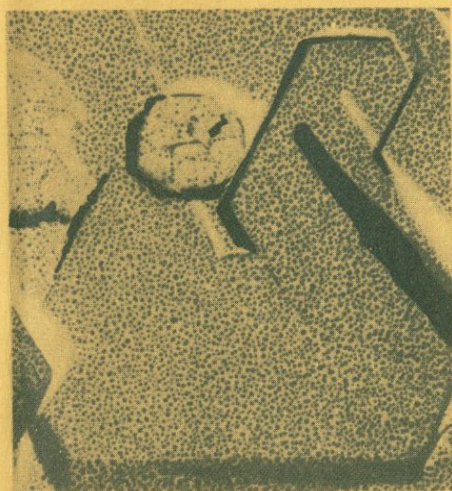


Академия наук
СССР



НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПОЛЕЗНЫЕ
ИСКОПАЕМЫЕ
КОРЫ
ВЫВЕТРИВАНИЯ



Издательство · Наука ·



Академия наук СССР
Совет по рудообразованию

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

22.51



Издательство
«Наука»
Москва
1977



В сборнике освещается современное состояние учения о древней коре выветривания применительно к закономерностям формирования и размещения неметаллических полезных ископаемых и в качестве основы прогноза их поисков. Рассмотрены новые данные об особенностях коры выветривания на различных главных типах пород, описаны новые крупные месторождения и потенциальные полезные ископаемые коры выветривания. Изложены новейшие достижения в области изучения минералогии коры выветривания и пути их использования для оценки практически важных свойств неметаллических полезных ископаемых.

Ответственные редакторы:

В.П. ПЕТРОВ, П.П. СМОЛИН

Редакционная коллегия:

М.Б. ГРИГОРОВИЧ, Г.Р. КИРПАЛЬ, Н.П. ЛАВЕРОВ, В.П. ПЕТРОВ,
В.И. СМЕРНОВ, П.П. СМОЛИН, В.И. ФИНЬКО

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учение о коре выветривания, зародившееся и быстро развившееся в нашей стране, приобретает все большее значение и как метод познания крупных геологических эпох, не оставивших в каменной летописи Земли никаких иных прямых свидетельств, кроме коры выветривания, и как научная основа исследований по выявлению закономерностей размещения и формирования гипергенных месторождений многих полезных ископаемых. Этому последнему аспекту учения о коре выветривания применительно к неметаллическим полезным ископаемым и посвящен предлагаемый вниманию читателя сборник. Книга не претендует на всеобъемлющее освещение темы. В большинстве статей излагаются оригинальные данные по конкретным объектам, как правило, принципиально новые в региональном, а частично и общем плане. В отдельных статьях вполне целесообразно переплетаются чисто минералогические, геологические и прикладные материалы. Вместе с тем в сборнике имеются работы обзорного или методического направления. В связи с этим статьи в нем сгруппированы в разделы, посвященные соответственно общим вопросам и трем группам объектов — кремнеземистых, глиноземистых и магнезиальных, выделенных по ведущему признаку состава.

В учении о коре выветривания, сравнительно молодом разделе геологических наук, многие положения еще находятся в стадии становления, вокруг них ведутся острые дискуссии. При составлении и редактировании сборника такие спорные вопросы не только не вуалировались, но, наоборот, всемерно выдвигались, с тем чтобы читатель мог правильнее оценить существующее положение и свободно избирать направление в своих исследованиях. Примером такого подхода могут служить две по существу дискуссионные статьи, посвященные генезису хризопраза, в одной из которых признается коровое, а в другой — гипогенное его происхождение. Обсуждению более общих спорных проблем коры выветривания посвящена открывающая сборник статья В.П. Петрова, в которой автор с некоторым ретроспективным взглядом попытался оценить в целом сегодняшнее состояние учения о коре выветривания. Критическое рассмотрение многих кардинальных вопросов призвано помочь читателю свободнее ориентироваться как в остальных материалах книги, так и во все увеличивающемся потоке публикаций, посвященных коре выветривания в целом. Поскольку сборник открывается обобщающей статьей, здесь

целесообразно воздержаться от каких-либо высказываний по общим вопросам и можно ограничиться лишь конкретными вводными комментариями к статьям книги.

Обзор Ю.А. Бурмина, посвященный относительно накапливающимся в коре выветривания остаточным нерудным минералам, не преследует целей углубленного теоретического обобщения. Однако должным образом сгруппированные автором факты показывают несколько неожиданно важное практическое значение коры выветривания еще в одном ракурсе, в значительной мере ускользающем от внимания геологов. Интересны и многие конкретные строения элювиально-россыпных месторождений, охарактеризованные в статье. Применительно к россыпям существует хрестоматийное представление о физических агентах денудации. Поэтому чрезвычайно показателен тот факт, что Ю.А. Бурмин в своей сводке не смог указать ни одного полезного ископаемого элювиальных россыпей вне коры выветривания, т.е. хемогенно преобразованной толщи материнских пород.

Очень интересна статья О.А. Глико, свидетельствующая о том, что концепция коры выветривания на наших глазах из объекта разрозненных научных исследований перерастает в методическую основу систематических работ геологической службы. Вместе с тем обобщающая оценка значения кор выветривания для всех регионов нашей страны, произведенная методически единообразно, со строгим использованием критериев, будет, несомненно, полезна и научно-исследовательским ячейкам, изучающим кору выветривания.

Во втором разделе книги трактуются каолиновые и чисто кремнеземистые коры выветривания. Принципиально интересны выявленные Л.С. Сонкиным и его сотрудниками качественно-минералогические различия профиля коры выветривания в пределах нового и особенно детально изученного каолинового месторождения Украинского щита. Авторы, видимо, правильно связывают установленные вариации как с составом материнских пород, так и в основном с режимом инфильтрации растворов. Однако для достоверной оценки роли второго фактора интересно было бы сопоставление профилей выветривания, сформировавшихся на совершенно однотипном субстрате.

В статье В.А. Файзуллина впервые для Кокчетавской глыбы уверенно обосновываются как нижнеюрский возраст коры выветривания, так и проявления послекоровых блоковых движений. Щелочные каолины, охарактеризованные автором, интересны не только с прикладной точки зрения, но и в аспекте оценки полной мощности коры выветривания. Автор усматривает в присутствии микроклина по всей толще разреза некоторую уникальность кокчетавской коры выветривания, однако этот факт скорее следует расценивать как признак полного смыва верхней зоны нормального (бескалишпатового) каолина. Большая, чем обычно, мощность зоны щелочных каолинов увязывается с обилием микроклина в материнских гранитах и крупными размерами его кристаллов.

Статья А.И. Шевелева интересна предположением о ранее не упоминавшемся факторе дезинтеграции кварцевых агрегатов в коре

выветривания — гидравлическом расклинивающем эффекте. Однако исключительная роль кварца при этом необоснованно подчеркнута. В частности, неоправдано положение о "гидравлическом взрыве" кварца, обусловившем дезинтеграцию остальных минералов. Тальк на Киргитейском и на многих других месторождениях дезинтегрируется в коре выветривания до состояния пелита и в отсутствие кварца. Наоборот, кажется явно преуменьшенной автором оценка выщелачивания карбонатов в коре выветривания. На Алгуйском месторождении, рассмотренном автором, не вскрыты коренные породы ниже коры выветривания, так что отсутствуют прямые возможности оценки масштабов выноса, но на сходном Киргитейском месторождении такого рода сопоставления свидетельствуют о выщелачивании целых крупных блоков доломитов. Здесь установлены признаки просадки талька, которые иногда прослеживаются и на Алгуйе по искажению форм залегания выветрелых даек в порошковатых талькитах. Вместе с тем на обоих месторождениях в альбандах тел порошковатых талькитов существуют крупные карстовые полости, заполненные осевшими талькитами и привнесенным извне слоистым глинистым и иным материалом.

Следующий, третий, раздел сборника целиком посвящен взаимосвязям бокситов и коры выветривания. Весьма показателен геологический подход Б.В. Шибистова, утверждающего, в отличие от многих советских же исследователей, генетическую разнородность латеритного покрова Гвинеи.

В статье В.С. Знаменского и Н.Д. Самойлова привлекательны четкость приведенного фактического материала и убедительность точных минералогических исследований с привлечением новейших электронных методик — декорирования и микродифракции. Авторы дают однозначный ответ на длительно дебатировавшийся вопрос о взаимоотношениях глинистых и высокоглиноземистых минералов, доказав, что их взаимозамещения осуществляются без промежуточной стадии алюмогеля. Интересны и убедительно показанные вариации состава в зонах изменения под осадочными бокситами и в их кровле. Не все, однако, ясно в интерпретации подбокситовой зоны, гиббситизация каолина в которой связывается с инфильтрацией алюминия из бокситового водоема в глинистую толщу его дна. Авторы объясняют четко установленное многократное увеличение содержания TiO_2 в этой зоне с привносом извне, но не приводят убедительных доказательств проявления такого процесса, резко не соответствующего инертному поведению титана в геологических процессах вообще и в гипергенных особенно.

С.Ф. Ильин, опираясь на однотипное распределение микроэлементов, приходит к выводу о механическом привносе исходного материала гихвинских бокситов из каолиновой коры выветривания и возникновении высокоглиноземистых минералов при диагенезе глинистого осадка.

Следующий, четвертый, раздел сборника открывается двумя упоминавшимися уже дискуссионными статьями о генезисе месторождения хризопраза Сарыкулболды. В статье Я.П. Самсонова и В.В. Мен-

чинского изложена концепция коровой природы хризопраза, намечена зональность профиля коры выветривания с переходом вниз в материнские породы. В статье П.В. Осипова и Е.Ф. Климовицкой приведены интересные материалы по составу и температурам гомогенизации включений, а также по распределению микроэлементов в кремнеземистой минерализации месторождения Сарыкулболды. Однако мы не согласны с выводами авторов о вероятном гидротермальном генезисе хризопраза. Мощная мезозойская площадная кора выветривания в Казахстане сохранилась преимущественно в блоках, опущенных в результате наложенных тектонических движений, а на остальной территории представлена линейными проявлениями. В случае приуроченности линейной коры выветривания к долгоживущим разломам, по которым до выветривания проявлялась гидротермальная минерализация, можно впасть в ошибку, совершенную в статье. Упомянув о коре выветривания, но совершенно не показав, чем она реально представлена, авторы объединяют гипогенную минерализацию (хризотил-асбест, тальк, турмалин-кварцевые жилы) с типичными продуктами коры выветривания — керолитами, опалом, хризопразом. Аргументация авторов в пользу гидротермального происхождения хризопраза прежде всего сводится к температурам гомогенизации включений. При этом данные о поведении включений самого хризопраза не приводятся. Между тем для них установлена однофазовая холодноводная природа (см. статью Я.П. Самсонова и В.В. Менчинского в настоящем сборнике). Высокотемпературные ($220-240^{\circ}$) включения в кварце, очевидно, относятся к реликтовым участкам гипогенного окварцевания. Следует отметить, что у данных авторов отсутствуют поправки на концентрацию растворов; при соотношениях фаз, приведенных в табл. 1, температуры гомогенизации включений даже для чистой воды должны быть выше, чем указанные. Несмотря на это упущение, приводимые авторами сведения о непрерывном разбросе температур гомогенизации газовой-жидких включений халцедона от 48 до 225° , полученные, правда, по малому числу проб, интересны и нуждаются в уточнении и интерпретации.

Оценивая значение материалов по составам растворов, следует указать, что их сопоставление только на основании водных вытяжек носит условный характер в связи с малыми размерами включений и возможностью попадания в пробу вещества из вторичных включений. Кроме того, судя по приведенным составам водных вытяжек, аниона хлора не хватило бы в качестве лиганды подвижных компонентов. Авторы усматривают аналогию диаграмм состава растворов кремнеземистой минерализации Сарыкулболды и месторождений горного хрусталя. Однако если в катионной части такую аналогию еще можно наметить, то анионной частью этот вывод не подтверждается. Обособленные поля точек халцедона, хризопраза и опала отсутствуют, а одной случайной точки недостаточно, чтобы распространять поля халцедона и хризопраза от бессульфатной стороны треугольника, на которой лежат все остальные точки, до составов с 50% сульфат-иона.

Выводы авторов о поведении микроэлементов построены на очень небольшом и разном (5–24 проб) для отдельных кремнеземистых продуктов числе полуколичественных спектральных анализов, что само по себе позволяет расценивать эти данные как сугубо предварительные. Однако и в их интерпретации имеются ошибочные положения. Констатация присутствия Ag и Вi только в хризопразе, а W только в халцедоне, используемая как аргумент в пользу гидрохимической специализации породивших их растворов, объясняется случайными пробами в относительно большем их числе (24 и 14) по сравнению с кварцем и опалом (9 и 10 проб). Повышенные же содержания микроэлементов, характерных для кислых пород, видимо, действительно свидетельствуют об участии гранитоидных гидротерм в формировании минерализации, но не всей, а только гипогенной (хризотил-асбест, тальк, кварцевые жилы по разломам). По содержанию Co, Zr, Y, Mo, B, Hg хризопраз близок к кварцу и опалу, а по Nb занимает промежуточное положение между ними. Эти соотношения более всего позволяют говорить об унаследованности хризопразом микроэлементов гипогенной силицификации. Для решения этого вопроса необходимо сопоставить спектры микроэлементов в участках с гипогенной силицификацией и без нее (проявления хризопраза вне зон оталькования и окварцевания отмечены в статье Я.П. Самсонова и В.В. Менчинского). Упоминаемая авторами маршаллитизация хризопраза, возможно, представляет собой наложенный процесс современного выветривания. Поведение микроэлементов в этом процессе также отчасти неверно трактуется авторами. Из табл. 3 следует, что в этом случае достоверно накапливается только Ti, а остальные микроэлементы выносятся. При этом для Pb, Nb, Y, Sr в процессе маршаллитизации продолжают тенденции, устанавливаемые при сопоставлении кварца с хризопразом, а в отношении Zn, Zr, Ge, B, Ng, Yb вынос, действительно, можно констатировать лишь для маршаллитизации. При оценке этих сопоставлений следует еще иметь в виду, что в данном случае не учтены объемные соотношения и цифры характеризуют лишь относительные вариации содержаний в остаточном твердом веществе.

Таким образом, сами по себе фактические материалы авторов интересны, однако они недостаточны для аргументации гидротермального генезиса хризопраза. Брекчирование хризопраза по зонам разломов, отмечаемое П.В. Осиповым и Е.Ф. Климовицкой, следует расценивать не как некоторый критерий их гидротермальной природы, а как убедительное доказательство послекоровых тектонических движений, установленных также и на каолиновых месторождениях Кокчетавской глыбы (см. статью В.А. Файзуллина в настоящем сборнике).

В двух следующих статьях П.П. Токмакова и других приводятся интересные материалы детального изучения до сих пор неопределенных гипергенных серпентиновых минералов. Материалы авторов впервые достоверно показывают, что все три главных кристаллоструктурных типа серпентинов – лизардит, антигорит и хризотил – новообразуются в коре выветривания. Улавливаются, хотя, видимо, еще не во

всех деталях, некоторые структурные отличия (упорядочение) гипогенных и гипергенных серпентинитов. Крайне любопытны материалы по впервые детально описываемым никелевым сунгулитам, для которых удалось доказать разными методами ультрамикрорегетогенность (7 и 10 Å минералы), а с использованием электронного микронзондирования также вариации количественных соотношений этих фаз и распределение в них Ni и Al.

В последней статье П.П. Смолина и Т.А. Зиборовой преимущественно по данным инфракрасной спектроскопии и термогравиметрии обосновывается новое представление о водных карбонатах магния как о семействе дальтонидов, в котором главные конституционные типы, способные к взаимным превращениям, связаны друг с другом промежуточными смешанокристаллическими фазами с дискретными вариациями стехиометрии. Выявление авторами промежуточных высокотемпературных аналогов водных карбонатов магния (гидроксил- и оксимагнезитов, гидроксилпериклазов) проливает свет на известные несоответствия прямых и обратных взаимопревращений конечных фаз системы $MgO-H_2O-CO_2$ — периклаза, брусита и магнезита при эксперименте и в природе. Роль водных карбонатов магния как первичных гипергенных фаз этой системы интерпретирована по экспериментальным данным и на примере коры выветривания бруситов Хингана. Существование в этой коре двух типов профилей, в одном из которых псевдоморфный апобруситовый гидромагнезит нижней зоны сменяется вверх по разрезу ассоциацией магнезит + кальцит, а в другом доломитом, связывается с менее интенсивной инфильтрацией при кристаллизации реакционного доломита. Это представление, обоснованное в данном случае достоверной однородностью исходного субстрата, совершенно на ином объекте подкрепляет выводы Л.С. Сонкина и его сотрудников в другой статье сборника.

Редакторы выражают надежду, что материалы сборника окажутся полезными обширному кругу геологов, изучающих кору выветривания, и будут способствовать дальнейшему расширению и углублению исследований этого интереснейшего природного образования.

В.П. ПЕТРОВ,
П.П. СМОЛИН

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ

В. П. ПЕТРОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ УЧЕНИЯ О КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Прошло уже 60 лет с тех пор, как И.И. Гинзбург указал на широкое развитие мощной древней коры выветривания на Украине и связал ее образование с глобальными причинами и региональными закономерностями. Эти работы были началом целеустремленных исследований коры выветривания. Несколько позднее, особенно в период Великой Отечественной войны, выявилось большое практическое значение пород коры выветривания. Оказалось, что с ней связаны силикатные никелевые руды, бокситы, каолины, промышленные пески (формовочные, стекольные и др.), иногда также железные и титановые руды, магнезит и различные россыпи — титано-циркониевые, золотые и т.д. Кроме того, выяснилось, что многие типичные осадочные горные породы образуются лишь в результате перемыва и переотложения продуктов, слагающих мощные коры выветривания. Так, только вследствие подобного перемыва могут возникнуть пласты чистых кварцевых песков, линза каолиновых глин, россыпи многих полезных ископаемых.

