. е. в известной мере имеет тот же характер, что и связь основных пород с гранитоидами.

Как и раньше, особые сложности возникают при рассмотрении вопросов образования щелочных пород. Высокое содержание Na_2O по крайней мере в некоторых породах мантии позволяет считать, что нефелиновые породы, во всяком случае щелочные базальтоиды, непосредственно выплавляются в мантии. По отношению к кимберлитовым очагам это будут также очаги более верхних этажей. Не исключена возможность, что именно так образовались магмы сложных комплексов типа Меймеча—Котуйской провинции, однако здесь несомненна значительная роль дифференциации с долговременным существованием крупных промежуточных очагов. Наиболее неясным остается вопрос об источнике калия и происхождении богатых калием пород.

Экспериментальным путем показано, что андезитовая и более кислая магма может получиться частичным плавлением кварцевых эклогитов (Green, Ringwood, 1966).

Ксенолиты корундовых эклогитов и особенно гроссидитов иллюстрируют возможность получения высокоглиноземистых базальтоидов и андезитовой магмы с повышенным содержанием глинозема. Однако в ряде случаев в андезитовых лавах непосредственно устанавливаются ксенолиты ороговикованных пелитовых пород и ассимиляция их лучше всего объясняет целый ряд химических и минералогических особенностей андезитов. В случае глубинного происхождения снова остается неясным и вопрос об источнике K_2O . Таким образом, вопрос о роли ассимиляции в промежуточных очагах отнюдь не может быть снят и подлежит дальнейшему всестороннему изучению.

Заканчивая нашу статью, мы вновь возвращаемся к проблеме гранитов в аспекте их первичного глубинного происхождения. Действительно, палингенное образование гранитов возможно лишь после образования сиалической коры, а количество кислой магмы, образующейся при кристаллизационной дифференциации, явно не соответствует балансу пород в земной коре. Многие авторы предполагали, что первичная гранитная магма могла быть генерирована, как и основная магма, при частичном плавлении материала мантии (Кропоткин, 1953; Poldervaart, 1955). В обоснование этого Шимазу (Shimazu, 1958), еще до синтеза стишверита С. М. Стишовым и С. В. Поповой (1961), предположил, что в верхней мантии магнезиальные пироксены, а затем и Mg_2SiO_4 разлагаются с выделением свободного SiO_2 . В настоящее время имеются два экспериментальных результата: 1) по Склару и др. (Sclar и др., 1964), MgSiO_3 разлагается на форстерит и SiO_2 при давлении порядка 105 кбар и $T=800-1000^\circ\text{C}$, т. е. до образования шпинелеподобной модификации оливина; 2) Рингвуд и Майджер (Ringwood, Major, 1966) не получили такого разложения для MgSiO_3 вплоть до давлений 200 кбар, а пироксен промежуточной железистости (с содержанием 25% FeSiO_3) при 180 кбар разлагался на шпинелеподобную модификацию оливина и SiO_2 .

В любом случае при достаточно высоком давлении, согласно общему правилу (Соболев, 1964б), вблизи своего разложения энстатит должен плавиться инконгруэнтно, а эвтектика должна обогащаться SiO_2 ; на рис. 2 показаны оба варианта. При варианте 2, соответствующем данным Грина и Рингвуда, при $P=300$ кбар из перидотитового состава будет выплавляться эвтектика ($\text{Mg}-\text{Si}$ шпинель + стишверит), которая в верхних этажах земли дает породу, пересыщенную SiO_2 .

Рассматриваемая схема является одним из возможных предположений для образования кислой магмы путем селективной выплавки из перидотитовой мантии с последующей миграцией расплава в верхние части ман-

тии. Однако для происхождения «первичных» гранитов и образования сиалической земной коры наиболее существенной является проблема K_2O .

Неизмененные ксенолиты из кимберлитов практически не содержат калия. Однако сами кимберлиты нередко довольно богаты калием и остается неясным, ассимилирован ли он при их продвижении, или принесен с больших глубин. Действительно, можно сделать предположение, что из верхней части земной коры, по крайней мере до глубин 200 км, калий удален в начальные этапы развития Земли, когда образовались первичные граниты земной коры. Однако сам по себе этот вопрос настолько сложен, что при принятии гипотезы о холодном происхождении Земли появляются гипотезы о внеземном происхождении земной коры, порой даже парадоксальные и, конечно, очень маловероятные (Донн и др., 1966).

Остается неясным, каким образом преимущественно K_2O , а не Na_2O вынесен из верхней мантии и сконцентрирован в коре. Возможно, здесь также будет играть роль разложение калиевых минералов с повышением давления (например, калишпата, но при давлениях больше, чем для альбита). В связи с этим большой интерес представляют поиски включений флогопита в алмазах, которые пока не дали положительных результатов. Интересно отметить, что уже и сейчас намечается некоторая тенденция повышения содержания K_2O в пироксенах особо глубинных, алмазонасных эклогитов (содержание K_2O 0.15—0.25%) по сравнению с пироксенами обычных эклогитов и близких к ним пород, где роль калия практически равна нулю и повышение его содержания в большинстве случаев обусловлено примесями. Однако имеющихся данных пока недостаточно и необходимы поиски дальнейших путей для решения этого интереснейшего и важного в глобальном отношении вопроса.

Литература

- Белоусов В. В. (1966). Земная кора и Верхняя мантия материков. Изд. «Наука».
- Виноградов А. П., А. А. Ярошевский. (1965). О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. Геохимия, № 17.
- Горшков Г. С. (1963). Глобальные особенности петрохимии вулканических пород и главные структуры Земли. В сб.: Петрохимические особенности молодого вулканизма, Изд. «Наука».
- Горшков Г. С. (1966). Курильская островная дуга и вопросы связи вулканизма с верхней мантией Земли. Автореф. дисс. Инст. вулканологии, М.
- Добрецов Н. Л. (1964). К проблеме генезиса гипербазитов. Геол. и геофиз., № 3.
- Добрецов Н. Л., В. В. Ревердатто, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, Е. Н. Ушакова, В. В. Хлестов. (1966). Фации регионального метаморфизма СССР. Новосибирск.
- Донн У. Л., Б. Д. Донн, У. Г. Валентайн. (1966). Ранняя история Земли. Изв. АН СССР, сер. геол., № 8.
- Заварицкий А. Н., В. С. Соболев (1961). Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, М.
- Кадик А. А. (1965). Физико-химические условия равновесия воды с расплавами (магмами) кислого состава при высоких давлениях и вопросы петрологии, связанные с ними. Автореф. дисс. Инст. геохимии и аналит. хим. АН СССР, М.
- Коржинский Д. С. (1952). Гранитизация как магматическое замещение. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2.
- Кропоткин П. Н. (1953). Новейшие геофизические данные о структуре Земли и происхождении базальтовых и гранитных магм. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Кузнецов Ю. А. (1964). Главные типы магматических формаций. Изд. «Недра».
- Менерт К. (1963). Новое о проблеме гранитов. ИЛ.
- Петров В. П. (1964). Современное состояние представлений о магме и проблема гранита. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4.

- Соболев В. С. (1937). Особенности магматических проявлений и металлогении платформ. Международн. геол. конгр. XVII сес., Тезисы докладов, М.—Л.
- Соболев В. С. (1952). Важная особенность фемических минералов лампрофиров в связи с вопросом происхождения. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 6.
- Соболев В. С. (1957). Современные петрологические теории и гипотезы в области образования магматических пород. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 86, вып. 2.
- Соболев В. С. (1962). Особенности вулканических проявлений на Сибирской платформе и некоторые общие вопросы геологии. Геол. и геофиз., № 7.
- Соболев В. С. (1964а). Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии. Геол. и геофиз., № 1.
- Соболев В. С. (1964б). Об инкогруэнтном плавлении минералов, образующихся при изменении давления. ДАН СССР, т. 156, № 2.
- Соболев В. С., Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов. (1966). Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме. ДАН СССР, т. 166, № 2.
- Соболев В. С., Ю. А. Долгов, Л. Ш. Базаров, И. П. Бакуменко, З. В. Щербакова. (1964). Высокотемпературные включения в минералах пегматитов и гранитов. ДАН СССР, т. 157, № 2.
- Соболев В. С., Н. В. Соболев. (1964). Ксенолиты в кимберлитах северной Якутии и вопросы строения мантии Земли. ДАН СССР, т. 158, № 1.
- Соболев Н. В., И. Р. Кузнецова. (1966). Минералогия алмазоносных эклогитов. ДАН СССР, т. 167, № 6.
- Стишов С. М., С. В. Попова. (1961). Новая модификация окиси кремния. Геохимия, № 10.
- Трофимов В. С. (1963). Условия образования и закономерности распространения алмазов в кимберлитах. Геол. рудн. месторожд., т. 5, № 2.
- Удинцев Г. Б., В. И. Чернышева. (1965). Образцы пород верхней мантии Земли из рифтовой зоны Индийского океана. ДАН СССР, т. 165, № 5.
- Шахов Ф. Н. (1966). Магма и руды. Геология и геофизика, № 10.
- Bell P. M., H. W. R. Roseboom. (1965). Phase diagram for the system nepheline-quartz. Ann. Rep. Dir. Geoph. Lab. Carnegie Inst. Year, Book 64.
- Воннеу Т. Г. (1899). The parent rock of the diamond in South Africa. Geol. Mag., v. 6.
- Forbes R. B., H. Kuno. (1965). The regional petrology of peridotite inclusions and basaltic host rocks. The Upper Mantle Symposium. 1964.
- French B. M., H. P. Eugster. (1965). Experimental control of oxygen fugacity by graphite-gas equilibrium. Journ. Geophys. Res., v. 70, № 6.
- Gorai M. (1960). Ultimate origin of granite. Journ. Ass. Geol. Collab. Jap., № 52.
- Green T. H., A. E. Ringwood. (1966). Origin of the calc-alkaline igneous suite. Petrology of upper mantle. Dept. of Geoph. Geoch. Austr. Nat. Univ. Public, № 444.
- Herrmann A. G., K. H. Wedepohl. (1966). Die Verteilung des Yttriums und der Lantaniden in einem Olivin-Alkali-Basalt mit Peridotit Einschlüssen. Beitr. Miner. Petrogr., v. 13, № 4.
- Howie R. A. (1964). Charnockites. Sci. Progress, 52, № 208.
- Jahns R. H., C. W. Burnham. (1958). Experimental studies of pegmatites genesis-Melting and crystallization of granites and pegmatites. Geol. soc. Amer. Bull., v. 69, № 12.
- Kennedy G. C., G. J. Wasserburg, H. C. Heard and R. C. Newton. (1962). The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O . Amer. Journ. Sci., v. 260.
- Kuno H. (1966). «Petrology and volcanology» in the 2nd Progress report on the UMP of Japan (1965—1966).
- Kushiro I., H. Kuno. (1963). Origin of primary basaltic magmas and classification of basaltic rocks. Journ. Petrol., v. 4, № 1.
- Lovering J. F. (1958). The nature of the Mohorovicic discontinuity. Trans. Amer. Geoph. Union, v. 39, № 5.
- Luth W. S., R. H. Jahns, O. F. Tuttle. (1964). The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. Journ. Geoph. Res., v. 69, № 4.
- Perrin R. (1954). Granitization, metamorphism and volcanism. Am. Journ. Sci., v. 252.
- Platen von H. (1965). Experimental anatexis and genesis of migmatites. In: Controls of Metamorphism London—Edinburgh.
- Poldervaart A. (1955). Chemistry of the Earth's Crust (Crust of the Earth Sympo). Sp. Pap. Geol. Soc. Am., v. 62.
- Ringwood A. E., A. Major. (1966). Synthesis of $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ spinel solid solutions. In: Petrology of upper mantle Dept. of Geoph. Geoch. Austr. Nat. Univ. Public., № 444.
- Sclar C. B., L. C. Carrison and C. M. Schwartz. (1964). High-pressure inversion of clinoenstatite to forsterite plus stishovite. Journ. Geophys. Res., v. 69, 2.

- Shimazu Y. (1958). A chemical phase transition hypothesis of the origin of the C-layer within the mantle of the earth. *Journ. Earth. Sci. Nagoya Univ.*, v. 6.
- Wegmann E. (1950). Transformations metasomatiques et analyse tectonique. *Reports Int. Geol. Congr., London.*
- White R. W. (1966). Ultramafic inclusions in basaltic rocks from Hawaii. *Beitr. Miner. Petr.*, v. 12, № 3.
- Williams A. F. (1932). The genesis of the diamond, v. 1, 2.
- Winkler H. G. F. (1965). Die Genese der metamorphen Gesteine.
- Winkler H. G. F., von H. Platten. (1961). Experimentelle Gesteinmetamorphose. IV. Bildung anatektischer Schmelzen aus metamorphisierten Grauwacken. *Geoch. Cosmoch. Acta*, v. 24, № 1—2.
- Yllie P. J., O. F. Tuttle. (1959). Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. *Amer. Journ. Sci.*, v. 257.
- Yllie P. J., O. F. Tuttle. (1961). The Effect of NH_3 and HF in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. *Amer. Journ. Sci.*, v. 259, № 2.
- Yllie P. J., O. F. Tuttle. (1964). Experimental investigation of silicate system containing two volatile components. Part 3. The effect of SO_3 , P_2O_5 , HCl and Li_2O , in addition to H_2O , on the melting of albite and granite. *Amer. Journ. Sci.*, v. 262, № 7.
- Yamaguchi M. (1964). Petrogenic significance of ultrabasic inclusions in basaltic rocks from Southwest Japan. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. D. Geol.*, v. 15.
- Yoder H. S., C. E. Tilley. (1962). Origin of basalt magmas. *Journ. Petrol.*, v. 3, № 3.
-

В. В. ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ С ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Природные процессы минералообразования, в том числе метаморфического и метасоматического минералообразования, с физико-химической точки зрения представляют собой фазовые реакции, в ходе которых появляются, исчезают или претерпевают изменения те или иные фазы — природные твердые фазы, т. е. минералы, и жидкие (или газообразные) растворы. Среди закономерностей, управляющих ходом таких фазовых реакций, особое место занимают законы фазовых равновесий. Значение этих законов определяется не только и не столько тем, что природные процессы протекают в условиях, близких к равновесным. Наоборот, многое говорит за то, что природным процессам метаморфического и метасоматического минералообразования гораздо более свойствен достаточно резко выраженный неравновесный характер, необратимость (Николаев, 1956; Николаев и Доливо-Добровольский, 1961). Так, при поступлении химически активного раствора в подвергающуюся метасоматическому преобразованию горную породу химические потенциалы компонентов поступающего раствора, очевидно, не равны химическим потенциалам тех же компонентов в исходной горной породе, что и обеспечивает неравновесный, односторонний характер процесса. Явления диффузии, обеспечивающие перемещение вещества в растворе, связаны с наличием градиентов химических потенциалов компонентов, т. е. также в общем неравновесны.

Но, несмотря на неравновесный характер минералообразующих фазовых реакций, конечные продукты этих реакций представляют собой, как правило, равновесные или близкие к равновесным системы. Эта особенность фазовых реакций, являющаяся естественным проявлением второго начала термодинамики, позволяет применить к изучению природных реакций минералообразования и продуктов этих реакций законы фазовых равновесий, выведенные для равновесных систем.

Общим выражением закономерностей фазовых равновесий в гетерогенных системах является широко известное «правило фаз» Гиббса

$$W = K + 2 - \varphi,$$

где φ — число сосуществующих в равновесии фаз; K — число независимых компонентов, т. е. минимальное число составных частей, с помощью которых можно выразить составы всех фаз системы. Величина W — в а р и а н т н о с т ь системы, т. е. максимальное число интенсивных параметров состояния системы (температура, давление, химические потенциалы компонентов), которые могут независимо изменяться без нарушения равновесного состояния. Эта возможность изменения рассматривается как прин-

циальная, без учета могущих иметь место ограничений, налагаемых особенностями взаимодействия системы с внешней средой. Вариантность W определяется внутренними свойствами системы — возможностью взаимодействия фаз между собой.

Мы будем рассматривать только системы Гиббса (Николаев, 1958), для которых интенсивные параметры одинаковы во всех частях системы, а силы поверхностные, электрические, магнитные и другие не принимаются во внимание.

В природных процессах метаморфического и метасоматического минералообразования температура и давление определяются, как правило, процессами, протекающими вне системы, и являются независимо изменяющимися интенсивными параметрами. Следовательно, для природных устойчивых ассоциаций минералов $W \geq 2$, откуда, применяя уравнение правила фаз, получаем

$$K + 2 - \varphi \geq 2$$

или

$$\varphi \leq K$$

(так называемое минералогическое правило фаз Гольдшмидта).

Природные метасоматические системы характеризуются тем, что они находятся не только в тепловом и механическом взаимодействии с внешней средой, но и обмениваются с ней веществом, т. е. являются полностью или частично открытыми системами. Теория фазовых равновесий в таких системах рассматривается в работах Д. С. Коржинского, В. А. Николаева, А. В. Сторонкина и др. Однако эти исследователи подходили к открытым системам с различных позиций и полученные ими выводы оказываются поэтому, по крайней мере на первый взгляд, противоречащими друг другу.

Д. С. Коржинский в своих многочисленных работах обосновал и развил теорию фазовых равновесий в особом классе систем (частично или полностью открытых), которые он назвал «системами с вполне подвижными компонентами» и выдвинул в качестве прототипов природных метаморфических и метасоматических систем.

Компоненты этих систем разделяются на два существенно различных класса: инертные и подвижные (или «вполне подвижные»). В одной из ранних своих работ Д. С. Коржинский (1936) дает им такое определение: «Если при всех реакциях взаимодействия породы с раствором концентрация данных компонентов в растворе поддерживается на постоянном производном уровне за счет притока вещества извне или выноса его, то такие компоненты назовем вполне подвижными. Инертными назовем те компоненты, концентрация которых в растворе определяется насыщенностью раствора породой». В позднейших работах Д. С. Коржинского (1953, 1957 и др.) дается несколько иное по форме определение: компоненты, массы которых являются факторами равновесия, называются инертными; компоненты, химические потенциалы (или иные интенсивные параметры) которых являются факторами равновесия, называются вполне подвижными.

По существу, конечно, эти определения равноценны. Важно подчеркнуть, что если для вполне подвижных компонентов система должна быть открытой, то для инертных компонентов она далеко не обязательно замкнута. Условием «вполне подвижного» поведения компонентов должна быть не только открытость системы относительно этого компонента, но и то, что химический потенциал этого компонента в системе будет определяться процессами вне системы, во внешней среде, т. е. по отношению к системе будет задан извне (подобно температуре и давлению в метаморфическом процессе). Отсюда химические потенциалы вполне подвижных компонентов являются независимыми интенсивными параметрами. На-

оборот, химический потенциал инертного компонента будет в общем определяться процессами внутри системы — не будет независимым интенсивным параметром. Системы с подвижными и инертными компонентами, понимаемыми в вышеприведенном смысле, мы будем называть системами Коржинского.

Идеальная равновесная модель таких систем, предложенная Д. С. Коржинским (1957), включает полупроницаемую перегородку (мембрану), отделяющую систему от внешней среды — обширного резервуара с раствором. Для вполне подвижных компонентов мембрана проницаема, и химический потенциал такого компонента в системе устанавливается равным химическому потенциалу этого компонента во внешней среде. Для инертных компонентов мембрана непроницаема.

Для того чтобы система Коржинского находилась в равновесии с внешней средой, необходимо, чтобы температуры системы и среды были одинаковы и химические потенциалы любого подвижного компонента в системе и в среде имели бы одинаковую величину. Но химические потенциалы какого-либо инертного компонента в системе и во внешней среде уже не будут одинаковыми, причем величины химических потенциалов инертных компонентов в системе не будут никак зависеть от химических потенциалов этих компонентов во внешней среде. В этих условиях равновесие в общем случае возможно лишь при различии давления в системе и во внешней среде; разность давлений, обуславливающаяся осмотическим характером равновесия, должна уравниваться сопротивлением мембраны, которая, таким образом, должна быть достаточно жесткой.

Для систем Коржинского следует считать с возможностью независимого изменения не только температуры и давления, но и химических потенциалов подвижных компонентов: все эти интенсивные факторы равновесия задаются извне, независимо от процессов, протекающих внутри системы. Следовательно, для таких систем $W \geq K_m^K + 2$ (K_m^K — число подвижных компонентов). Применяя правило фаз, получим

$$K + 2 - \varphi \geq K_m^K + 2,$$

$$K_i^K - \varphi \geq 0,$$

(K_i^K — число инертных компонентов)

$$\varphi \leq K_i^K.$$

Это так называемое минералогическое правило фаз Коржинского (в отличие от минералогического правила фаз Гольдшмидта, упоминавшегося выше).

Если характер системы таков, что давление не является независимым параметром, а определяется объемом системы (и другими параметрами), то $W \geq K_m^K + 1$ и тогда

$$K + 2 - \varphi \geq K_m^K + 1,$$

$$K_i^K + 1 - \varphi \geq 0,$$

$$\varphi \leq K_i^K + 1.$$

В природных минералообразующих процессах, в частности метасоматических, не приходится ожидать осуществления идеальной равновесной системы Коржинского описанного выше типа, поскольку в этих процессах отсутствуют требуемые полупроницаемые мембраны. Как показано Д. С. Коржинским (1950, 1957, 1962), в природных метасоматических системах подвижность или инертность компонентов связана с более сложными кинетическими факторами, и в таких системах равновесие может достигаться лишь в отдельных достаточно малых участках в целом не-

равновесной системы («мозаичное» равновесие), при условии стационарности процессов переноса вещества или во всяком случае медленности изменения во времени химических потенциалов компонентов раствора в данном участке системы по сравнению со скоростью установления равновесия раствора с горной породой.

Закономерности фазовых равновесий в системах с различной степенью замкнутости (закрытых, частично открытых или полностью открытых) довольно подробно были рассмотрены в работах В. А. Николаева (1955, 1956, 1958). В наиболее законченной форме результаты исследований В. А. Николаева изложены в его последней работе (Николаев и Доливо-Добровольский, 1961).¹

В. А. Николаев в этих работах также пользуется терминами «подвижные» и «инертные» компоненты. Однако у В. А. Николаева в эти термины вкладывается иное содержание, нежели у Д. С. Коржинского. Под подвижными компонентами В. А. Николаев понимает все компоненты, массы которых в системе могут меняться, т. е. те компоненты, которые способны поступать в систему из внешней среды или, наоборот, уходить из системы во внешнюю среду. Каких-либо дополнительных ограничивающих условий при этом не ставится. Напротив, инертными компонентами В. А. Николаев называет такие компоненты, массы которых остаются постоянными, т. е. те, в отношении которых рассматриваемая система является закрытой.

Рассматривая фазовые равновесия в системах с подвижными и инертными компонентами, В. А. Николаев различает «вариантность отдельных равновесий» и «вариантность равновесных процессов». «Вариантность отдельных равновесий», по существу, полностью соответствует обычной вариантности W («числу степеней свободы»), и для любых равновесных систем величина ее находится согласно обычному уравнению правила фаз Гиббса

$$W = K + 2 - \varphi$$

независимо от того, сколько компонентов из общего числа являются подвижными и сколько — инертными.

«Вариантность равновесных процессов» определяется В. А. Николаевым как «число возможных независимых друг от друга изменений интенсивных свойств системы в ходе того или иного равновесного процесса» и зависит не только от взаимодействия фаз внутри системы, но и от характера взаимодействия с внешней средой, от количества внешних факторов равновесия, могущих реально, независимо изменяться в данной системе. Термин «вариантность равновесных процессов», по-видимому, не вполне удачен, так как основное значение здесь имеет не статичность или динамичность равновесия, а учет условий, ограничивающих реально проявляющуюся вариантность. Поэтому мы будем называть эту величину «условной вариантностью» и обозначать ее W' .

Системы с различным числом подвижных и инертных компонентов (в смысле В. А. Николаева), рассматриваемые с точки зрения их условной вариантности, мы будем называть «системами Николаева». Внешними факторами, которые могут обуславливать изменение состояния равновесия в системах Николаева, являются (кроме температуры и давления) возможные изменения масс подвижных компонентов. В системах Николаева число подвижных компонентов обозначим K_m^H , число инертных компонентов — K_i^H .

По характеру влияния изменения масс подвижных компонентов на равновесие в системе подвижные компоненты были подразделены В. А. Ни-

¹ К сожалению, в соответствующем разделе этой работы в табл. 2 и 3 содержатся опечатки, оставшиеся незамеченными при корректуре.

колаевым на две группы: «подвижные варианты» и «подвижные неварианты». По определению В. А. Николаева, «подвижные варианты» компоненты — те, равновесное изменение масс которых обуславливает независимое изменение величины их химических потенциалов. Каждый из компонентов данной группы увеличивает на единицу вариантность открытой системы. «Подвижные неварианты» компоненты — те, массы которых непостоянны, но потенциалы или концентрации которых в отличие от компонентов первой группы остаются постоянными или изменяются зависимо (в частности, только от изменений T и p). Число «невариантных» компонентов не отражается на вариантности системы.