Все это привело к широким исследованиям закономерностей распространения и состава пород мощной древней коры выветривания, которыми в настоящее время занимается большое число научных ячеек. Работы по изучению древних кор выветривания сейчас ведутся почти на всей территории Советского Союза.

К сожалению, при исследовании древних кор выветривания возникают многочисленные трудности и неопределенности. Причина этого в первую очередь кроется в отсутствии среди современных процессов каких-либо более или менее полных аналогов древнего выветривания. Отсюда многочисленные предположения как о природе древней коры выветривания, так и о тех основных закономерностях, которыми мы должны руководствоваться при поисках ее выходов и расшифровке состава слагающих их пород.

Около 10 лет назад автор опубликовал обзор всех существовавших в то время представлений, связанных с корой выветривания, и

высказал ряд соображений о справедливости и обоснованности некоторых наиболее распространенных из них. С тех пор было получено много новых фактических данных и опубликовано большое количество работ. К сожалению, приходится отметить, что проведенные в последние годы исследовательские работы не внесли большей четкости в суждения о природе древней коры выветривания. Часто исследователи произвольно истолковывают наблюдающиеся факты исходя из тех или иных общих теоретических представлений. Впоследствии при цитировании полученных данных такие произвольно истолкованные положения упоминаются как доказанные тем или иным автором факты, что зачастую ведет к неопределенности общих сводных выводов.

В начале статьи рассматриваются не вызывающие сомнений фактические наблюдения, которые могут служить исходным материалом для всех последующих теоретических представлений. Далее обсуждаются важнейшие взгляды на те особенности строения и природы коры выветривания, о которых идут в настоящее время широкие дискуссии. Конечно, такой обзор невозможен без высказывания субъективных представлений, которые автор постарался дать в конце рассмотрения того или иного вопроса, но только после по возможности объективного изложения данных других исследователей.

ГЛАВНЕЙШИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УЧЕНИЯ О КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Достоверно установленные положения

Кора выветривания — элювиальная толща хемогенно преобразованных пород (понятие коры выветривания). Корой выветривания называют толщу измененных пород, развивающихся на поверхности любых других материнских пород и сохраняющую их структуру. При этом в разрезе измененных пород наблюдается зональность, при которой наиболее сильно измененные разности располагаются вверху разреза, к низу постепенно переходят в менее измененные, а затем — в свежие материнские породы, совершенно не отличающиеся от распространенных вне области развития коры выветривания и на больших глубинах.

Сохранение структуры материнских пород в толще коры выветривания — важнейший признак, позволяющий уверенно отличать ее от осадочных глинистых накоплений. Для магматических материнских пород такими структурными признаками могут быть реликты кварцевых зерен, псевдоморфозы безжелезистых глинистых минералов по полевым штатам и железисто-глинистые псевдоморфозы по железомagneзиальным силикатам. В коре выветривания сохраняются кварцевые жилы и довольно отчетливо видны выветрелые тела аплитов и лампрофиров, различающиеся по количеству железистых псевдоморфоз. Распознаются также гнейсовидность и флюидалность породы, если они имели место в материнских образованиях.

Главнейшим структурным признаком осадочных пород, сохраняющимся в коре выветривания, может быть слоистость. Однако этот

признак легко используется только в тех случаях, когда реликтовая слоистость сечет кору выветривания и ее зональность. При параллельной ориентировке слоистости и поверхностей выветривания необходимы тщательные исследования, так как в этом случае за кору выветривания можно ошибочно принять глинистые осадки, налегающие на материнскую породу.

В верхней части наиболее сохранившихся полных разрезов коры выветривания располагается зона, по составу практически тождественная непосредственно подстилающей породе, но отличающаяся полной утратой структуры материнских пород. Это могут быть верхние части коры выветривания, претерпевшие значительную усадку в результате выноса вещества и образовавшиеся, по существу, одновременно с остальным профилем коры выветривания на месте первичного залегания исходной породы. Однако иногда в очень близких по остальным признакам образованиях присутствует окатанная галька-обломки кварцевых жил, встречающихся и в структурной коре выветривания, и тогда можно уверенно говорить о нормальной осадке, материал которого претерпел длительную водную транспортировку по дневной поверхности. Различить эти два типа пород, лишенных реликтовой структуры материнской породы, в ряде случаев практически невозможно.

Важнейшая характеристика коры выветривания — ее мощность, меняющаяся в очень широких пределах. Совершенно достоверная оценка полной мощности коры выветривания в конечный момент ее формирования невозможна, о ней следует делать более или менее правдоподобные предположения, поскольку везде кора выветривания сохраняется лишь в виде эрозионных реликтов. Однако можно уверенно говорить, что эта величина была больше самого мощного из сохранившихся в настоящее время реликтов.

Для кор выветривания достоверно различного возраста, установленных на территории СССР во всем геологическом разрезе, зафиксированы следующие реликтовые максимальные мощности: допротерозойские коры — 2–3 м, дорифейские — до 40 м, додевонские (установленные также под отложениями карбона) — 300 м, под эрскими (и меловыми) отложениями — порядка 100 м, предположительно третичные коры выветривания — 50–80 м.

Помимо установленных четких различий, в мощностях разновозрастных кор выветривания намечаются также вариации этого показателя для пород разного состава. В порядке уменьшения мощности развитой на них одновременно коры выветривания горные породы можно расположить в следующий ряд — кварциты, граниты, гипербазиты, известняки. Однако колебания мощности коры выветривания, обусловленные составом пород, гораздо меньше, чем в разновозрастных корах.

Мощность древних кор выветривания — важнейший признак, который должен быть объяснен в первую очередь. Сохранение структуры исходных пород в коре по всей ее мощности свидетельствует о том, что изменение происходило на месте, без какого-либо ме-

ханического перемещения материала. Вместе с тем неизвестны современные процессы, влияющие на горные породы сверху, изменяющие их на столь значительную глубину.

Следует упомянуть еще одну весьма характерную особенность пород коры выветривания. Для большинства из них (известное автору исключение составляют только коры выветривания на известняках) характерна очень большая пористость, возникающая на самых ранних этапах выветривания и достигающая почти максимальных значений на относительно небольшом расстоянии от свежей материнской породы (примерно в интервале 1/10 мощности коры выветривания). Далее по всей мощности коры выветривания сохраняется примерно одинаковая пористость, несколько увеличивающаяся к середине разреза и уменьшающаяся в большинстве случаев выше явно в результате заполнения пор новообразованиями.

Региональность мощных кор выветривания. Важнейшая особенность древних кор выветривания — очень широкое распространение. Реликты кор выветривания можно обычно обнаружить во всех случаях вскрытия той или иной геологической границы, для которой характерно вообще развитие коры выветривания. Показательно, например, что при вскрытии глубоким бурением дорифейской поверхности фундамента Русской платформы во многих весьма удаленных друг от друга разрезах установлены реликты древней коры выветривания. Особенно многочисленны описания реликтов коры выветривания на древних кристаллических породах и на различных осадках палеозоя под мезо-кайнозойскими отложениями. Реликты таких кор выветривания известны для всей территории СССР начиная с Приморья вплоть до западных границ. Описаны такие коры на Алдане, в Иркутской области, на Алтае, на Урале и особенно широко распространены на Украине. Интересно, что глубокое бурение вскрыло породы коры выветривания в пределах Западно-Сибирской низменности.

Видимо, та же кора выветривания развита и в западноевропейских странах. В Чехословакии (Kuřvart, 1969) каолиновые месторождения — кора выветривания палеозойских пород, прикрываемая меловыми осадками. В Польше такие коры выветривания развиты к югу от Вроцлава (окрестности Собутка), а в ГДР (Stört et al., 1968) в полосе Дрезден — Галле (Каменау, Зейлиш, Кемлиц, Заальцмюнде и др.). Полоса каолиновых месторождений ГДР с юга ограничена высоко поднятыми Рудными Горами, а с севера — областью глубокого опускания фундамента, прикрытого здесь мезо-кайнозойскими отложениями. По условиям залегания коры выветривания во Франции, в Центральном массиве и в Бретани в общем сходны с развитыми на Урале и на Украине (Чухров, 1974).

Весьма интересно распространение красноцветных кор выветривания (латеритов), хорошо показанное на схеме в книге Н.М.Страхова (1962). Эти коры занимают всю тропическую зону земного шара. Красноземы, как оказалось, отсутствуют только в областях молодых поднятий и в тех местах опускания фундамента, где на его поверхности лежат молодые отложения, видимо, прикрывающие латериты.

Все эти положения могут в той или иной мере иллюстрировать региональное развитие различных кор выветривания.

Площадные и линейные коры выветривания. Еще в период первых исследований кор выветривания Урала, в 30-е годы, было отмечено, что встречается два морфологических типа кор выветривания: занимающие довольно большие площади на поверхности материнских пород и образующие полосы, вытянутые вдоль зон трещиноватости, секущих жил и по контактам пород, различающихся по составу и отношению к выветриванию. И.И. Гинзбургом кора выветривания первого типа, занимающая большие площади, названа площадной корой выветривания, а второго типа, распространяющаяся вдоль некоторых вытянутых зон, — линейной. Для обоих случаев отчетливо установлено, что породы коры выветривания с поверхности сильно размыты и постепенно переходят вниз и в стороны в неизменные материнские породы. Незамедлительно возникла дискуссия об условиях образования линейных кор выветривания. А.Н. Алешков (1941), основываясь на форме этих проявлений глинистых пород, связывал процессы глинообразования с гидротермальной деятельностью. Ему резко возражал И.И. Гинзбург, указывая на важнейшее свойство линейных кор — постепенный переход измененных пород в свежие материнские породы не только в стороны, но и книзу, что отчетливо наблюдается во всех случаях, когда породы коры выветривания были разбурены или выработаны до основания. Такие соотношения не могли бы иметь место в случае гидротермального изменения.

Тогда же И.И. Гинзбург (1947) показал на примере многих разведанных залежей силикатных никелевых руд, приуроченных к корам выветривания гипербазитов, что нижняя граница площадной коры выветривания неровная и от зоны сплошного ее развития в свежие материнские породы отходят языки, глубина проникновения которых может даже превышать мощность площадной коры выветривания. Если эрозия зашла так далеко, что площадная кора вся смыта, то среди свежих материнских пород остаются лишь эти уходящие в глубину языки, которые и представляют "линейную кору выветривания". Наличие на нижней границе коры выветривания языков выветрелых пород, глубоко проникающих в свежие породы, — твердо установленный факт, с которым необходимо считаться при всех генетических построениях.

Приуроченность коры выветривания к плоскостям выравнивания. Приуроченность кор выветривания к реликтам поверхностей выравнивания — еще один важнейший эмпирически установленный факт. Особенно отчетливо эта связь показана на составленной под редакцией А.В. Сидоренко карте поверхностей выравнивания и кор выветривания территории СССР.

Очень хорошо видна приуроченность красноземных кор выветривания к поверхностям выравнивания в тропических областях. Они часто развиты на поверхностях столовых гор в Гвинейской республике, Индии, на о-ве Хайнань, во Вьетнаме и во многих других

районах. Обрывы и склоны столовых гор, как правило, секут кору выветривания. На верхних частях столовой горы всегда выходит наиболее измененная порода, постепенно книзу переходящая в свежую материнскую. В этом случае в естественных обнажениях удастся наблюдать весь разрез коры выветривания. О причине приуроченности кор выветривания к плоскостям выравнивания существуют различные предположения, однако сам по себе факт такой приуроченности не вызывает сомнения.

Проявление кор выветривания в докембрии. Факт существования кор выветривания в докембрии исключительно важен для понимания процесса выветривания вообще. Впервые представления о существовании метаморфизованных реликтов кор выветривания на границе между архейскими и протерозойскими образованиями были высказаны еще в 1924 г. финским геологом А.Метцгером (Metzger, 1924). Им предложен оригинальный метод диагностики метаморфизованной коры выветривания, с помощью которого была полностью доказана принадлежность к породам коры выветривания так называемых базальных сланцев, развитых на архейских гранитах у поверхности контакта с перекрывающими протерозойскими породами. В базальных сланцах отсутствуют характерные для коры выветривания структура и пористость, утраченные при интенсивном метаморфизме. Однако и в этих породах прослеживаются несколько деформированные пегматитовые и кварцевые жилы, которые секут залегающие ниже граниты, что свидетельствует о принадлежности базальных сланцев не к основанию протерозоя, а к зоне изменения архейского комплекса у допротерозойской поверхности его денудации.

На совещании по докембрийским корам выветривания, прошедшем в Москве в конце марта 1975 г., охарактеризованы многочисленные проявления докембрийских кор выветривания в различных архейских и протерозойских комплексах. Особенно много точек описано на Балтийском щите.

К исключительно интересным выводам пришел А.С. Корякин (1966, 1975) в результате детального изучения некоторых разрезов коры выветривания Карелии, развитой на поверхности пород архея, перекрываемых протерозойскими отложениями. Ему удалось отчетливо показать, что степень окисления железа в верхней части разреза коры выветривания значительно выше, чем в материнских породах и в низах коры выветривания. Этот факт уверенно говорит о том, что в атмосфере эпохи образования допротерозойской коры выветривания уже имелся свободный кислород, который мог служить окислителем низших окислов железа.

Образование коры выветривания перед протерозоем позволяет предполагать, что выветривание в геологической истории Земли началось много ранее. Мощные коры выветривания свидетельствуют не только о проявлении процессов выветривания, но, естественно, и о существовании уже в раннем докембрии условий, благоприятных для корообразования.

О природе дресвы и физическом выветривании. Часто выходящие на дневную поверхность горные породы (в большинстве случаев различные гранитоиды), легко рассыпающиеся в мелкий угловатый песок или дресву, рассматривают как продукты физического выветривания вне связи с обычно развитой в том же регионе древней корой выветривания. Подобное толкование дресвы вряд ли может быть принято. Кроме самостоятельных выходов, дресвяные породы встречаются и как закономерный горизонт в низах коры выветривания. Ряд специалистов (например, К.К. Никитин и др.) выделяют этот горизонт под названием "зоны дезинтеграции", чем подчеркивают опять-таки способность пород этой зоны распадаться на мелкий песок. Способность породы нижних горизонтов коры выветривания распадаться на дресву, как показали наши исследования, ни в коем случае нельзя связывать с физическим выветриванием или с дезинтеграцией. В зоне дресвы происходит интенсивная химическая переработка материнских горных пород; здесь возникает наибольшее количество пор и на поверхности кристаллов плагиоклаза появляются новообразованные глинистые минералы (Финько и др., 1972; Чекин и др., 1974). Таким образом, способность породы рассыпаться в дресву связана не с ее дезинтеграцией в результате физического выветривания, а обусловлена сильным растворением минералов материнской породы и частичным переходом их в глинистые минералы, т.е. тем же химическим выветриванием, которое всеми признается как главный фактор образования верхних горизонтов мощных кор выветривания. Случаи же самостоятельного развития дресвы, видимо, следует изучать особенно внимательно. Исходя из личного опыта автора их правильнее всегда понимать как реликты мощных кор выветривания, а не как проявление физического выветривания.

Зональность коры выветривания и соотношения с ней близких по составу осадочных образований в единичных разрезах. В разрезе коры выветривания обычно удается отчетливо различать вертикальную зональность, которая проявляется в различиях минерального состава пород и в их структуре.

В качестве примера зональности коры выветривания, выражающейся в присутствии различных реликтовых минералов, рассмотрим каолиновую кору на гранитоидах. Здесь уже на самых первых этапах выветривания фиксируются новообразованные галлуазит и каолинит, сохраняющиеся до верха разреза. При этом первым начинает каолинизироваться плагиоклаз, тогда как ортоклаз сохраняется еще некоторое время свежим. В результате в низах коры выветривания проявляется достаточно мощная зона содовых или щелочных каолинов, где весь плагиоклаз каолинизирован нацело, а весь калиевый полевой шпат сохранился. Верхняя часть разреза слагается каолином, в котором из реликтовых минералов сохраняется только кварц. Биотитовые и мусковитовые листочки, присутствовав-

шие в материнской породе или, возможно, новообразованные в низах коры выветривания, переходят в гидрослуду, а в верхних частях разреза замещаются целиком каолинитом, сохраняя свои размеры. В псевдоморфозах по биотиту обычно содержится много реликтовых зерен включений минералов — окислов железа и титана. В самых верхних частях разреза обычно залегает горизонт, потерявший структуру. Этот горизонт в разных разрезах имеет различную мощность.

Ярко выражена зональность, проявляющаяся в смене одного глинистого минерала другим вверх по разрезу, в разрезах коры выветривания на диоритах и габбро, где первые новообразованные глинистые минералы — глиноземистый безжелезистый монтмориллонит по плагиоклазу и нонтронит по исходным железо-магнезиальным минералам. В верхних горизонтах коры выветривания вместо обоих этих минералов появляется каолинит. Весьма характерно, что в центральной части разреза, как раз в месте смены монтмориллонитоидов каолинитом, встречается в относительно небольших количествах, но вполне уверенно определенный гиббсит. Наиболее полно развитые разрезы венчаются и в этом случае продуктами, потерявшими структуру материнских пород.