Мы будем обозначать число «вариантных» подвижных компонентов — K_{mv}^H , число «невариантных» подвижных компонентов — K_{mi}^H .

Наглядно уяснить себе смысл введения понятий о «вариантных» и «невариантных» подвижных компонентах можно на следующем примере. Представим себе тройную систему АВС (рис. 1), находящуюся при некоторых определенных значениях температуры и давления. Положим, что А и В — подвижные компоненты, С — инертный компонент. Пусть некоторая область составов в этой системе при данных T и p отвечает равновесному существованию одной жидкой фазы L (расплава или раствора). Один из возможных составов, попадающих в эту область, изображается фигуративной точкой 1 на рисунке. При добавлении в систему какого-либо из подвижных компонентов концентрация (и химический потенциал) этого компонента будет меняться, что выразится на диаграмме перемещением фигуративной точки (при этом, конечно, будут определенным образом, т. е. зависимо, меняться и концентрации, и химические потенциалы двух других компонентов). При изменении количества двух подвижных компонентов А и В в системе независимо могут меняться концентрации и химические потенциалы обоим подвижных компонентов — система имеет две степени свободы относительно концентраций подвижных компонентов, фигуративная точка перемещается в поле L . В этом случае оба подвижных компонента являются вариантными

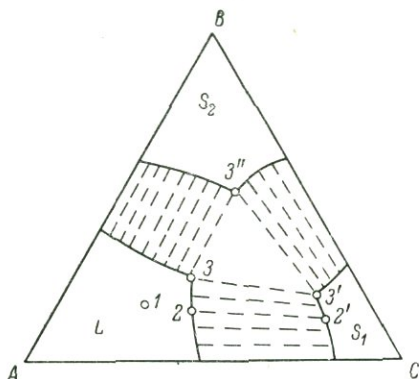


Рис. 1. Изобарно-изотермическое сечение тройной системы АВС.

$$K_{mv}^H = 2, \quad K_{mi}^H = 0.$$

Пусть при некотором изменении состава системы наряду с жидкой фазой (жидким раствором L) появляется вторая фаза — твердая фаза S_1 (твердый раствор). Фигуративные точки 2 и 2' на рис. 1, соединенные прерывистой прямой (коннодой), изображают возможные составы жидкой и твердой фаз, находящихся в таком двухфазном равновесии. При изменении в системе количества одного из подвижных компонентов фигуративные точки 2 и 2' будут перемещаться вдоль сопряженных кривых, отвечающих насыщенной жидкой фазе и находящейся с ней в равновесии твердой фазе. При этом химические потенциалы (как и концентрации) всех трех компонентов будут изменяться вполне определенным образом, т. е. зависимо. Но так же зависимо, согласно тем же самым кривым, будут меняться концентрации и при изменении содержания двух подвижных компонентов, А и В — концентрации (и химические потенциалы) обоих подвижных компонентов — независимо меняться в данном

случае не могут. Система теперь имеет одну степень свободы относительно концентраций подвижных компонентов, что выражается перемещением фигуративных точек сосуществующих фаз вдоль вполне определенных кривых. Это значит, что из двух подвижных компонентов лишь один является вариантным, а второй — невариантен

$$K_{mv}^H = 1, \quad K_{mi}^H = 1.$$

Ясно, однако, что приписать свойство быть вариантным или невариантным конкретно тому или другому подвижному компоненту мы в данном случае (да и почти всегда, за исключением, которое будет указано ниже) не можем. Оба компонента А и В являются совершенно равноправными,

и мы можем лишь сказать, что из общего числа двух подвижных компонентов один вариантен, а второй невариантен. Вопрос же о том, какой из подвижных компонентов именно является вариантным, по существу, здесь вообще не имеет смысла.

Пусть далее изменение состава системы стало таким, что появилась третья фаза — твердый раствор S_2 . Фигуративные точки $3, 3'$ и $3''$ изображают составы фаз в таком трехфазном равновесии. В этом трехфазном равновесии изменение масс подвижных компонентов в системе при постоянных T и p уже не будет вообще приводить к изменению их химических потенциалов (и соответственно концентраций в присутствующих фазах).

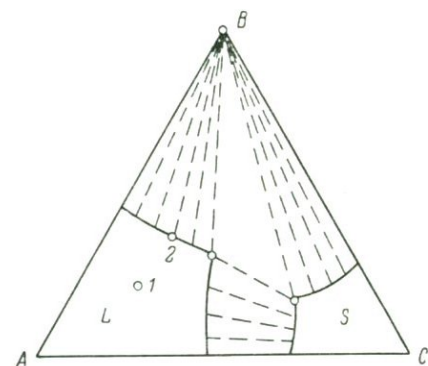


Рис. 2. Изобарно-изотермическое сечение тройной системы ABC, в которой одна из фаз целиком состоит из компонента В.

Добавление в систему какого-либо из подвижных компонентов или обоих вместе приведет к протеканию фазовой реакции, в ходе которой изменятся лишь количества трех присутствующих фаз, но составы их останутся постоянными. Система в данном случае не имеет степеней свободы относительно концентраций подвижных компонентов — оба подвижных компонента невариантны

$$K_{mv}^H = 0, \quad K_{mi}^H = 2.$$

Вышеприведенный пример наглядно показывает, как в результате увеличения количества фаз в системе подвижные компоненты переходят из группы вариантных в группу невариантных.

Рассмотрим теперь тот частный случай, когда оказывается возможным не только определить число вариантных и невариантных подвижных компонентов, но и прямо указать, который из подвижных компонентов является невариантным.

Рассмотрим снова тройную систему ABC с двумя подвижными компонентами А и В, подобную вышеописанной, и также в условиях заданных постоянных температуры и давления (рис. 2). Фигуративная точка 1, попадающая в однофазное поле жидкого раствора L, отображает, как и в предыдущем примере, состояние, характеризующееся двумя подвижными вариантными компонентами. При изменении состава системы появляется твердая фаза, и фигуративная точка 2 отображает раствор, находящийся в равновесии с этой твердой фазой. Но в данном частном случае твердая фаза состоит только из одного компонента В. Система теперь содержит один подвижный вариантный и один подвижный невариантный компонент, и невариантным компонентом является именно компонент В. Добавление

компонента В в систему (или удаление его из системы) не приводит к изменению его химического потенциала и концентрации в растворе; меняется лишь количество фазы, целиком состоящей из этого компонента. Ясно, что наличие в системе фазы, состоящей только из одного подвижного компонента, неизбежно делает этот компонент невариантным.

Вообще, если составы сосуществующих фаз линейно связаны с составом какого-либо компонента, т. е. возможно написать уравнение реакции между этим компонентом и сосуществующими фазами (всеми или некоторыми), данный компонент становится невариантным. По существу, это случай экстремального состояния системы по отношению к данному компоненту (Коржинский, 1963).

В частности, если составы двух сосуществующих фаз отличаются лишь содержанием одного компонента, то этот компонент будет невариантным независимо от наличия или количества иных фаз и компонентов. Например, одновременное присутствие в системе диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и монтichelлита CaMgSiO_4 делает SiO_2 невариантным компонентом.

Условная вариантность W' систем Николаева, как указывалось выше, зависит как от взаимодействия фаз внутри системы, так и от количества независимо изменяющихся внешних факторов равновесия. С одной стороны, всегда должно соблюдаться неравенство $W' \leq W$. Вариантность W — предел, ограничивающий величину W' вследствие взаимодействия фаз в системе, т. е. выражение внутренней равновесности системы. С другой стороны, должно выполняться условие $W' \leq K_m^H + 2$. Это условие ограничивает величину W' числом возможных независимых изменений внешних параметров.

Таким образом, в любой системе Николаева может иметь место одна из следующих пар соотношений

$$I. W' = W, W' = K_m^H + 2. \quad III. W' < W, W' = K_m^H + 2.$$

$$II. W' = W, W' < K_m^H + 2. \quad IV. W' < W, W' < K_m^H + 2.$$

Классификация описываемых систем была предложена В. А. Николаевым. В несколько дополненном и расширенном виде она представлена на прилагаемой таблице.

В системах группы А, для которых число фаз не меньше числа компонентов, все подвижные компоненты, если они есть, являются невариантными. В подгруппу А1 попадают одновариантные или безвариантные системы ($W < 2$), для которых, следовательно, температура и давление (или по крайней мере один из этих параметров) не могут являться независимыми внешними факторами равновесия, т. е. не могут меняться произвольно при сохранении равновесия. Пример системы, принадлежащей к подгруппе А1, — тройная эвтектическая система при температуре тройной эвтектики (рис. 3), состоящая из четырех фаз — эвтектического расплава L_E и трех твердых фаз S_1 , S_2 и S_3 , независимо от того, сколько компонентов в ней являются подвижными. В подгруппу А2 попадают двухвариантные системы, частично или полностью открытые (класс А2а)

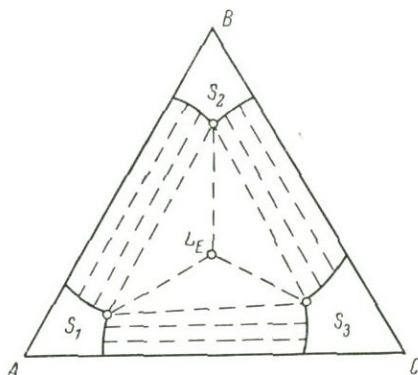
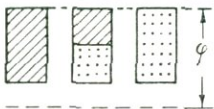






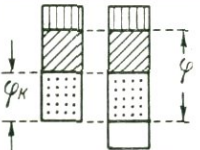


Рис. 3. Изобарно-изотермическое сечение тройной эвтектической системы ABC при температуре тройной эвтектики.

Системы Николаева

Группа	Подгруппа	Класс	K_i^H	K_{mi}^H	Соотношение числа фаз и компонентов	Условная вариантность	
A ($\varphi \geq K$)	A1 ($\varphi > K$)		≥ 0	≥ 0		} $W' = W$ $W' < K_m^H + 2$	
	A2 ($\varphi = K$)	A2a	≥ 0	> 0			
B ($\varphi < K$)	B1 ($\varphi = K - K_{mv}^H$)	A2б	> 0	0		} $W' = W$ $W' = K_m^H + 2$	
		B1a	> 0	0			
		B1б	0	> 0			
	B1в	> 0	> 0		} $W' = W$ $W' < K_m^H + 2$		
	B2 ($\varphi < K - K_{mv}^H$)	B2a	> 0	0			$W' < W$ $W' = K_m^H + 2$
		B2б	> 0	> 0			$W' < W$ $W' < K_m^H + 2$

Высота колонки условно соответствует числу компонентов



Инертные не-
вариантные
 K_i^H



Инертные
вариантные
 K_{iv}^H



Подвижные
невариантные
 K_{mi}^H



Подвижные
вариантные
 K_{mv}^H

или же замкнутые (класс A2б). Примером систем подгруппы A2 может служить тройная система (рис. 1), состоящая из трех фаз 3, 3' и 3''.

В системах группы В число фаз меньше числа всех компонентов ($W > 2$). Для системы подгруппы В1 (как и для систем группы А) условная вариантность W' равна W . Примеры таких систем — тройные системы (рис. 1), состоящие из двух фаз 2 и 2', при одном (класс В1а), двух (класс В1в) или трех (класс В1б) подвижных компонентах, или из одной фазы 1 при двух (класс В1а) или трех (класс В1б) подвижных компонентах.

Для систем подгруппы В2 $W' < W$. В системах класса В2а ограничение условной вариантности обусловлено уменьшением числа подвижных компонентов. Пример системы класса В2а — тройная система (рис. 1), состоящая из одной фазы 1 при одном подвижном компоненте. К этому же классу В2а относятся и все замкнутые системы при $\varphi < K$, для которых очевидно, $W' = 2$.

В системах класса В2б условная вариантность, кроме того, дополнительно ограничивается наличием фаз, целиком состоящих из какого-либо подвижного компонента, который становится поэтому невариантным (остальные подвижные компоненты, если они есть, являются вариантными, как в классе В2а). Число фаз φ_K , состоящих целиком из одного — подвижного — компонента, должно быть меньше общего числа фаз φ , ибо, если предположить, что $\varphi_K = \varphi$, то $\varphi = K$, и мы приходим к системе группы А. Для систем класса В2б $W' = K_{mv}^H + 2 = K_m^H + 2 - \varphi_K$. Пример такой системы — тройная система (рис. 2) с одним подвижным компонентом В, состоящая из двух фаз — раствора 2 и твердой фазы состава В.

Возможны системы класса В2б и не содержащие таких «фаз-компонентов». Обязательным условием при этом является линейная связь состава подвижного компонента с составами сосуществующих фаз, делающая подвижный компонент невариантным, т. е. экстремальное состояние системы относительно подвижного компонента (см. выше).

Для систем подгруппы В2 целесообразно, как это предложил Г. Т. Остапенко (1965), инертные компоненты, подобно подвижным, разделить на вариантыные (K_{iv}^H) и невариантные (K_{ii}^H). Инертные вариантыные компоненты — это, по существу, такие, которые при превращении системы в полностью открытую становятся подвижными вариантными. Название «инертные вариантыные компоненты» имеет, конечно, в значительной мере условный смысл; скорее их следовало бы называть «потенциально-вариантными».

Для системы класса В2а число инертных невариантных компонентов равно числу фаз n , следовательно, $K_{iv}^H = K_i^H - \varphi$. Для систем класса В2б $\varphi = K_{ii}^H + K_{mi}^H$, и поэтому $K_{iv}^H = k - \varphi - K_{mv}^H = K_i^H - \varphi + \varphi_K$. Для систем, принадлежащих к группе А и к подгруппе В1 группы В, все инертные компоненты (если они имеются) являются невариантными.

Разделение инертных компонентов на вариантыные и невариантные обеспечивает для всех систем, за исключением подгруппы А1, выполнение равенства

$$\varphi = K_{ii}^H + K_{mi}^H.$$

А. В. Сторонкин (1956), рассматривая приложение правила фаз к частично или полностью замкнутым системам, применяет термины «подвижные» и «инертные» компоненты в том же смысле, что и В. А. Николаев, и его выводы, по существу, не расходятся с выводами В. А. Николаева.

А. В. Сторонкин не выделяет особо «вариантные» и «невариантные» подвижные компоненты. Он подразделяет системы с подвижными и инерт-

ными компонентами на следующие основные группы (по соотношению числа фаз и числа инертных компонентов).

1. $\varphi < K_m^H$. Для этой группы $W' = K_m^H + 2$ и не зависит от числа фаз. Эта группа целиком соответствует системам класса В2а по классификации В. А. Николаева.

2. $\varphi > K_m^H$. Для этой группы $W' = W$ и не зависит от числа подвижных компонентов. Эта группа соответствует системам классов А1, А2а, В1б и В1в по классификации В. А. Николаева.

3. $\varphi = K_m^H$. Для этой группы одновременно выполняются условия $W' = W$ и $W' = K_m^H + 2$. Эта группа соответствует системам классов В1а и А2б классификации В. А. Николаева.

Системы класса В2б входят в группу 1 А. В. Сторонкина, но с добавлением дополнительных связей, ограничивающих вариантность. Число таких связей (число β , по А. В. Сторонкину) равно, очевидно, φ_K — числу фаз, состоящих из одного компонента, благодаря которым химические потенциалы соответствующих компонентов поддерживаются на постоянном уровне (определяющемся лишь температурой и давлением). Отсюда для таких систем $W' = K_m^H + 2 - \varphi_K$ в соответствии с выводом В. А. Николаева.

Из всего вышеизложенного следует, что, по существу, все компоненты систем Николаева (как инертные, так и подвижные) являются, по терминологии Д. С. Коржинского, инертными компонентами; вполне подвижные компоненты систем Коржинского в классификацию систем (и компонентов) Николаева не входят.

Вообще говоря, можно приложить классификацию В. А. Николаева и к равновесным системам, содержащим вполне подвижные компоненты Коржинского, но эти последние должны быть при этом просто отброшены. Например, пусть в тройной системе АВС, изобарно-изотермическое сечение которой представлено на рис. 4, компонент С является вполне подвижным компонентом Коржинского, т. е. химический потенциал его μ_c задан извне (в простейшем случае постоянна, но это необязательно). Тогда все равновесные состояния, возможные при заданном значении μ_c , будут отображаться точками, располагающимися на соответственной эквипотенциальной линии («эквипотенциальном сечении»), например, линии $a122'b$ (Коржинский, 1944).

Если при этом в равновесии участвуют две фазы 2 и 2', то компоненты А и В (инертные, по Д. С. Коржинскому) могут, по терминологии В. А. Николаева, быть либо инертными, либо подвижными, но обязательно будут невариантными, и система будет принадлежать к подгруппе А2. Если же в равновесии участвует одна фаза (например, фаза 1), один из компонентов А и В будет вариантным, и система в зависимости от числа подвижных (по В. А. Николаеву) компонентов будет принадлежать к одному из следующих классов: В1б (оба компонента подвижны), В1а (один компонент подвижен) или В2а (оба компонента инертны).

Одновременное равновесное сосуществование трех фаз 3, 3' и 3'' возможно лишь в том частном случае, когда эквипотенциальное сечение проходит как раз через фигуративные точки этих фаз. В этом случае систему следует отнести к подгруппе А1.

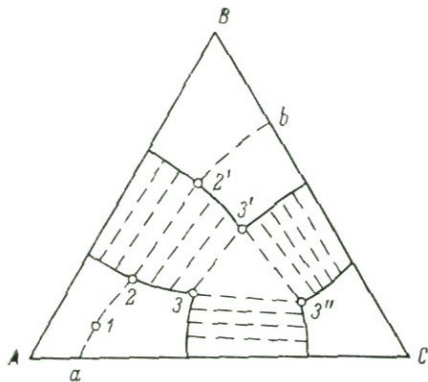


Рис. 4. Изобарно-изотермическое сечение тройной системы АВС, в которой С — вполне подвижный компонент Коржинского.

Таким образом, для систем, содержащих вполне подвижные компоненты Коржинского, при отнесении их к той или иной группе, по классификации В. А. Николаева, вместо общего числа компонентов K следует брать лишь инертные компоненты K_i^K . При $\varphi < K_i^K$ система относится к группе В. В. А. Николаева, при $\varphi = K_i^K$ — к подгруппе А2 и при $\varphi > K_i^K$ — к подгруппе А1. Отнесение системы к тому или иному из более мелких подразделений классификации В. А. Николаева требует выяснения характера поведения компонентов, входящих в группу K_i^K .

Выше уже указывалось, что для природных метасоматических процессов трудно ожидать протекания их в равновесных условиях. В особенности это относится к начальным стадиям процесса, когда химические потенциалы компонентов поступающего раствора могут быть существенно отличны от химических потенциалов тех же компонентов в горной породе. Но это, конечно, несколько не умаляет значения равновесных систем, поскольку интенсивные метасоматические реакции уже на ранних (резко неравновесных) стадиях процесса направлены к установлению равновесных отношений (в первую очередь в форме мозаичного равновесия), и в результате законченного, даже проходившего неравновесно, процесса минералообразования следует ожидать образования равновесного минерального агрегата.

Литература

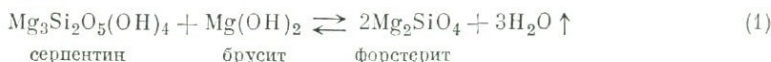
- Коржинский Д. С. (1936). Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Коржинский Д. С. (1944). Соотношение между минералогическим составом и величиной химических потенциалов компонентов. Зап. Всерос. минер. общ., ч. 73, вып. 1.
- Коржинский Д. С. (1949). Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2.
- Коржинский Д. С. (1950). Факторы равновесия при метасоматозе. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3.
- Коржинский Д. С. (1953). Очерк метасоматических процессов. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд. АН СССР, М.
- Коржинский Д. С. (1957). Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, М.
- Коржинский Д. С. (1962). Теория процессов минералообразования. Изд. АН СССР, М.
- Коржинский Д. С. (1963). Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем. В сб.: Химия земной коры, т. I, Изд. АН СССР, М.
- Николаев В. А. (1955). К вопросам теории равновесных процессов. Тр. Лаб. геол. декабря, вып. 5.
- Николаев В. А. (1956). К вопросам теории процессов эндогенного минералообразования. В сб.: Вопросы геохимии и минералогии, Изд. АН СССР, М.
- Николаев В. А. (1958). О вариантности природных систем и применение к ним правила фаз. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 87, вып. 3.
- Николаев В. А. и В. В. Дольво-Добровольский. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, М.
- Остапенко Г. Т. (1965). К вопросу классификации компонентов по их подвижности и вариантности. Геохимия, № 4.
- Сторонкин А. В. (1956). Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции. Вестн. ЛГУ, сер. физики и химии, вып. 3.

Н. И. ХИТАРОВ, В. Я. ЛЕОНИДОВ и В. А. ПУГИН

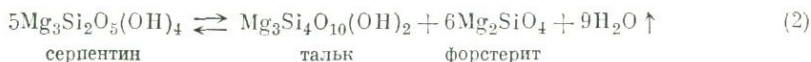
ПРОЦЕСС СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ И СВЯЗАННЫЕ С НИМ ВОПРОСЫ

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные серпентинизации, сам процесс все еще остается далеко не полно освещенным. В то же время проблемы, связанные с веществом мантии, с ультраосновными образованиями, обычно серпентинизированными, требуют расширения сведений по расшифровке процесса серпентинизации.

В прошлых экспериментальных работах (Bowen, Tuttle, 1949; Pistorius, 1963; Kitahara и др., 1966) исследовались следующие включающие серпентин реакции:



и



Были получены кривые давление—температура моновариантных равновесий указанных процессов. Первая из них отвечает температурной границе устойчивости форстерита, вторая определяет температурный предел стабильности серпентина. Положение этих кривых, найденных экспериментально, требовало уточнения на основании термодинамических расчетов. Указанные расчеты осуществлены в ряде работ (Bennington, 1956; Olsen, 1963), однако некоторые используемые в них величины были недостаточно надежными. Это относится и к ряду термодинамических характеристик серпентина.

В настоящей работе основное внимание уделено получению новых экспериментальных данных по термодинамическим свойствам серпентина с помощью метода теплового анализа. Поскольку ни в одной из прежних работ теплоемкость серпентина экспериментально не определялась, одной из задач настоящего исследования являлось восполнение этого пробела. Краткое сообщение об определении C_p серпентина опубликовано ранее (Леонидов, 1966); в данной статье сообщены детали этих измерений.

Методом теплового анализа была измерена энтальпия (ΔH) реакции дегидратации серпентина



Результаты определения $\Delta H_{(3)}$ были использованы для проверки надежности литературных данных по энтальпии образования серпентина (Bennington, 1956). С другой стороны, полученные при этих измерениях термограммы

были аналогичны термограммам, снятым методом дифференциально-термического анализа, что позволило уточнить некоторые вопросы, касающиеся термографии серпентина. Указанным вопросам посвящен ряд исследований, большинство из которых рассмотрено в наиболее поздней работе Вебера и Гри (Weber, Greer, 1965), однако причины расхождений между результатами различных работ до сих пор остаются невыясненными. В данной работе вскрыты некоторые источники ошибок, возникающих при термографическом измерении величины энтальпии дегидратации серпентина.

На установке высокого давления были проведены опыты по синтезу серпентина из веществ, расположенных в правой части уравнения реакции (3), а также по изучению реакции



в условиях, близких к природным. Эти данные оказались полезными при рассмотрении некоторых вопросов, относящихся к генезису серпентина.

На основании термодинамических расчетов, выполненных с использованием полученных и литературных термодинамических данных, было уточнено положение $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривых равновесий реакций (1) и (2), а также проведен термодинамический анализ ряда других реакций в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, представляющих петрологический интерес. В этом разделе работы сообщено также об экспериментальном определении теплоемкости талька при высоких температурах и об уточнении величины энтальпии его образования. Указанные данные оказались необходимыми для термодинамических расчетов.

Заключительная часть настоящего исследования посвящена приложению его результатов к проблеме образования серпентина в природе. Помимо соображений о верхней температурной границе существования серпентина, рассматривается ряд вопросов, касающихся возможного механизма протекания процесса серпентинизации в природных условиях.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СЕРПЕНТИНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Метод исследования

Истинная теплоемкость (C_p) серпентина в интервале температур от 100 до 500° С определена методом дифференциального теплового анализа, принцип и возможности которого подробно обсуждены в более ранней работе авторов (Леонидов и др., 1964). Аппаратура, использованная для измерений, описана в той же работе.