Еще более резко изменяется минеральный состав в коре выветривания ультраосновных пород. В низах разреза за счет гипербазита образуется неопределенный пока серпентинитовый минерал типа керолита; при этом выносятся большое количество окиси магнезия, видимо, в виде различных карбонатов, которые частично кристаллизуются здесь же в трещинах. В числе карбонатов определены магнетит, гидромагнезит, артинит и т.д., взаимно переходящие один в другой. Для магнетита, кристаллизующегося в трещинах таких выщелоченных серпентинитов, весьма характерны натечные почкообразные формы. Выше по разрезу керолитовая зона сменяется зоной нонтронита, постепенно переходящего кверху в различные охры. В низах зоны охры и в верхах нонтронитовой зоны в трещинах породы выделяется большое количество натечного опала и халцедона, реже кристаллизуется мелкозернистый кварц. Такие кремненные охры, названные бирбиритами, весьма характерны для некоторых типичных кор выветривания. В нижних частях зоны охры сохраняют структуру материнской породы: выше же эта структура полностью теряется.

Для большей полноты характеристики разрезов кор выветривания целесообразно привести здесь описание разреза тропических красноземных кор выветривания на базальте, содержащих бокситовый горизонт. В низах такого разреза на базальте с очень резкой границей развивается глинистая зона. Иногда приходилось наблюдать, что граница глинизации пересекает единый кристалл — вкрапленник плагиоклаза. В прилегающей к базальту части такой вкрапленник совершенно свежий, а в периферической части он замещен глинистым минералом (в изученном автором случае это был галлуазит). Мощность галлуазитовой зоны не более 2-3 мм; далее в массе галлуа-

зита начинают развиваться отдельные хорошо ограненные кристаллы гиббсита, а на еще большем удалении весь галлуазит замещается гиббситом с образованием зоны боксита. Мощностъ бокситовой зоны (или, как ее называют французские специалисты, "зона желтого прынка") порядка 20-30 см, редко больше. Выше залегает довольно мощная (до 25-30 м) зона каолинита, сохранившая структуру базальта. Этой зоной исчерпывается закономерный, обычно повторяющийся разрез. Выше располагаются зоны, в последовательности которых трудно установить какую-либо закономерность. Очень часты бесструктурные глины, местами в верхах обогащенные железом и сменяющиеся железистым латеритным панцирем или иначе "кирасой". В других случаях на структурном каолине после горизонта бесструктурных глин или без него залегает брекчиевидный боксит. Весьма важно, что угловатые бокситовые обломки обладают обычно прекрасно сохраняющейся структурой материнских базальтов. Цемент брекчиевидных бокситов, залегающий между обломками, может быть гиббситовым и каолинитовым. Выше брекчиевидного боксита иногда залегает глинистая порода или железистый панцирь.

Выше рассматривалось строение тех разрезов кор выветривания, на поверхности которых отсутствует какая-либо покрывка. Однако изучена и погребенная кора выветривания, перекрытая иногда мощными толщами осадочных пород. В этих случаях в верхних горизонтах коры выветривания иногда наблюдается резкое снижение пористости и появление различных новообразованных минералов - кальцита, шамозита и др.

Фактические описания разрезов коры выветривания обычно не вызывают сомнения и не обсуждаются. Главные дискуссии возникают вокруг проблем порядка образования разреза и генетической природы отдельных его горизонтов, особенно горизонтов, потерявших структуру материнских пород и залегающих в верхах разреза. Полигенность описанного разреза коры выветривания признается всеми специалистами, однако природа отдельных зон разреза понимается по-разному.

В понимании строения зон коры выветривания существуют два главных мнения.

Многие исследователи в последние годы пришли к выводу, что все зоны коры выветривания, сохранившие структуру материнских пород, образовались одновременно в результате активного воздействия сверху факторов выветривания, в оценке которых, правда, нет единства. Как будет показано ниже, некоторые специалисты предполагают, что таким фактором является дренаж и абиогенное воздействие поверхностных вод, а другие - что главным агентом, вызвавшим изменение материнских пород, были органические вещества, генерировавшиеся в верхней части коры выветривания в результате жизнедеятельности на дневной поверхности. Независимо от характера воздействующих растворов природа зональности коры выветривания имеет реакционный характер. В верхней зоне на породы коры выветривания действуют наиболее активные растворы. Породы этого

горизонта неизбежно должны прийти с ними в равновесие. Просачиваясь вниз, растворы встречаются с менее измененными минералами, воздействуют на них и при этом изменяются сами. В пределе проникнуть в следующую зону растворы могут только после того, как они придут в равновесие с минералами, слагающими вторую зону. На границе с третьей зоной, содержащей еще менее измененные минералы, растворы воздействуют на них и превращают в минералы второй зоны. При этом изменяются и сами растворы, приходящие в равновесие с третьей зоной, и так далее до тех пор, пока растворы не придут в равновесие с материнской породой. В неизменные породы могут проникнуть только растворы, находящиеся с ними в равновесии. Учитывая, что в составе растворов, вызывающих выветривание, содержится довольно много кислорода, который расходуется в первую очередь, можно легко рассмотреть реакции, приводящие к формированию каждой из зон коры выветривания.

В соответствии с другим, принципиально иным предположением, высказывавшимся особенно часто в 30-е и 40-е годы, различные зоны коры выветривания считаются разновременными; нижние более древними, чем верхние. Различие минерального состава зон связывается с этой точки зрения с изменениями характера выветривания, что в свою очередь объясняется изменениями климата, насыщенности атмосферы кислородом или какими-либо другими факторами. Автору представляется, что можно полностью отказаться от такого рода предположений даже исходя из данных только полевого изучения кор выветривания. Нигде и никогда не удастся наблюдать непосредственного налегания верхних зон выветривания на свежие материнские породы, что было бы неизбежно, если бы они формировались в иных условиях и с разрывом во времени по сравнению с нижними зонами. Во всех случаях наблюдается вполне определенный типовой разрез.

Очень много споров возникало о природе верхних горизонтов разреза, сложенных породами, лишенными реликтов структуры материнских пород. Наиболее распространены два предположения. Одни специалисты связывают образование бесструктурных верхних зон с теми же процессами выветривания, которые обусловили возникновение структурных зон коры выветривания. Утрату структуры объясняют двояко: 1) выносом столь большого количества первоначального вещества, что скелет породы не может удержать на месте реликтовые минералы и происходит своеобразная усадка породы с закрытием пористости и потерей первичной структуры; 2) переработкой верхних частей коры выветривания, бывших в момент ее образования на дневной поверхности, корнями растений и роющими организмами с уплотнением выветрелой породы и потерей первичной структуры. Другая группа специалистов рассматривает такие потерявшие структуру породы как нормальную обломочную осадочную породу, образовавшуюся при относительно слабом перемыве пород коры выветривания.

Вероятно, в природе существуют как остаточные усадочные верхние бесструктурные горизонты, так и представленные переотложен-

ными продуктами коры выветривания. Убедительные признаки усадки пород бесструктурных верхних горизонтов на месте описаны В.Т. Клочковым (Ивантишин и др., 1957) в коре выветривания гранитов Вольни, близ г. Володарск-Вольнск. В этих гранитах встречаются более или менее изометричные тела гранитных пегматитов, в занорышах которых присутствуют крупные кристаллы мориона. В бесструктурных верхних глинистых горизонтах коры нередко встречаются скопления таких кристаллов в пределах очень небольших участков. По представлению В.Т. Клочкова, кристаллы занорыша спроектированы на поверхность коры выветривания без разноса в стороны, что возможно только при усадке породы на месте. Доказательства осадочной природы некоторых глин, покрывающих кору выветривания, установлены, в частности, автором на Кыштымском месторождении, где в породах, внешне и по условиям залегания подобных вольнским, встречены явно окатанные кварцевые гальки.

Распознать эти два типа пород, покрывающих структурную кору выветривания, крайне трудно, и в каждом частном случае необходимо специальное исследование, не всегда дающее однозначные, уверенные результаты. Признаком породы коры выветривания, потерявшей структуру в результате усадки, может служить наличие слабо перемещенных в ней обломков кварцевых жил, лейкократовых или меланократовых участков, соответствующих выветрелым агитовым, пегматитовым или лампрофировым жилам, а также слабо смещенных зон, обогащенных устойчивым минералом. Осадочная природа бесструктурных пород разреза находит выражение в присутствии окатанных галек и явных признаках слоистости.

Особенно неясен генезис бокситовых брекчиевидных горизонтов, залегающих на поверхности коры выветривания, и железистого панциря тропических красноземов. В работах Фокса (Fox, 1932) было высказано предположение, что эти горизонты — закономерные члены в разрезе красноцветной коры выветривания и образуются совместно с ней в результате единого процесса выветривания. Это представление многие специалисты разделяют и теперь, несмотря на очень большое количество не согласующихся с ним фактов. Особенно много наблюдений, не укладывающихся в схему Фокса, относится к железистому панцирю; наиболее важным из них является обычное залегание панциря на пестрых слоистых, т.е. осадочных, глинах, его налегание на разные горизонты выветрелой толщи, а иногда и на свежие породы и, наконец, существование красноземов, лишенных панциря. Все эти особенности залегания железистого панциря автору настоящего обзора приходилось наблюдать во Вьетнаме и в Южном Китае, что и способствовало уверенному представлению, что железистый панцирь — много более позднее образование, чем залегающая ниже кора выветривания. Особенно наглядны случаи налегания панциря на размытую кору выветривания. Впрочем, все высказанные выше соображения оспариваются и положение панциря в красноцветной коре выветривания следует изучать и в дальнейшем.

Столь же неопределенна природа брекчиевидных бокситов, залегающих сверху коры выветривания. При развитии этого горизонта на тропических красноземах он может залегать под железистым панцирем. Автору удалось детально изучить брекчиевидный бокситовый горизонт на о-ве Хайнань (Петров, 1967), где он входит неотъемлемой составной частью в слоистую пачку, несогласно налегающую на разные горизонты коры выветривания. В самой бокситовой брекчии проявляется слоистость, а выше и ниже нее залегают безбрекчиевые глины. Примечательно присутствие в брекчии наряду со структурными бокситами обломков каолинизированного базальта с натеками железняка в пустотах и даже свежих базальтов.

В других случаях решить вопрос о природе брекчиевидного горизонта крайне трудно. Сторонники элювиального генезиса брекчиевидного горизонта связывают его образование с вторичной метасоматической переработкой по трещинам в первичной выветрелой породе. Поскольку цемент брекчий гиббситовый или каолинитовый, предполагается, что в случае такой переработки без привноса вещества происходит простая перекристаллизация боксита в тонкозернистый агрегат гиббсита, а в случае привноса растворами кремнекислоты минералы свободного глинозема замещаются каолинитом и, естественно, качество боксита снижается. Обсуждаемый процесс теоретически вполне возможен, и для отличия таких метасоматических образований от настоящих осадочных брекчий необходимы специальные исследования. Автор относится с большим сомнением к указаниям на присутствие в том или ином месте этих псевдобрекчий, поскольку во всех изученных им случаях (например, месторождение Кредиковка в Мугоджарах и др.) они при проверке оказывались настоящими осадочными брекчиями.

Поскольку все-таки нельзя категорически отвергать возможность возникновения метасоматических псевдобрекчий, можно сформулировать признаки, позволяющие при детальном изучении отличать их от осадочных бокситовых брекчий.

Осадочные брекчии трансгрессивно налегают на разные зоны коры выветривания; участвуют в составе осадочной голши; подстилаются слоистыми глинами; содержат обломки, различные по составу, причем, если обломки сложены структурным бокситом с директивным строением (флюиальность, сланцеватость и т.д.), то ориентировка соседних обломков может быть различной. Для доказательства осадочной природы брекчиевидной породы вполне достаточно какой-либо один из перечисленных выше признаков.

Доказательством метасоматической природы цемента и псевдобрекчий при обязательном полном отсутствии перечисленных выше признаков осадочного происхождения могут служить: а) наличие реликтов структуры материнской породы в цементе псевдобрекчий; б) закономерное расположение директивности псевдобрекчии с ее продолжением от обломка к обломку.

Имеется еще одно соображение, заставляющее автора настоящего обзора крайне критически относиться к возможности появления

любого элювиального боксита на поверхности каолиновой коры выветривания. В последние годы вполне доказано новообразование боксита ("желтый пряник") у самого основания коры выветривания, а это исключает существование второго горизонта в верхах коры выветривания, поскольку присутствие двух резко разобщенных бокситовых горизонтов в едином элювиальном разрезе геохимически не оправдано.

Дальнейшее изучение элювиальных бокситов, безусловно, весьма перспективно. Следует также обратить внимание исследователей на то, что находка осадочных брекчиевидных бокситов может иметь большое практическое значение, поскольку при их переработке относительно прочный бокситовый щебень легко отделяется от высококремнистой рыхлой каолиновой массы. Такие породы широко эксплуатируются в Сараваке, на о-ве Калимантан.

ПРИНЦИПЫ И ПРИЗНАКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

О возрастных пределах коры выветривания

Существование разновозрастных кор выветривания не вызывает сомнения, однако точное определение эпохи их образования возможно лишь крайне редко. Сложности здесь прежде всего обусловлены тем, что совершенно неизвестна продолжительность выветривания. Действительно, как, например, оценить эту продолжительность в случае коры выветривания архейских пород, прикрытой мезо-кайнозойской осадочной толщей. Вследствие неясностей такого рода многие геологи определяют возраст коры выветривания не по данным объективных исследований, а по общим соображениям. В результате возраст отдельных выходов коры выветривания разными специалистами оценивается по-разному, а это в свою очередь ведет к отсутствию сколько-нибудь обоснованных обобщений.

Единственный способ оценки скорости выветривания и корообразования — сопоставление со скоростью современного выветривания, которую можно определить, во-первых, по скорости роста современной почвы, а во-вторых, по расчету выноса растворенных веществ водами, дренирующими ту или иную площадь. Оба пути приводят к примерно одинаковым величинам (~ 1 см в столетие). Конечно, эта цифра должна рассматриваться как ориентировочная, указывающая только порядок интересующей нас величины.

Объективные прямые данные для суждения о возрасте коры выветривания в каждом конкретном ее проявлении в лучшем случае заключаются лишь в нижнем и верхнем возрастном пределе. Нижний определяется возрастом материнских пород, подвергшихся выветриванию, а верхний — соответствует моменту отложения осадочной толщи, прикрывающей кору выветривания. К сожалению, интервал, заключенный между этими пределами, может быть исключительно большим, иногда равным чуть ли не всей геологической истории, как это, в частности, имеет место при налегании четвертичных отложений на кору выветривания архейских пород.

Какие-либо способы определения абсолютного возраста непосредственно эпохи корообразования до сих пор неизвестны. Наиболее интересные результаты по уточнению возраста древних кор выветривания классическими стратиграфическими методами удалось получить украинским геологам при изучении споро-пыльцевого комплекса кор выветривания. Еще в 1957 г. А.М. Ищенко обнаружил в рыхлых рудах Кривого Рога палеозойскую пылью. Тогда эта находка вызвала большую дискуссию о возрасте криворожской свиты, издавна относимой к докембрию. Позднее было доказано, что обнаруженные остатки флоры приурочены к коре выветривания (вмыты в нее) и занимают в ней вполне закономерное положение, позволяя иногда судить об уровнях, на которых располагалась местность в то или иное время. Эти данные дают возможность снизить верхний возрастной предел коры выветривания, сформировавшейся явно до момента, которому отвечают встречающиеся в ней вмытые остатки флоры (Кравченко, Тетерук, 1965). Рассмотренным случаем, собственно, и ограничиваются известные попытки если не точного определения возраста, то хотя бы суждения о нем непосредственно по самой коре выветривания. Для уточнения ее возраста прибегают к различным косвенным методам и соображениям.

Очень важны для суждения о возрасте эпохи корообразования *соотношения между корой выветривания и современным рельефом*. Однако в оценке этих соотношений по многим вопросам существуют резкие разночтения. В качестве примера рассмотрим соотношение рельефа с красноцветной корой выветривания тропиков. Наиболее часто она встречается на реликтовых поверхностях выравнивания, образующих вершины столовых гор, на склоне которых обычно видны все горизонты коры выветривания и переходы книзу в свежие материнские породы. В упомянутой ранее работе Фокса (Fox, 1932) предполагалось, что красноцветная кора выветривания — современное образование, причем для формирования мощной выветрелой толщи необходимы определенные соотношения с рельефом и, в частности, приуроченность к перегибам от плато к склонам. Вместе с тем изучение выветрелых толщ вне современных обрывов показывает, что строение коры выветривания в средних частях плато такое же, как и в его краях. Эти наблюдения свидетельствуют о секущем положении современных обрывов, иначе говоря, о том, что кора выветривания древнее рельефа. Подобные соотношения наблюдались автором в Южном Китае, в провинции Гуанджоу, в местности с холмистым рельефом. Красноцветные породы занимают здесь только вершины округлых очень пологих холмов явно эрозионного характера. Опять-таки и в этом случае отчетливо выявилась относительная молодость рельефа. Таким образом, выход нормального разреза коры выветривания на эрозионную поверхность (обрыв ущелья, склон холма и т.д.) — это важнейший признак относительно более древнего возраста коры выветривания по сравнению с эрозией и рельефом. И еще один вывод достаточно уверенно следует из рассмотренных наблюдений: образование красноцветной коры выветривания происхо-

дило не на изрезанных ушельями плато, как это предполагал Фокс, а на пенефленизированной поверхности, регионально распространенной.