Сущность метода заключалась в том, что исследуемый образец и инертный материал помещались в некоторые диатермические оболочки, изготовленные из пористой керамики, на которых в ходе нагрева измерялся перепад температуры между внешней и внутренней сторонами; одновременно регистрировались скорость нагрева и температура образца. Запись температурных кривых в процессе опыта производилась автоматически с помощью многоточечного электронного потенциометра ЭПП-09, в схему которого были внесены небольшие изменения с целью повышения его чувствительности. Расчет величины C_p при данной температуре производился по формуле

$$C_p = \frac{k \frac{\Delta t}{\Delta t} - h}{m}, \quad (1)$$

где Δt — разность величин перепадов температуры на двух оболочках; ϑ — скорость нагрева; k и h — некоторые константы прибора, являющиеся функциями температуры и определяемые при калибровании; m — навеска образца. Значения констант k и h при различных температурах установлены в опытах с корундом марки «ХЧ», теплоемкость которого точно известна. Более подробно вопросы калибрования калориметра для теплового анализа рассмотрены в работе Леонидова и др. (1964). Точность метода измерения C_p составляла около $\pm 2\%$.

Исходный препарат серпентина

Для определений использовался порошкообразный образец благородного серпентина (Пенсильвания, США). По данным химического анализа, препарат содержал (вес. %): SiO_2 — 43.02, FeO — 0.37, Fe_2O_3 — 0.40, CaO не обнаружено, MgO — 43.13, H_2O^- — 0.77, H_2O^+ — 12.28, P_2O_5 — 0.19, F — 0.47, Σ 100.42 (вычисление суммы проведено с учетом замещения эквивалентного количества O в решетке на F). В результате оптических наблюдений найдены следующие характеристики кристаллов образца:

$$N_g = 1.552, N_p = 1.546, N_g - N_p = 0.006.$$

Образец был также подвергнут рентгенографическому исследованию. Исходя из совокупности полученных данных, следует считать, что содержащийся в препарате серпентин является изоморфной смесью 90% хризотила и 10% антигорита (Nagy, Faust, 1956).

Перед опытами по измерению теплоемкости образец был нагрет до 120°C для удаления адсорбированной воды (H_2O^-). Таким образом, исходный сухой препарат благородного серпентина имел следующий состав (вес. %): SiO_2 — 43.35, FeO — 0.37, Fe_2O_3 — 0.40, MgO — 43.47, H_2O^+ — 12.37, P_2O_5 — 0.19, F — 0.47. Теоретически $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ состоит из 43.36% SiO_2 , 43.64% MgO и 13.00% H_2O . В соответствии с этим можно принять, что в исследуемом образце содержалось $(12.37 : 13.00) \times 100 = 95.15\%$ чистого серпентина.

Результаты измерений

Теплоемкость серпентина была измерена в трех опытах. Навеска образца составляла около 2 г. Разброс данных отдельных опытов не превышал $\pm 1.5\%$. На основании проведенных измерений была получена сглаженная кривая $\left(\frac{\Delta t}{\vartheta}\right) = f(t)$, исходя из которой по формуле (1) была вычислена истинная теплоемкость серпентина в интервале температур 100 — 500°C . Результаты измерений представлены в табл. 1. В расчетах принято, что молекулярный вес серпентина равен 277.134.

Таблица 1

Экспериментальные данные по теплоемкости серпентина

Температура, $^\circ\text{C}$	Значения теплоемкости исследуемого образца, кал./г · град.	Значения теплоемкости чистого серпентина, кал./г · град.	Теплоемкость серпентина (C_p) (экспериментальные данные), кал./град. · моль	Значения теплоемкости (C_p) серпентина, вычисленные по уравнению (2) кал./град. · моль	Отклонение величин (C_p) (рассч.) от C_p (эксперим.), %
100	0.267	0.268	74.2	74.1	0.2
200	0.292	0.293	81.2	81.5	0.4
300	0.312	0.314	87.0	86.7	0.4
400	0.325	0.327	90.6	90.8	0.3
500	0.339	0.341	94.5	94.5	0

В полученные экспериментальные данные введена поправка на примеси, содержащиеся в исходном образце серпентина. При расчете этой поправки принималось, что в образце содержится 95.15% $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, а примеси присутствуют в виде окислов (примесь F в виде MgF_2). Уравнения теплоемкостей веществ, необходимые для вычисления поправки на примеси, взяты из работы Келли (Kelley, 1960). Сопоставление данных, приведенных в графах 2 и 3 табл. 1, показывает, что величина указанной поправки весьма мала и не превышает 0.6%.

На основании экспериментальных значений теплоемкости чистого серпентина методом наименьших квадратов (с помощью электронной вычислительной машины «Стрела») было получено следующее уравнение зависимости C_p серпентина (кал./град. · моль) от абсолютной температуры ($^{\circ}K$):

$$C_p = 76.20 + 27.44 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17.44 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (2)$$

В графе 5 приведены значения C_p серпентина, вычисленные по этому уравнению. Из данных графы 6 табл. 1 вытекает, что отклонение рассчитанных величин C_p серпентина от полученных экспериментально не превышает 0.4%.¹ Найденное уравнение пригодно для вычисления теплоемкости чистого магнезиального серпентина в интервале температур от 298 до 773° K.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ СЕРПЕНТИНА

Метод измерений и калибрование аппаратуры

Для измерений был использован метод теплового анализа (Барский и др., 1955). Аппаратура и методика проведения опытов по нагреванию исследуемого образца оставались теми же, что и при определении теплоемкости серпентина. Напомним, что при использовании метода теплового анализа для измерения теплот химических реакций получаемые термограммы аналогичны термограммам, снятым методом ДТА. Однако при тепловом анализе запись разности температур на диатермической оболочке отображает тепловой поток, поступающий в образец, поэтому она имеет принципиально иной физический смысл, нежели дифференциальная запись в случае метода ДТА. Из теории метода теплового анализа вытекает следующее уравнение, используемое в настоящей работе для измерения величины ΔH реакции дегидратации серпентина:

$$m\Delta H = K_t S_{II} \quad (3)$$

¹ В работе Леонидова (1966) приведено другое уравнение для C_p серпентина, полученное на основании тех же экспериментальных данных; отклонение опытных значений C_p от рассчитанных по этому уравнению составляет около $\pm 1\%$.

Таблица 2

Энтальпии реакций, использованных для калибрования аппаратуры

Реакция	Температура, $^{\circ}C$	ΔH , ккал.
$KHCO_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} K_2CO_3 + \frac{1}{2} CO_2 +$ $+ \frac{1}{2} H_2O$	~200	16.16
$CdCO_3 \rightleftharpoons CdO + CO_2$	~410	22.24
$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	~900	39.40

где m — навеска образца, ΔH — тепловой эффект (кал./г), $S_{\text{п}}$ — площадь пика на термограмме, K_t — константа калориметра, зависящая от температуры.

Для определения величины K_t при различных температурах нами применен относительный способ калибрования калориметра, заключающийся в снятии термограмм веществ, теплоты разложения которых достаточно точно известны. При этом использованы реакции декарбонизации KHCO_3 , CdCO_3 и CaCO_3 . В табл. 2 указаны температуры пика теплового эффекта на термограммах и величины ΔH соответствующих реакций, вычис-

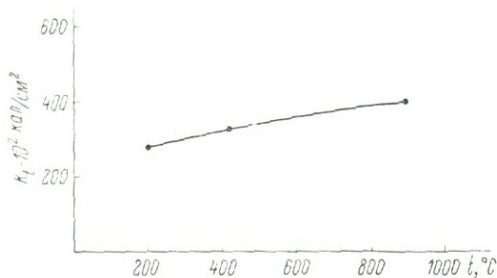


Рис. 1. Калибровочная кривая зависимости константы калориметра K_t от температуры.

площади пика, соответствующую этому эффекту, на коэффициент K_t , найденный из графика (рис. 1) по соответствующей температуре эффекта.

Навеска образца составляла 0.1—0.4 г. Скорость нагрева во всех опытах равнялась ~ 7.5 град./мин. Ошибка метода составляла около $\pm 3\%$, причем основным ее источником являлась неточность построения линии, ограничивающей пик на термограмме.

Характеристика исходных препаратов и продуктов реакции дегидратации серпентина, протекающей в калориметре

Для измерений энтальпии реакции дегидратации серпентина использовались 2 образца перидотита (массив Крака, Южный Урал): образец № 1 (степень серпентинизации $\sim 52\%$, содержание H_2O — 6.79%) и образец № 2 (степень серпентинизации $\sim 56\%$, содержание H_2O — 7.23%). Кроме того, изучение дегидратации серпентина проводилось на образце серпентинита (массив Крака, Южный Урал), содержащего 12.05% H_2O , а также с использованием образца благородного серпентина (Пенсильвания). Характеристика последнего приведена в разделе I.

Образцы перидотита состояли из оливина ($c Ng=1.680$, что соответствует содержанию фаялитовой составляющей до 5%), энстатита ($Ng=1.660$), серпентина ряда антигорита ($Ng=1.565$) и магнетита.

Образец серпентинита содержал в основном серпентин, который на 80% состоял из антигорита ($Ng=1.565$, $Np=1.560$; $Ng-Np=0.005$).

В продуктах реакции дегидратации образцов перидотитов на основании оптических и рентгенофазовых исследований были обнаружены форстерит и α -кристобалит, образовавшиеся при разложении серпентина, оливина исходного состава, исходный энстатит и окислы железа. В опытах с препаратами серпентинита и благородного серпентина в продуктах реакции обнаружены форстерит и α -кристобалит, а в случае серпентинита — еще небольшое количество окислов железа.

На основании проведенных исследований можно заключить, что при дегидратации всех изученных образцов в калориметре протекала реак-

ция (3). При температурах, соответствующих условиям протекания этой реакции, вместо α -кristобалита должен был образоваться кварц. Однако кристаллизация кремнезема в метастабильной форме происходит довольно часто, и ее можно считать обычным явлением (Bowen, Tuttle, 1949).

Результаты измерений энтальпии реакции дегидратации серпентина

Поскольку на термограммах серпентина (рис. 2) имеется, помимо основного эндо-эффекта, еще один небольшой экзо-эффект, общая энтальпия реакции дегидратации серпентина, как это очевидно из термодинамических соображений, является суммой указанных двух эффектов. В соответствии с этим при измерении величины $\Delta H_{(3)}$ учитывались оба указанных эффекта.

В наших экспериментах установлено, что энтальпия реакции (3) остается приблизительно одинаковой при проведении опытов с использованием различных препаратов, содержащих серпентин. Поэтому при определении среднего значения ΔH этой реакции учтены результаты всех проведенных опытов, суммированные в табл. 3. Что касается температур, при которых протекало разложение серпентина, то они несколько отличались друг от друга в зависимости от того, с каким препаратом проводился опыт. Величины температур, характеризующих эндо- и экзо-эффекты на термограммах исследуемых образцов, указаны в той же таблице. Серпентин в заголовках граф этой таблицы обозначен через «Sp».

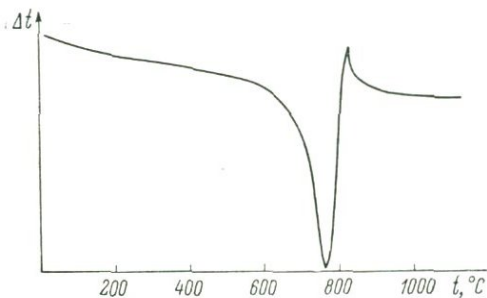


Рис. 2. Термограмма благородного серпентина.

Можно условно принять, что температура, к которой относится измеренная величина ΔH реакции дегидратации серпентина, соответствует температуре пика эндотермического эффекта на термограммах. По результатам семи опытов эта температура составляет в среднем около 760°C , или 1033°K . Следовательно, для реакции (3) $\Delta H_{1033} = 31.6$ ккал./моль.

С использованием данных по теплоемкостям веществ, участвующих в этой реакции, а также величин ΔH фазовых превращений β -кварц \rightleftharpoons α -кварц и α -кварц \rightleftharpoons α -кristобалит (Гурвич и др., 1962) был проведен пересчет полученного значения $\Delta H_{(3) 1033}$ к стандартной температуре 298.15°K . Необходимые для этого расчета данные по C_p серпентина получены в настоящей работе (см. раздел I). В результате проведенных вычислений найдено следующее значение энтальпии реакции дегидратации серпентина (3) при стандартной температуре:

$$\Delta H_{(3) 298.15} = 36.7 \text{ ккал./моль Sp (где Sp — серпентин)}.$$

Обсуждение полученных результатов

1. Экспериментальные значения энтальпии реакции (3), представленные в табл. 3, выражены в ккал./ $2\text{H}_2\text{O}$, так как в одном моле серпентина содержится 2 моля воды. Количество воды в каждом из использованных препаратов было точно определено, и, следовательно, конечные результаты расчетов не зависели от присутствия в препаратах примесей, не содержащих в своем составе конституционную воду.

Результаты измерений энтальпии реакции (3)

Объект исследования	Температуры начала и конца эндо-эффекта на термограмме, °C	Температуры начала и конца экзо-эффекта на термограмме, °C	Величина эндо-эффекта на термограмме, ккал./моль Sp	Величина экзо-эффекта на термограмме, ккал./моль Sp	Величина ΔH реакции дегидратации серпентина, ккал./моль Sp
Образец перидотита № 1	525, 725	795, 825	33.5	-1.8	34.7
Образец перидотита № 2	525, 705	800, 820	31.8	-1.2	30.6
Образец серпентинита (опыт № 1)	640, 800	825, 850	34.8	-4.7	30.1
Образец серпентинита (опыт № 2)	630, 795	825, 850	34.7	-4.3	30.4
Образец серпентинита (опыт № 3)	630, 795	830, 860	38.3	-5.0	33.3
Образец благородного серпентина (опыт № 1)	620, 760	800, 830	33.6	-1.5	32.1
Образец благородного серпентина (опыт № 2)	620, 760	800, 830	34.1	-1.3	32.8

Примечание. Среднее значение ΔH реакции дегидратации серпентина (3) составляет 31.6 ± 1.0 ккал./моль Sp (погрешность — среднее отклонение от среднего арифметического).

2. Величина энтальпии реакции (3) может быть рассчитана также по закону Гесса с использованием значений энтальпии образования (ΔH_{f298}^0) серпентина (Bennington, 1956) и форстерита (Torgeson, Saha, 1948) из MgO (крис.), SiO₂ (крис.) и H₂O (ж.), а также энтальпии испарения воды при 298° K. (Термические константы веществ, 1965):

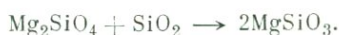
$$\Delta H_{(3)} = 3\Delta H_f^0 \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \text{ (крис.)} + 4\Delta H_{\text{испар.}} \text{H}_2\text{O}_{(ж)} - 2\Delta H_f^0 \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \text{ (крис.)} = \\ = 3(-15.120) + 4(+10.519) - 2(-39.534) = 75.8 \text{ ккал.}$$

В пересчете на 1 моль серпентина $\Delta H_{(3)298^\circ} = 75.8 : 2 = 37.9$ ккал./моль Sp. Найденное значение $\Delta H_{(3)}$ удовлетворительно согласуется с полученным на основании наших экспериментов. Это обстоятельство, с одной стороны, подтверждает достоверность найденной экспериментально величины $\Delta H_{(3)}$, с другой — служит критерием надежности используемых в расчетах значений энтальпий образования серпентина и форстерита. Кроме того, оно свидетельствует об удовлетворительной точности данных по теплоемкостям веществ, участвующих в реакции (3), поскольку эти данные были использованы для пересчета величины $\Delta H_{(3)1033^\circ}$ к стандартной температуре (298° K).

3. Результаты измерений (табл. 3) указывают на близость значений энтальпии дегидратации различных разновидностей серпентина. Это не согласуется с данными работы Вебера и Гри (Weber, Greer, 1965), согласно которым энтальпии дегидратации антигорита и хризотила составляют соответственно 87.6 и 98.9 кал./г. К сожалению, в указанной работе, как и в ряде других по термографии серпентина, отсутствуют сведения об идентификации продуктов исследуемой реакции. Поскольку в этой работе измерения проводились при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм., не исключено (Roy, Weber, 1964), что ее результаты относятся не к реакции (3), а к реакции (2). Однако и в этом случае столь значительное различие в значениях энтальпий дегидратации различных разновидностей серпентина представляется маловероятным.

4. В условиях наших опытов, проводившихся при атмосферном давлении, имела место некоторая неопределенность при фиксировании температуры начала разложения серпентина, поскольку последняя зависит от парциального давления паров воды. В этом смысле условия опытов в работе (Weber, Greer, 1965) ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм.) были более строгими. Однако метод теплового анализа, как и метод ДТА, является динамическим и поэтому может быть использован для установления равновесной температуры диссоциации веществ в весьма ограниченном числе случаев. Кинетические факторы часто приводят к тому, что реакции начинают протекать при температурах, значительно превышающих равновесные. Это имеет место и в случае разложения серпентина. Согласно данным термодинамических расчетов (см. раздел IV), равновесная температура диссоциации серпентина при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм. составляет около 200° . Тем не менее в наших опытах он начинал разлагаться, находясь уже в метастабильном состоянии, при температурах, превышающих 500° . Таким образом, термографические методы, по-видимому, непригодны для фиксирования равновесной температуры диссоциации серпентина.

5. Результаты проведенного анализа продуктов исследуемой реакции согласуются с данными, имеющимися в литературе. В частности, в монографии П. П. Будникова и А. С. Бережного (1949) указано, что в качестве кристаллических продуктов термического разложения серпентина присутствуют форстерит и кристобалит. Метасиликат же магнезия появляется лишь при более высоких температурах, параллельно с исчезновением кристобалита. По мнению авторов, это связано с весьма малой скоростью реакции образования экстагита



6. Поскольку процесс дегидратации серпентина протекает в две стадии, возникает вопрос о природе эндо- и экзо-эффектов на термограммах серпентина. Интересные и достаточно обоснованные соображения по этому поводу приведены в работе О. П. Мчедлова-Петросяна (1955). В ней указано, что экзотермика серпентина не связана с минералообразованием в твердой фазе, а характеризует переход неустойчивого состояния решетки образовавшегося форстерита в устойчивое, т. е. упорядочение аморфизированного состояния. Следовательно, первая стадия процесса дегидратации серпентина протекает по уравнению (3), но с образованием Mg_2SiO_4 , находящегося в неустойчивом, аморфизированном состоянии. Вторая стадия этого процесса состоит в кристаллизации форстерита. По-видимому, промежуточное аморфизированное состояние форстерита может быть различным (имеется в виду разная степень неупорядоченности), поэтому соотношение величин эндо- и экзо-эффектов на термограммах серпентина также не остается постоянным.

В свете этих соображений становится очевидной необходимость тщательного анализа продуктов реакции разложения серпентина, а также учета как эндо-, так и экзо-эффектов при измерении величины $\Delta H_{(3)}$. На эти обстоятельства в литературе по термографии серпентина не было обращено внимания. Указанное упущение может служить одной из причин того, что разные авторы сообщают противоречивые сведения относительно величины энтальпии дегидратации серпентина, объясняя указанные различия использованием различных препаратов серпентина, наличием примесей и т. д.

Можно считать, что в настоящей работе были получены достаточно надежные данные по энтальпии дегидратации серпентина, поскольку, во-первых, метод теплового анализа имеет ряд преимуществ по сравнению с методом ДТА (Леонидов и др., 1966), во-вторых, был проведен тщатель-

ный анализ продуктов дегидратации серпентина, в-третьих, при измерениях учитывались оба тепловых эффекта на его термограммах.

III. ОПЫТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ РЕАКЦИЙ (3) и (4) В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Целью проведенных экспериментов являлось, с одной стороны, исследование взаимодействия серпентина с кварцем, с другой — подтверждение возможности образования серпентина по реакции (3) (форстерит + кварц + вода → серпентин) в условиях, близких к природным. Следует отметить, что число выполненных опытов было невелико и они носили чисто качественный характер. Поскольку изучаемые процессы протекали крайне медленно, оказалось возможным выявить лишь некоторые тенденции в отношении изменения исходных веществ в соответствующих условиях.

Эксперименты проводились на установке высокого давления типа плоского сжатия (Слущкий, 1962). Давление во всех опытах равнялось 5000 атм. Длительность одного опыта составляла 4 часа.

В качестве исходных материалов использовались благородный серпентин (Sp), оливин с содержанием около 10% фаялита (Fo₉₀), кремневая кислота, содержащая 13.36% воды (SiO₂ · nH₂O) и кварц (Q). Продукты опытов исследовались оптическим и рентгеновским методами.

Таблица 4

Результаты изучения некоторых реакций, включающих серпентин, в условиях высоких давлений и температур

Температура, °С	Давление, атм.	Исходные вещества	Результат
Первая серия опытов ¹			
400	5000	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O + следы талька.
400	»	Sp + Q	Sp + Q + следы талька.
500	»	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O + следы талька.
600	»	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O	Sp + SiO ₂ · nH ₂ O + малые количества форстерита и талька.
Вторая серия опытов ²			
400	5000	Fo ₉₀ + H ₂ O	Fo ₉₀
400	»	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O + следы серпентина.
450	»	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O + следы талька.
500	»	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O	Fo ₉₀ + SiO ₂ · nH ₂ O + следы талька.

¹ Исходные вещества брались в пропорции, отвечающей стехиометрии реакции Sp + 2Q → T + W (Sp — серпентин, Q — кварц, T — тальк, W — вода).

² Исходные вещества брались в пропорции, соответствующей стехиометрии реакции 3Fo + Q + 4W → 2Sp (Fo — форстерит).

Результаты опытов приведены в табл. 4. В первой серии опытов смеси серпентина с кварцем или с SiO₂ · nH₂O выдерживались при различных температурах: 400, 500 и 600° С. В условиях, отвечающих первым двум температурам, серпентин в незначительной степени реагировал с кварцем, образуя тальк. Отсутствие в продуктах этих опытов форстерита свидетельствовало о том, что имела место реакция (4).

Термодинамический анализ этой реакции (см. раздел IV) указывает на возможность ее протекания при значительно более низких температу-

рах. Однако из результатов наших опытов явствует, что даже при 500° скорость реакции (4) весьма мала. В продуктах опыта, проведенного при 600° , обнаружены форстерит и тальк; следовательно, в этих условиях начинается протекать процесс термического разложения серпентина (см. уравнение реакции (2)).

Процесс взаимодействия форстерита с кремнеземом (вторая серия опытов) изучался с использованием природного оливина, содержащего заметное количество фаялита. Как известно из литературы, железосодержащие оливины начинают серпентинизироваться при более низкой температуре, чем чистый форстерит, однако для целей наших опытов это обстоятельство не имело значения. Результаты экспериментов (табл. 4) показывают, что чистый оливин в контакте с водяным паром при 400° не претерпевает никаких изменений. Добавка кремнезема в тех же условиях приводит к появлению следов серпентина. Следовательно, подтверждается предположение о том, что в присутствии SiO_2 серпентинизация оливина может идти при более высоких температурах; процесс протекает по уравнению реакции (3). В продуктах опытов, отвечающих температурам 450 и 500° , серпентин обнаружен не был. По-видимому, в этих условиях имела место реакция (2), в результате которой серпентин разлагался на тальк, форстерит и H_2O .

IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ, ИМЕЮЩИХ ОТНОШЕНИЕ К ГЕНЕЗИСУ СЕРПЕНТИНА

Расчет $P_{\text{H}_2\text{O}}-t$ -кривых равновесий реакций (1) и (2)

Термодинамический расчет $P_{\text{H}_2\text{O}}-t$ -кривой равновесия для реакции дегидратации серпентина (2) дает ценный материал для установления верхней температурной границы существования серпентина. С другой стороны, эта реакция, как и реакция (1), играет важную роль при изучении вопросов генезиса серпентина в природе. Поэтому термодинамический анализ реакций (1) и (2) представляет существенный интерес для петрологии.

Полученные в настоящей работе новые данные по термическим свойствам серпентина, наряду с некоторыми другими имеющимися в литературе термохимическими данными, позволяют провести расчеты кривых температура—давление водяного пара моновариантных равновесий реакций (1) и (2).

Указанные расчеты были осуществлены на основании изотермического решения следующего уравнения:

$$\Delta G_T + \int_1^p \Delta V_{\text{конд.}} dp + \int_1^p \Delta V_{\text{газ.}} dp = 0, \quad (4)$$

где ΔG_T — изменение свободной энергии Гиббса в реакции при $P = 1$ атм. и данном T ; $\Delta V_{\text{конд.}}$ и $\Delta V_{\text{газ.}}$ — изменения объемов конденсированных и газообразных фаз в результате той же реакции. Второй и третий члены левой части уравнения (4) учитывают изменение величины ΔG реакции с давлением; при этом

$$\int_1^p \Delta V_{\text{газ.}} dp = nRT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} = n \cdot T \cdot 4.575 \lg f_{\text{H}_2\text{O}},$$

где n — число молей воды, образующихся в результате реакции, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — фугитивность $\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при данном давлении и температуре;

$$\int \Delta V_{\text{конд.}} dp \approx \Delta V_{\text{конд.}} (p - 1).$$

Для выполнения расчетов в числе других термохимических данных оказались необходимыми данные по температурной зависимости теплоемкости талька, а также значение энтальпии его образования (из окислов). Экспериментальных определений теплоемкости талька при $T > 298^\circ \text{K}$ до настоящего времени не проводилось. Имеющиеся в литературе калориметрические данные по энтальпии образования талька (Bennington, 1956; Barany, 1963) весьма существенно отличаются друг от друга, причем без дополнительных экспериментов трудно отдать предпочтение результату одной из названных двух работ. В связи с этим были проведены эксперименты с целью уточнения указанных термодинамических характеристик талька.

Указанные измерения, результаты которых будут вскоре опубликованы в журнале «Геохимия», были выполнены с помощью метода теплового анализа. Полученные данные по энтальпии образования талька согласуются с опубликованными данными (Barany, 1963) и подтверждают их надежность. На основании выполненных определений теплоемкости найдено следующее уравнение для C_p талька, использованное в дальнейших расчетах:

$$C_p \text{ (кал./град.} \cdot \text{моль)} = 101.0_3 + \\ + 20.1_7 \cdot 10^{-3} T - 29.5_3 \cdot 10^5 T^{-2},$$

оно пригодно для вычисления C_p в интервале температур 298—1073°K.

При проведении термодинамических расчетов были использованы следующие данные по энтальпиям образования минералов (из окислов):

Рис. 3. Кривые давление—температура моновариантных равновесий реакций (1) и (2)

1 и 2 — кривые равновесий реакций, полученные на основании термодинамических расчетов, 1' и 2' — те же кривые, построенные по экспериментальным данным (Bowen, Tuttle, 1949).

$\Delta H_f^\circ [\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2, \text{ крист.}] = -44.89$ ккал./моль (Barany, 1963); $\Delta H_f^\circ [\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{ крист.}] = -9.08$ ккал./моль (Taylor, Wells, 1938; Olsen, 1963); значения ΔH_f° серпентина и форстерита, а также величина энтальпии испарения воды приведены в разделе II.

Данные по стандартным энтропиям веществ взяты из обзора (Kelley, King, 1961), за исключением величин S_{298} серпентина и талька, которые приняты равными 53.8 энтр. ед. (Olsen, 1963) и 62.33 энтр. ед. (Robie, Stout, 1963). Помимо данных по C_p серпентина и талька, полученных в настоящей работе, функции температурных зависимостей теплоемкостей для других соединений заимствованы из работы Келли (Kelley, 1960). Величины мольных объемов твердых веществ, участвующих в реакциях (1) и (2), взяты из сводки, приведенной в монографии В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского (1961). Для нахождения значений

$\int_1^p \Delta V_{\text{газ}} dp = nRT \ln f_{\text{H}_2\text{O}}$ были использованы данные работы Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960).

Определение равновесных давлений водяного пара при данной температуре для реакций (1) и (2) проведено графическим методом: строился график зависимости ΔG_p от $P_{\text{H}_2\text{O}}$, отвечающий температуре T ($\Delta G_p = \int_1^p \Delta V_{\text{конд.}} dp + \int_1^p \Delta V_{\text{газ}} dp$), с его помощью находилась величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$, при которой $\Delta G_p = -\Delta G_T$.

Полученные на основании термодинамических расчетов $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ кривые равновесий реакций (1) и (2) представлены на рис. 3. На том же рисунке для сравнения приведены экспериментальные кривые для тех же равновесий, построенные по данным Боуна и Таттла (Bowen, Tuttle, 1949). Масштаб рисунка не позволил изобразить на нем ряд точек, найденных в результате термодинамических расчетов и относящихся к области давлений больше 3000 атм. Так, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5000$ атм. равновесные температуры составляют 360° (реакция (1)) и 410° (реакция (2)); еще более высокому давлению паров воды — 10 000 атм. — отвечают температуры 380° (реакция (1)) и 420° (реакция (2)). Таким образом, равновесная температура рассматриваемых процессов весьма мало зависит от давления.

Неопределенность положения полученных кривых (рис. 3), обусловленная неточностью используемых в расчетах данных, составляет, по нашим оценкам, около $\pm(30-40)^\circ$.

Термодинамический анализ некоторых других реакций, включающих серпентин и тальк

В связи с вопросами, имеющими отношение к генезису серпентина (см. раздел V), был проведен также термодинамический анализ следующих реакций:



Для выполнения соответствующих вычислений оказались необходимыми данные, приведенные ранее.

Термодинамический анализ позволяет заключить, что равновесие реакции (3) является метастабильным, так как рассчитанная кривая давление—температура для этого равновесия располагается примерно на 100° выше температурной границы устойчивости серпентина. (На рис. 3 эта кривая не показана).

Равновесие реакции (4) при $T > 298^\circ \text{K}$ резко сдвинуто вправо — в сторону образования талька и воды. Это обусловлено тем, что во всей рассматриваемой области температур вычисленные величины ΔG_T для реакции (4) отрицательны и по абсолютной величине значительно превышают положительные значения ΔG_p (при данной T); следовательно, суммарное изменение свободной энергии Гиббса в реакции (4) оказывается намного меньше нуля. Таким образом, ассоциация серпентин+кварц является неустойчивой при всех температурах, превышающих 298°K .

Реакция (5), согласно термодинамическим расчетам, возможна в области, лежащей справа от $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривой равновесия реакции (2);

величина ($\Delta G_T + \Delta G_p$) для реакции (5) в указанных условиях является отрицательной. Эта реакция лимитируется лишь верхним температурным пределом стабильности талька, установленным экспериментально.

Поскольку реакция (6) является твердофазовой, величина ΔG_p для нее весьма невелика и поэтому фактор давления мало влияет на оцениваемую из термодинамических данных возможность протекания этой реакции. Значения же ΔG_T для реакции (6) при всех температурах больше 298°K , согласно расчетам, отрицательны, причем их абсолютная величина почти не зависит от температуры и составляет около 7000 кал. Эти данные свидетельствуют о том, что реакция (6) может иметь место во всей указанной области температур вплоть до кривой, определяющей верхнюю температурную границу стабильности серпентина.

Обсуждение результатов

В работе Боуэна и Таттла (Bowen, Tuttle, 1949) было экспериментально показано, что максимальная температура устойчивости серпентина составляет около 500° и изменяется только на 10° при варьировании давления от 150 до 2800 атм. Согласно термодинамическому расчету равновесия реакции (2), граница стабильности серпентина отвечает более низким температурам и имеет размах около 50° (от 360° при 150 атм. до 410° при 3000 атм). По-видимому, эти данные более точны, так как в условиях экспериментов не была исключена возможность образования метастабильного серпентина.

Результаты расчета $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривой равновесия реакции (1) также не согласуются с экспериментальными данными. В работе Боуэна и Таттла указано, что граница устойчивости форстерита в контакте с H_2O (газ.) изменяется от 390° (при 50 атм.) до 450° (при 2800 атм.). По нашим данным, указанная граница проходит приблизительно на $80 - 100^\circ$ ниже. Учитывая, что в указанной работе равновесия реакций (1) и (2) не были изучены при подходе к ним с двух сторон, предпочтение следует отдать результатам наших расчетов.

Интересно отметить, что и при анализе результатов прежних работ (Pistorius, 1963; Olsen, 1963) обнаруживается тенденция к сдвигу $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривых равновесий реакций (1) и (2) в сторону более низких температур. Так, по данным Писториуса, рассматриваемые кривые лежат на $25 - 30^\circ$ ниже, чем это следует из данных Боуэна и Таттла. Согласно термодинамическим расчетам Олсена, при 500 атм. значения температур, отвечающих равновесиям реакций (1) и (2), оказываются соответственно на 60 и 75° меньше найденных экспериментально (Bowen, Tuttle, 1949). Указанные факты свидетельствуют в пользу полученных в настоящей работе расчетных термодинамических данных по равновесиям реакций (1) и (2).

Сведения, относящиеся к термодинамическому анализу других рассмотренных выше реакций, в литературе отсутствуют. Можно лишь указать, что материал раздела II, посвященного исследованию ΔH реакции (3), подтверждает склонность серпентина к пребыванию в метастабильном состоянии.

V. ПРИЛОЖЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ К ВОПРОСАМ ПЕТРОЛОГИИ

Верхний температурный предел устойчивости серпентина

Как отмечалось ранее, реакцией, определяющей верхнюю температурную границу существования серпентина, является реакция (2). Согласно результатам термодинамических расчетов, максимальная температура устойчивости чистого магнезиального серпентина изменяется от 360

величина ($\Delta G_T + \Delta G_p$) для реакции (5) в указанных условиях является отрицательной. Эта реакция лимитируется лишь верхним температурным пределом стабильности талька, установленным экспериментально.

Поскольку реакция (6) является твердофазовой, величина ΔG_p для нее весьма невелика и поэтому фактор давления мало влияет на оцениваемую из термодинамических данных возможность протекания этой реакции. Значения же ΔG_T для реакции (6) при всех температурах больше 298°K , согласно расчетам, отрицательны, причем их абсолютная величина почти не зависит от температуры и составляет около 7000 кал. Эти данные свидетельствуют о том, что реакция (6) может иметь место во всей указанной области температур вплоть до кривой, определяющей верхнюю температурную границу стабильности серпентина.

Обсуждение результатов

В работе Боуэна и Таттла (Bowen, Tuttle, 1949) было экспериментально показано, что максимальная температура устойчивости серпентина составляет около 500° и изменяется только на 10° при варьировании давления от 150 до 2800 атм. Согласно термодинамическому расчету равновесия реакции (2), граница стабильности серпентина отвечает более низким температурам и имеет размах около 50° (от 360° при 150 атм. до 410° при 3000 атм). По-видимому, эти данные более точны, так как в условиях экспериментов не была исключена возможность образования метастабильного серпентина.

Результаты расчета $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривой равновесия реакции (1) также не согласуются с экспериментальными данными. В работе Боуэна и Таттла указано, что граница устойчивости форстерита в контакте с H_2O (газ.) изменяется от 390° (при 50 атм.) до 450° (при 2800 атм.). По нашим данным, указанная граница проходит приблизительно на $80 - 100^\circ$ ниже. Учитывая, что в указанной работе равновесия реакций (1) и (2) не были изучены при подходе к ним с двух сторон, предпочтение следует отдать результатам наших расчетов.

Интересно отметить, что и при анализе результатов прежних работ (Pistorius, 1963; Olsen, 1963) обнаруживается тенденция к сдвигу $P_{\text{H}_2\text{O}} - t$ -кривых равновесий реакций (1) и (2) в сторону более низких температур. Так, по данным Писториуса, рассматриваемые кривые лежат на $25 - 30^\circ$ ниже, чем это следует из данных Боуэна и Таттла. Согласно термодинамическим расчетам Олсена, при 500 атм. значения температур, отвечающих равновесиям реакций (1) и (2), оказываются соответственно на 60 и 75° меньше найденных экспериментально (Bowen, Tuttle, 1949). Указанные факты свидетельствуют в пользу полученных в настоящей работе расчетных термодинамических данных по равновесиям реакций (1) и (2).

Сведения, относящиеся к термодинамическому анализу других рассмотренных выше реакций, в литературе отсутствуют. Можно лишь указать, что материал раздела II, посвященного исследованию ΔH реакции (3), подтверждает склонность серпентина к пребыванию в метастабильном состоянии.

V. ПРИЛОЖЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ К ВОПРОСАМ ПЕТРОЛОГИИ

Верхний температурный предел устойчивости серпентина

Как отмечалось ранее, реакцией, определяющей верхнюю температурную границу существования серпентина, является реакция (2). Согласно результатам термодинамических расчетов, максимальная температура устойчивости чистого магнезиального серпентина изменяется от 360

до 410° при варьировании давления от 150 до 3000 атм. Дальнейшее повышение давления до 10 000 атм. приводит к ее возрастанию только на 10° . Эти данные существенно отличаются от приведенных в литературе (Bowen, Tuttle, 1949; Bennington, 1956; Olsen, 1963; Pistorius, 1963; Kitahara и др., 1966).

Приложение полученных результатов к условиям, имеющим место в природе, требует дополнительного уточнения. Нередко в естественных условиях давление, действующее на газообразную фазу, оказывается меньше давления, действующего на твердые фазы. В таком случае, как это следует из термодинамических расчетов, процесс дегидратации серпентина будет протекать при более низкой температуре, чем найденная из $P_{H_2O} - t$ -кривой равновесия реакции (2).

О некоторых вопросах, касающихся образования серпентина в природе

Механизм процесса серпентинизации до сих пор остается неясным, причем в литературе приводятся противоречивые суждения по этому вопросу. Материал, изложенный в предыдущих разделах статьи, позволяет высказать некоторые новые соображения относительно образования серпентина в природе.

Прежде всего, каков бы ни был механизм образования серпентина, этот процесс не может протекать при температурах, превышающих верхнюю температурную границу стабильности этого минерала, которая уточнена в настоящей работе.

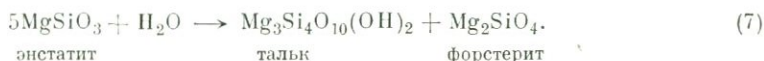
Основной реакцией, по которой может протекать процесс серпентинизации дунитов, является реакция (1). Эта реакция может иметь место в области температур, лежащей слева от $P_{H_2O} - t$ -кривой ее равновесия, положение которой, согласно термодинамическим расчетам (рис. 3), оказалось смещенным примерно на 100° вниз по сравнению с принятым в литературе. Следует также иметь в виду, что серпентинизация природных оливинов, содержащих Fe, обычно протекает при более низкой температуре, чем в случае чистого форстерита (Bowen, Tuttle, 1949). Полевые наблюдения (Штейнберг, 1960; Hostetler и др., 1966) подтверждают возможность протекания реакции (1), так как брусит в большинстве случаев присутствует в дунитовых породах наряду с серпентином.

В условиях, обеспечивающих привнос SiO_2 , серпентинизация дунитов могла произойти при более высоких температурах в $P_{H_2O} - t$ -области, расположенной справа от моновариантной кривой равновесия реакции (1). Схема процесса соответствует реакции (3), протекающей в обратном направлении. Указанные соображения подтверждаются как экспериментальными данными, так и термодинамическими расчетами (см. раздел IV). По данным экспериментов, проводившихся при высоких давлениях паров воды (см. раздел III), добавка SiO_2 к природному оливину приводила к образованию серпентина, в то время как чистый оливин в тех же условиях не серпентинизировался.

При рассмотрении указанного пути серпентинизации необходимо иметь в виду следующее. Данные термодинамических расчетов свидетельствуют о возможности предварительного образования талька из форстерита, кварца и воды в $P_{H_2O} - t$ -области, расположенной справа от кривой равновесия реакции (2) (рис. 3). В этом случае дальнейшее превращение талька и форстерита в серпентин будет протекать по уравнению реакции (2). Можно, однако, предположить, что из-за кинетических факторов образование талька по реакции (5) задерживается. Тогда для образования серпентина по реакции (3) необходимо, чтобы скорость этого процесса

значительно превышала скорость реакции (4). В противном случае образующийся серпентин будет взаимодействовать с SiO_2 , давая тальк (см. разделы III и IV).

Процесс серпентинизации перидотитов в отсутствие привноса SiO_2 также может протекать при более высоких температурах, чем в случае дунитовых пород. Это становится очевидным при сопоставлении кривых давление—температура моновариантных равновесий реакций (1) и (2), изображенных на рис. 3. Как известно, тальк образуется раньше серпентина (при температурах ниже 650°) в процессе охлаждения кристаллической массы перидотитового состава по реакции



В дальнейшем при температурах около 400° он превращается в серпентин по реакции (2). При более глубоком охлаждении перидотитовой массы (ниже 350°) становится возможным образование серпентина по реакции (1); в этом случае вместе с серпентином должен образовываться и брусит. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что превращение талька в серпентин по реакции (2) происходит крайне медленно, однако непрореагировавший тальк в природных серпентинизированных перидотитах практически обнаружен не был. С другой стороны, в этих породах не найдено и брусита (Штейнберг, 1960). Эти факты можно, в частности, объяснить тем, что одновременное присутствие в породах талька и брусита невозможно, так как термодинамические расчеты указывают на неустойчивость этой ассоциации (см. раздел IV). При серпентинизации перидотитов ниже 350° после образования брусита по реакции (1) должна протекать и реакция (6). Указанная твердофазовая реакция приводит к исчезновению талька и брусита и к появлению новых порций серпентина.

Процессы серпентинизации, протекающие по уравнениям (2) и (1), сопровождаются увеличением объема. Особенно значительным этот эффект становится в условиях привноса SiO_2 . Однако полевые наблюдения в ряде случаев указывают на отсутствие признаков увеличения объема при серпентинизации. Возникает противоречие, требующее объяснения. Наиболее обоснованным представляется предположение, согласно которому серпентинизация происходит в процессе непрерывного тектонического перемещения серпентинизирующейся массы (Bowen, Tuttle, 1949; Hostetler, 1966). При этом создаются такие условия, при которых увеличение объема при серпентинизации не приводит к появлению разломов в структурах, фиксируемых полевыми наблюдениями. Ряд исследователей (Turner, Verhoogen, 1960; Thayer, 1966) полагают, что образование серпентина сопровождается выносом значительных количеств (около 30% по весу) MgO и SiO_2 . Однако указанная точка зрения встречает серьезные возражения. Во-первых, для осуществления такого выноса необходимы огромные количества циркулирующей воды; во-вторых, присутствие в серпентинизированных дунитах брусита свидетельствует о том, что вынос MgO и SiO_2 (по крайней мере в этом случае) не имел места.

Рассмотренная выше схема протекания процесса серпентинизации, основанная на взаимодействии оливина и талька с чистым водяным паром, безусловно, является идеализированной. В природе водная среда, попадающая в породы, никогда не бывает чистой водой. Присутствие CO_2 , а также растворимых в воде солей усложняет картину процесса серпентинизации. Для учета влияния этих компонентов на генезис серпентина требуются дополнительные экспериментальные исследования, которые не входили в задачу настоящей работы.

Небезынтересно также указать на следующие соображения, заимствованные из работы Боуэна и Туттла (Bowen, Tuttle, 1949). Возможно, что «ультрамафические породы не подвергались, как правило, метаморфизму во время охлаждения, когда они впервые образовались. . . Более вероятно, что они охлаждались без существенных превращений, но испытали впоследствии гидротермальный метаморфизм под действием растворов постороннего происхождения» (Bowen, Tuttle, 1949). Наши данные (см. раздел IV) относительно понижения примерно на 100° температур, отвечающих равновесиям реакций (1) и (2), позволяют считать указанное предположение об образовании серпентина заслуживающим внимания.

Приведенный в этом разделе материал освещает лишь некоторые стороны проблемы образования серпентина в природе. Эта проблема сложна и многообразна. Дальнейшее накопление экспериментальных и расчетных данных в этом направлении представляет значительный интерес, так как позволит ответить на многие до сего времени неясные вопросы, связанные с генезисом серпентина в природе.

Литература

- Барский Ю. П., Н. Г. Фридман, Р. Б. Ивницкая. (1955). Термографическая калориметрия в простейшем оформлении. Тр. I совещания по термографии, Изд. АН СССР.
- Будников П. П., А. С. Бережной. (1949). Реакции в твердых фазах. Промстройиздат.
- Гурвич Л. В., Г. А. Хачкярузов, В. А. Медведев и др. (1962). Термодинамические свойства индивидуальных веществ, тт. I и II. Изд. АН СССР.
- Леонидов В. Я. (1966). Определение теплоемкости серпентина. Геохимия, № 3.
- Леонидов В. Я., Ю. П. Барский, Н. И. Хитаров. (1964). Определение теплоемкостей кианита и кварца при высоких температурах методом теплового анализа. Геохимия, № 5.
- Леонидов В. Я., Ю. П. Барский, Н. И. Хитаров. (1966). Определение теплоемкостей кварца, кианита и гранита при высоких температурах.
- Мчедлов-Петросян О. П. (1955). О природе экзотермического эффекта у водных силикатов слоистой структуры. Тр. совещания по термографии, Изд. АН СССР.
- Николаев В. А., В. В. Довливо-Добровольский. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.
- Слудский А. Б. (1962). Установка для геохимических исследований в условиях сверхвысоких давлений и повышенных температур. В сб.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Под ред. Н. И. Хитарова, Изд. АН СССР.
- Термические константы веществ. (1965). Вып. I. Изд. АН СССР.
- Штейнберг Д. С. (1960). Новые данные о серпентинизации дунитов и перидотитов Урала. Междунар. геол. конгресс, 21 сессия. Докл. сов. геологов. Изд. АН СССР, М.
- Barany R. (1963). Heats formation of gehlenite and talc. U. S. Bureau of Mines Rept. Invest., 6251.
- Bennington K. O. (1956). Role of shearing stress and pressure in differentiation as illustrated by some mineral reactions in the system $MgO-SiO_2-H_2O$. Jour. Geology, v. 64, № 6.
- Bowen N. L., O. F. Tuttle. (1949). The System $MgO-SiO_2-H_2O$. Geol. Soc. America Bull., v. 60, № 3.
- Huestetler P. B., R. G. Coleman, F. A. Mumpston, B. W. Evans. (1966). Brucite in alpine serpentinites. Amer. Miner., v. 51, № 1-2.
- Kelley K. K. (1960). High temperature heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. U. S. Bur. Mines Bull., 584.
- Kelley K. K., C. T. Anderson. (1935). Metal carbonates-correlations and applications of thermodynamic properties. U. S. Bur. Mines Bull., 384.
- Kelley K. K., E. G. King. (1961). Entropies of the elements and inorganic compounds. U. S. Bur. Mines Bull., 592.
- Kitahara S., S. Takenouchi, G. C. Kennedy. (1966). Phase relations in the system $MgO-SiO_2-H_2O$ at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 264, № 3.

- Nagy B., G. T. Faust. (1956). Serpentine: Natural mixtures of chrysotile and antigorite. *Amer. Miner.*, v. 41, № 11—12.
- Olsen E. (1963). Equilibrium calculations in the system Mg, Fe, Si, O, H and Ni. *Amer. Journ. Sci.*, v. 261, № 10.
- Pistorius C. W. F. T. (1963). Some phase relations in the system MgO—SiO₂—H₂O at high pressures and temperatures. *Neues Jahrb. Mineralogie Monatsh.*, 11.
- Pistorius C. W. F. T., W. E. Sharp. (1960). Properties of water, Part VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10—1000° C and 1—250 000 bars. *Amer. Journ. Sci.*, v. 258, № 10.
- Robie R. A., J. W. Stout. (1963). Heat capacity and entropy of talc and tremolite. *Journ. Phys. Chem.*, v. 67, № 11.
- Roy R., J. N. Weber. (1964). Pressure—temperature relations for the dehydration for metastable serpentine at pressures from 15 to 20 000 psi. Paper presented at 22-nd Sess. Internat. Geol. Congr., New Delhi, India.
- Taylor K., L. S. Wells. (1938). Studies of the heat of solution of calcium and magnesium oxides and hydroxides. *Natl. Bur. Stand. Journ. Res.*, v. 21.
- Thayer T. P. (1966). Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process. *Amer. Miner.*, v. 51, № 5—6.
- Torgeson D. R., Th. G. Sahama. (1948). A hydrofluoric acid solution calorimeter and the determination of the heats of formation of Mg₂SiO₄, MgSiO₃ and CaSiO₃. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, v. 70, № 6.
- Turner F. J., J. Verhoogen. (1960). *Igneous and metamorphic petrology*. New York.
- Weber J. N., R. T. Greer. (1965). Dehydration of serpentine: Heat of reaction and reaction kinetics at $P_{H_2O} = 1$ atm. *Amer. Miner.*, v. 50, № 3—4.
-

ПОВЕДЕНИЕ АРСЕНИДОВ И СУЛЬФИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Формирование рудных месторождений из послемагматических флюидов и водных растворов в значительной степени определяется дифференциальной подвижностью компонентов. В настоящее время выведены дифференциальные уравнения термодинамических потенциалов, связывающие независимые параметры минеральных равновесий (Pourbaix, 1949; Коржинский, 1957; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Маракушев, 1965). На основе этих уравнений можно подвергнуть термодинамическому анализу любые конкретные минеральные парагенезисы.

Реакции между сульфидами и арсенидами сопровождаются обычно изменением валентности, т. е. являются окислительно-восстановительными. Для расчета этих реакций всегда чрезвычайно соблазнительно бывает воспользоваться специальной методикой Пурбэ (Pourbaix, 1949), но отсутствие многих необходимых расчетных данных настолько затрудняет эту работу, что обычно приходится пользоваться менее точным в этих условиях, но все же достаточно правильным методом построения диаграмм химических потенциалов. Воспользуемся этим методом и в нашей работе.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением поведения сульфидов и арсенидов никеля и кобальта при послемагматических процессах. В соответствии с правилом доминирования в земной коре четных элементов, руды никеля значительно преобладают над рудами кобальта.