Довольно популярна практика оценки возраста коры выветривания и по налегающей на нее осадочной породе. Теоретическая основа такого толкования заключается в представлении о чрезвычайной неустойчивости мягких пород коры выветривания по отношению к эрозии, в связи с чем только бронирование налегающими осадками может защитить их от размыва. Исходя из этого кору выветривания, прикрытую меловыми отложениями, считают меловой, перекрытую третичными осадками — третичной и т.д.

Ошибочность этой точки зрения, как представляется автору, легко доказывается полевыми наблюдениями, поскольку в действительности породы коры выветривания при благоприятном рельефе могут существовать весьма долго и сохраняются от размыва в течение многих геологических периодов. Например, на поверхности Северо-Западного Казахстана, особенно в районе Алексеевского месторождения каолина, до сих пор широко распространена площадная кора выветривания явно нижнеюрского или даже верхнетриасового возраста. Если доюрские коры выветривания существуют на дневной поверхности до настоящего времени, то тем более они могли сохраниться до отложения меловых и третичных осадков, и, таким образом, налегание фаунистически охарактеризованного осадка свидетельствует только о верхней возрастной границе, но никак не о точном возрасте коры выветривания, которая может быть много древнее, чем накрывающий ее осадок.

В основу суждения о возрасте кор выветривания В.П. Казаринов (1958) поставил изучение характера синхронных осадочных пород. В разрезе мезо-кайнозоя Западной Сибири он выделил слои, сложенные "зрелыми" минералами, которые, по его представлениям, уже претерпели полное выветривание и окисление (каолинит, бурый железняк, кварц и др.), и слои, обогащенные "незрелыми" минералами, не претерпевшими выветривания (полевой шпат, роговая обманка и др.). По мнению В.П. Казаринова, продукты выветривания размываются и отлагаются одновременно с выветриванием. Отсюда он делает вывод, что слои со зрелыми минералами синхронны корам выветривания, а породы, содержащие незрелые минералы, возникли в те периоды, когда корообразование не имело места.

Это совершенно неожиданный и, конечно, неправильный вывод, что подтверждается двумя главными соображениями. Во-первых, выветривание, как уже ранее отмечалось, нельзя считать синонимом корообразования. Выветривание с разной скоростью и в разных формах происходит всегда, а корообразование осуществляется только в особо благоприятных условиях, это можно видеть на примере современности, когда выветривание идет, но явлений корообразования зафиксировать не удастся. Во-вторых, В.П. Казаринов неправильно оценивает соотношения между скоростью эрозии и скоростью выветривания. Только в том случае, когда скорость эрозии превышает

скорость выветривания, в терригенные продукты при осадкообразовании может попасть незрелый минерал. Зрелые минералы поступают в осадки лишь при размыве уже сформировавшихся кор выветривания, причем в том случае, когда скорость эрозии будет невелика, размываться будут только породы коры выветривания. Как только эрозия пропилит всю толщу коры выветривания и войдет в материнские породы, так сейчас же в осадочных породах появятся незрелые минералы. Таким образом, примененный В.П. Казариновым метод учета зрелости минералов в осадке весьма важен для понимания условий осадкообразования, но связывать зрелость осадка и корообразования, как это было сделано, неправильно.

Гипотетический палеоклимат и оценки возраста коры выветривания. Хотя мы до сих пор совершенно не знаем условий, в которых формировались коры выветривания, многие исследователи считают, что кора выветривания обязательно образуется в условиях тропиков. Очевидно, это представление обязано своим происхождением устаревшим теориям, по которым тропические красноземы считались современными и образующимися в настоящее время в результате выветривания в зоне с климатом влажных тропиков. Сейчас, когда для большинства тропических красноземов доказана их древность, а для других случаев она очень вероятна, эти соображения не могут быть признаны правильными. Поэтому нельзя согласиться с теми авторами, которые связывают эпоху корообразования без особых доказательств с тем или иным временем существования в данном регионе гипотетического гумидного тропического климата. Такое соображение должно быть подтверждено другими данными.

Использование принципа региональности коры выветривания для определения ее возраста предложено автором настоящего обзора (Петров, 1948, 1967). Все высказанные обоснованные предположения о генезисе древних кор выветривания связывают их образование с региональными причинами (тектоническим режимом, благоприятным климатом и т.д.), действующими или глобально, или на очень больших территориях. Вследствие этого можно полагать, что мощные коры выветривания какого-либо определенного возраста регионально распространены. Поэтому, установив в каком-либо регионе залегание нижнеюрских осадков на коре выветривания верхнепалеозойских пород и определив таким образом возраст корообразования как нижнемезозойский, мы вправе, конечно, учитывая общую геологическую обстановку, относить к этой эпохе и другие проявления коры выветривания в районе с гораздо большим интервалом между наблюдающимися нижним и верхним возрастными пределами, например, развитые на архейских породах и перекрытые третичными отложениями. Такого рода интерполяции, как показывает накопленный опыт, допустимы для обширных территорий. Так, если учесть, что на Южном Урале, в Мугоджарах и в Западно-Сибирской низменности доказано существование мощной коры выветривания до нижнеюрского возраста, то исходя из принципа региональности можно уверенно утверждать, что и в промежуточных регионах существовала кора

выветривания того же возраста. Возможна не только интерполяция, но и экстраполяция возраста коры выветривания в прилегающие районы. Принцип региональности мощных кор выветривания может во многом помочь поисковым работам на полезные ископаемые, связанные с корами выветривания, и в понимании условий их размещения и распространения.

ГЕНЕЗИС МОЩНЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Своеобразие истории изучения кор выветривания заключается в том, что большинство исследователей ранее подходило к проявлениям коры выветривания как к местным образованиям, возникшим в результате влияния какого-либо локального фактора. Региональное распространение кор выветривания, как правило, ускользало от внимания исследователей до тех пор, пока в 1910–1914 гг. на эту их особенность не обратил внимание И.И. Гинзбург, изучавший каолиновые месторождения Украины. Сейчас широкое развитие древних кор выветривания признается всеми советскими исследователями и большинством специалистов социалистических стран. В результате все генетические гипотезы, разрабатываемые в Советском Союзе, учитывают региональность кор выветривания, тогда как западные специалисты продолжают искать местные причины их образования.

По своему характеру все генетические гипотезы можно разбить на три типа.

Наиболее ранняя пневматолитово-гидротермальная гипотеза генезиса мощных кор выветривания была высказана первоначально по отношению ко всем каолиновым месторождениям Германии и Чехии. В настоящее время она особенно настойчиво поддерживается английскими авторами, которые до сих пор продолжают считать, что знаменитые британские каолиновые месторождения на п-ове Корнуолл имеют гидротермальную генезис. Сейчас ни в коем случае нельзя отрицать существование в природе глинообразования, вызываемого термальными растворами, воздействующими на силикатные породы, но объяснять гидротермальным воздействием образование всех пород коры выветривания совершенно невозможно.

Позднее возникла гипотеза, которую можно назвать буроугольной. Она предполагает, что изменением материнских пород (в ГДР гранито-гнейсов, кварц-порфиров и др.) с образованием каолина и других подобных пород происходит в результате воздействия на них растворов, отходивших от болот, в которых формировались залегающие над каолинами бурые угли.

И.И. Гинзбург в работе по изучению каолинов Украины (1912) дал подробный обзор всех существовавших в то время гипотез и очень объективно оценил все "за" и "против" каждой из них. В результате этого анализа И.И. Гинзбург пришел к выводу, что в огромном большинстве каолиновые месторождения, в том числе все украинские, не могли образоваться ни в результате гидротермальных изменений, ни под воздействием буроугольных вод. Единственной причиной каолинообразования, по его мнению, могло быть толь-

ко древнее "климатическое выветривание". Иначе говоря, выветривание имело региональный характер и происходило в иных, чем в современную геологическую эпоху, но весьма благоприятных для этого климатических условиях. В работе 1948 г. и в более поздней сводке 1967 г. (Петров, 1948, 1967) автор настоящего обзора попытался подтвердить и дополнить представления И.И. Гинзбурга, показать те конкретные условия, при которых могло осуществляться климатическое выветривание.

Однако необычность древних кор выветривания и прежде всего их огромная мощность заставляют некоторых специалистов вновь возвращаться к уже отвергнутым представлениям. Особенно четко в советских работах это проявилось в ряде публикаций В.Н. Разумовой и И.Н. Семашевой, а за рубежом нашло свое отражение в исследованиях Келлера и Хенсона (Keller, Hanson, 1969), детально изучивших в последние годы гидротермальные поля Мексики, в которых они видели аналогию с каолиновыми месторождениями США. Крайне интересно высказывание французского исследователя Николая, который, описывая изученные им каолиновые месторождения Бретани, говорит (Nicolas, 1969), что генезиса этих месторождений он не знает, так как бурых углей здесь нет, и нет оснований говорить о гидротермальном их происхождении.

Все это побуждает вновь обсудить, казалось бы, отвергнутые гипотезы, в значительной мере повторяя соображения, уже приводившиеся И.И. Гинзбургом в 1912 г.

Теория генезиса древних кор выветривания должна объяснить следующие наиболее важные, рассмотренные выше, особенности древних мощных кор выветривания.

1. Кора выветривания образовалась на месте современного залегания в результате изменения материнских пород с сохранением реликтов их структуры.

2. Наиболее измененные породы выветрелой толщи находятся на самом верху. Книзу они постепенно переходят в совершенно свежие материнские породы, ничем не отличающиеся от развитых в местах отсутствия коры выветривания.

3. Измененные породы, покрывавшие вначале плащом (или коркой) значительно большие площади, позднее были размыты. Сейчас остались только реликты бывшего покрова измененных пород.

4. Измененные породы имели в момент своего образования очень большую мощность, более или менее сохранившуюся лишь в участках с наименьшим размывом. В остальных случаях видимые мощности выветрелой толщи резко колеблются. Однако выдержанность сохранившихся нижних горизонтов зональной толщи позволяет предполагать постоянство всех ее зон до размыва.

5. Формирование рассматриваемой толщи произошло в прошлые геологические периоды, во всяком случае до отложения осадков, залегающих на выветрелой толще и до образования современного рельефа.

Все перечисленные пять параграфов представляют собой констатацию наблюдаемых в поле фактов.

Гипотеза гипогенного (пневматолигово-гидротермального) происхождения коры выветривания. Гидротермальный генезис кор выветривания южногерманских каолиновых месторождений доказывался еще в 1902 г. Рослером (Rösler, 1902) и обсуждался в известной полемике Рослера и Штремме (Stremme, 1908). В последние годы геологи ГДР (Stöbt et al., 1969) отказались от предположений о гидротермальном генезисе главных каолиновых месторождений в предгорьях Рудных Гор (полоса Каменау-Мейсен, Кемлиц-Галле), но продолжают считать гидротермальным небольшое каолиновое месторождение у пос. Ауэ в центре Рудных Гор ("шноррскую землю" месторождения использовал Беттгер при производстве первого саксонского фарфора). Каолиновым месторождением Корнуолла, штата Айдахо и ряду других в США также приписывается гидротермальный генезис.

В качестве доказательства гидротермального генезиса приводятся следующие положения.

1. Линейная форма каолиновых залежей, приуроченность их к рудным жилам, зонам разломов, дайкам различных горных пород, областям выходов минеральных источников и т.д.
2. Залегание каолинов пятнами среди свежих пород.
3. Большая мощность каолинов (например, английские месторождения разрабатываются до глубины 70-75 м и выработки не достигли основания залежи; Bristow, 1969).
4. Наличие в основном крупных кристаллов каолинита.
5. Присутствие в некоторых случаях в каолинах пневматолиговых минералов - гурмалина, оловянного камня, флюорита и т.д.
6. Появление в каолине иногда крайне легко окисляемых сульфидных минералов - пирита, галенита и др.

Критическое рассмотрение этих положений можно свести к следующему.

Приуроченность распространяющегося на большую глубину изменения к трещинам, зонам разлома, рудным и безрудным жилам, а также жилоподобная форма залегания среди свежих пород - это типичные признаки линейной коры выветривания. Как уже было показано выше, именно эти ослабленные зоны и границы механически разнородных сред контролируют распространение выветривания в глубину и именно к ним приурочены языки выветривания, которые являются при размыве и слагают линейную кору. Отличить проявления линейной коры выветривания от зон гидротермального изменения помогают два признака - сужение с глубиной области выветрелых пород и переход их книзу в нормальные материнские породы.

Большая мощность, характерное свойство древней коры выветривания, сама по себе не может быть доказательством гидротермального генезиса. Причину ее возникновения необходимо и возможно объяснить и с точки зрения гипергенной природы коры выветривания.

Крупные кристаллы каолинита возникают при образовании псевдоморфоз по пластинкам слюды. Каолинит, образующийся по полевым шпатам, значительно мельче. Если каолинизации подвергаются об-

гашенные слюдой породы, граниты или грейзены, то естественно и повышенное количество крупных каолиновых зерен в каолине.

Наличие в каолине каких-либо специфических аутигенных минералов, если таковые отсутствуют в материнской породе, было бы, конечно, весьма показательным, особенно если бы удалось доказать, что образование этих минералов шло одновременно с каолинизацией. Однако такие доказательства не приводились. Все пневматолитовые минералы, описываемые для каолинов коры выветривания (например, Корнуэльс в Англии или Сент-Ирие во Франции), являясь реликтовыми, присутствуют также в некаолинизированных материнских породах. Высвобождение акцессорных минералов и обогащение ими элювия вообще весьма характерны и иногда могут достигать таких величин, что кору выветривания следует разрабатывать как россыпь различных редких минералов (элювиальные россыпи). Одним из доказательств реликтовой природы акцессорных минералов коры выветривания могут служить такие же их количественные соотношения, как и в материнской породе.

Присутствие сульфидов в каолинах и в других породах коры выветривания не исключает возможности гипергенного их происхождения. В детально изученных корах выветривания рудных месторождений установлено, что окисление сульфидов имеет место только в верхних зонах, где господствует окислительная атмосфера, а ниже, хотя и идет известная перестройка минералов, но как сульфидные они сохраняются довольно долго. Здесь господствует восстановительная обстановка и некоторые сульфиды не только устойчивы, но могут быть и новообразованными (ковеллин, борнит, пирит и т.д.). Напомним, что в низах зон окисления рудных месторождений обычен пирит, образующий даже пиритовую сыпучку довольно большой мощности. Таким образом, присутствие сульфидов в коре выветривания нельзя считать признаком ее гидротермального происхождения.

В последние годы вновь высказываются предположения о возникновении всех глинистых пород, сохранивших структуру материнской породы, в результате гидротермальной переработки. В нашей стране это положение особенно настойчиво выдвигается В.Н.Разумовой (1975). Вместе с тем сейчас в связи с широкими исследованиями в районах современного и древнего вулканизма все более ясными становятся и признаки, по которым можно различить гидротермальную глинизацию и коры выветривания. Каолинит- и монтмориллонит-содержащие продукты воздействия близповерхностных термальных вод на вулканические породы в областях активного вулканизма детально описаны на Камчатке, в Закавказье, в Мексике, Новой Зеландии и во многих других местах. Древние продукты гидротермальной каолинизации описаны в Советском Закарпатье, особенно на Береговском месторождении (Кузякина, 1960; Сивоконь, 1974), на горе Токай в Венгрии, в кальдере потухшего вулкана Калиман в Румынии, где гидротермальные каолины сопровождаются выделениями самородной серы. Перечень подобных примеров можно было бы увеличить.

Новейшие исследования гидротермальных, особенно современных, глинистых пород позволяют еще раз подчеркнуть признаки их отличий от коры выветривания в составе, локальных условиях залегания, зональности, общих геологических позициях.

Минеральный состав. Для гидротермальных аргиллизитов необычайно характерна ассоциация глинистых минералов с сернистыми — особенно алунитом и самородной серой. В близповерхностных условиях всегда присутствующий в гидротермальных растворах сероводород окисляется до серной кислоты, воздействие которой на глиноземистые вулканические породы приводит к образованию алунита и других сернокислых минералов. Количественно последние могут даже преобладать над глинистыми минералами. В корах выветривания сернистые минералы обычно отсутствуют, а в редких случаях их появлением удается доказать реликтовую природу, что особенно убедительно показано при выветривании рудных месторождений.

Локальные условия залегания. Так же как и линейные коры выветривания, гидротермальная глинизация весьма характерно проявляется вдоль грещин. Однако для таких зон гидротермального изменения, в отличие от линейных кор выветривания, типично преобладание вертикальной протяженности над горизонтальной, частое выклинивание, переход в неизменные породы как книзу, так и вверх.

Зональность. Гидротермальные аргиллизиты на глубине сменяются пропилитами с новообразованными высокотемпературными минералами — цеолитами, адуляром, хлоритом, плагиоклазами, пиритом и другими сульфидами. Выше них располагается характерная зона гейзеритов, преимущественно опаловых пород с кристобалитом и тридимитом. Кора выветривания книзу обычно переходит в свежие материнские породы, характерные вообще для региона. Выше нее отсутствуют какие-либо зоны измененных пород с признаками первичной структуры, кора выветривания может быть перекрыта лишь продуктами ее перемыва или другими осадками. В частности, для кор выветривания глиноземистых пород не характерна ассоциация с породами типа вторичных кварцитов.