Однако подавляющая часть промышленных руд никеля, находящихся в медно-никелевых месторождениях, связана с ранними этапами формирования материнских интрузивов, и лишь сравнительно небольшое количество вторичных («наложенных») сульфидов, наблюдаемых в этих месторождениях, можно отнести к категории послемагматических.

Однако минералогический состав этих наложенных руд несравненно богаче, нежели первичных. Среди вторичных руд преобладают сульфиды, но иногда встречаются также сульфоарсениды и арсениды никеля (месторождения Лейнияур, Фруд-Стоби, Печенга), которые как бы являются соединительным звеном, связывающим медно-никелевые месторождения с мышьяково-кобальтово-никелевыми.

Другую, также достаточно четко отграниченную по минералогическому составу группу кобальтовых и никелевых месторождений составляют различные скарные, жильные, фальсандовые и прочие месторождения, связанные (или же такая связь для них лишь предполагается) с умеренно кислыми породами. Все исследователи, изучавшие кобальто-никелевые месторождения (Унксов, 1954; Шнейдерхен, 1958; Крутов, 1959; Шишкин,

1965), выделяют две основные минеральные ассоциации: 1) железо-кобальтовую и кобальтовую и 2) кобальто-никелевую и никелевую.

При построении диаграмм химических потенциалов встает вопрос о выборе осей координат, т. е. о вполне подвижных компонентах. Проблеме подвижности главных рудообразующих элементов посвящена специальная статья автора (Годлевский, 1967), поэтому здесь нет необходимости подробно останавливаться на этом. Сделаем лишь некоторые замечания о поведении серы, кислорода и меди, которые необходимо учитывать в настоящей работе.

С е р а. Оптимальные условия для осаждения сульфидов сероводородом из водных растворов в зависимости от растворимости H_2S и степени диссоциации находятся в интервале $150-300^\circ$ (350°). В этом интервале сера переходит в состояние полной подвижности, что подтверждается геологическими наблюдениями. Следовательно, можно считать, что в общем сера инертна при высоких температурах и становится вполне подвижной ниже 300° .

К и с л о р о д. Для медно-никелевых месторождений устанавливается полная подвижность кислорода в течение всего процесса рудообразования в гипабиссальных условиях. Что же касается всей совокупности серно-мышьяковых месторождений кобальта и никеля, то для них также приходится допускать подвижность кислорода. Особенно это ясно и хорошо может быть обосновано для скарновых месторождений, но и другие типы оруденения также дают основание для такого заключения.

М е д ь. Целый ряд факторов, известных и описанных в литературе, свидетельствует о высокой подвижности меди. Для медно-никелевых месторождений подвижность меди выявляется из анализа минеральной зональности и обосновывается рядом других соображений. Что же касается мышьяково-кобальтово-никелевых месторождений, то в них, так же как и в ряде месторождений других типов — колчеданных, полиметаллических, сульфидно-касситеритовых и так далее, — обнаруживается такая же тенденция к скапливанию медных минералов на поздних стадиях рудообразования. Это, а также многочисленные примеры зональности,

Основные типы минеральных ассоциаций кобальтовых и никелевых сульфидов, сульфоарсенидов и арсенидов

Этапы рудообразования	Поведение серы	Минеральные ассоциации		
Магматический.		Ассоциация первичных медно-никелевых руд.		
	Инертное.			Железо-кобальтовая и кобальтовая ассоциация ($600-300^\circ$).
Послемагматический.	Вполне подвижное.	Ассоциация вторичных («наложённых») медно-никелевых руд ($<400^\circ$).	Кобальто-никелевая и никелевая ассоциация ($<300^\circ$).	

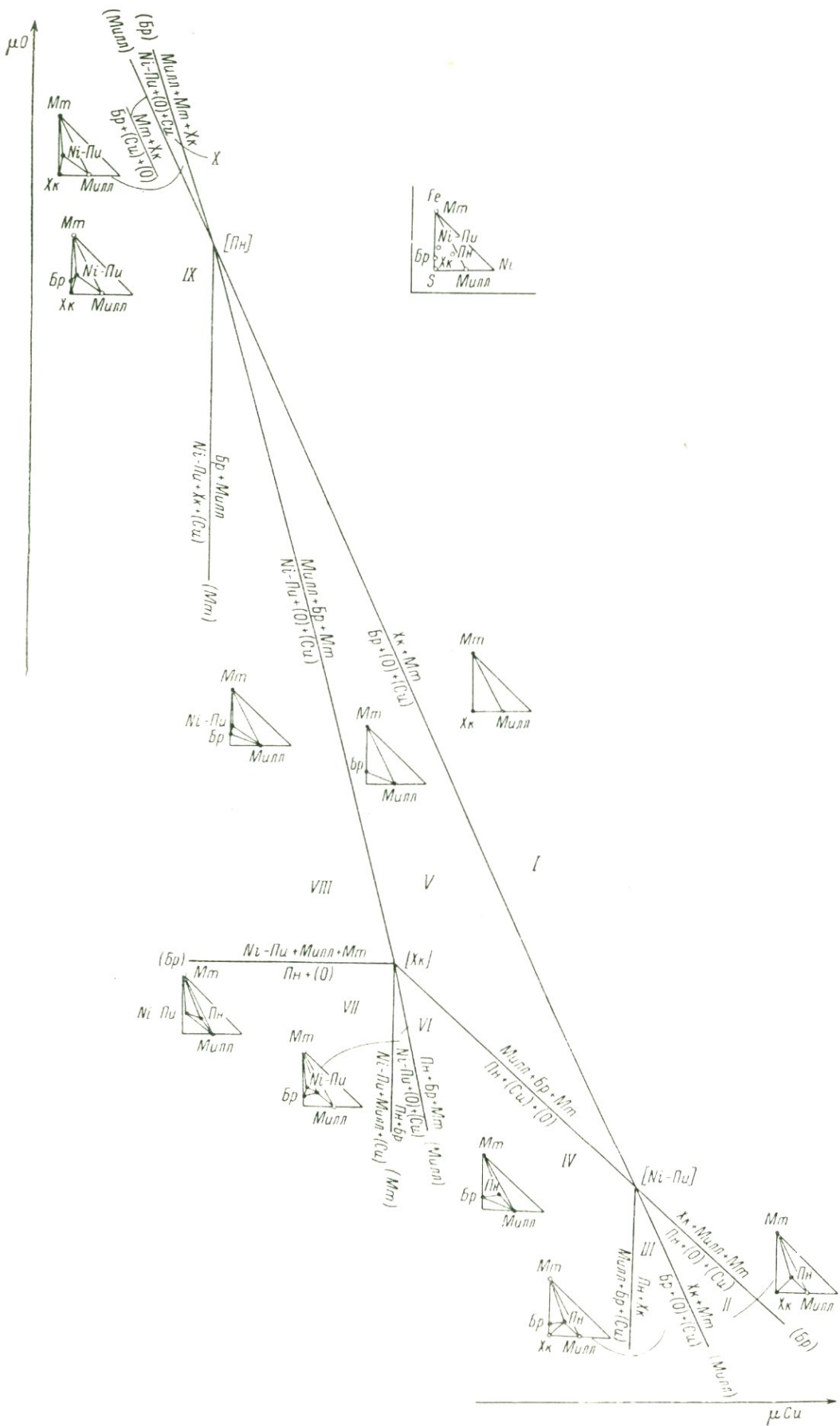


Рис. 1. Парагенетическая диаграмма вторичных (наложенных) медно-никелевых руд при инертном поведении серы.

Здесь и на рис. 2, 3 черными кружками обозначены фазы, участвующие в реакции.

вызываемой распределением именно меди, заставляют относить медь, по крайней мере на гидротермальном этапе рудоотложения, к вполне подвижным компонентам.

Заметим при этом, что возрастание содержания меди в рудах отвечает понижению температуры их отложения, иначе говоря ось μCu может быть в некоторых случаях условно принята также за ось обратных температур и за ось времени.

Различая для гидротермального процесса два вида поведения серы, следует выделять и две соответствующие физико-химические фации поведения серы: 1) инертного и 2) вполне подвижного.

В таблице нашло выражение деление изученных минеральных ассоциаций по типам руд и по физико-химическим фациям.

Дальнейший анализ мы будем проводить, придерживаясь этого деления. В качестве исходного материала для построения диаграмм автор использовал личные наблюдения и обширную литературу. Среди последней особо надо отметить превосходную монографию Г. А. Крутова «Месторождения кобальта» (1959), которая благодаря своей полноте, точности приводимых фактов и систематизации материала очень облегчила автору выявление виртуальных компонентов и равновесных минеральных парагенезисов.

ФАЦИЯ ИНЕРТНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ

Ниже будут рассмотрены парагенетические диаграммы для вторичных медно-никелевых руд и для железо-кобальтовых и кобальтовых высоко-температурных руд. Сера является здесь виртуальным инертным компонентом.

Парагенетическая диаграмма вторичных (наложенных) руд медно-никелевых месторождений

При вторичных гидротермальных процессах, наложенных на первичные медно-никелевые руды, сульфиды магматического этапа, кроме халькопирита, становятся неустойчивыми, и на их месте возникают специфические минеральные ассоциации, содержащие виоларит, миллерит, никелистый пирит, поздний магнетит, борнит, халькозин и ряд других минералов. При этом в широких масштабах происходит замещение пентландита. Однако наблюдаются, хотя и редко, равновесные отношения между ранее выделившимся пентландитом, с одной стороны, и миллеритом, магнетитом и пиритом — с другой. Исходя из этого, можно построить ряд парагенетических диаграмм, включающих пентландит наряду с указанными выше минералами.

Для минеральной ассоциации пентландит—миллерит—никелистый пирит—магнетит—борнит—халькозин построена диаграмма состояния моновариантной ($n=-1$) мультисистемы Fe-Ni-S-O-Cu с координатами $\mu\text{O}-\mu\text{Cu}$, показанная на рис. 1.

Составы минералов приняты следующие:

Пентландит — $\text{Fe}_9\text{Ni}_9\text{S}_{16}$,	Магнетит — Fe_3O_4 ,
Миллерит — NiS ,	Борнит — Cu_5FeS_4 ,
Ni-пирит — $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{S}_2$,	Халькозин — Cu_2S .

Формула Ni-пирита рассчитана по анализу никелистого пирита из Садбери (Минералы, 1960).

Безмагнетитовый [Мт] узел находится на бесконечности, а безмиллеритовый [Милл] и безборнитовый [Бр] узлы метастабильны (они расположены в треугольнике V). Таким образом, мультисистема состоит всего из трех стабильных узлов — безпентландитового [Пн], безхалькозинового [Хк] и безникельпиритового [Ni—Пи].

Пентландит стабилен при низких значениях μO , причем поле его устойчивости выклинивается в сторону повышения потенциала меди (или падения температуры — поля II, III, IV, VI и VII мультисистемы). Область стабильности Ni-пирита, наоборот, лежит при высоких значениях кислородного потенциала (что связано с наличием у него окисленного дисульфидного аниона $[\text{S}_2]^{2-}$). Поле пирита, как и поле пентландита, ограничено низкими содержаниями меди. Наоборот, миллерит в пределах диаграммы обладает очень широким распространением. Он является типичным гидротермальным минералом. Относительная редкость миллерита в медно-никелевых месторождениях, где из никелевых минералов преобладает пентландит, объясняется главным образом тем, что медно-никелевые руды по преимуществу высокотемпературные ($t > 500^\circ$), а верхний предел стабильности миллерита ($\gamma\text{-NiS}$) лежит около 400° (Lindquist, 1947; Kullerud, Jund, 1959). Таким образом, равновесия, описываемые данной мультисистемой, характерны для среднетемпературной стадии минералообразования ($400\text{—}300^\circ$).

Главным фактором, регулирующим вторичное наложенное гидротермальное оруденение, является кислородный потенциал, что видно уже по самой конфигурации общего поля диаграммы, вытянутого вдоль оси μO . Отдельные дивариантные поля отвечают различным минеральным ассоциациям. Поле V диаграммы соответствует борнит-миллеритовым жилам с магнетитом, которые представляют собой самые последние продукты кристаллизации рудного расплава, обогащенные щелочами и летучими. Устойчивость этой ассоциации при физико-химических условиях разбираемой системы отражается в значительном распространении поля V диаграммы. Для вкрапленных руд Нижнемамоновского массива в Воронежской области описаны парагенезисы, отвечающие VII, VIII и IX полям диаграммы — замещение пентландита никельпиритом и миллеритом и дальнейшее развитие по ним борнита (Чернышев, Буковшин, 1966). Пример замещения пентландита борнитом приведен также О. Е. Юшко-Захаровой (1964). Вторичные ассоциации миллерит+никелевый пирит+магнетит, возникающие при окислении пентландита, широко распространены в халькопиритовых жилах Норильска. Аналогичные парагенезисы возникают при замещении пентландита во вкрапленных рудах из нижнего экзоконтакта интрузии Норильск I (Годлевский, Шумская, 1960). Реакция $\text{Пн} + (\text{O}) = \text{Ni} - \text{Пи} + \text{Милл} + \text{Мт}$ определяется только потенциалом кислорода и не зависит от концентрации меди. Парагенезисы с халькозином возникают при пересыщении растворов медью (поля I, II, III). Кроме того, халькозин образуется и при условии сильного окисления, в полях безпентландитового узла (IX, X и I), в парагенезисе с магнетитом и пиритом. Так, по данным В. В. Ершова и Г. Б. Поповой, в зональных вкрапленных рудах, расположенных в экзоконтакте месторождения Талнах, зона пентландит-халькопиритовая с миллеритом, отвечающая полям VII и VIII, сменяется зоной миллерит-борнит-халькопиритовой с пиритом и халькозином (поле IX). Н. М. Чернышев и В. В. Буковшин (1966) для поздней стадии формирования никелевых руд Воронежской антеклизы указывают на еще более окисленный парагенезис борнита, халькозина, ковеллина и гематита.

Парагенетическая диаграмма железо-кобальтовой и кобальтовой высокотемпературной ассоциации

Согласно многочисленным исследованиям, проведенным как на отечественных, так и на зарубежных месторождениях, которые за последние годы были обобщены в сводке Г. А. Крутова (1959), а также в специальной статье Н. Н. Шишкина (1965), оба главных ряда мышьяковых железо-

кобальтовых и кобальтовых минералов: кобальтин—глаукоdot—Со-арсенопирит (данаит) и скуттерудит—саффорит—Со-леллингит с достаточным основанием могут быть отнесены к высокотемпературным парагенетическим ассоциациям.

Эти ассоциации характерны для высокотемпературных (600—300°) мышьяково-кобальтовых рудных жил, собственно кобальтовых фальбандов, скарнов и сравнительно редких проявлений наложенной мышьяково-кобальтовой минерализации среди серпентинитов. Описываемым минеральным ассоциациям обычно предшествует в жильных месторождениях формирование гнезд и линз магнетита и гематита (совместно с ранним кварцем), а в скарновых месторождениях — образование магнетитового оруденения. Им сопутствуют турмалин, биотит, апатит, амфиболы, а также скарновые минералы гидротермальной стадии с магнетитом II.

Процесс оруденения обычно заканчивается образованием медных сульфидов.

На парагенетической диаграмме (рис. 2) изображены фазовые равновесия в системе Fe—Co—Cu—(S+As)—O, отвечающие разбираемой минеральной ассоциации. В качестве фаз диаграммы выбраны следующие минералы: магнетит, кобальтин, глаукоdot, данаит, скуттерудит и лаутит. Сера в условиях высокотемпературной фации инертна, поэтому в качестве инертных компонентов системы приняты Fe, Co и (S+As), а в качестве виртуальных, вполне подвижных компонентов — O и Cu. Избранные минералы достаточно хорошо представляют описываемую ассоциацию (особенно для кобальтоносных скарнов), причем в одних случаях наблюдается замещение минералов друг другом, а в других можно видеть их равновесные соотношения.

Для них характерен относительно постоянный химический состав. Сульфоарсениды — кобальтин (главный минерал ассоциации), глаукоdot и данаит — лежат на одной конноде, чем определяется вырожденный характер разбираемой мультисистемы. В качестве медного минерала выбран не обычный халькопирит, а сравнительно редкий минерал лаутит — $Cu_3^{1+}[As_2S_2]^{2-}$. Этот выбор обусловлен тем обстоятельством, что лаутит обладает наиболее окисленным радикалом из всех сульфоарсенидов, и поэтому можно считать его наиболее устойчивым в условиях полной подвижности кислорода. А. Г. Бетехтин (1955), основываясь на своем опыте по изучению руд некоторых месторождений Рудных Гор в Чехословакии, полагает, что лаутит не столь уж редок в рудах, как это обычно считают, и его пропускают просто потому, что он очень похож на энаргит или блеклую руду. Парагенезис этого минерала очень характерен: он наблюдается в тесной ассоциации с теннантитом, реальгаром, арсенопиритом, затем с леллингитом и самородным мышьяком.

Составы минералов приняты следующие:

Кобальтин — $CuAsS$,	Скуттерудит — $CoAs_3$,
Глаукоdot — $CoFe[AsS]_2$,	Магнетит — Fe_3O_4 ,
Данаит — $Fe_{0.7}Co_{0.3}AsS$,	Лаутит — $CuAsS$.

Диаграмма рассчитывается при условии, что количественно комплекс $AsS=As_2$, так как реакции с участием скуттерудита требуют, не нарушая общей инертности серы и мышьяка, перехода серы в раствор и эквивалентной замены ее мышьяком.

Диаграмма состоит из трех стабильных узлов ([Кo], [Дн] и [Ск]): два узла расположены на бесконечности ([Лт] и [Мт]) и один узел метастабилен ([Гл]).

Из рассмотрения диаграммы следует, что скуттерудит устойчив при высоком кислородном потенциале, а кобальтин, наоборот, при низком.

Реакция превращения кобальтина и глаукодота в скуттерудит и магнетит выглядит так:



при этом происходит переход кобальта и части железа из двухвалентного состояния в трехвалентное (реакция окисления). Однако, если принять формулу кобальтина с трехвалентным кобальтом (и, очевидно, аналогично ему и глаукодота), как предлагает Н. В. Белов (1954) на основании рентгеноструктурных данных, то эта реакция превратится в восстановительную, так как часть железа восстановится из Fe^{3+} в Fe^{2+} . Правда, окончательный эффект реакции будет в значительной степени зависеть от валентности серы и мышьяка в растворах.

По диаграмме могут быть отчетливо прослежены различные стадии сульфидной и арсенидной минерализации. Так, для кобальтоносных скарнов Дашкесана Г. А. Крутов (1937, 1959) в качестве начальной стадии выделяет образование сульфидов в тесной ассоциации с магнетитом; эта стадия отвечает VIII, VI и V полям диаграммы, при наиболее высоком потенциале кислорода и почти полном отсутствии меди. Кобальтин здесь еще не может появиться вследствие сильного окисления, возможен лишь скуттерудит.

Следующая стадия сульфоарсенидной (глаукодот-кобальтиновой), реже арсенидной (саффлорит-скуттерудитовой) минерализации определяется полем IV. При появлении сульфидов меди мы переходим в поле II, магнетит здесь полностью отсутствует.

В Дашкесанском месторождении, по Г. А. Крутову (1937), кроме того, хорошо проявлена повторная стадия скарнирования, здесь в составе сульфоарсенидов резко преобладает кобальтин в ассоциации с гранатом, магнетитом, эпидотом, дашкесанитом и другими минералами. Эти более поздние скарны отвечают I полю диаграммы, где снова, уже в ассоциации с кобальтином, появляется магнетит.

Более поздняя сульфидная стадия непосредственно следует за сульфоарсенидной и не отделена от нее заметными тектоническими нарушениями. Характерно сравнительно широкое распространение халькопирита, корродирующего и замещающего кобальтин, а также подчиненное количество борнита, пирита и других минералов (поля I, II и III).

Для мышьяково-кобальтовых высокотемпературных жил и фальбаидов можно в общем проследить ту же последовательность отложения минералов. Общий ход процесса сопровождается постепенным понижением кислородного потенциала и возрастанием потенциала меди по мере падения температуры.

ФАЦИЯ ВПОЛНЕ ПОДВИЖНОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕРЫ

Как указывалось выше, подвижность серы начинает обнаруживаться при $350-300^\circ$. Переход серы во вполне подвижное состояние влечет за собой уменьшение числа фаз в устойчивых парагенезисах на одну. Для минеральной ассоциации вторичных наложенных руд медно-никелевых месторождений, изображенной на рис. 1, переход к фации вполне подвижного поведения серы приводит к появлению двухминеральных парагенезисов, а также к уменьшению полей стабильности ряда минералов, в частности миллерита, который устойчив теперь только с пиритом, и так далее. Парагенетические диаграммы для медно-никелевого оруденения здесь не приводятся, так как они специально разбираются в другой статье (Годлевский, 1967).

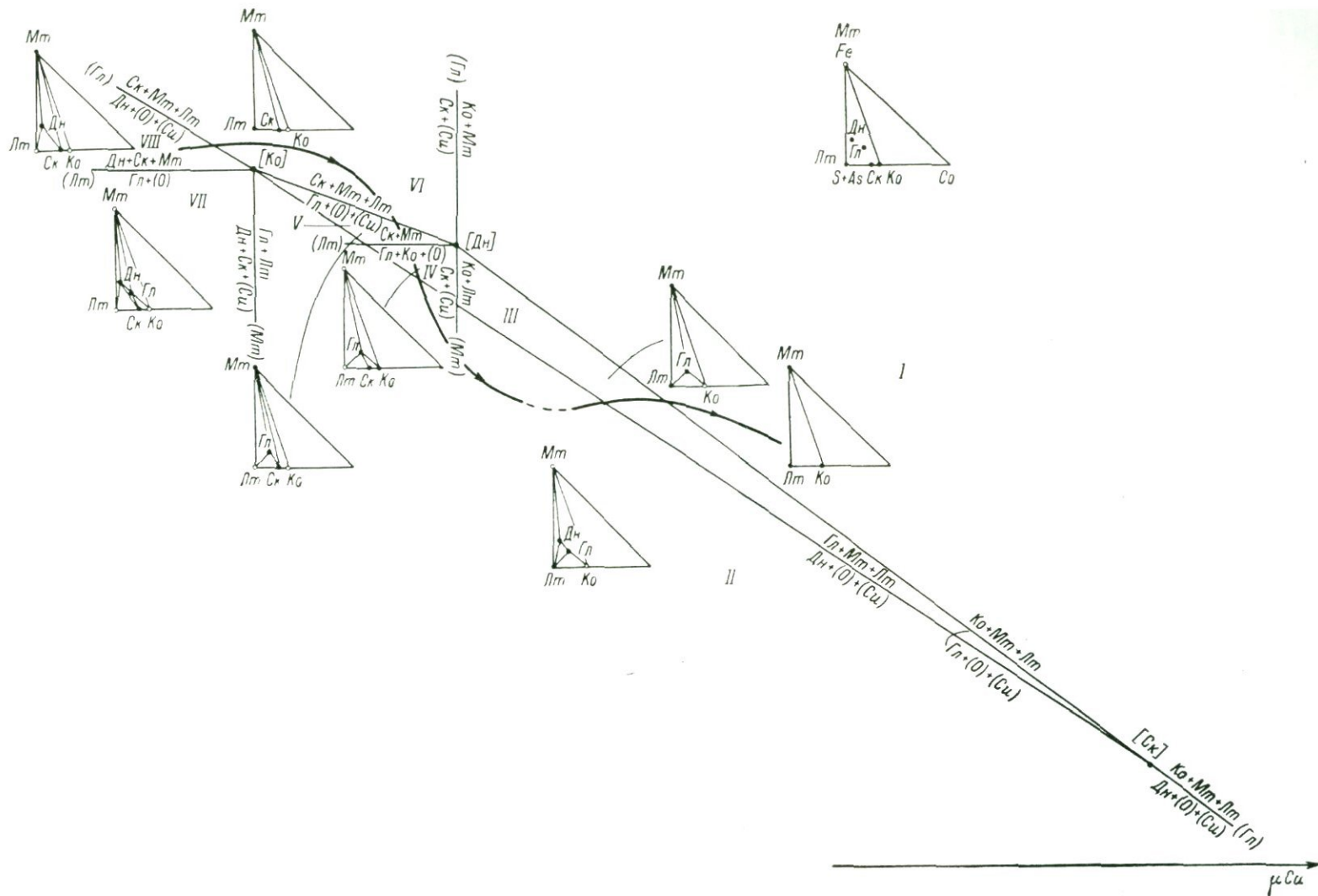


Рис. 2. Парагенетическая диаграмма железо-кобальтовой и кобальтовой минеральной ассоциации при инертном поведении серы.
 Полуожирная линия — ход образования кобальтовых руд в скарнах Дашкесанского месторождения.

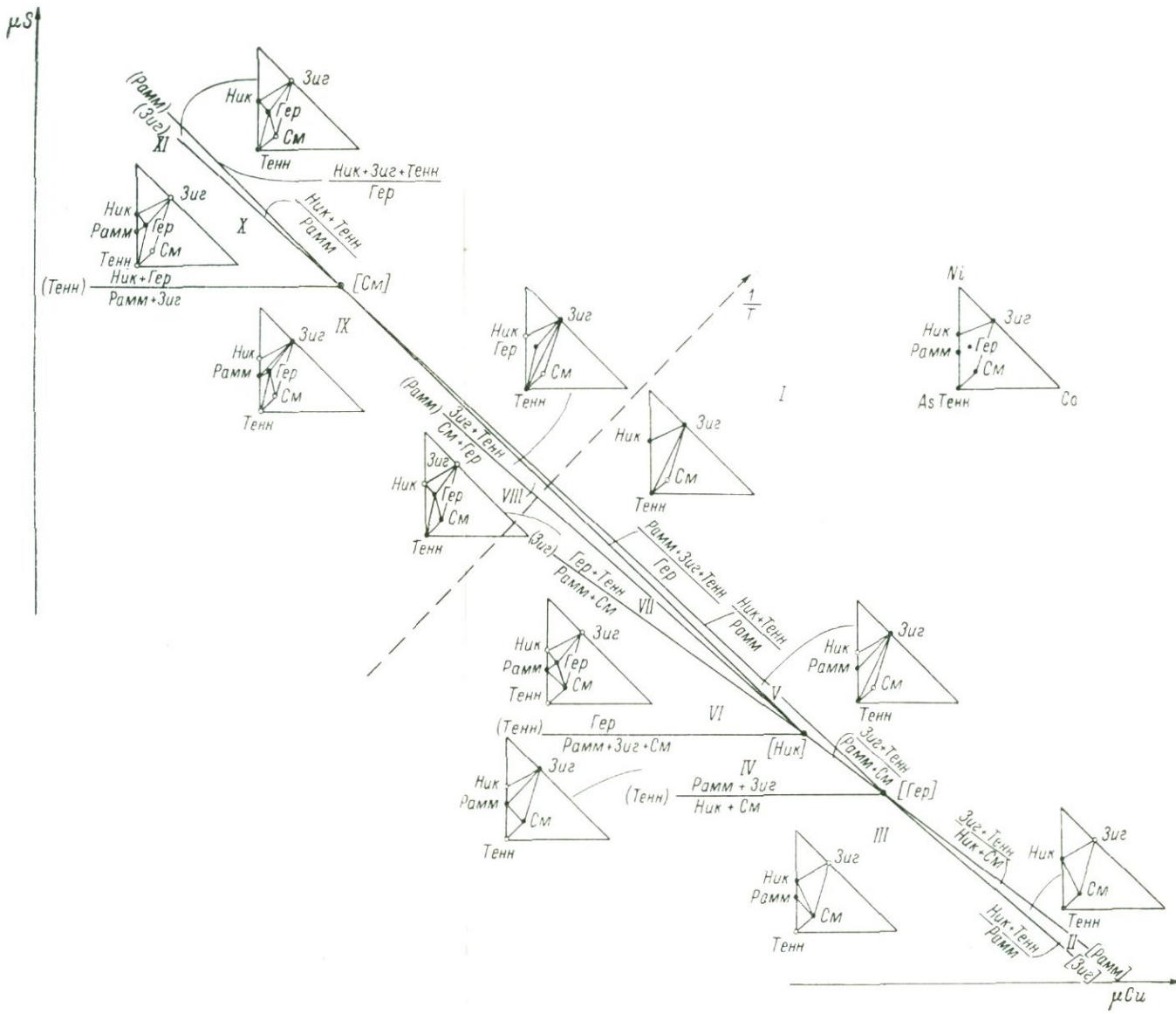


Рис. 3. Парагенетическая диаграмма кобальто-никелевой и никелевой минеральной ассоциации при вполне подвижном поведении серы.

Парагенетическая диаграмма кобальто-никелевой и никелевой минеральной ассоциации

Более полно мы рассмотрим поведение минералов кобальто-никелевой и никелевой ассоциации в условиях вполне подвижного поведения серы. По сравнению с рис. 2 здесь происходит замена инертного железа на инертный никель, но общее число фаз в дивариантных полях сохраняется прежним (три), так как на диаграмме железо-кобальтовой и кобальтовой ассоциации два инертных компонента — мышьяк и сера — были искусственно соединены в один. Таким образом, переход серы во вполне подвижное состояние не отразится на числе виртуальных инертных компонентов.

Кобальт-никелевая и никелевая минерализация отчасти непосредственно сменяет железо-кобальтовую и кобальтовую, а отчасти следует за ней с разрывом во времени.

Рассматриваемая минеральная ассоциация является средне- до низкотемпературной (300—200° и ниже), для нее характерно образование метакolloидных структур и очень непостоянный состав минералов.

Эта ассоциация в отличие от предыдущей имеет несравненно большее разнообразие по составу и взаимоотношению составляющих ее минералов. К ней относятся такие крупные и известные месторождения, как Бу-Аззер в Марокко, Хоувакшское в Туве, Кобальт и Большое Медвежье Озеро в Канаде, Рудные Горы в Саксонии и Чехословакии, Добшина в Словакии, Акол и Бериккульское в южной Сибири, Карабашское на Южном Урале и др.

Иностранные ученые (Schumacher, 1933; Шнейдерхен, 1958, и др.) объединяют большинство из этих месторождений в пятиэлементную (серебряно-кобальто-никеле-висмута-урановую) формацию. Однако, по-видимому, более правильны представления Г. А. Крутова (1959), считающего, что урановая, серебряная и висмутовая минерализации обнаруживаются обычно в наиболее сложных по составу мышьяково-кобальто-никелевых месторождениях, как наложенные или иногда предшествующие, поэтому выделять особо пятиэлементную формацию нецелесообразно. Кроме того, к той же никель-кобальтовой ассоциации относятся карбонатные жилы, пересекающие фальбанды: Конгсберг в Южной Норвегии, Шаланша во Франции, Шладдинг в Австрии и т. д. (Шнейдерхен, 1958).

Изучаемая с помощью диаграммы (рис. 3) минеральная ассоциация состоит из никелина, раммельсбергита, блеклой руды (теннантита), смальтин-хлоантита, герсдорфита и зигенита (система Ni—Co—As—S—Cu). Эта ассоциация в точности отвечает встречаемой в упомянутых рудных месторождениях.

Составы минералов были выбраны на основании критического просмотра и сопоставления многих анализов. Формула теннантита в согласии с кристаллохимическими исследованиями принята $Cu_{12}As_4S_{13}$ (структура содалита) с добавочным анионом S^{2-} , компенсирующим заряды некоторого количества двухвалентной меди (Белов, 1952).

Составы минералов взяты следующие:

Никелин — NiAs,	Герсдорфит — $Ni_{0,8}Co_{0,2}AsS$,
Раммельсбергит — $NiAs_2$,	Зигенит — $CoNi_2S_4$,
Смальтин-хлоантит — $CoNiAs_4$,	Теннантит — $Cu_{12}As_4S_{13}$.

Поскольку сера является вполне подвижным компонентом, за оси координат выбираем μS и μCu . Инертными компонентами тогда будут Co, Ni и As.

В мультисистеме три стабильных узла ([См], [Ник], [Гер]): один узел лежит на бесконечности ([Тенн]) и два метастабильны. Оригинальна

топология диаграммы, отражающая своеобразие происходящих процессов минералообразования. Диаграмма симметрична относительно биссектрисы прямого угла, кроме того, она делится на две части узкими полями II, V, VIII, IX, имеющими форму лезвия ножа (рис. 3).

Смальтин устойчив в нижней части диаграммы, при относительно низких концентрациях серы, наоборот, герсдорфит стабилен при высоких значениях μS . Поля их устойчивости перекрываются. Широко устойчив также никелин. Как уже отмечалось, кобальто-никелевая ассоциация, стабильная в условиях полной подвижности серы, приходит на смену более высокотемпературной железо-кобальтовой, которая характеризовалась инертным поведением серы. Таким образом, понижение температуры закономерно приводит как к смене режима серы, так и к смене инертных компонентов. Наиболее сложным и разнообразным в изучаемой ассоциации является никелин-смальтиновый тип оруденения, нередко характеризующийся относительно широким интервалом температурных условий образования (Крутов, 1959). На диаграмме он соответствует полям III и II, расположенным в области наиболее низких значений μS , т. е. отвечающим самым начальным моментам перехода серы в подвижное состояние.

Саффорит-смальтиновая и раммельсбергит-никелиновая парагенетические ассоциации (поле III) развиты в месторождениях Тувы (Хоуваксы), Рудных Гор, Гарца, в карбонатных жилах в альпийских фальбандах и во многих других месторождениях. В некоторых из них к указанным минералам присоединяются минералы предыдущей железо-кобальтовой ассоциации, стабильной в условиях инертности серы — минералы скуттерудитовой группы в Бу-Аззере и глаукоdot-кобальтиновой в Кобальте и Большом Медвежьем Озере.

Особый тип оруденения составляет никелиновая ассоциация с раммельсбергитом и герсдорфитом (поля X и XI). Образование этой минеральной ассоциации связано с наиболее высоким потенциалом серы.

В карбонатных жилах, секущих фальбанды, пользуется наибольшим распространением смальтин-хлоантит. Присутствуют также раммельсбергит, никелин, маухерит, герсдорфит и блеклые руды (поля III, IV, VI, VII). Как видим, это типичная смальтиновая минерализация, отвечающая низким и средним значениям μS . Ассоциация дополняется небольшим количеством сульфидов. Карбонатным медно-никелиновым жилам отвечает поле I.

К герсдорфитовой группе месторождений принадлежат некоторые медные и полиметаллические месторождения, существенно блекло-рудные. К ним относятся месторождения Узун-он, Центральный Акчат и другие в Туве, Хараджужское и Бутрахтинское в Хакасии. Они являются месторождениями средних и переходных к низким температур и представлены карбонатными жилами и оруденелыми зонами дробления. Кобальт присутствует в виде кобальто-герсдорфита (Шишкин, 1960). На диаграмме описываемым месторождениям соответствуют поля VII и VIII.

Ближние отношения между сульфидами меди (халькопиритом, блеклой рудой) и герсдорфитом известны также в месторождениях Добшина (Словакия) и Чимбастау (Казахстан).

Широкая устойчивость герсдорфита в условиях умеренных температур и химических потенциалов серы и меди характеризуется полями VI и IX.

Последний наиболее низкотемпературный зигенитовый тип оруденения встречается в редких кобальтсодержащих свинцовых месторождениях типа юго-восточного Миссури, района Шинколовбе и др. — поля I, V, VII.

Таким образом, анализ диаграммы приводит к выводу, что температуры рудоотложения постепенно падают по мере возрастания concentra-

ции меди и серы. Ось обратных температур можно провизорно провести по диагонали диаграммы.

Скажем несколько слов о значении узких дивариантных полей — II, V, VIII, XI. Очевидно, что незначительных изменений параметров μS и μCu достаточно, чтобы перейти из одного фазового поля в другое. Можно думать, что именно такие довольно незначительные колебания в активностях серы и меди могут послужить причиной возникновения зональных структур с ритмичным чередованием разных минералов. Так И. С. Волюнским (1949) были приведены чрезвычайно тонкие зонально-колломорфные структуры с чередованием сафлорита и раммельсбергита. Точно так же при переходах между полями V и VIII может происходить смена парагенезиса Зиг+Тенн+Рамм (V) на парагенезис Зиг+Тенн+Гер (VIII) и возникнуть ритмическое отложение раммельсбергита и герсдорфита, а при переходах между полями I и V происходить смена Зиг+Тенн+Ник (I) на Зиг+Тенн+Рамм (V) с возникновением ритмичности никелин-раммельсбергит. Возможность такого механизма возникновения зональности должна, по моему мнению, учитываться при соответствующих генетических построениях.

ВЫВОДЫ

1. Поведение арсенидов и сульфидов никеля и кобальта при послемагматических процессах в значительной мере определяется режимом серы, кислорода, а также меди.

2. Так как основное медно-никелевое оруденение возникает в течение магматического этапа рудообразования, то здесь было рассмотрено лишь наложенное вторичное оруденение, которое развивается в основном при повышении кислородного потенциала системы (при температурах ниже 400°). Пентландит устойчив в условиях пониженного μO , пирит — повышенного μO . При окислении пентландит замещается Ni-пиритом, миллеритом и магнетитом, а затем и медными минералами. Халькозин возникает при пересыщении растворов медью, а также образуется при условии сильного окисления.

3. Железо-кобальтовая и кобальтовая минеральная ассоциации характерны для высокотемпературных ($600-300^\circ$) рудных жил, скарнов и фальбандов. Из главных минералов скуттерудит устойчив при высоком μO , а кобальтин при низком μO . Общий ход процесса оруденения сопровождается постепенным понижением μO и возрастанием μCu по мере падения температуры.

4. Кобальто-никелевая и никелевая минеральная ассоциация образуется при температурах ниже 300° в условиях вполне подвижного поведения серы. Она характерна для довольно крупных рудных месторождений, где часто сопровождается серебром, висмутом и ураном.

Из главных минералов ассоциации смальтин-хлоантит устойчив при низких значениях μS , а герсдорфит стабилен при высоком μS . Широко устойчив никелин.

На диаграмме $\mu S-\mu Cu$ выделяются поля основных типов оруденения — никелин-смальтинового, герсдорфитового и зигенитового, располагающихся в порядке убывания температур образования.

Автор выражает искреннюю благодарность В. К. Степанову и А. А. Новикову за помощь в расчете физико-химических диаграмм.

Литература

- Белов Н. В. (1952). Очерки по структурной минералогии. III. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 6.
Белов Н. В. (1954). Очерки по структурной минералогии. V. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 8.

Бетехтин А. Г. (1955). Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.

Вольнский И. С. (1949). Определение рудных минералов под микроскопом, т. III. Описание минералов. Госгеолиздат.

Годлевский М. Н. (1967). О дифференциальной подвижности компонентов при формировании сульфидных медно-никелевых руд (в печати).

Годлевский М. Н., Н. П. Шумская. (1960). Халькопирит-миллеритовые руды месторождения Норильск I. Геол. рудн. местор., № 6.

Коржинский Д. С. (1957). Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, М.

Крутов Г. А. (1937). Минералогия и генезис кобальтового оруденения в Дашкесанском контактово-метасоматическом месторождении. (Закавказье). Тр. МГРИ, т. X.

Крутов Г. А. (1959). Месторождения кобальта. Госгеолтехиздат.

Маракушев А. А. (1965). Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд. «Наука», М.

Минералы. (1960). Справочник, т. I. Изд. АН СССР, М.

Николаев В. А., В. В. Доливо-Добровольский. (1961). Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат.

Унксов В. А. (1954). Некоторые черты металлогении и геохимии кобальта. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 83, вып. 4.

Чернышев Н. М., В. В. Буковшин. (1966). Вещественный состав и некоторые структурно-текстурные особенности сульфидного медно-никелевого оруденения юго-восточной части Воронежской антиклизы. Тезисы докладов научн. конф. Изд. Воронежск. унив.

Шишкин Н. Н. (1960). Геолого-минералогическое изучение Хараджувского и Бутрахтинского кобальтово-медных месторождений. Сб. техн. информ. Гипроинкель, № 2—3.

Шишкин Н. Н. (1965). Генетические типы месторождений кобальтовых и кобальтодержащих руд и некоторые особенности их минерального состава. Сов. геол., № 11.

Шнейдерхен Г. (1958). Рудные месторождения. ИЛ, М.

Юшко-Захарова О. Е. (1964). Геохимия и минералогия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях. Изд. «Наука», М.

Kullerud G., R. A. Jund. (1959). Sistem, Ni—S. Bull. Geol. Soc. America, v. 70, № 12, Pt. 2. (abstr.).

Lindquist B. (1937). X-rays studies on the binary sistem Ni—S. Arkivq. Kenii Mineral. Geol., Bd. 24m, № 4 (21).

Pourbaix M. N. (1949). Termodinamik of dilute aqueous solutions with appli- cation to electrochemistry and corrosion. London.

Schumacher F. (1933). Die erzgebirgische Metallprovinz und ihre Genesis. Metall. u. Erz., 30.

ОБ ЭВОЛЮЦИИ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ
В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Одним из существенных вопросов в изучении закономерностей размещения рудных месторождений является выяснение эволюции рудообразования в истории Земли, знание которой может облегчить оценку перспектив металлоносности пород различного возраста и соответствующих металлогенических зон. Большое значение имеет освещение этого вопроса и для теории рудообразования, в частности для познания условий возникновения и изменения рудных залежей различных типов. Сказанным объясняется то внимание, которое уделяли многие советские и зарубежные геологи характеристике металлогенетических особенностей различных геологических периодов. В русской литературе вопросы особенностей разновозрастной металлогении и эволюции рудообразования рассмотрены как в специальных статьях, так и в крупных работах, посвященных рудным месторождениям. Подробное рассмотрение особенностей эндогенной металлогении различных периодов жизни Земли произведено в 1955 г. С. Д. Туровским. Вопросы развития эндогенного рудообразования освещены в работе А. В. Королева (1959), а эволюция образования некоторых осадочных месторождений — в работах Н. М. Страхова (1947). Описанию особенностей металлогении докембрия посвящены работы Я. Н. Белевцева (1965), Н. П. Семененко (1962), вопросам эволюции рудообразования уделено внимание в книгах И. Г. Магакьяна (1959), В. И. Смирнова (1965), Д. И. Горжевского и В. Н. Козеренко (1965). Обширные данные сведены в специальной работе Н. А. Быховер (1963). Из работ зарубежных авторов можно отметить статьи Блонделя (Blondel, 1936), Баклунда (Backlund, 1952), Перейра и Диксон (Pereira и Dixon, 1965) и др.

В работах указанных и многих других авторов, перечислять которых мы здесь не имеем возможности, весьма полно (по современному состоянию изученности) освещаются металлогенические особенности последовательных периодов жизни Земли как в отношении количественного распределения различных металлов, так и, в несколько меньшей степени, распространения и особенностей месторождений различных типов.

Значение этих двух сторон металлогении для оценки эволюции рудообразования неодинаково. Концентрация некоторых металлов достаточно ясно приурочена к образованиям определенного возрастного интервала. Так, например, по общепринятым представлениям, запасы железа докембрия значительно превосходят запасы палеозоя, мезозоя и кайнозоя, а промышленные месторождения ртути в докембрии неизвестны. Наибольшие запасы олова установлены в образованиях мезозойского и кайнозойского возраста и т. д.

Однако, несмотря на большую работу, проделанную рядом геологов по выяснению распределения металлов по периодам истории Земли, сделанные на основании статистических сводок выводы во многих случаях не являются достаточно показательными, что обуславливается целым рядом факторов, устранить которые пока не представляется возможным. Из основных причин прежде всего следует отметить неполноту и ненадежность самих статистических материалов. Опубликованные сводки, как правило, сделаны без учета данных по Советскому Союзу и другим социалистическим странам, а это не может не исказить выводов по возрастному распределению металлов и приводит к преуменьшению роли палеозойских, и особенно ниже- и среднепалеозойских месторождений.

Данные о запасах металлов по капиталистическим странам не вполне отражают истинные величины, поскольку разведочные работы ограничиваются удовлетворением потребностей текущих эксплуатационных нужд горных предприятий в экономически освоенных районах. Размеры добычи различных металлов, естественно, отражают в основном лишь наличие рыночного спроса. Немаловажное влияние на представительность статистических данных оказывает также тот факт, что выявленность минеральных ресурсов в большинстве стран является далеко не полной, а скрытые месторождения могут остаться неизвестными даже в старых горнорудных районах. Нередко наличие одного рудного района или даже одного месторождения может иметь решающее значение в определении количества металлов в месторождениях того или иного возраста. Общеизвестными примерами являются золоторудные месторождения Витватерсранда, до настоящего времени дающие главную массу добычи золота в капиталистических странах (в 1965 г. около 75%), или молибденовое месторождение Кляймакс.

Распространенность многих металлов еще нельзя считать достаточно изученной. Н. М. Страхов (1963), например, полагает, что малое проявление «бокситоворудного» процесса в докембрии — явление кажущееся, обусловленное неполнотой современных знаний о бокситах. Бокситообразование в докембрии, вероятно, было много интенсивнее, чем в верхнем палеозое, мезозое и кайнозое. Находки докембрийских бокситов могут в какой-то мере подкрепить это мнение (Головенко и Пушкин, 1964). Да и отмеченные выше представления об особо высокой концентрации железа в образованиях докембрия справедливы лишь в том случае, если не учитывать установленного в последние годы распространения на дне океанов и морей железисто-марганцевых конкреций, запасы которых, по данным, приведенным О. К. Леонтьевым (1963), составляют величину порядка 90 млрд т только в поверхностном слое дна Тихого океана без учета мощности конкреционных отложений, которая может существенно превышать толщину слоя, вошедшего в подсчет. По сведениям Мэро (Меро, 1964), запас железомарганцевых конкреций на дне Тихого океана составляет 1656 млрд т при среднем содержании 31,7% MnO_2 и 24,3% Fe_2O_3 . Конкреции распространены также на дне Индийского и Атлантического океанов. Если принять во внимание, что продолжительность образования железорудных концентраций докембрия во много раз превышает время отложения конкреций, то вопрос об интенсивности железного рудообразования в различные периоды истории Земли может потребовать уточнения.

Немаловажное значение может иметь тот факт, что вопрос о возрасте конкретных месторождений не всегда решается однозначно, о чем свидетельствуют расхождения во мнениях о времени образования многих рудных залежей. С развитием изотопных методов исследования иногда удается существенно уточнить существовавшие долгое время представления, примером чего является определение абсолютного возраста урани-

нита района Кер д'Ален в США, давшее 1250 млн лет. До этого определения вся минерализация «Серебряного пояса» США относилась ко времени ларамийского тектогенеза. Изучение метаморфических изменений, устанавливаемых во многих месторождениях, также приводит к уточнению представлений о возрасте первичной минерализации. Наконец, разногласия в определении возраста месторождения могут возникнуть вследствие недостаточной геологической изученности региона, различной трактовки исследователями геологических фактов и т. д.

Необходимо также заметить, что содержание металла в рудах, при котором эти руды включаются в подсчет, является условным и при его изменении количественные соотношения запасов по периодам могут существенно измениться. Кроме того, существенное значение имеет тот факт, что в имеющихся статистических сводках обычно не учитывается ни продолжительность выделяемых периодов, ни вариации в размерах площадей, сложенных образованиями различного возраста.

Помимо отмеченных причин недостаточной представительности современных статистических данных, имеются еще и геологические причины, снижающие их ценность для теоретических построений. Существенное значение для металлогенического облика отдельных регионов может иметь степень их эродированности, которая обычно считается наибольшей для докембрийских массивов. С относительно глубокой эродированностью некоторые исследователи связывают отсутствие или незначительную распространенность в докембрии месторождений поверхностного и близповерхностного происхождения. В различной степени эродированы и *постпротерозойские образования*. Реконструкция первоначальной минерализации в денудированных районах весьма сложна, и это, конечно, затрудняет выяснение распределения металлов по возрастным группам. Такую же роль играют и эндогенные вторичные изменения (метаморфизм). По мнению ряда исследователей, компоненты рудных залежей могут привноситься к месту отложения из нижележащих пород, в частности из зоны ультраметаморфизма в зону регионального метаморфизма, вмещающую рудные тела. Вследствие этого количество и комплекс металлов рудных районов может в той или иной степени зависеть от металлогенических особенностей нижележащих, более древних толщ. Такая же связь между комплексами месторождений различных возрастных групп может иметь место в случае образования рудоносных растворов при региональном метаморфизме, при гранитизации, при процессах регенерации руд и т. п. Принцип унаследованности металлогенических особенностей в пределах определенного региона принимается рядом геологов и во многих случаях имеет фактическое основание.

Различие в металлизации участков земной коры, сходных по геологическому строению и возрасту слагающих образований, по-видимому, можно объяснить особенностями геохимии отдельных областей. Намечаемые некоторыми авторами (С. Д. Туровский, 1955, Pereira и Dixon, 1965) закономерности в изменении количества металлов и других особенностей рудообразования в истории Земли и попытки объяснить их геохимическими особенностями различных элементов, вследствие отмеченных погрешностей в статистических данных, представляются неубедительными, хотя стремление установить такие закономерности несомненно заслуживает внимания. Однако при изучении их нужно иметь в виду, что геологический возраст является не единственным фактором концентрации металлов в промышленных месторождениях. Одновозрастные и однотипные месторождения, возникшие в сходных геотектонических условиях в разных регионах, а иногда в одном и том же регионе, нередко содержат различные металлы. Примером могут являться хотя бы метасоматические сульфидные залежи рудного Алтая или Салаира, среди которых имеются

месторождения существенно свинцово-цинковые, медистых колчеданов и почти моносльфидных серно-колчеданных тел. Поэтому выяснить закономерности в распределении металлов без учета всех обуславливающих его факторов нельзя.