Общие геологические позиции. Зоны гидротермальной глинизации приурочены преимущественно к молодым вулканическим областям. Это обусловлено локальным проявлением процесса в самых верхних частях вулканических построек, у выхода вулканических пород на дневную поверхность. Размыв вулканической постройки обычно приводит к уничтожению гидротермальных глинистых пород. Наоборот, кора выветривания развивается на любых породах, обнажается на поверхности в эпоху выветривания, вне всякой связи с вулканизмом, магматизмом и гидротермальной деятельностью. Особенно характерен для площадных кор выветривания размыв в краевых областях их развития.

В работах В.Н.Разумовой, которые в основном и вынуждают возвращаться к этой полемике, казалось бы окончившейся еще в начале нынешнего века после развернутой критики гидротермальной кон-

цепции происхождения коры выветривания И.И. Гинзбургом, утверждается, в частности, гидротермальный генезис типичных кор выветривания Украины и Казахстана. При этом линейные коры выветривания рассматриваются как "глинистые метасоматиты зон разломов". Не ограничиваясь этим утверждением, В.Н.Разумова (1975, с.431) приписывает гидротермальную природу и площадной коре выветривания: "Трещинные коры являются не корнями площадных кор выветривания, как это принято считать, а наоборот, площадные коры являются приповерхностными языками и шлейфами кор выветривания трещинного типа". Этому утверждению противоречит обширный опыт эксплуатации каолиновых и силикатно-никелевых месторождений, на которых во многих случаях линейные (трещинные) коры выветривания были не только детально разведаны, но и целиком выработаны. При этом внизу всегда обнаруживались неизмененные материнские породы, а наибольшие изменения были установлены сверху, что свидетельствует о воздействии агентов изменения сверху, а не снизу, как это полагает В.Н.Разумова.

Используемая В.Н.Разумовой в качестве аргументации частая приуроченность кор выветривания к разломам в той же мере может быть и доказательством проникновения поверхностных агентов выветривания на глубину. Неубедительны и минералого-петрографические ее критерии. Указания на "невозможность получения некоторых глинистых продуктов путем взаимодействия горных пород с вадозными водами" (Разумова, 1975, с.431) попросту не отвечают действительному положению вещей. Все важнейшие глинистые минералы кор выветривания легко синтезируются в лабораториях при стандартных условиях, широко распространены в современных почвах и нормальных субаквальных осадках. Положение автора о спорadicеском присутствии в линейных корах выветривания типичных гидротермальных минералов не привносит ничего нового. Эти минералы относятся к реликтовым, тогда как в пользу утверждения о том, что они новообразованные, В.Н.Разумова не приводит никаких доказательств.

В.Н.Разумова уделяет большое внимание объяснению в свете своих представлений "постоянной приуроченности кор выветривания к плоскостям выравнивания" (там же, с. 432) и "тяготения в пределах каждого региона к определенному гипсометрическому уровню" (там же, с. 433). Приводятся общие рассуждения о зонах свободного и затрудненного водообмена, поверхностях водоупоров и т.п. Однако нам представляется самым важным в этой части выкладок В.Н.Разумовой полное признание приуроченности кор выветривания к пенепленам и определенным гипсометрическим уровням. Такая приуроченность никем еще не отмечалась для достоверных аргиллизатов вулканических областей и гидротермальных рудных месторождений. Накопленный к настоящему времени материал как по корам выветривания, так и гидротермальным аргиллизитам свидетельствует о резких различиях между этими двумя типами геологических образований.

Итак, все признаки, выдвигавшиеся ранее как доказательство гидротермального происхождения пород коры выветривания, могут быть объяснены с точки зрения гипергенных изменений и не доказывают их гидротермального генезиса. Самый главный признак, позволяющий отличить гидротермальную глинизацию от коры выветривания — переход в последнем случае книзу в свежие материнские породы. Породы гидротермальной глинизации переходят на глубине не в свежие, а в измененные — пропилитизированные, цеолитизированные и хлоритизированные — разности.

Буроугольная гипотеза. Буроугольная гипотеза генезиса коры выветривания и связанных с ними месторождений каолинов была предложена в начале нынешнего столетия Штремме (Stremme, 1908) и до сих пор продолжает пользоваться некоторым вниманием в ГДР. Суть гипотезы сводится к предположению, что воды болот, в которых формируются буроугольные залежи, воздействуют на нижележащие породы и вызывают их каолинизацию.

Эта гипотеза встречала большие возражения как со стороны немецких авторов, так и в особенности со стороны И.И. Гинзбурга (1912, с.437–466), давшего очень обстоятельную ее критику. Главное доказательство несостоятельности буроугольной гипотезы заключается в отсутствии как коры выветривания под многими буроугольными залежами, так и покровов бурых углей над громадным большинством каолиновых месторождений и других проявлений коры выветривания. При этом можно доказать, что бурых углей здесь никогда не было. Особенно много таких примеров описано И.И. Гинзбургом на Украине. Еще более убедительно доказывают отсутствие связи каолина с бурыми углями случаи выклинивания коры выветривания под покровом слоя бурого угля. Наконец, даже при налегании бурых углей на каолины Северной Чехии и южной части ГДР не удастся предполагать их генетическую связь, поскольку между ними расположены капсульные глины, несомненно, водоупорные, сквозь которые не могли проникнуть растворы, отходящие от буроугольного болота (Bartnitzke, 1909). О том, что такие растворы никогда не поступали в каолины, свидетельствует отсутствие в них гумусовых веществ, которые неизбежно были бы привнесены сюда и сохранились бы и в самом буром угле.

Несмотря на то, что несостоятельность буроугольной гипотезы была показана еще в начале нынешнего столетия, она продолжает существовать. Так, Шпалер (Spaler, 1936) с помощью этой гипотезы объяснял генезис каолинов Южной Моравии. По мнению И.Н. Семашовой (1959), каолинизация пермских (или триасовых) кварцевых порфиров и их туфов, образование каолиновых прослоев в самой среднеюрской угольной толще (за счет изменения кварцевых песчаников, алевролитов и глин) и, наконец, каолинизация пород пестроцветной свиты верхнеюрского и нижнемелового возраста, залегающих на угленосных отложениях, связана с угольной толщей. В отличие от немецких авторов, И.Н. Семашова считает, что каолинизация обусловлена воздействием воды и углекислоты, выделяющихся из уголь-

ного вещества при его углекислотной за счет растительного материала. По ее расчетам, из 1 м² угля выделилось 25 т воды и 5 т углекислоты. Доказательством несостоятельности предположений И.Н.Семашовой может быть облик межугольных и других глин угленосной толщи; они явно осадочные, но что уверенно указывает Н.П.Петров (1964). Иначе говоря, эти осадки образовались уже за счет каолиновых толщ существовавших до отложения углей, т.е. каолинизация кварц-порфиров и их туфов происходила до отложения углей. Кроме того, рассчитанных И.Н.Семашовой количеств углекислоты и воды не хватило бы, чтобы перевести в каолин толщу полевошпатовых пород мощностью более 100 м. Наконец, против представлений И.Н.Семашовой свидетельствуют те же факты пространственных соотношений каолинизации и углей, которые позволили отвергнуть бурогольную гипотезу. Каолиновая кора выветривания имеет здесь гораздо более широкое региональное распространение по сравнению с углями. В частности, и в районе Ангрена она описана в местах, где отсутствуют угли (Петров, Рубанов, 1960).

Концепции климатического выветривания. Как уже указывалось выше, И.И.Гинзбург связал образование регионально развитых каолинов на Украине с выветриванием в особо благоприятных условиях, имея в виду в основном тропический климат. За 60 лет, прошедших после выхода в свет работ И.И.Гинзбурга, были получены многочисленные новые данные, подтверждающие его точку зрения. Эти данные можно свести к следующим основным положениям: а) региональность распространения коры выветривания в момент ее образования; б) обязательность процесса выветривания: выветриванию подвергается любая порода, выходящая на дневную поверхность в эпоху образования коры выветривания; в) зональность коры выветривания: наиболее измененная порода всегда располагается наверху, а внизу наблюдается "стадийный", постепенный переход в материнские породы.

Самое главное отличие древних кор выветривания от современных процессов обусловлено, по И.И.Гинзбургу, различиями климата современного периода и эпохи образования коры выветривания. Однако необходимость показать, какие это различия и аналогом какого из современных процессов может быть корообразование. В дальнейшем это тоже не было сделано.

Единственным современным процессом выветривания, в результате которого возникают продукты, сколько-нибудь похожие на древнюю кору выветривания, является процесс почвообразования. Почвообразование — результат климатического выветривания, и находится в полном согласии с представлениями И.И.Гинзбурга. Аналогия между почвой и корой выветривания в настоящее время проводится по-разному. Еще в 1948 г. автор высказал, а в 1967 г. более подробно обосновал "почвенную гипотезу образования коры выветривания". Позднее некоторыми исследователями был высказан ряд гипотез, которые можно объединить как гипотезы "подпочвенного формирования коры выветривания". В многочисленных высказываниях

последнего периода, как представляется автору, не приведено каких-либо новых фактов, заставляющих отказаться от почвенной гипотезы, поэтому ниже сначала будет приведен обзор основных положений подпочвенной гипотезы и некоторые соображения, показывающие их несостоятельность, а затем сформулированы основные положения почвенной гипотезы.

Подпочвенная гипотеза. Наиболее четкое представление о подпочвенной природе коры выветривания высказал В.В. Добровольский, считавший, что если снять почвенный покров, то останется кора выветривания (1969). Это высказывание весьма неопределенно, поскольку ниже почвы залегает только материнская для данной почвы порода, образование которой контролировалось самыми разными процессами, кроме выветривания. Это могут быть различные обломочно-аллювиальные накопления, делювий, ледниковые отложения и т.д. Современное выветривание ограничивается почвенным покровом.

По этому поводу Ф.В. Чухров пишет (1974, с. 5): "Предпосылку для образования кор выветривания создает присутствие на поверхности поддающихся выветриванию пород, обнаженных денудационным процессом. В условиях влажного теплого климата после ослабления эрозии могут параллельно протекать процессы выветривания и смыв их рыхлых продуктов, особенно в областях тропических ливней; это исключает существование растительного и почвенного покровов. Постепенно, однако, снос продуктов выветривания становится более медленным, чем их накопление, мощность коры выветривания увеличивается. После прекращения эрозийного смыва элювиального материала оказывается возможным образование устойчивого растительного покрова и почв". Исходя из данного представления Ф.В. Чухров выделяет два периода образования коры выветривания: "до образования почв" (первичные коры выветривания) и "после образования почв" (вторичные коры). В первичных корах структуры сохраняются по всему профилю, во вторичных — происходит перегруппировка вещества под действием почвенных растворов. Ф.В. Чухров считает, что мнение об ускорении выветривания горных пород под растительным покровом не подтверждается и что необходимым условием для образования больших масс аллювиальных продуктов гипергенеза является тектоническая расчлененность непененизированной территории с достаточно высоко поднятыми крупными блоками. Очень большая роль придается и различиям дренажа в процессе образования кор выветривания, причем выделяются: 1) площади интенсивного дренажа и 2) площади пониженного дренажа, чем в значительной степени по этой концепции определяется характер кор выветривания.

Основное замечание к представлениям В.В. Добровольского и Ф.В. Чухрова о подпочвенной коре выветривания заключается в том, что они не пытаются объяснить большой мощности древней коры выветривания и ее отсутствие под почвой в настоящее время, а также совершенно не рассматривают зональность древней аллювиальной толщи.

Ко второй, более подробно разработанной, концепции можно сделать и ряд следующих частных замечаний.

1. Выветривались не только породы, поддающиеся выветриванию, но любые породы, выходявшие на ту или иную ныне реликтовую поверхность, где вообще имело место развитие коры выветривания. Факт приуроченности кор выветривания к определенным плоскостям выравнивания, имеющий огромное геологическое значение, не учитывается разбираемой концепцией.

2. Трудно согласиться с утверждением о меньшей интенсивности выветривания под растительным покровом. Многочисленные эксперименты (Матвеева и др., 1975) показали, что генерируемые в почве гумусовые кислоты оказывают более интенсивное воздействие на горные породы и пороодообразующие минералы, чем чистая метеорная вода. Л. К. Яхонтова (личное сообщение) показала, что окисление рудных минералов при участии бактерий идет примерно в 100 раз быстрее, чем окисление свободным кислородом. Существование голых скал, выступающих над почвенным покровом, может рассматриваться как полевое доказательство того же положения. Только более быстрым разложением горных пород под почвой по сравнению с воздействием метеорных вод на обнаженную поверхность горной породы можно объяснить сохранность скальных останцов.

3. Сомнителен для условий теплого и влажного климата смыл продуктов выветривания вплоть до исключения растительного и почвенного покрова. Интенсивность развития растительности во влажных тропиках (и даже субтропиках) настолько велика, что полностью зарастают горные ущелья и даже скалы в недавних дорожных выемках (Прибатуме, Вьетнам). Неясно также, как при столь интенсивном смыве может возникнуть "до образования почв" мощная кора выветривания.

4. При предполагаемом интенсивном расчленении территории не может происходить равномерный смыл по всей поверхности; размыв в этом случае должен идти по овражной и речной сети с сохранением поверхности и растительности в межовражном пространстве, что противоречит высказанному предположению.

Почвенная гипотеза. Почвенная гипотеза (Петров, 1967) предполагает, что континентальное выветривание ограничивается почвенным процессом, а кора выветривания является полным аналогом современной почвы, но образовалась в эпохи длительного относительного тектонического покоя земной коры и господствовавшего в эти эпохи климата, исключительно благоприятного для развития процессов выветривания.

Наблюдающиеся различия между корой выветривания и современной почвой, как и своеобразие коры выветривания, с этой точки зрения находят хорошее объяснение, приводимое вкратце ниже.

Наиболее важное место в рассматриваемой гипотезе занимает предположение, что мощная кора выветривания формировалась только в исключительно редкие этапы истории Земли и примерно одновременно на огромной территории. Такие эпохи, по-видимому, приуроче-

ны к перерывам между крупными этапами тектонической активности. К сожалению, как это было показано выше, определение возраста эпохи выветривания в настоящее время весьма затруднено. Однако детальный анализ имеющихся объективных данных по возрасту кор выветривания на всей территории СССР и сопредельных стран показал, что имеющиеся факты не противоречат предположению об одновременности корообразования на больших территориях и о приуроченности их к небольшому числу эпох относительного тектонического покоя.

Из различий между современной почвой и корой выветривания требуют объяснения: 1) исключительно большая мощность кор выветривания; 2) отсутствие в них органических остатков; 3) отсутствие в структурных породах коры выветривания корней следов роящихся животных и других подобных почвенных образований; 4) характер рельефа эпохи корообразования.

Рассмотрим причины всех этих различий исходя из имеющихся данных по коре выветривания.

Наиболее важен вопрос о причинах возникновения почв мощностью 100 м и более, тогда как мощность современной почвы порядка 1–2 м, изредка 5–6 м. Однако следует учитывать, что современные почвы геологически чрезвычайно юные и возраст их не превышает 5–20 тыс. лет. Общеизвестно, что почва – растущее природное образование и может быть вычислена скорость ее роста. В результате сопоставления толщины слоя почвы на археологических объектах, геологического возраста современных почв и других подобных образований удалось получить среднюю обоснованную цифру скорости роста почвы – примерно на 1 см в 100 лет в средней полосе Европы. Таким образом, даже при средней европейской скорости роста почвы достаточно миллиона лет, чтобы образовалась стометровая почва. Однако при этом обязательно условие постоянства дневной поверхности и растительности, что в свою очередь возможно только на выровненной поверхности и при отсутствии больших горообразующих подвижек. Наиболее вероятно, что в эпоху корообразования были более благоприятные условия почвообразования, чем сейчас в Средней Европе (большая влажность, высокая температура и богатая растительность), а поэтому можно думать, что для образования стометровой почвы могло потребоваться значительно меньшее время. Приведенные соображения позволяют считать, что достаточным фактором для образования почв с мощностью, равной мощности коры выветривания, при прочих благоприятных условиях является длительный, хотя бы относительный, тектонический покой и как следствие – устойчивость дневной поверхности и состава растительности. Вероятно, первые же значительные тектонические движения нарушают создавшееся равновесие, меняется климат и растительность, а почва, теряя органическую часть, превращается в кору выветривания.

Отсутствие органических веществ в коре выветривания, по-видимому, обусловлено ее древностью. В современных почвах существ-

вуют два важнейших компонента — относительно инертная, залегающая на месте силикатная часть и переменная органическая. Органическая часть почвы все время расходуется; чем ниже по профилю, тем ее меньше. Возобновляется органическая часть за счет жизнедеятельности поверхностных растений и почвенных организмов. Естественно, если исчезает растительное сообщество, поставляющее органическое вещество, то исчезает, израсходовавшись до конца, и органическая часть почвы. Сама почва при этом прекращает свое существование, перейдя из органо-силикатного образования почвы в чисто силикатную кору выветривания.

Облик почвы огромной мощности, конечно, должен быть частично близок, частично отличаться от почв малой мощности. Важнейший общий признак современной почвы и коры выветривания — их зональность. Все принципиальные горизонты современных почв можно в общем виде проследить и в коре выветривания; конечно, в последнем случае зональность выражается только в изменении силикатной части (Петров, 1967). В качестве различий почвы и коры выветривания обычно указывают на отсутствие в коре выветривания следов корней, кротовин и нор других животных. Вряд ли, однако, это противопоставление существенно, поскольку и в современной почве корневые системы растений, все норы и главная масса почвенной бактериальной жизни концентрируется в самых верхних ее частях. Естественно, что в мощной почве должна быть еще большая концентрация корней и почвенной фауны в самых верхних частях, которая в этом случае неизбежно потеряет структуру материнских пород. К сожалению, сейчас мы не знаем каких-либо признаков, позволяющих достоверно отличать верхние горизонты коры выветривания, потерявшие структуру, от осадочных пород, налегающих на частично размытую кору выветривания. Таким образом, древнюю мощную структурную кору выветривания мы назвали бы реликтом нижних частей почвы эпох тектонического покоя и пенеппенизации.