Для целей прогноза и для познания общей эволюции рудообразования в истории Земли существенное значение имеет не общее количество различных металлов в разновозрастных месторождениях, а количество металлов рудных залежей, возникающих в более или менее сходных геологических условиях.

Таким образом, приходится признать, что обобщенные статистические сводки по распределению металлов в месторождениях различного возраста имеют ограниченное значение, особенно для выработки теоретических представлений об эволюции рудообразования.

Это, конечно, не значит, что в истории Земли отсутствовали периоды особо интенсивного накопления тех или иных металлов. Такие повторяющиеся «металлогенические эпохи» во многих случаях могут быть установлены с достаточной определенностью, но они обычно характеризуют ритмичность геологических процессов, и в том числе рудообразования, а не общую эволюцию последнего.

Несравненно большее значение для решения поставленных вопросов имеет сопоставление особенностей разновозрастного оруденения, которое может быть сделано как в аспекте выявления распространенности различных типов месторождений, так и в аспекте выявления особенностей разновозрастных месторождений одного типа. Конечно, при таком сопоставлении не будут полностью устранены те трудности, которые отмечены выше для использования статистического учета металлов, но многие из них будут значительно уменьшены.

Задачей настоящей статьи является рассмотрение распространенности отдельных генетических типов месторождений в различные периоды геологической истории. Группировка месторождений в соответствии с принятой у нас генетической классификацией для решения поставленной задачи малопригодна, так как в ней рассматриваются широкие группы месторождений, связанных с теми или иными рудообразующими процессами и часто весьма различных по геологическим особенностям. Для металлогенических построений целесообразнее использовать более дробное подразделение месторождений на «типы» или «формации».

Термин «рудные формации» возник еще в XIX в., но единого понимания его в настоящее время нет. Многие авторы в качестве главного, а подчас и единственного критерия выделения рудных формаций принимают металльный или минеральный состав руд с большим или меньшим учетом тех или иных геологических особенностей месторождений. По нашему мнению, такое понимание формаций неудобно для металлогенических построений в силу ряда особенностей и подразделение по минеральному составу может быть с успехом использовано лишь для классификации промышленных руд или при детальных исследованиях отдельных рудных полей.

Недостатком выделения формаций по минеральному (или металльному) составу руд во многих случаях является их неопределенность, так как представления о «главных» промышленных компонентах руд могут быть субъективными (поскольку количественных критериев не выработано) и меняться с изменением технико-экономических условий. Кроме того, число рудных формаций, выделяемых по этому признаку, неизбежно будет весьма велико. Главный же недостаток заключается в том, что сходные минеральные парагенезисы свойственны геологически различным месторождениям, характеризующимся резко отличными закономерностями размещения; и наоборот, месторождения, имеющие одинаковые

геологические черты и общие закономерности размещения могут различаться по комплексу рудных минералов. Примером месторождений, имеющих одинаковый комплекс основных рудных минералов, могут являться залежи галенито-сфалеритовых руд, характерных для осадочных («теплетермальных») месторождений в карбонатных толщах, для некоторых метасоматических сульфидных залежей «колчеданного» типа, для некоторых жильных и других месторождений. Примером различия в минеральных парагенезисах в близких по геологическим особенностям рудных залежах могут являться грейзеновые месторождения, пегматиты, колчеданные залежи и др. Значительно удобнее при рассмотрении общих металлогенетических вопросов группировать месторождения в соответствии с их геологическими особенностями, включающими морфологию рудных залежей, их соотношение с вмещающими породами, характер изменения последних, текстурные особенности руд, соотношение залежей со структурными элементами и т. д. Все эти факторы обусловлены, конечно, генезисом месторождений, но в отношении последнего, как правило, нет единого мнения, и рассмотренные ниже формации или типы отнесены к генетическим группам в соответствии с представлениями автора настоящей статьи.

Возрастные интервалы, по которым следует рассматривать эволюцию рудообразования, можно выделять по-разному. Многие авторы делают это по геотектоническим циклам Штилле — каледонскому, варисскому, альпийскому, практически заменяя этими терминами наименования обычных стратиграфических подразделений.

В принципе сопоставление по геотектоническим циклам является наиболее рациональным, так как в этом случае рассматривается рудообразование, происходящее в сходных геологических условиях, но, как считают многие исследователи, и в том числе автор настоящей статьи, существование планетарных «циклов тектогенеза» не доказано (Боровиков, Спизарский, 1965), и поэтому выделенные на их основе «временные» интервалы являются условными и не имеют преимуществ перед периодами общепринятой стратиграфической шкалы.

Рассмотрение процессов рудообразования по мегациклам, весьма удобное для характеристики общей эволюции геологических процессов (Синицын, 1965), для поставленной в настоящей статье задачи слишком общо. Поэтому представляется целесообразным пользоваться обычной стратиграфической шкалой, хотя существенных изменений в рудообразовании с палеозоя и до настоящего времени пока не установлено. Что касается докембрия, то за геологически документируемый период его, длившийся свыше двух миллиардов лет, процессы рудообразования несомненно претерпели более или менее значительную эволюцию. Многими авторами проделана большая работа по расчленению докембрия и выделению в нем последовательных периодов рудообразования. Так, например, австралийские геологи различают в докембрии три архейские и четыре протерозойские металлогенетические эпохи. Т. В. Билибина и Г. Н. Шапошников (1960) в пределах Алданского и восточной части Балтийского щита выделяют месторождения трех периодов — архейского, нижнего и верхнего протерозоя. Такие же эпохи считают возможным выделить, главным образом по данным определения абсолютного возраста, Перейра и Диксон (Pereira, Dixon, 1965) для месторождений всего мира (исключая социалистические страны). Н. П. Семененко (1962) предлагает различать в докембрии металлогенетические циклы, сопоставимые по продолжительности с «каледонским», «варисским» и другими циклами «послерифейского мегацикла». Всего в пределах четырех групп докембрия, выделение которых рекомендовано Комиссией по определению абсолютного возраста: 1) архей 3500—2600 ± 100 млн лет, 2) протерозой I — 2600 ± 100—1900 ±

± 100 млн лет, 3) протерозой II — 1900 ± 100 — 1100 ± 100 млн лет и 4) протерозой III — 1100 ± 100 — 570 млн лет — им намечено 13 циклов, охарактеризованных в отношении принадлежащих к каждому из них месторождений.

Значительно меньшее число эпох рудообразования в докембрии (всего шесть) наметил А. И. Тугаринов (1956) на основе данных по определению абсолютного возраста, имевшихся к 1956 г. Выделенные им эпохи по возрастному интервалу соответствуют некоторым из позднее намеченных Н. П. Семененко «металлогенических циклов».

В библиографической сводке Риджа (Ridge, 1961) выделены месторождения раннего, среднего и позднего докембрия, причем представления о возрасте многих месторождений у Риджа иные, чем у Тугаринова.

Указанные и другие работы, с одной стороны, как будто позволяют выделить в докембрии ряд металлогенических эпох, но, с другой стороны, они же свидетельствуют об отсутствии по этому вопросу согласованных мнений. Это является вполне понятным, если учесть, что уверенная корреляция докембрийских образований вообще, несмотря на неоднократные попытки различных авторов, пока еще затруднительна (Боровиков и Спизарский, 1965). Особенно затруднительно коррелировать время образования рудных месторождений, во-первых, из-за недостаточного числа определений абсолютного возраста руд, а во-вторых, вследствие сложной геологической истории докембрийских месторождений. Наложение на первичное оруденение позднейшие процессы метаморфизма и повторного минералообразования более молодых металлогенических эпох приводят к возникновению ассоциаций разновозрастных минералов, и это требует очень детального анализа представительности данных немногочисленных определений абсолютного возраста. Без такого анализа делаемые отдельными авторами выводы представляются неубедительными. Примером может служить произведенное Вильсон (Wilson, 1949) выделение на территории канадского щита семи разновозрастных геологических провинций, в каждую из которых в соответствии с более поздними определениями абсолютного возраста некоторых руд попадают месторождения различных возрастных групп. Случаи разновозрастной минерализации в одном месторождении известны и из нашей практики (Карпенко, 1957).

Исходя из изложенного, далее мы не будем говорить об определенных металлогенических эпохах докембрия, приводя, где можно, данные по возрасту отдельных месторождений.

Среди образований, приуроченных к породам различного возраста, весьма распространенную рудную формацию составляют стратифицированные месторождения меди, нередко объединяемые под несколько условий названием «медистые песчаники». К этой группе можно отнести отличающиеся некоторыми особенностями битуминозные медистые сланцы (в сланцах Мансфельда содержание органического углерода составляет около 10%), так как все меденосные осадочные формации, как геосинклинальные, так и платформенные, обладают рядом сходных черт, позволяющих рассматривать их совместно. Медистые песчаники имеют первично-осадочное происхождение, но почти во всех из них устанавливается постседиментационное переотложение рудного материала, что дает основание некоторым авторам рассматривать отдельные месторождения как инфильтрационные или гидротермальные (телетермальные) образования и в соответствии с этим различать месторождения осадочные, инфильтрационные и телетермальные.

По нашему мнению, оснований для такого разделения нет и, несмотря на то что по сопутствующим меди металлам месторождения медистых песчаников могут сильно различаться, все они относятся к единой генети-

ческой группе осадочных и осадочно-метаморфогенных месторождений, преимущественно в терригенных толщах.

Такие месторождения известны в толщах всех геологических периодов, начиная от верхнетретичного (Наукат, Корокоро, Болео) и кончая нижнепротерозойским, к которому относится Удоканская меденосная толща, имеющая, по мнению Л. И. Салоп (1964), абсолютный возраст более 2000 млн лет.

Каков нижний возрастной предел образования медистых песчаников, по имеющимся в настоящее время данным не устанавливается. Хотя месторождений древнее нижнего протерозоя пока не выявлено, это не служит доказательством того, что в архее осадочные концентрации меди не возникали. Против такого предположения говорит наличие медных минералов в докембрийских толщах гнейсов. Наиболее известными примерами такого оруденения являются так называемые фальбанды, представляющие собой пластообразные или линзовидные участки сульфидной вкрапленности в метаморфической толще докембрия Норвегии (Gammon, 1966). В округе Конгсберг сульфидная минерализация, представленная пиритом, халькопиритом и иногда пирротином и в акцессорных количествах другими сульфидами, присутствует в биотитовых, биотитогранатовых и других сланцах, гнейсах и кварцитах. Минералогический состав фальбандов свидетельствует о высокой степени метаморфизма руд, при котором рудные компоненты могут рассеиваться.

Вкрапленность халькопирита известна в сильно минерализованных породах толщи железистых кварцитов Криворожья, имеющих возраст, превышающий 2000 млн лет. Вкрапленность халькопирита в ассоциации с пиритом и пирротином распространена в метаморфизованных осадочных породах древнего основания меденосной толщи Замбии. Кроме рассеянной минерализации, в тех же породах медные минералы присутствуют в жилах кварца и в зонах рассланцевания. Весьма возможно, что жильная минерализация возникла за счет рассеянного оруденения при метаморфизме пород. Абсолютный возраст слагающих основание пород системы Мува составляет 1200—1400, а системы Люфубу — 2650 млн лет (Mendelsohn, 1961).

Обращает на себя внимание тот факт, что докембрийские меденосные толщи рудного пояса Катанги — Замбии и Удокана характеризуются наличием относительно богатых руд и заключают огромные запасы металла. Это позволяет делать предположение о том, что восстановительная обстановка, способствовавшая осаждению металлов, могла обуславливаться не только наличием органических остатков.

Отмеченный характер медного оруденения в породах основания рудного пояса Замбии подтверждает возможность рассеивания древнейшей минерализации осадочных толщ при последующих геологических процессах.

К стратифицированным месторождениям меди близко примыкают некоторые осадочные месторождения урана, приуроченные к тем же пестроцветным толщам и частью совмещающиеся с месторождениями меди. В месторождениях этого металла в большей степени, чем в медных, проявлено постседиментационное переотложение рудного вещества, и некоторые из них с достаточным основанием относятся к инфильтрационным.

Возрастной диапазон распространения осадочных месторождений урана, по-видимому, столь же велик, как и медных, но в палеозое они менее известны. Кайнозойские месторождения проявлены в ряде регионов, мезозойские представлены во всех системах на плато Колорадо и частью в других регионах, верхнепротерозойский возраст имеют месторождения Катанги и Замбии. Более древним является месторождение Рам-Джангл в Австралии, в котором урановая минерализация, ассоциирующаяся

с сульфидами меди, никеля, кобальта, свинца и висмута приурочена к графитистым кварц-серицитовым сланцам нижнего протерозоя. Генезис этого месторождения в достаточной степени не выяснен, но, по-видимому, оруденение является первичноосадочным. Более древним, чем первичная минерализация Рам-Джангль, является урановое оруденение в парагнейсах, известное в ряде регионов.

Нижний возрастной предел первичноосадочного уранового оруденения не устанавливается.

В широком возрастном интервале происходило образование стратифицированных месторождений свинца и цинка. Генезис этих месторождений, как и медистых песчаников, вызывает разногласия, но, по нашему мнению, первичноосадочное накопление рудного вещества достаточно ясно выявляется по геологическим условиям проявления минерализации.

Осадочные концентрации свинца и цинка возникают в карбонатных (месторождения Каратау, района Миссисипи в США и др.) и в терригенных песчанико-сланцевых формациях (Джезказган и др.). Месторождения в тех и других толщах хорошо проявлены в постпротерозое, но имеют также близкие аналоги в метаморфизованных толщах докембрия. Примерами таких месторождений могут служить Горевское месторождение в Енисейском крае, где сульфидное свинцово-цинковое оруденение приурочено к карбонатной толще верхнего протерозоя (по определению абсолютного возраста месторождение имеет 900 млн лет) (Волобуев, Зыков, 1963) и месторождение Брокен-Хилл, также приуроченное к протерозойской карбонатной толще. Метаморфизованное свинцово-цинковое оруденение в карбонатной толще протерозоя—нижнего палеозоя имеется в КНДР (Бирюков, Соловьев, 1963).

Вопрос о существовании более древних стратифицированных месторождений свинца и цинка еще мало изучен, так как вследствие метаморфических изменений такие месторождения принимались (и многими исследователями принимаются в настоящее время) за эндогенные. Хорошо известны австралийские месторождения Маунт Айза и Брокен-Хилл, первичноосадочное происхождение которых в последние десятилетия убедительно доказывается, но у некоторых авторов все же вызывает возражения. Геологические условия многих других более или менее сходных образований, с точки зрения возможного первичноосадочного происхождения последних, детально еще не анализировались.

Месторождение Маунт Айза, обладающее залежами не только свинцово-цинковых, но и медных руд, приурочено к породам нижнего протерозоя, и первичное оруденение его должно быть отнесено к этому периоду (Bennett, 1965).

Возраст рудных минералов месторождения Брокен-Хилл, по данным ряда определений, принимается в 1700 млн лет. Определения калий-аргоновым методом возраста слюд пород района дают меньшие числа, но эти породы сильно метаморфизованы в условиях силлиманит-альмандиновой субфации альмадино-амфиболитовой фации, и определяемые для них числа абсолютного возраста могут относиться ко времени последнего метаморфизма (Carruthers, 1965). То же может относиться и к приведенному выше абсолютному возрасту руд месторождения Брокен-Хилл, которые могут оказаться значительно старше, так же как месторождения Пиннакля и другие сходные месторождения западной части Нового Южного Уэльса.

По описанию Кинга (King, 1958), в докембрийских породах в Монтанбан в Канаде имеются свинцово-цинковые месторождения осадочно-метаморфического генезиса, сходные с Брокен-Хилл. Стратифицированных месторождений свинцово-цинковых руд, более древних, чем нижний протерозой, по современному состоянию знаний указать нельзя.

Эволюция осадочного процесса рудообразования наиболее хорошо изучена для месторождений железа и марганца (Страхов, 1963). Среди осадочных накоплений железа, широко распространенных в образованиях различного возраста, особенно выделяются железистые кварциты, являющиеся одним из наиболее своеобразных типов рудных месторождений докембрия и известные на докембрийских щитах всех континентов. Залежи богатых железных руд, приуроченные к толщам железистых кварцитов, довольно разнообразны и имеют различное происхождение, связанное как с процессами метаморфизма, так и с процессами супергенного изменения железистых толщ, но в данном случае нас интересуют не эти залежи, возникшие за счет материала железистых кварцитов, но сами железистые кварциты, приобретающие все большее значение в качестве промышленной железной руды.

Железистые кварциты различных континентов весьма сходны друг с другом и, по-видимому, образовались сходным образом. Высказывавшиеся ранее мнения о гидротермальном и даже магматическом происхождении этих пород мало соответствуют наблюдаемым фактам и почти не имеют сторонников. Наиболее распространенными в настоящее время являются представления об осадочном накоплении железа и кремния, причем, по мнению одних исследователей, вынос материала (кремнезема и железа) в бассейн связан с процессами вулканизма, а по мнению других — с привносом поверхностными водотоками с размывавшейся суши. Очевидно, по источнику материала среди железистых кварцитов могут быть выделены по крайней мере две несколько различные по геологическим условиям образования группы, и предложения по классификации железистых кварцитов делались многими авторами (Шатский, 1954; Семененко, 1962; Gross, 1965). Что касается деталей генезиса железистых кварцитов, то этот вопрос является одним из наиболее дискутируемых в мировой литературе по рудным месторождениям и еще далек от разрешения. Временной интервал образования железистых кварцитов и вопрос о наличии их аналогов среди пород постпротерозойского времени также еще недостаточно изучен.

По сводке Лепп и Голдич (Lepp, Goldich, 1964), возраст формаций железистых кварцитов находится в пределах 1700—3000 млн лет. На территории Советского Союза наиболее изученные толщи железистых кварцитов Криворожья и Балтийского щита имеют возраст около 2000 млн лет, а наиболее древние толщи Конско-Белозерской зоны, по данным В. Д. Ладиевой, Б. Б. Зайдис и В. Е. Вештейн (1963), имеют возраст 3000—3500 млн лет. Наиболее молодыми являются верхнепротерозойские железистые кварциты Малого Хингана.

Таким образом, условия, благоприятствовавшие образованию железистых кварцитов, не являлись эпизодическими, а продолжались весьма длительное время. Как происходило изменение этих условий в течение около 3000 млн лет, пока в достаточной степени не изучено, хотя, по мнению некоторых исследователей, образование месторождений архея связано с вулканизмом, роль которого в протерозое уменьшилась. Прекращение образования железистых кварцитов с начала палеозоя обычно связывают с расцветом органической жизни и изменением состава атмосферы и гидросферы. Однако такое объяснение является недостаточно обоснованным для тех месторождений, железо и кремнезем которых привносятся в бассейн седиментации при вулканических эксгаляциях, так как образование вулканогенно-осадочных месторождений железа продолжалось и в палеозое: по данным Н. М. Страхова (1947), до карбона включительно. Таковы девонские месторождения Лан Дилль в Германии, девонские же месторождения северо-запада и юго-востока Горного Алтая, по-видимому, также карбоновые месторождения Соколовско-Сарбайской

группы Тургайского прогиба и др. Однако руды всех этих палеозойских месторождений не имеют характерной полосчатости железистых кварцитов.

По мнению Гросса, образование месторождений типа докембрийских кремнистых железных руд, тесно ассоциированных с вулканическими породами, происходило среди толщ «всех возрастов», но особенно интенсивно в раннем докембрии.

Некоторые авторы, например О'Роурк (O'Rourke, 1961), Баклунд (Backlund, 1952), считают, что условия, характерные для образования докембрийских железных руд, сохранялись и в последующие периоды жизни Земли. Однако работы указанных авторов и другие попытки найти аналоги железистых кварцитов в послепротерозойских образованиях не меняют того факта, что типичные полосчатые кремнисто-железистые толщи известны только в докембрии. Значение метаморфических изменений в создании современного облика железистых кварцитов пока еще полностью не изучено, но, по-видимому, железисто-кремнистые образования после верхнепротерозойского возраста могут характеризовать лишь эволюцию процесса образования железо-кремнистых пород в истории Земли. Среди осадочных месторождений карбонатных и окисных руд железа некоторых других типов имеются сходные образования в разновозрастных толщах.

Из осадочных месторождений других металлов, распространенных в породах различного возраста, можно указать на концентрацию марганца в кремнистых толщах (эволюция осадочного образования марганцевых руд рассмотрена Н. М. Страховым, 1963). Месторождения золотоносных конгломератов типа Витватерсранда, иногда обладающие, кроме золота, также значительными запасами радиоактивных металлов, считаются характерными образованиями протерозоя, к которому, помимо витватерсрандских, относятся конгломераты Бляинд Ривер в Канаде, Сьерра Джакобина в Бразилии, конгломераты Габона, Балтийского щита и др. Однако пока нет данных, которые позволили бы считать, что подобные образования не могут быть обнаружены в более молодых толщах, с той лишь разницей, что конгломераты докембрия претерпели более или менее глубокий метаморфизм. Золотоносные конгломераты юрского возраста, в некоторых отношениях сходные с докембрийскими, недавно описаны китайскими геологами (Цзи Кай-ян и др., 1966).

Масштаб докембрийских золотоносных образований рассматриваемого типа, конечно, исключительный как в отношении общих запасов металла, так и в отношении мощности толщ, включающих пласты конгломератов, но генезис их как в отношении самих конгломератов, так и в отношении содержащегося в них золота до сих пор еще является дискуссионным и поэтому трудно говорить о качественных особенностях процессов, создавших эти замечательные месторождения.

Из эндогенных рудных формаций наиболее широко распространены во времени месторождения собственно магматического происхождения. Магматические месторождения никеля—меди, хромитов, платины, титаномагнетитов (иногда ванадиеносных) встречаются в формациях ультраосновных и основных пород как геосинклинального, так и платформенного типа и связаны с различными породами этих формаций. Несмотря на известное разнообразие этих месторождений, все они, по наиболее распространенным представлениям, возникают из магматических расплавов мантийного происхождения.

Возрастной диапазон образования месторождений очень велик. Хромитовые месторождения альпийского возраста проявлены в Турции и других районах Средиземноморья, на Филиппинах, в Японии и др. К магматическим месторождениям мезозойского возраста относятся хромитовые

месторождения Кубы, по-видимому, также Южной Европы, Балканского полуострова и других районов, медно-никелевые месторождения Норила, Инсизва и др.

Палеозойские магматические месторождения Урала, Балтийского щита, Кемперса включают все главнейшие представители этой группы рудных образований. Докембрийские месторождения меди—никеля, хромитов, титаномагнетитов распространены в Канаде, Африке, Бразилии, на Балтийском щите и в пределах других массивов докембрия. Оруденение этих районов имеет различный возраст. Так, например, магнетитовые месторождения юго-восточного Миссури относятся в верхнему докембрию, многочисленные разнообразные месторождения, связанные с Бушвельдским комплексом, имеют нижнепротерозойский возраст, абсолютный возраст хромитовых месторождений Селюкве в Родезии превосходит 2700 млн лет (Cotterill, 1966). Великая дайка Южной Родезии, протягивающаяся на расстояние свыше 500 км при средней мощности 5.6 км и включающая месторождения хромита, платины, никеля имеет тот же возраст, что и Бушвельдский комплекс.

Более редкие магматические месторождения меди, представляющие собой вкрапленность сульфидов в габбро, известны в среднем палеозое Урала и протерозое Южной Африки.

Для установления нижнего возрастного предела распространения магматических месторождений данных не имеется.

Образование гранитных пегматитов происходило в различные периоды развития земной коры от архея до кайнозоя в связи с гранитоидами, мигматитами и метаморфическими кристаллическими породами гранитоидного состава. Факт особо широкого распространения их в докембрии, а также исключительной приуроченности к докембрийским пегматитам промышленных скоплений мусковита принципиальных изменений в общую картину их размещения не вносит.

Большим разнообразием отличаются разновозрастные «постмагматические» месторождения, из числа которых не все имеют столь же широкое возрастное распространение, как магматические образования и пегматиты. Среди постмагматических месторождений выделяются метасоматические сульфидные и сульфидно-баритовые залежи и вулканогенно-осадочные месторождения железа, происхождение которых связано с подводным вулканизмом и, по-видимому, с выносом рудных компонентов из вулканических очагов. Из них большей распространенностью обладают колчеданные и полиметаллические залежи типа месторождений Урала и Рудного Алтая, к древнейшим из которых относятся широко известные залежи Канады (ранний докембрий) и Балтийского щита (в Карелии, Финляндии, Швеции). Нижнепалеозойские месторождения известны в Норвегии, Западном Саяне, Салаире; средне- и верхнепалеозойские — на Пиренейском полуострове, Урале, в Казахстане, западной Японии и в других регионах; мезозойские — на Малом Кавказе, на Кипре, по-видимому, также в Албании; кайнозойские — на Кубе, в Югославии, Армении.

Возможно, что медные руды Куромоно в Японии, связанные с новейшей вулканической деятельностью, как предположил А. Н. Заварицкий, являются неметаморфизованными аналогами более древних колчеданных месторождений.

В значительно меньшем возрастном интервале распространены месторождения типа медных «порфириновых» руд, происхождение которых также связано с процессами вулканизма. Широко известны молодые месторождения ларамийского пояса Северной и Южной Америки и третичные месторождения Армении. Палеозойские месторождения этого типа, частью с бедными, в настоящее время непромышленными рудами в большом числе известны в Казахстане.

Китайскими геологами Ван Чжи и Вэнь Гуан (1958) описано поздне-сибирское месторождение медных порфировых руд, связанное пространственно и, по мнению указанных авторов, генетически с малыми интрузиями гранодиоритпорфиров. Прожилково-вкрапленное оруденение этого месторождения сопровождается гидротермальным изменением пород, проявляющимся в основном серицитизацией и окварцеванием. По мнению Ван Чжи и Вэнь Гуана, месторождение имеет некоторые отличия от обычных месторождений медных порфировых руд, и поэтому авторы предлагают отнести его к самостоятельному «Чжунтяошаньскому» типу. Тем не менее основные генетические черты вкрапленной медной минерализации в эффузивных породах кислого и среднего состава в Чжунтяошаньском месторождении, по-видимому, сохраняются и, таким образом, процессы рудообразования, создавшие «медно-порфировые» руды, повторялись в период по крайней мере от верхнего синия до кайнозоя. В более ранние геологические периоды месторождений «медно-порфировых» руд пока не отмечено.

Более ограниченное распространение во времени, чем образования рассмотренных выше типов, имеют постмагматические месторождения, генезис которых многие геологи обычно связывают интрузиями преимущественно кислых магм.

В более или менее широких возрастных пределах возникали некоторые высокотемпературные рудные залежи, к которым относятся золотосные кварцевые жилы и месторождения редких металлов грейзенового типа. Золотосные кварцевые жилы встречаются в образованиях всех возрастов, включая сильно метаморфизованные породы архея. Однако обращает на себя внимание распространенность в метаморфических толщах наряду с кварцевожильным также вкрапленного и прожилкового золотого оруденения, которое многими исследователями относится к метаморфогенным образованиям.

Месторождения грейзенового типа олова, вольфрама, молибдена, бериллия и кварцевые жилы с минералами этих металлов, приурочивающиеся к массивам гранитов или их экзоконтактовым зонам, хорошо проявлены как в мезозое — кайнозое, так и в палеозое, для докембрия же месторождения этого типа мало характерны, но известны в пределах Африканского щита в Конго (Киншаса), в Нигерии, в докембрии Австралии, Канады, хотя существенной роли в добыче соответствующих металлов они не имеют. Палеозойские месторождения грейзеновой формации с различной минерализацией распространены в Центральной и Западной Европе — в Чехословакии, Великобритании, Испании, Китае, на Урале, Алтае, в Казахстане и других регионах. Среди палеозойских месторождений имеются промышленные, хотя и небольшие по запасам концентрации олова, молибдена, вольфрама, бериллия. Крупнейший олово- и вольфрамоносной провинцией с мезозойскими месторождениями грейзенового и кварцевожильного типа является юго-восток Азии.

Средне- и низкотемпературные гидротермальные месторождения, преимущественно жильного типа, хорошо проявлены среди кайнозойских, мезозойских и палеозойских образований и мало распространены в докембрии, в котором более или менее крупные месторождения (кроме рассмотренных выше золоторудных жил и месторождений грейзеновой формации) проявляются лишь в относительно мало метаморфизованных толщах, обычно относимых к протерозою. В высоко метаморфизованных породах архея встречаются в основном лишь мелкие жилки и прожилки, иногда сопровождающие рассеянное вкрапленное оруденение.

Небольшое распространение рассматриваемых месторождений в докембрии и их отсутствие в высокометаморфизованных толщах отмечено многими авторами и обычно рассматривается как одна из особенностей докем-

брийского рудообразования. Разнообразие постпротерозойских месторождений этой группы также хорошо известно.

Широкое возрастное распространение многих из рассмотренных рудных формаций, конечно, не означает, что рудообразующие процессы не претерпевали изменений во времени и разновозрастные месторождения не имеют своих особенностей. Эволюция литогенеза в истории Земли подробно рассмотрена рядом исследователей, а из рудных образований наиболее изучена для железорудных месторождений Н. М. Страховым (1947), по мнению которого, изменение их характера во времени может быть связано перемещению рудоотложения из пелагических частей морских бассейнов к берегу. Несомненно, возрастные различия имеют место и в осадочных месторождениях цветных и редких металлов, однако закономерности в изменении их особенностей еще не изучены и критерии для различения возрастной и провинциальной специфики не установлены.

Возрастные различия в месторождениях, связанных с вулканизмом, также еще не изучены, хотя эти месторождения неодинаковы даже в перечисленных выше районах. Относящиеся к этой группе месторождения типа колчеданных залежей различаются не только по минералогическому и метальному составу руд и, например, С. Н. Иванов (1966) выделяет среди них две группы по глубине образования; различаются они также по степени изменения вмещающих их пород, степени метаморфизма и другим особенностям, но в какой степени эти различия (кроме степени метаморфизма) зависят от возраста, не установлено. То же относится и к другим месторождениям этой группы.

Наименьшее различие может быть установлено для собственно магматических месторождений, связанных с мантийными магмами, что, вероятно, является следствием меньшей скорости изменения мантии по сравнению с земной корой.

Наряду с установленными и вероятными другими различиями месторождений рассмотренных выше типов в каждой крупной возрастной группе месторождений имеются своеобразные рудные концентрации, выделяющиеся по метальному или минеральному парагенезису или по общим геологическим условиям нахождения. Особенно ярко проявлено метаморфическое минералообразование в раннем докембрии, придавшее своеобразный характер возникшим до метаморфизма месторождениям и обусловившее образование новых метаморфических залежей, в частности многих нерудных ископаемых (графит, силлиманит, кианит и др.). К своеобразным докембрийским рудным месторождениям можно отнести, например, австралийские урановые месторождения Рэдиум-Хилл и Мэри-Кэтлин (Домарев, 1960), метасоматические железорудные залежи Алданского щита, генезис которых вызывает разногласия, но, по мнению Н. Г. Судовикова, связан с железо-кальциево-магниево-метасоматозом в зоне регионального метаморфизма (Билибина, Шапошников, 1960), вкрапленное шеелитовое оруденение в метаморфизованных породах Горного Алтая (Домарев, Высокоостровская, 1966) или в гнейсах и амфиболитах штатов Колорадо и Вайоминг (Tiweto, 1960).

Перечисленные, а также многие другие специфические месторождения докембрия редко встречаются даже среди докембрийских пород и неизвестны в постпротерозое.

Незначительная распространенность или отсутствие россыпей, месторождений выветривания и других рудных концентраций близповерхностного образования в докембрии и отчасти палеозое, вероятно, в значительной степени могут быть объяснены процессами метаморфизма и эрозии, а также недостаточной степенью изученности.

Характерные черты разновозрастной металлогении постпротерозоя,

освещенные в многочисленных публикациях, могут быть связаны не только с возрастными, но также и провинциальными особенностями.

Приведенные выше данные позволяют сделать некоторые общие выводы, касающиеся вопроса об эволюции процессов рудообразования в истории Земли.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что все генетические группы рудных месторождений имеют своих представителей и в палеозое, и в мезозое, и в кайнозое. Наблюдающиеся различия в металлогении отдельных периодов в основном заключаются в количественном распространении месторождений того или иного типа и промышленных концентраций определенных металлов. Выше мы отмечали, что количественная оценка запасов металлов в разновозрастных образованиях в настоящее время не может быть сделана с достаточной достоверностью, а сравнительная роль различных факторов в концентрации металлов еще не вполне оценена.

Металлогения докембрия во многих отношениях отличается от металлогении постпротерозоя, что в значительной степени обуславливается высокой степенью метаморфизма многих докембрийских образований.

Метаморфические процессы могут не только обусловить возникновение месторождений, но в обстановке высоких фаций метаморфизма повести к рассеиванию рудных концентраций, возникших ранее в условиях более низкотемпературных фаций.

Рассмотрение месторождений тех типов, представители которых образуются в широком диапазоне времени, позволяет наметить следующие закономерности. В докембрии широко распространены осадочные месторождения цветных и радиоактивных металлов, многочисленные аналоги которых имеются и в постпротерозое. Это упоминавшиеся выше месторождения типа медистых песчаников, свинцово-цинковых месторождений в карбонатных и терригенных толщах, месторождения урана и др. Нижний возрастной предел распространения этих месторождений установить трудно, так как в условиях высоких фаций метаморфизма оруденение рассеивается и вкрапленная медная, урановая и другая минерализация в парагнейсах, по-видимому, сохраняется лишь в благоприятных условиях, приобретая, конечно, специфические черты. Во всяком случае этот предел старше 2500 млн лет.

Из сказанного следует, что процессы осадочного образования некоторых типов месторождений цветных и радиоактивных металлов в докембрии не имели существенных принципиальных отличий от постпротерозойских, что, конечно, не противоречит хорошо установленному факту необратимой эволюции осадкообразования.

Не устанавливается больших различий в процессах образования разновозрастных магматических рудных месторождений, генетически связанных и интрузиями ультраосновных и основных пород. Медно-никелевые, хромитовые и другие месторождения, как отмечено выше, известны в породах различного возраста, причем некоторые хромитовые месторождения относятся к древнейшим из известных рудных образований.

В отношении магматических месторождений также следует подчеркнуть, что общность рудообразующих процессов не исключает некоторых различий, связанных с особенностями проявления ультраосновных и основных интрузий в отдельные периоды развития Земли. Однако выявляемые особенности отдельных проявлений ультраосновных и основных пород, по-видимому, не всегда связаны с их возрастом и могут быть объяснены специфическим условиям внедрения соответствующих магм. Так, например, Великая дайка Родезии с ее месторождениями является уни-

кальным образованием и не характеризует специфику докембрийского магматизма.

Из постмагматических месторождений в широком возрастном интервале образуются месторождения, связанные с подводным магматизмом (вулканогенно-осадочные месторождения железных руд, месторождения типа колчеданных залежей), т. е. с проявлениями мантийных магм, и высокотемпературные месторождения грейзеновой формации, формации золотоносных кварцевых жил и некоторых других высокотемпературных формаций. Жильные и жильобразные залежи различного состава, распространенные в постпротерозое, в докембрии присутствуют в относительно мало метаморфизованных протерозойских образованиях и практически отсутствуют в гнейсах и кристаллических сланцах, возникших в условиях высоких фаций метаморфизма.

Таким образом, рассматривая эволюцию рудообразующих процессов, можно сказать, что рудообразование, связанное с осадочным процессом и с проявлениями интрузивного и эффузивного основного магматизма, источником которого, по-видимому, является мантия, сохраняет некоторые общие черты на протяжении всей или почти всей геологически документированной истории Земли и первичное образование многих месторождений докембрия не имеет принципиальных отличий от генезиса соответствующих рудных залежей постпротерозоя. Этот факт, а также образование в докембрии мощных толщ осадков, позднее измененных в парагнейсы и кристаллические сланцы, широкое развитие процессов гранитизации и возникновение кислых палингенных (?) магм, дают основание предполагать, что и явления постмагматического рудообразования в раннем докембрии были развиты достаточно широко. Об этом же может свидетельствовать и наличие в докембрии высокотемпературных постмагматических месторождений грейзеновой и золотоносной кварцевожильной формаций. Средне- и низкотемпературные жильные месторождения обычно распространены в областях, породы которых в основном не претерпели метаморфизма выше фации зеленых сланцев. При метаморфизме в условиях более высокотемпературных фаций такие месторождения могли быть уничтожены. Следами рассеяния рудных минералов, может быть, является распространенное в метаморфизованных докембрийских породах вкрапленное золотое оруденение, которое могло возникнуть как путем укрупнения первичного дисперсного золота, так и путем переотложения золота рудных залежей. Сохранность в указанных условиях золота при незначительности сходных проявлений других металлов (не считая метаморфизованных осадочных концентраций) может быть объяснена малой миграционной способностью его. Наличие в метаморфизованном докембрии месторождений грейзеновой формации и высокотемпературных рудоносных кварцевых жил является следствием соответствия их минерального парагенезиса условиям высокотемпературных фаций метаморфизма.

Такое поведение рудных концентраций может свидетельствовать о метаморфическом образовании их и легкой изменяемости при изменении условий метаморфизма.

Отсутствие в раннем докембрии установленных рудных образований типа месторождений выветривания, кроме недостаточной изученности этого вопроса, вероятно, обусловлено или их значительным изменением, или рассеянием в процессе метаморфизма.

Все сказанное приводит к выводу, что мнение некоторых геологов, например Г. Шнейдерхена (1957), о совершенно своеобразной металлогении докембрия, не сходной с постпротерозойской, нуждается в существенных коррективах. Особенностью этой металлогении, как это хорошо известно, является широкое распространение метаморфических рудных образований и

более или менее сильная метаморфизованность осадочных и магматических месторождений. Без учета метаморфических изменений нельзя правильно понять первичные геологические особенности месторождений и установить закономерности их размещения.

Но в то же время закономерности размещения постпротерозойских месторождений соответствующих типов должны с необходимыми коррективными учитываться при изучении металлогении докембрия. Это особенно относится к первичноосадочным месторождениям, и поэтому весьма своевременным является предложение А. В. Сидоренко (1963) о развитии работ по литологическому изучению метаморфических толщ докембрия и уже проведенные в этом направлении исследования. Можно надеяться, что дальнейшее развитие этих исследований приведет к обнаружению новых рудных богатств среди обширных площадей распространения докембрийских образований.

Что касается дальнейшего выяснения эволюции процессов рудообразования, то, по нашему мнению, наиболее перспективным в этом направлении является сравнительное изучение однотипных месторождений разного возраста с учетом тех изменений, какие претерпели рудные залежи после их образования.

Литература

- Белевцев Я. Н. (1965). Особенности металлогении докембрийских щитов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11.
- Билибина Т. В., Г. Н. Шапошиков. (1960). Краткая сравнительная характеристика металлогении Алданского и восточной части Балтийского щитов. В сб.: Металлог. докембр. щитов и древних подвижн. зон. Изд. АН Укр. ССР, Киев.
- Бирюков В. И., А. Т. Соловьев. (1963). Типы свинцово-цинковой минерализации КНДР. Тр. ВСЕГЕИ, т. 100.
- Боровиков Л. И., Т. Н. Спичарский. (1965). Принципы расчленения и корреляции докембрийских отложений. Геол. и геофиз., № 1.
- Быховер Н. А. (1963). Распределение мировых ресурсов минерального сырья по эпохам рудообразования. Госгеолтехиздат, М.
- Ван Чжи и Вэнь Гуан. (1958). Медное месторождение порфирировых руд Чукутяошаньского типа. Acta Geol. Sinica, t. 37, № 4.
- Волобуев М. И., С. И. Зыков. (1963). Возраст и геохимические особенности свинцовых рудопроявлений Енисейского края. Геол. и геофиз., № 12.
- Герлинг Э. К., А. А. Полканов. (1958). Проблема абсолютного возраста докембрия Балтийского щита. Геохимия, № 8.
- Головенко В. К. и Г. Ю. Пушкин. (1964). О находке докембрийских бокситов. Литол. и пол. ископ., № 1.
- Горжевский Д. И., В. Н. Козеренко. (1965). Связь эндогенного рудообразования с магматизмом и метаморфизмом. Изд. «Недра», М.
- Домарев В. С. (1960). Закономерности распределения урановых месторождений на щитах. В сб.: Металлогения докембр. щитов и древних подвижн. зон. Изд. АН Укр. ССР, Киев.
- Домарев В. С., Е. Б. Выходкоостровская. (1966). О связи редкометального оруднения Горного Алтая с магматическими комплексами. Сб.: Вопр. геол. и генез. пол. иск., Изд. ЛГУ.
- Иванов С. Н. (1966). Условия образования колчеданных и скарновомагнетитовых рудных формаций. В сб.: Эндогенные руды. формации Сибири и Дальн. Востока, изд. «Наука».
- Карпенко В. С. (1957). Явления метаморфизма урановых руд. Сб.: Вопр. геологии урана, М.
- Королев А. В. (1959). Эндогенное рудообразование в развитии Земли. Сб.: 25 лет кафедры пол. ископ. Ср.-Аз. политехи. инст., вып. 6.
- Ладиева В. Д., Б. Б. Зайдис, В. Е. Ветштейн. (1963). Катархейский возраст пород конкско-белозерской зоны. Тр. II сессии Комиссии по определ. абс. возраста.
- Леонтьев О. К. (1963). Краткий курс морской геологии. Изд. МГУ.
- Магакьян И. Г. (1959). Основы металлогении материков. Изд. АН Арм. ССР.
- Салоп Л. И. (1964). Геохронология докембрия и некоторые особенности раннего этапа геологического развития Земли. Междунар. геол. конгр., XXII сессия, докл. сов. геол., проблема 10.

- Семеновко Н. П. (1959). Геохронология докембрия в абсолютном исчислении. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5.
- Семеновко Н. П. (1962). Металлогения докембрия. Сов. геол., № 2.
- Сидоренко А. В. (1963). Проблемы осадочной геологии докембрия. Вестн. АН СССР, № 6.
- Сипицын В. М. (1965). Эволюция геологических процессов. Вестн. ЛГУ, № 18.
- Смирнов В. И. (1965). Геология полезных ископаемых. Изд. «Недра», М.
- Страхов Н. М. (1947). Железородные фации и их аналоги в истории Земли. Тр. Инст. геол. наук, вып. 73.
- Страхов Н. М. (1963). Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, М.
- Тугаринов А. И. (1956). Эпохи минералообразования в докембрии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 9.
- Туровский С. Д. (1955). Некоторые особенности эндогенной металлогении в геологической истории развития Земли. Тр. Инст. геол. АН Кирг. ССР, вып. VI.
- Шатский Н. С. (1954). О марганценосных формациях и металлогении марганца. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4.
- Шнейдерхен Г. (1957). Генетическая классификация месторождений на геотектонической основе. В сб.: Рудные регенерир. месторожд., ИЛ.
- Цзи Кай-ян и др. (1966). О геологическом характере юрских золотосодержащих конгломератов одной из областей. Реф. журн., геология, № 8, 81Ж33.
- Backlund H. G. (1952). Some aspects of ore formation, Pre-Cambrian and Later. Trans. Edinburgh. Geol. Soc., v. XIV, pt. III.
- Vennett E. M. (1965). Lead-zinc-silver and copper deposits of Mount Isa. Geol. of Austr. ore deposits, 2d ed.
- Blondel F. (1936). La géologie et des mines des vieilles plateformes. Paris.
- Carruthers D. S. (1965). An environmental view of Broken Hill ore occurrence. Geol. of Austr. ore deposits, 2d ed. Melbourne.
- Cotterill P. (1966). The chromite deposits of Selukwe, Rhodesia. Econ. geol., v. 61, № 4.
- Gammoh J. B. (1966). Fahlbands in the precambrian of southern Norway. Econ. Geol., v. 61, № 1.
- Gross G. A. (1965). Geology of iron deposits in Canada. Geol. Surv. Canada, Rep. 22.
- King H. F. (1958). Notes on ore occurrences in highly metamorphosed precambrian rocks. Stillwell volum.
- Lepp H. and S. S. Goldich. (1964). Origin of the precambrian iron formation. Econ. Geol., v. 59, № 6.
- Mendelsohn F. (1961). The geology of the Northern Rhodesian copperbelt.
- Mero J. L. (1964). The mineral resources of the sea. Elsevier publ., C°.
- O'Rourke J. C. (1961). Paleozoic banded iron-formations. Econ. Geol., v. 56, № 2.
- Pereira J. and C. J. Dixon. (1965). Evolutionary trends in ore deposition. Bull. Inst. Min. Met., v. 74, № 703.
- Ridge J. D. 1961. Selected bibliographies of hydrothermal and magmatic mineral deposits. Geol. Soc. America, Mem. 75.
- Tweto O. (1960). Scheelite in the precambrian gneisses of Colorado. Econ. Geol., v. 55.
- Wilson J. T. (1949). Some major structures of the Canadian Shield. Canad. Min. Met. Bull., v. 42, № 450.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
С. П. Соловьев. Вклад Минералогического общества в познание минеральных богатств за 150-летний период (1817—1967 гг.)	5
Н. В. Белов. Структурный анализ силикатов и их кристаллохимия в СССР.	15
А. С. Марфуни. Электронное строение и свойства минералов	29
В. И. Лебедев. Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах	44
В. В. Щербина. О влиянии давления на изоморфные замещения	61
В. А. Франк-Каменецкий и И. Е. Каменцев. Микроизоморфизм и условия образования кварца	68
А. С. Поваренных. Основные черты кристаллохимии минералов меди и серебра	77
А. В. Шубников. Симметрия конечных фигур в современной интерпретации	96
В. А. Мокеевский. Группы симметрии двойников	115
И. И. Шафрановский. Симметрия в мире минералов	124
Ф. В. Чухров. Некоторые итоги изучения генезиса минералов	134
В. И. Герасимовский. Характерные особенности минералогии агпаитовых нефелиновых спенитов	145
Л. Н. Овчинников. Экспериментальные исследования процессов эндогенного рудообразования	153
Д. С. Коржицкий. Режим кислотности и щелочнометальности трансмагматических растворов	163
В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов, П. В. Соболев и В. В. Хлестов. Связь процессов магмообразования с метаморфизмом и глубинным строением земной коры и верхней мантии	170
В. В. Доливо-Добровольский. О закономерностях фазовых равновесий в системах с подвижными компонентами	183
Н. И. Хитаров, В. Я. Леонидов и В. А. Пугин. Процесс серпентинизации и связанные с ним вопросы	194
М. И. Годлевский. Поведение арсенидов и сульфидов никеля и кобальта при послемагматических процессах	211
В. С. Домарев. Об эволюции процессов рудообразования в истории Земли	221

CONTENTS

	Page
S. P. Soloviev. Contribution of the Mineralogical Society to the investigation of mineral resources during the period of 150 years (1817—1967) . . .	5
N. V. Belov. Structural analysis of silicates and their crystal chemistry in the USSR	15
A. S. Marfunin. Electron structure and properties of minerals	29
B. I. Lebedev. Energetic and dimensional regularities of isomorphism in minerals	44
V. V. Stcherbina. The influence of pressure on the isomorphous replacement	61
V. A. Frank-Kamenetzky and I. E. Kamenzev. Microisomorphism and conditions of quartz formation	68
A. S. Povarennikh. Essential features of copper and silver minerals crystal chemistry	77
A. V. Shubnikov. The symmetry of finite order figures in the contemporary interpretation	96
V. A. Mokievsky. Symmetry groups of twins	115
I. I. Shafranovsky. The symmetry in the world of minerals	124
F. V. Chukhrov. Some results of studies of the origin of minerals	134
V. M. Gerasimovsky. Characteristic peculiarities in the mineralogy of agpaitic nepheline syenites	145
L. N. Ovchinnikov. Experimental studies of endogeneous ore forming processes	153
D. S. Korginsky. Acidity and metal alkalinity conditions of transmigmatic solutions	163
V. S. Sobolev, N. L. Dobrezov and V. V. Khlestov. Connection between the processes of magma formation with metamorphism and the endogeneous structure of the earth crust and upper mantle	170
V. V. Dolivo-Dobrovolsky. On the regularity of phase equilibrium in the systems with mobile components	183
N. I. Khitarov, V. J. Leonidov and V. A. Pughin. The process of serpentinization and the problems arising in connection with it	194
M. N. Godlevsky. The behavior of nickel arsenides and sulphides and cobalt in the postmagmatic processes	211
V. S. Domarev. On the evolution of ore forming processes in the history of the earth	221

ПРОБЛЕМЫ
КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ
И ЭНДОГЕННОГО
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

*Утверждено к печати
редакционной коллегией журнала
«Записки Всесоюзного Минералогического общества»*

Редактор издательства Д. В. Рундквист
Технический редактор Н. Ф. Виноградова
Корректоры Л. М. Боса, Г. М. Гельфер
и Ш. А. Иванова

Сдано в набор 11/II 1967 г. Подписано к печати
11/V 1967 г. РИСО АН СССР № 212а-58Р. Формат бу-
маги $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Бум. л. $7 \frac{13}{16}$. Печ. л. 15 + 3 вкл.
($\frac{2}{8}$ печ. л.) = 21,87 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 21,19.
Изд. № 3471. Тип. зак. № 94, М-22700. Тираж-3000.
Бумага типографская № 1. Цена 1 р. 68 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1

1-я тип. издательства «Наука». Ленинград,
В-34, 9 линия, д. 12

1122