Крайне важный элемент разбираемой концепции — представление о весьма совершенной пенеппенизации местности, существовавшей в эпоху мощного корообразования. Автору представляется, что существуют следующие прямые доказательства, подтверждающие это положение: а) мощные древние коры выветривания всегда приурочены к реликтам древних поверхностей выравнивания и никогда не встречаются на других формах древнего рельефа; б) исключительно интересны соотношения древних мощных кор выветривания, развитых на известняках, и древнего карста. Нигде в областях развития коры выветривания не известно одновременного карстообразования. При формировании коры выветривания на известняках происходит постепенное и очень медленное замещение кремнистым материалом, но отнюдь не растворение карбонатных пород. Однако после эпохи корообразования, как только начинается хотя бы небольшой подъем местности, сопровождающийся расчленением пенеппена, резко усиливается дренаж, что сопровождается интенсивным растворением известняка и образованием карста. Именно такие соотношения установ-

лены на Урале, где карстообразование происходит под сформировавшейся корой выветривания, остатки которой, нижний горизонт кварцитов и располагающиеся выше маршаллиты проваливаются в карст, образуя характерную карстовую брекчию – горизонт так называемых беляков. Таким образом, можно полагать, что отсутствие карста в эпоху корообразования – характерная ее особенность, свидетельствующая о малом дренаже местности, медленном замещении известняка, и, наконец, о выровненности рельефа.

* * *

В настоящем обзоре автор пытался показать, что древняя кора выветривания – важнейшее геологическое образование, с которым связаны многие виды полезных ископаемых. Изучение коры выветривания способствует пониманию ряда важных сторон геологической истории.

Рассмотрение появившихся в последнее время материалов позволило автору вновь прийти к выводу, что древняя кора выветривания представляет собой реликт мощной почвы, формировавшейся в эпохи длительного тектонического покоя и пенепленизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Алешков А.Н. О возрасте коры выветривания на Южном Урале. – Природа, 1941, № 1.
- Гинзбург И.И. Каолин и его генезис. – Изв. Спб. политехн. ин-та, 1912.
- Гинзбург И.И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала. – Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 81.
- Добровольский В.В. География и палеогеография коры выветривания СССР. "Мысль", 1969.
- Ивангишин М.Н., Ключков В.Т., Личак И.Л., Царовский И.Д., Чернышкова Л.П. Пьезокварцевые пегматиты Вольни. Изд-во АН УССР, 1957.
- Казаринов В.П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. Гостехиздат, 1958.
- Корякин А.С. Опыт изучения метаморфизованных докембрийских кор континентального выветривания на примере Центральной Карелии. – ДАН СССР, 1966, 166, № 1.
- Корякин А.С. Критерии диагностики метаморфизованных кор выветривания (на примере Центральной Карелии). – В кн.: Докембрийские коры выветривания. М., Изд. ВИЭМС, 1975.
- Кравченко В.М., Тетерюк В.К. Микроспоры в остаточных железных рудах Криворожского и Белозерского месторождений УССР. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 5.
- Кузякина Е.П. Комплексное изучение алунитизированных пород Береговского месторождения. – В кн.: Питания развитию продуктивных сил Львівського районів. Изд-во АН УССР, 1960.
- Матвеева Л.А., Соколова Е.И., Рождественская З.С. Изучение выноса алюминия из минералов в гипергенных условиях. "Наука", 1975.
- Петров В.П. Геолого-минералогические исследования уральских белых

- глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. – Труды ИГН АН СССР, 1948, вып. 95.
- Петров В.П. Основы учения о древних корях выветривания. "Недра", 1967.
- Петров Н.П. О происхождении каолинов Ангрена. – В кн.: Геология и полезные ископаемые Узбекистана. Ташкент, "Наука", 1964.
- Петров Н.П., Рубанов И.В. Каолины Ангрена, их вещественный состав, условия образования и пути использования. Ташкент, "Наука", 1960.
- Разумова В.Н. Об участии гидротермальных растворов в формировании древних кор выветривания. – ДАН, 1975, 221, № 2.
- Семашова И.Н. О процессах образования каолиновых глин на примере Ангренского бурогоугольного месторождения. – ДАН, 1959, 128, № 2.
- Сивоконь В.И. Закарпатский каолиноносный район. – В кн.: Месторождения каолинов СССР. "Недра", 1974.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Изд-во АН СССР, 1962.
- Финько В.И., Самогин Н.Д., Чекин С.С. Преобразование микроклина в каолинит при выветривании. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 7.
- Чекин С.С., Самогин Н.Д., Финько В.И. Образование галлуазита при выветривании олигоклаза. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 11.
- Чекин С.С., Финько В.И., Самогин Н.Д. Некоторые особенности преобразования полевых шпатов и мусковита в каолиновых корях выветривания. – В кн.: Каолины. "Наука", 1974.
- Чухров Ф.В. Коры выветривания как источник материала некоторых осадочных руд. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1974, № 12.
- Bartnitzke J.E. Über Vorkommen von Porzellenerde bei Meissen und Halle. – Zs. f. Prakt. Geol., p. 457–479, 1909.
- Bristow C.M. Kaolin Deposits of the United Kingdom Great Britain and Northern Ireland. – 23 Int. geol. Cong. Vol. 15, p. 275, 1969.
- Fox C.S. Bauxite and aluminous laterite. London, 1932.
- Keller W.D., Hanson R.F. Classification and Problems of Hydrothermal Refractory Clay Deposits in Mexico. – Proc. Intern. Clay Conf. 1969, I. Isr. Univ. Press, Jerusalem, 1969.
- Kužvart M. Kaolin deposits of Czechoslovakia – 23 Int. geol. Cong. Vol. 15, p. 47, 1969.
- Metzger A. Die jatulische Bildungen von Suojaröi. – Bull. Com. Geol. Finl., 60, 1924.
- Nicolas J. Sur la genese de quelques kaolinis français. – Silicates industriels, Bruxelles, 1969, 24.
- Rösler H. Beiträge zur Kenntnis einiger Kaolinlagerstätten. – N. Jahrb. Min. Bull., 1902, 15.
- Spaler V. Genesis and age of kaolins near Nogmo South Moravia. – Veda Prirodi, 1936, 17.
- Störr M., Schwerdtner G., Bautze H. Die Beziehungen zwischen dem Stoffbestand der Kaoline in der Deutschen Demokratischen Republik und deren technologischen Eigenschaften. – 23 Int. geol. Cong. Vol. 14. Proceed. of Symp. N 1, Academia Prague, 1968.
- Störr M., Schwerdtner G., Buchwald J. Kaolinlagerstätten der Deutschen Demokratischen Republic. – 23 Int. geol. Cong., 1969, 15.
- Stremme H. Über Kaolinbildung Zs f. Prakt. Geol., 1908.

ЭЛЮВИАЛЬНЫЕ РОССЫПИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

К россыпным полезным ископаемым относятся физически и химически устойчивые в гипергенных условиях минералы исходных пород. Этим определением ограничивается круг объектов, рассматриваемых в настоящем обзоре. Например, вряд ли целесообразно относить дезинтегрированные полевые шпаты нижних зон коры выветривания к числу элювиально-россыпных полезных ископаемых, поскольку они вверх по разрезу быстро изменяются в глинистые минералы. Следует подчеркнуть, что элювиальные россыпи, возникающие при так называемом физическом выветривании, представляют лишь предмет теоретического обсуждения, все практически интересные элювиально-россыпные месторождения связаны с корами выветривания (химического), формирующимися в виде мощных профилей лишь в отдельные эпохи при наличии определенных условий.

Элювиальные россыпи — один из главных промышленных типов месторождений полезных ископаемых формации рудоносных кор выветривания. Как известно, практическое значение россыпей в значительной мере определяется возможностью их быстрого вовлечения в эксплуатацию без значительных капиталовложений.

Наряду с важными промышленными элювиально-россыпными месторождениями редких (Ta, Nb, Be, Ti), малых (Sn, W, Hg, Bi) и благородных (Au, Pt) металлов разрабатываются также россыпи алмазов, барита, пьезокварца, корунда, драгоценных и полудрагоценных камней (топазы, изумруды, сапфиры и др.) и других неметаллических полезных ископаемых.

ГЛАВНЕЙШИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЮВИАЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ

Элювиальные россыпи образуются в контурах материнских пород или руд (интрузивных массивов, эндогенных месторождений или рудоносных осадочных образований). Состав и характер распределения в них полезных минералов также унаследован от субстрата. Пространственная и генетическая связь элювиальных россыпей с материнскими породами позволяет установить общие для них первичные закономерности размещения. К геологическим факторам, определяющим такие закономерности, относятся магматические, структурно-тектонические, литолого-петрографические и др., однако главное условие формирования элювиальных россыпей — развитие мощной площадной коры выветривания с сохранившимися от эрозии нижними и средними зонами профиля. Мощность и строение профиля коры выветривания зависят в значительной степени от состава материнских пород (их устойчивости к выветриванию) и тектонических особенностей района (повышение мощности коры в зонах тектонических нарушений и сланцеватости на контактах и т.д.).

Распространенность кор выветривания и связанных с ними элювиальных россыпей определяется их географическим положением в пределах палеоклиматических поясов определенного возраста. В четвертичное время на территории СССР мощные химические коры выветривания и элювиальные россыпи, подобные месторождениям формации коры выветривания тропических районов Земли, не образуются. Элювиальные месторождения Союза связаны с древними корами выветривания, местами перекрытыми более молодыми осадочными отложениями. Особенно широко развита кора выветривания верхнетриасового возраста. К ней приурочены элювиальные россыпи Урала, Сибири, Казахстана, Украины.

При оценке влияния дизъюнктивных тектонических структур на формирование элювиальных россыпей следует различать нарушения, возникшие до эпохи корообразования, и образованные вновь или омоложенные. С нарушениями первого типа связаны фрагменты линейной коры выветривания. Относительные перемещения тектонических блоков вдоль дизъюнктивных нарушений, возникших вновь или омоложенных после эпохи корообразования, существенно влияют на распространение площадной коры выветривания. В различные периоды коры выветривания находилась на разных уровнях, первоначальное залегание ее нарушалось, на отдельных участках она дифференциально размывалась. В результате абсолютные отметки древней поверхности выравнивания и приуроченной к ней коры выветривания в различных районах того или иного региона значительно варьируют.

В зависимости от степени размыва коры выветривания и сохранности зон ее профиля на дневную поверхность могут выводиться элювиальные россыпи определенного состава. Так, полевошпатовые россыпи характерны только для самых нижних зон кор выветривания. Максимальные содержания апатита, барита и высокоглиноземистых минералов присущи зоне гидрослюд и гидрохлоритов. Алмазы, кварц, топаз, турмалин, корунд хорошо сохраняются во всех зонах кор выветривания вплоть до каолинитовой. В зоне латеритного выветривания растворяется большинство устойчивых к выветриванию минералов и элювиальные россыпи (исключая алмаз, отчасти пироп) не формируются.

Важную роль в формировании элювиальных россыпей играют геохимические факторы. В процессе корообразования породообразующие и аксессуарные (или рудные) минералы ведут себя различно. Первые, как правило, нацело выветриваются (кроме кварца), высвобожденные из минералов петрогенные элементы частично мигрируют, частично переходят в новообразованные минеральные формы. Из исходных пород выносятся кремнезем, щелочи и щелочноземельные элементы. Глинозем и двуокись титана в коре выветривания относительно накапливаются, закисное железо переходит в окисное. Аксессуарные элементы и их минералы, устойчивые в гипергенных условиях, относительно накапливаются в коре выветривания, в результате чего и формируются элювиальные россыпи (при условии обогащения пород субстрата полезными минералами). Как правило, относительное со-

держание полезных минералов в коре выветривания выше, чем в материнских породах, что объясняется общим уменьшением объемного веса пород коры выветривания по сравнению с объемным весом субстрата. Абсолютное по объему содержание полезных минералов в коре выветривания остается обычно тем же, что и в материнских породах.

Геоморфологические факторы во многом определяют распространенность и сохранность образований коры выветривания. Ее формирование происходит в основном в пределах областей пониженных плато, слабосхолмленных равнин (поверхностей выравнивания), интенсивно расчлененных долинами речной сети. Уровень грунтовых вод в таких районах располагается достаточно глубоко, что способствует активной циркуляции грунтовых вод, обогащенных кислородом и углекислотой. Отток грунтовых вод в речные долины способствует выносу растворимых продуктов выветривания из элювиальных отложений.

Классификация неметаллических полезных ископаемых элювиальных россыпей вследствие их значительной разнородности затруднительна. Одним из наиболее удобных принципов, несущих определенную генетическую нагрузку, может быть состав материнского субстрата. При таком подходе вместе с тем обособляются и группы полезных ископаемых, родственных по признаку состава, а отчасти также и использования. В дальнейшем материал излагается со следующей группировкой, не претендующей на большую строгость.

1. Элювиальные россыпи алмаза (первично апокимберлитовые, т.е. связанные с гипербазитами).
2. Элювиальные месторождения химического сырья – барита, флюорита, апатита и фосфоритов (связанные с корой выветривания карбонатных, щелочных и основных пород).
3. Россыпи минералов кремния и алюминия – кварца, высокоглиноземистых минералов, в том числе драгоценных камней, и т.д. (связанные преимущественно с корами выветривания кислых пород).

ЭЛЮВИАЛЬНЫЕ РОССЫПИ АЛМАЗА

Эти россыпи образуются главным образом на кимберлитовых грубках и реже дайках, выходящих на дневную поверхность или перекрытых маломощным плащом делювиальных отложений. По форме они повторяют очертания кимберлитовых тел. Известны также элювиальные россыпи, развитые на терригенных породах (конгломераты, гравелитистые песчаники и др.), вторичных коллекторах алмазов.

Крупнейшая алмазоносная провинция мира – Африка. Ее алмазоносные районы расположены в тропической гумидной зоне и представляют собой преимущественно расчлененный в той или иной степени пенепплен с несколькими поверхностями выветривания. Добыча алмазов из кимберлитов в основном начинается с обработки коры выветривания – “желтой и синей (голубой) земли”. Поэтому большинство элювиальных россыпей в настоящее время обработано и

практический интерес могут иметь только коры выветривания на вновь открытых трубках. "Желтая земля" — нацело окисленный и гидратированный кимберлит, превращенный в глинистую желтоватую до красной пятнистую породу, пропитанную карбонатами кальция и магния и гидроокислами железа и содержащую кристаллы алмаза, пирропа, хромдиопсида, пикроильменита, чешуйки слюды и незначительное количество других минералов, устойчивых к выветриванию. Глубина распространения "желтой земли" на кимберлитовых трубках Южной Африки не превышает 45–50 м по данным О. Штутцера (1935 г.): на трубке Кимберли — 22 м, Премьер — 12 м, Робертс-Виктор — 47 м и т.д. С глубиной "желтая земля" постепенно переходит в темно-коричневую "ржавую землю", а затем в "синюю землю", представленную глинисто-дресвянистыми продуктами выветривания кимберлитов с сохранившейся структурой материнских пород. Кроме алмаза, "синяя земля" содержит посторонние различные включения, псевдоморфозы серпентина по оливину, флогопит, ильменит, пироп, диопсид и энстатит. Интересная особенность "синей земли" — способность к набуханию за короткое время. Глубина распространения "синей земли" варьирует в широких пределах. На трубке Вессельтон она прослежена до глубины 330 м.

Другой кимберлитовый район Африки — Западноафриканский расположен на площади в несколько тысяч квадратных километров в пределах Либерийского щита, сложенного преимущественно гранитоидами верхнего архея (Куликов, Михайлов, 1970). Для кимберлитовых трубок этого региона характерен следующий разрез элювия (трубка "Дружба", сверху вниз): кираса — до 5 м; зона глинистых пород, нацело выщелоченных кимберлитов ("желтая земля") — 3–4 м; зона окремненных выветрелых кимберлитов светлого желтовато-коричневого цвета — 0,5–1,0 м; зона выщелоченных кимберлитов светлого зеленовато-серого цвета с сохранившейся структурой материнских пород ("синяя земля") — 7–10 м; порфиновые базальтоидные кимберлиты почти черного цвета, слабо затронутые выветриванием.

Общая мощность коры выветривания кимберлитов в Африке достигает 200–350 м и более. Элювиальные россыпи, развитые на кимберлитах, обычно отличаются высоким содержанием алмазов (до 200–300 карат на м³). Так, в ЮАР в 1966 г. добыча алмазов составила 6 млн. карат, в основном за счет расширения работ на новой алмазной трубке Финш. В 1967 г. при разработке выветрелого кимберлита ("желтой земли") трубки Финш со средним содержанием алмаза 0,52 карата на 1 т здесь добыто около 2 млн. карат. В 1968 г. добыча возросла до 2216 тыс. карат.

В Якутии кора выветривания на кимберлитовых брекчиях некоторых трубок также алмазоносна. Элювиальные россыпи алмаза и коренные его месторождения в подавляющем случае приурочены к породам кимберлитовой фации щелочно-ультраосновной формации среднего палеозоя и мезозоя. Кора выветривания в алмазоносных районах Якутии развита на карбонатных породах рифея, кембрия, ордови-

ка и силура, кимберлитах и трапхах пермо-триасового возраста и по времени своего образования относится к двум эпохам: допермской (верхнедевонской — нижнекарбонной) и верхнетриасовой.

Допермская кора выветривания формировалась в условиях аридного климата; мощность ее меньше, чем у верхнетриасовой. В корках выветривания кимберлитов отсутствует зональность, преобладает монтмориллонит при незначительном содержании гидрослюд. Мощность коры обычно не превышает 10–15 м. Кора установлена на некоторых кимберлитовых трубках ("Сатыканская", "Восток", "Победа") в Далдыно-Алакитском районе, где как сами кимберлиты, так и развитая на них кора выветривания перекрыты терригенными отложениями перми и трапхами пермо-триасового возраста (Рожков, 1963). Формирование трубок этого района происходило в интервале от верхнего силура до карбона. Следовательно, корообразование на кимберлитах могло происходить в верхнем девоне — карбоне.

Характеристика допермского элювия кимберлитов проводится на примере трубки "Сытыканской". Древний элювий кимберлитов этой трубки вскрыт на глубине 86,0–86,5 м и представлен интенсивно выветрелой вязкой породой грязновато-серого цвета. Перекрывают элювий сланцы, песчаники, алевролиты и долериты пермского возраста. Реликтовая структура кимберлитов в коре выражена плохо, из первичных минералов сохранились хлоритизированная слюда и мелкие зерна пикроильменита; вторичные минералы представлены магнетитом, образующим густую мелкую вкрапленность по трещинкам. Ниже до глубины 94,0 м сильно выветрелый кимберлит зеленовато-серого цвета становится более плотным. Крупные зерна пиропы, интенсивно выветрелые, местами нацело замещены вторичными минералами. Мощность коры достигает 10 м и более (вдоль контактов). Переход от незатронутого выветриванием кимберлита к выветрелым зонам постепенный, зональность не установлена. Песчаная фракция выветрелых кимберлитов (класс +0,25 мм) представлена магнетитом, ильменитом, пиропом, гематитом, моноклинным пироксеном, выветрелыми обломками кимберлитовой брекчии, кварцем, флогопитом и хлоритом.

Верхнетриасовая кора выветривания образовалась в условиях теплого гумидного климата, мощность ее до размыва превышала 30–50 м. В составе коры выветривания осадочных пород, вмещающих кимберлиты, преобладают гидрослюды и каолинит. Верхнетриасовый возраст корообразования на кимберлитовых трубках доказываётся убедительно на примере коры выветривания трубок "Аэрогеологической" и "Таежной", перекрытой юрскими отложениями. Таким образом, формированию нижеюрских алмазонасных отложений предшествовала эпоха выветривания кимберлитов, затем их частичный размыв и концентрация алмазов в иреляхской толще.

Верхнетриасовые элювиальные россыпи алмазов установлены на трубках "Зарница", "Иксовая", "Полярная", "Амакинская", "Таежная", и др. Образования коры выветривания кимберлитов чаще всего представлены глинисто-дресвянистыми породами грязно-зеленого, серого

или желтого цвета, в состав которых входят глинистые минералы, гидрослюды, хлориды и гидроокислы железа. В профиле коры выветривания выделяются три зоны (сверху вниз): монтмориллонитовая, гидрослюдистая и дезинтеграции. Монтмориллонитовая зона распространена ограниченно.

Широко распространены элювиальные россыпи алмаза, связанные с вторичными коллекторами – различного рода терригенными породами. Так, в Бразилии известны элювиальные россыпи, развитые на метаморфизованных докембрийских изверженных породах (район Диамантинс в штате Минас-Жерайс), древних алмазоносных конгломератах ледникового происхождения в отложениях свиты лаврос (кембрий), а также более молодых нижнепермских и меловых алмазоносных конгломератах (штаты Мату-Гросу, Гояс и Байя). Содержание алмаза в россыпях 0,5–1 карат на 1 м³. Около 90% алмазов относятся к ювелирным сортам. В штате Байя добываются также карбонадо. В Гайане элювиальные россыпи известны в бассейне р. Мазаруки на базальных конгломератах свиты ророима (кайтеур) предположительно триасового возраста. В Индии элювиальные россыпи алмазов известны на выветрелых песчаниках и конгломератах свиты карнаул и нижняя рева, а также в окрестностях г. Панна.

Из алмазоносных россыпей поступает значительная часть попутно добываемых ювелирных пироба и хризолита.

ЭЛЮВИАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Скопления барита в коре выветривания известны в США в штатах Вирджиния, Джорджия, Миссури, Теннесси и Арканзас. В штате Миссури (округ Вашингтон) барит добывается из элювиальных россыпей, образовавшихся в результате выветривания баритсодержащих доломитов кембрийского возраста (серия потоси). Баритсодержащие залежи мощностью 8–12 м приурочены к пологим склонам холмов и состоят из глин с включениями барита размером от крупинок до глыб весом 90 кг и более. Обычно барит концентрируется в прослой, разделенные слоями безрудных глин. Содержание барита составляет 5–25%. Кроме барита, в глинах присутствуют обломки кремней, кварца и доломита. В округах Миллер и Морган размеры залежей барита меньше (длина до 60 м, мощность 4–6 м), но встречаются залежи мощностью и до 15 м. Обломки барита мельче, чем в округе Вашингтон, но содержание его в элювии больше (до 20% и более).

В штате Теннесси месторождения барита приурочены к полосе карбонатных пород кембрия, ордовика и силура и расположены в восточной части штата в районах городов Суитгуотер (округ Монро), Атенс (округ Мак-Минн) и Дель-Рио (округ Кок). Элювиальные месторождения барита – продукт выветривания баритсодержащих доломитов, на которых они залегают в виде покровов мощностью 3–6 м, и состоят из глин с включениями кусков твердого кристаллического барита. Последние часто окрашены окислами железа или покрыты

тонкой корочкой твердого лимонита. Типичный анализ барита (в вес. %): $BaSO_4$ - 97,5, Fe_2O_3 - 0,42, SiO_2 - 0,41. В штате Джорджия разрабатываются крупные месторождения остаточного типа, главные из которых находятся близ Картерсвила (округ Бартоу). Барит образует включения в трещинах и пустотах нижнекембрийских карбонатных пород формаций шейды и ром, продукты выветривания которых концентрируются на поверхности кембрийских отложений и представлены глинами с гнездами барита. Порода содержит около 30% барита. В штате Миссури баритсодержащие толщи покрыты почвенным слоем незначительной мощности, в штатах же Теннесси и Джорджия мощность вскрыши достигает 15-18 м.

В СССР некоторое время эксплуатировалась элювиальная баритовая россыпь Медведевского месторождения на Урале.

Оригинальная флюоритовая элювиальная россыпь известна на Покрово-Киреевском месторождении, расположенном в восточной части сочленения Донецкой субгеосинклинали с приазовским кристаллическим массивом. Этот район расчленен на ряд глыбовых структур, которые в свою очередь разбиты более мелкими нарушениями на отдельные дифференцированно опущенные блоки. Флюоритовое оруденение локализовано в пределах одного из таких блоков и приурочено к мелкозернистым пелитоморфным, местами доломитизированным и битуминозным известнякам турне и карбонатизированным ортофирам и кератофирам верхнего девона. Рудное тело представляет собой метасоматическую залежь карбонатно-флюоритовых и полевошпатово-карбонатно-флюоритовых руд, образовавшихся в результате метасоматического замещения известняков и ортофигов. Генетически оруденение связано с герцинской интрузией апатитовых щелочных пород, расположенной непосредственно в районе месторождения и сложенной малиньитами, лувритами и нефелиновыми сиенитами с переходными гибридными разностями между ними. Кора выветривания на первичных рудах представлена рыхлой песчано-каолиновой породой, содержащей мелкие зерна и агрегаты зерен флюорита, количество которого в элювии достигает иногда 90%.

Элювиальные россыпи апатита в основном приурочены к коре выветривания, развитой на ультраосновных-щелочных, щелочных и габброидных породах. Наиболее широко такие россыпи распространены в пределах Украинского щита, в его северо-западном (Коростенский плутон) и в центральном (Корсунь-Новомиргородский плутон) районах. Габброидные породы северо-западного района с повышенными концентрациями апатита образуют несколько массивов в центральной части Коростенского плутона (Володарск-Волинский, Чеповицкий, Федоровский, Ушомирский и Юровский и другие массивы; Юрьев, Бойко, 1974). Месторождения связаны с корами выветривания габбро, габбро-норитов и в меньшей степени - габбро-анортозитов и анортозитов. Наиболее богатая элювиальная россыпь апатита связана с корой выветривания габбро Стремигородского месторождения. Мощность ее достигает 40 м. В коре выветривания происходит обособление апатита и ильменита, которое наиболее четко фикси-

руется в верхней зоне. Относительное количество апатита снизу вверх уменьшается от 60–70 кг/м³ в материнских породах до 30–40 кг/м³ в верхней зоне коры выветривания; содержание же ильменита увеличивается от нижних зон к верхним. Учитывая площадное распространение в регионе мощной коры выветривания, комплексный характер элювиальных россыпей (apatит, ильменит, циркон и др.), возможность попутного получения различных концентратов, в том числе и апатитового, хорошие показатели обогащения песков и, наконец, сравнительно большое количество аналогичных месторождений, можно уверенно говорить о высокой перспективности подобного типа элювиальных апатитовых россыпей. В пределах Корсунь-Новомиргородского плутона, занимающего более 4 тыс. км², выделяются Новомиргородский, Городищенский, Смелянский, Терновский и Междуреченский габбро-анортозитовые массивы, в коренных породах которых и их корях выветривания установлены повышенные содержания апатита, сопровождающиеся промышленными концентрациями ильменита (Юрьев, Бойко, 1974).

Апатитоносные коры выветривания, развитые на эффузивных породах эффузивно-осадочной серии верхнего протерозоя, известны в северо-западной части Украинского щита на площади Овручского кряжа. Практический интерес представляют элювиальные россыпи коры выветривания трахиандезитовых порфиров и диабазов збраньсковской свиты. Апатита содержится 4% при повышенных содержаниях лейкоксена и ильменита. В последние годы разведана элювиальная апатитовая россыпь в коре выветривания ультраосновных-щелочных пород Слочеванского массива. Кора выветривания мощностью 16,5 м залегает на глубине 22–38 м и перекрывается мезо-кайнозойскими осадками. Свободный апатит распределяется в коре выветривания сравнительно равномерно.

Элювиальные россыпи апатита, связанные с корой выветривания ультраосновных-щелочных массивов, известны в различных районах Сибири. Один из таких массивов располагается в зоне ультраосновных-щелочных пород Кокчетавской глыбы. Этот трещинный интрузив протяженностью до 4 км при ширине до 300 м залегает среди верхнепротерозойских кварцево-слюдистых и графитистых сланцев и гранито-гнейсов. Массив сложен преимущественно щелочными метасоматитами (диопсид-авгитовыми, меланит-биотит-пироксен-кальцитовыми), пироксенитами, карбонатитами и щелочными сиенитами. Кора выветривания мощностью до 30 м развита в основном по биотит-диопсидовым породам и магнетит-apatитовым метасоматитам. Карбонатиты в коре выветривания полностью выветрелые и представлены рыхлым охристым, гидрослюдистым и глинистым материалом. Распределение минералов в зоне магнетит-apatитовых образований неравномерное. Преобладают апатит + штаффелит (15–60%), магнетит (5–20%), гидрослюды (1–30%) и глинистые минералы (15–30%). Интересное россыпное проявление апатита установлено на Ошурковском месторождении, кора выветривания которого развита на апатитоносных диоритах. Месторождение расположено в низкогорном районе,

расчлененном притоками р. Селенги. Мощность элювия не превышает 5–7 м.

Элювиальные фосфориты известны в различных районах Сибири. В качестве примера приводится характеристика фосфоритоносной коры выветривания, развитой на верхних горизонтах Тамалыкского месторождения в Кузнецком Алатау на водоразделе рек Ассука и Багзаса, правых притоков р. Теренсу. Пласты и линзы фосфоритов залегают в толще известняков и кремнисто-углисто-глинистых сланцев нижнего кембрия, прорванных дайками диабазов и порфиритов и штоками гранодиоритов. Основные залежи фосфоритов приурочены к верхней части продуктивного горизонта. Алюмосиликатные вулканогенные и осадочные породы нижнекембрийского возраста, заключенные в них фосфориты, а также прорывающие их изверженные породы на значительной площади подвергнуты выветриванию, возраст которого датируется палеогеном. В коре выветривания выделяются зоны дезинтегрированных материнских пород, гидрохлорит-гидрослюдисто-монтмориллонитовая, каолиновая зона с гидроокислами железа и примесью гидрохлорита и гидрослюд. Элювиальные образования распространяются на глубину 5–30 м, по зонам тектонических нарушений выветривание проникает до 200–300 м.

По фосфоритам и фосфатным породам формируются остаточные продукты выщелачивания и остаточно-инфильтрационные образования. К первому типу относятся некоторые разновидности фосфоритов, образованных в результате выноса карбонатного и углистого материала из первичных фосфоритов в зоне гипергенеза при некотором инфильтрационном перераспределении апатита. Обогащенные при формировании коры выветривания фосфориты широко распространены в верхних горизонтах месторождения. Содержание P_2O_5 в таких фосфоритах 3–5%. В нижних горизонтах коры выветривания кремнистые фосфориты сменяются кремнисто-карбонатно-фосфатными разновидностями с более низким содержанием P_2O_5 . Обогащение в коре выветривания происходит в результате выщелачивания карбонатов (Цыкин, 1968). В Восточном Саяне элювиальные фосфориты известны также на месторождениях Сайбинском, Большеджебартинском и Телекском.

ЭЛЮВИАЛЬНЫЕ РОССЫПИ МИНЕРАЛОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Месторождения этой группы формируются преимущественно в корах выветривания кислых магматических и метаморфических пород – гранитоидов, пегматитов, вторичных кварцитов, гнейсов. Полезный минерал в них может относиться к числу породообразующих (элювиальные кварцевые пески, высокоглиноземистые минералы), но большее значение в целом имеют концентрации редкого кристаллосырья – горного хрусталя, драгоценных и полудрагоценных камней.

Элювиальные месторождения кварцевых песков образуются при выветривании аляскитовых гранитов, гранито-гнейсов, песчаников, кварцитов и других пород, содержащих свободный кварц в повышенных количествах. Кварц в элювиальных песках представлен зернами

остроугольной формы. Для песков типично присутствие глинистых минералов и полевых шпатов, затронутых выветриванием. Масштабы таких месторождений обычно значительны. Крупные россыпи кварцевых песков известны на Урале, в Западном Казахстане, в Прибайкалье (Харгинское месторождение песков).

Россыпи высокоглиноземистых минералов (кианит, андалузит, силлиманит) известны в США и СССР. Основным потребителем такого сырья являются карамическая и алюминиевая промышленность. Максимальные концентрации высокоглиноземистых минералов приурочены к корам выветривания, развитым на метаморфических породах и вторичных кварцитах. Группа таких месторождений разрабатывалась в штате Виргиния (США). Добыче подвергался глинистый элювий мощностью 12–15 м, развитый на кембрийских кварцитах, ассоциирующихся с серицитовыми сланцами. Среднее содержание кианита в кристаллических сланцах месторождения Бейкер составляет 30%, на участке горы Уиллис понижается до 20%, в коре выветривания резко возрастает. Аналогичные россыпи кианита известны в штате Северная Каролина. Так, в россыпях района Кларкевилл кианита содержится 600–700 кг/м³.

В СССР россыпные проявления высокоглиноземистых минералов известны в Мугоджарах и Казахстане (месторождение Семиз-Бугу).

Элювиальные россыпи корунда и пространственно и генетически связанных с ним высокоглиноземистых минералов известны в СССР (Семиз-Бугу), Южной Африке и США. Корундоносные коры выветривания обычно развиты на вторичных кварцитах (Казахстан) и реже на перидотитах и габбро-норитах (США). Высокая сопротивляемость выветриванию главных минералов вторичных кварцитов и особенно кварца, корунда, андалузита, диаспора и алунита способствует концентрации их в коре выветривания и формированию элювиальных россыпей.

Драгоценные камни — характерная для россыпей группа полезных минералов. Будучи стойкими к химическому выветриванию, они прекрасно сохраняются в мощных корах выветривания, но в отличие от благородных металлов и таких рудных минералов, как касситерит, драгоценные камни быстро измельчаются в процессе поверхностной транспортировки. Именно поэтому особенно большое значение имеют элювиальные и близкие к ним россыпи. Так, ведущую роль играют элювиальные россыпи в добыче пироба (преимущественно попутно с алмазом), аметиста, топаза, хризолита, и в значительной мере берилла, турмалина, демантоида, цитрина, рубина и сапфира.

Промышленные остаточные элювиальные месторождения аметиста известны в корах выветривания аметистоносных покровных базальтов в Бразилии и Уругвае, а также в коре выветривания пегматитов Мадагаскара и района Ивакамбико в Южной Родезии, где в гранитах и сиенитах отмечены многочисленные аметистовые жилы выполнения.

Элювиальные россыпи топазов разрабатываются в Бразилии, в провинции Минас-Жерайс и в округе Минас-Новас. Кора выветривания развита на кварц-топазовых грейзенах и пегматитах. Кри-

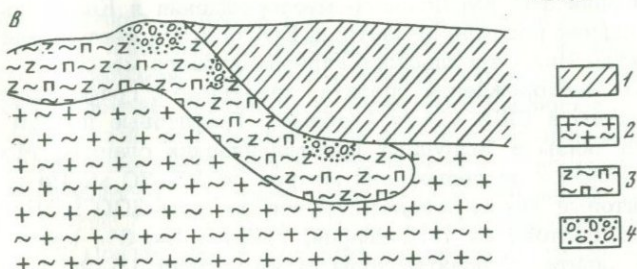
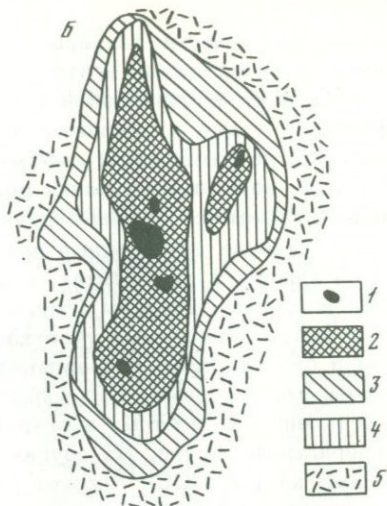
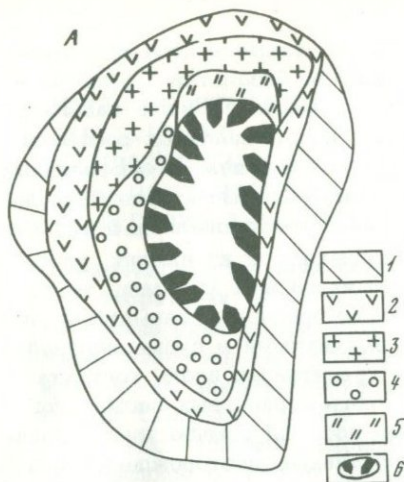


Схема строения миаролово-камерного пегматита (А), план (Б) и разрез (В) образующейся за счет него эллиптической россыпи

А: 1 - пегматит письменной структуры; 2 - пегматит пегматоидного строения; 3 - крупноблочный полевой шпат; 4 - блоковый кварц; 5 - слюда; 6 - занорыш с кристаллами кварца. Б: 1-4 - зоны разной концентрации горного хрусталя, убывающей к краям россыпи; 5 - обедненный ореол россыпи. В: 1 - четвертичные отложения; 2 - каолинизированный гранит; 3 - каолинизированный пегматит; 4 - обломки и кристаллы кварца

таллы топаза желтовато-красного и винно-желтого цвета, иногда прозрачные, бесцветные. При выветривании коренных пород топаз почти не поддается химическим изменениям и в коре выветривания обычно встречается в виде хорошо сохранившихся кристаллов совместно с кварцем и бериллом.

Драгоценные пироп и перидот (желтовато-зеленый оливин) известны в штате Аризона (США) в коре выветривания, развитой на базальтах. В штате Монтана в каолинизированном элювии даек лампрофировых пород мончикит-камptonитового ряда содержатся прекрасного качества ромбоэдрические кристаллы сапфиров. Светло-го-

лубые или зеленые сапфиры установлены также в коре выветривания даек слюдисто-авгитовых андезитов, базальтов и ультраосновных пород разных районов страны. В Индии и Бирме сапфиры, рубины, а также альмандины добывают из элювиальных россыпей, развитых на измененных метаморфических породах. В элювиальных россыпях коры выветривания редкометаллических пегматитов Ату-Лигоньи (Мозамбик), помимо рудных, добывается ювелирный турмалин.

На Украине драгоценные камни извлекаются из элювия, развитого на камерных пегматитах, содержащих горный хрусталь, топаз, морион и другие минералы (фиг.). Топаз-морионовые пегматиты располагаются локальными участками, вытянутыми в субмеридиональном и субширотном направлениях в гранитоидах вдоль контакта с основными породами. Большинство топаз-морионовых пегматитов хрусталеносны, поэтому элювиальные россыпи обычно имеют полиминеральный состав. Из других элювиальных месторождений драгоценных камней СССР следует упомянуть хризолитоносные россыпи (по рудным оливинитам) Кугдинского месторождения в Красноярском крае и увальную россыпь демантоида Бобровского месторождения (по серпентинитам Нижнетагильского гипербазитового массива).

Элювиальные месторождения графита, связанные с графитовыми сланцами, известны в США (штат Алабама). Графитовые породы образуют крупные линзы в безрудных кристаллических сланцах. Мощность линз колеблется от нескольких метров до 25-30 м. По простиранию графитовые линзы прослеживаются до 200-300 м. Невыветрелый сланец состоит из 75% кварца, графита 2-10%, мусковита, серицита и пирита. Мощность коры выветривания 15-20 м, пирит в зоне выветривания разрушается полностью, среднее содержание графита в элювии 2,5%.

Побочными минеральными продуктами, получаемыми при обогащении песков металлоносных элювиальных россыпей, связанных с магматическими и метаморфическими породами, могут быть различные глинистые породы, калиевый полевой шпат, слюды, кварц. Их всегда следует учитывать при разведке элювиальных россыпей.

ЛИТЕРАТУРА

- Куликов Г.В., Михайлов Б.А. Фациальные типы кор выветривания на кимберлитах Западной Африки. - В кн.: Кора выветривания. "Наука", 1970, вып. 11.
- Рожков И.С., Михалев Г.П. и др. Алмазонасные россыпи Западной Якутии. "Наука", 1967.
- Рожков И.С. Древняя кора выветривания на кимберлитовых породах. - В кн.: Кора выветривания. "Наука", 1963, вып. 6.
- Юрьев Л.Д., Бойко Д.Д. Состояние изученности и перспективы выявления апатитового сырья на Украине. - Экспресс-информация ВИМС, 1974, сер. IV, вып. 2.
- Цыкин Р.А. Кора выветривания на участке Тамальского месторождения фосфоритов (Кузнецкий Алатан). - Труды СНИИГТИМС, Красноярск. отд., 1968, вып. 60.

**РОЛЬ СОВРЕМЕННОЙ ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ
ОБСТАНОВКИ
И ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ
ПРИ СОСТАВЛЕНИИ КАРТ
КАТЕГОРИЙ ТРУДНОСТИ ОПОИСКОВАНИЯ**

При современном состоянии геологической изученности и опосредованности территории СССР все большую актуальность приобретает проблема выявления трудно открываемых объектов — скрытых и погребенных аллохтонными отложениями месторождений, а также вскрытых эрозией, но замаскированных продуктами выветривания. Этим обусловлено быстрое развитие специальных исследований природных и ландшафтных условий поисков с составлением соответствующих карт, начавшихся во второй половине пятидесятых годов, когда особенно широко развернулись поиски с применением геохимических методов (Глико, Шарков, 1967). Были выполнены специальные исследования ландшафтных условий поисков (Глазовская, Макунин, 1961; Перельман, 1961), а в учении о поисках сформулированы и рекомендованы положения о проведении районирования с выделением площадей, подлежащих опосредованному геохимическими методами различными способами в зависимости от биоклиматических условий, мощности и состава четвертичных отложений (Перельман, Шарков, 1957; Красников, 1959, 1964). Расчленение территорий с учетом мощности рыхлого покрова получило название районирования по категории трудности опосредованности. Вначале такое районирование производили в крупных и средних масштабах в сравнительно однородных геологических и ландшафтных условиях степей и предельной равнины (Красников, 1959; Прозоров и др., 1963). Одновременно осуществлялось более широкое изучение природных условий поисков, учитывающее фактор геологического строения (Красников, 1959; Красников, Глико, 1960). В дальнейшем при районировании с поисковыми целями крупных неоднородных по геологическому строению и более сложных по ландшафтным условиям регионов полнее использовали учение о ландшафтах и ореолах рассеяния, шире определили научные принципы и детально разработали методику составления карт категорий трудности опосредованности (Глико, 1968; Фокин, Миляев и др., 1968). Научной основой этого специального картирования в сложных горно-таежных условиях стали представления о геохимическом и элементарных ландшафтах (Глазовская, Макунин, 1961; Перельман, 1961), позволяющие выделять отличающиеся друг от друга районы по характеру биоклиматических зон и условиях миграции рудных элементов, отражающих различие в физико-биохимических процессах гипергенеза в формировании рыхлого покрова и вторичных ореолов рассеяния (Глико, 1968; Миляев, Фокин, 1963; Сафронов, 1968; Серегин, 1962, 1971; Соловов, 1963; Фокин, Винокуров и др., 1968; Шарков, 1964; Глико, 1971; Демиденко, 1971; Зайцева, 1971).

Большое внимание на составление карт категорий трудности опoискoвания (КТО) оказало введение понятия o представительном горизонте поисков (Еремеев, 1963), поскольку оно позволило внести известную завершенность в решение вопроса o достоверном опoискoвании, которое по существу являлось основной методической задачей после введения в обиход понятия o КТО (Мирошниченко, 1963; Глико, 1963; Демиденко, 1971).

Дальнейшие разработки были направлены на уточнение положения представительного горизонта в геологическом разрезе. Одновременно с этим дифференцированной оценке подвергается значение поисковых признаков в различных генетических типах четвертичных отложений, разрабатывается методика использования карт четвертичных отложений для составления карт КТО, выясняется распространенность и степень сохранности древних кор выветривания, в которых рудные тела и первичные ореолы претерпевают глубокие преобразования с превращением в ослабленные вторичные ореолы рассеяния, а в некоторых случаях в верхних горизонтах рудные элементы подвергаются полному выщелачиванию.

В последние годы возникла необходимость в составлении мелко-масштабных карт КТО с целью ориентации в многообразных природных условиях поисков на обширной и разнообразной по строению территории СССР, типизации природных условий и наиболее рационального планирования поисковых работ. Методика составления мелко-масштабной карты СССР разработана О.А. Глико, А.М. Демиденко, Н.И. Березовской (в составлении карты принимали также участие М.С. Милев, А.Н. Фокин, Н.И. Грехнев, Г.М. Семенов, Г.Е. Гуленок).

КАРТЫ КАТЕГОРИЙ ТРУДНОСТИ ОПОИСКОВАНИЯ

Карты категорий трудности опoискoвания составляются с целью установления достоверной методики поисков на площадях различной трудности выявления прямых поисковых признаков оруденения. Категории трудности опoискoвания определяются глубиной залегания представительного горизонта поисков (ПГ) от дневной поверхности и, следовательно, трудовыми затратами, необходимыми для его достижения. По определению А.Н. Еремеева (1963), ПГ — это наиболее приближенный к дневной поверхности горизонт максимального и достаточно надежного развития ореолов рассеяния.

Над месторождениями секущего структурного типа, вскрытыми эрозией, ПГ приурочен обычно к коре выветривания, несущей вторичные остаточные ореолы рассеяния, что и определяет значение коры выветривания при поисках (Глазовская и др., 1961; Глико, 1968; Еремеев, 1963). В более редких случаях, при отсутствии коры выветривания, ПГ приурочен к приповерхностной части коренных пород, в которых развиты первичные ореолы.

У месторождений согласного (пластового) типа, залегающих в стратифицированных толщах и обычно перекрытых пачками слоистых пород, ПГ практически совмещается с рудоносным горизонтом.

Эти различия положения ПГ в геологическом разрезе и территориальная приуроченность преобладающих типов месторождений позволяют на картах КТО территории СССР обособить два типа структур и площадей. Первый тип, с предпочтительным распространением пластовых месторождений, охватывает плиты — Русскую, Скифскую, Туранскую и Западно-Сибирскую; второй — области завершённой складчатости, шиты и Сибирскую платформу. В районах первого типа чаще имеют распространение высокие КТО, при которых ПГ залегает на глубинах до 300–800 м. На площадях второго типа ПГ выходит на дневную поверхность или перекрыт относительно маломощным чехлом рыхлых отложений (до 50–100 м), что обуславливает преобладание площадей относительно низких КТО.

В дальнейшем мы остановимся в основном на особенностях поисков в областях второго типа, охватывающих 76% территории СССР, где кора выветривания и современные ландшафтно-геохимические особенности при поисках имеют особо важное значение.

В настоящее время наиболее целесообразно выделение следующих шести категорий трудности опоискования.

I — ПГ выходит на дневную поверхность, т.е. ореолы рассеяния распространяются на весь почвенный орто-параэлювиальный разрез.

II — ПГ при сильно оподзоленных почвах, развитых на пара-ортоэлювии, приурочен к горизонту В и залегает в 50–70 см от дневной поверхности, его достижение возможно с помощью мелкого бурения и закопшек.

III — ПГ приурочен к коре выветривания, залегающей под покровом склоновых и долинных отложений мощностью 0,5–5,0 м.

IV — ПГ находится под покровом аллохтонных отложений мощностью 5–20 м и приурочен тоже к коре выветривания.

В последних двух случаях применяется мелкое бурение, проходка горных выработок.

V — глубина залегания ПГ до 300 м.

VI — до 800 м. При этом категория V принимается за максимальную при поисках месторождений секущего типа, а VI — пластового.

На площадях I КТО опробование ведется по почвенному горизонту А, на площадях II КТО — по горизонту В. На площадях III и IV КТО опробуется элювий или древняя кора выветривания. При бурении до 300–800 м при наличии древней коры выветривания осуществляется ее опробование, но бурение, как правило, продолжается до уровня неветрелых пород, а при установлении аномалий — и глубже.

Карты КТО составляются в разных масштабах — в крупном, среднем и мелком. Крупномасштабные карты охватывают сотни и первые тысячи квадратных километров. На них производится выделение площадей отдельных КТО. Эти карты обеспечивают проведение достоверного опоискования в крупных и средних масштабах, постоянный контроль надежности выполняемых поисков и оценку достоверности выполненных ранее. Составление карт осуществляется сначала камерально, с использованием имеющихся материалов, и продолжается путем проведения специальных полевых исследований.

На мелкомасштабных картах не всегда возможно выделение площадей по отдельным КТО. Оконтуренные районы в этих случаях характеризуются отношением размеров легко (A) и трудно опознаваемых площадей (B) ($K = A/B$). К первым относятся площади I + II КТО, ко вторым — III + IV + V КТО. Составление карт этих масштабов производится камеральным путем. Мелкомасштабные карты могут быть использованы для типизации условий поисков в крупных регионах и в пределах всей территории СССР, для установления типовых методик, ориентировочной стоимости проведения поисков, для сравнительной характеристики выделенных районов и, наконец, для определения достоверности ранее выполненных поисков. Полученные данные могут быть использованы при оценке направленности поисков, их планировании, для преемственного составления карт КТО в средних масштабах и выбора наиболее экономически выгодных вариантов.

Среднемасштабные карты КТО занимают промежуточное положение и по своему содержанию, и по возможностям их использования. На них с достаточной точностью возможен показ площадей отдельных КТО. В упрощенных вариантах в областях второго типа может быть использован способ выделения площадей, легко и трудно опознаваемых по их отношению. Карты средних масштабов могут служить непосредственной основой для оценки достоверности ранее выполненных поисков.

Для составления карт КТО используются следующие: четвертичные отложений, геоморфологические, древних кор выветривания, почвенные, тектонические и геологические.

На основании тектонической карты выделяются крупные регионы с различным возрастом складчатости и строением. Их группировка приводит к выделению областей двух структурных типов: I — плиты, где возможны месторождения согласного (пластового) типа, и II — области завершённой складчатости, щиты и Сибирская платформа, где встречаются разные структурные типы рудных месторождений, но наиболее распространены месторождения секущего типа. Тектоническая карта также используется для выделения впадин мезо-кайнозойского возраста в областях II структурного типа.

Геологическая карта позволяет оконтурировать районы с разными рудоносными горизонтами в областях I структурного типа, выделить в областях II типа те участки развития мезо-кайнозойских покровов, где они экранируют потенциально рудоносные подстилающие породы.

С геоморфологической карты на карту КТО переносятся контуры горных областей, где процессы гипергенеза значительно отличаются от смежных равнин. В горных условиях древние поверхности выравнивания, а вместе с ними и древние коры выветривания сохраняются в равной степени. Учет абсолютных высот и резкости рельефа позволяет оценить достоверность аэропоисков с помощью самолетов и вертолетов, так как эти величины ограничивают надежное выполнение поисков аэротехническими средствами. Этой цели служит специальная дополнительная карта.

Карта четвертичных отложений при районировании по КТО используется для установления относительного (в процентах) размера площадей распространения отдельных генетических типов четвертичных отложений в каждом районе. Это позволяет в областях II структурного типа определять отношение легко и трудно опосковываемых площадей.

На карте четвертичных отложений проведены границы древнего оледенения и многолетней мерзлоты. Эти границы используются при установлении распространенности наиболее типичных вторичных ореолов рассеяния в зависимости от рельефа и современных биоклиматических условий (см. Использование почвенной карты). Во всех областях, подвергшихся оледенению, проявилась экзарация, и в связи с этим здесь преобладают механические ореолы рассеяния. Многолетняя мерзлота сдерживает проявление биохимического выветривания, благодаря чему физические процессы выветривания являются господствующими; эти особенности получают отражение на карте КТО.

На почвенной карте резко отражается современная биоклиматическая зональность, выраженная различием почвособразующих процессов и размещением различных типов почв. Вертикальная зональность, связанная с горным рельефом, также отражается в зональности почв, кроме того, для горных районов характерны сокращенные профили и каменистость почв. Различная направленность биохимических процессов в почвах и разное их сочетание с физическим выветриванием проявляются и в строении нижних горизонтов почв — в элювии, а также в строении вторичных ореолов рассеяния. Все эти особенности интерпретируются по почвенной карте и наносятся на карту КТО, придавая современной коре выветривания зональную характеристику по особенностям ореолообразования.

Карта поверхностей выравнивания и древних кор выветривания позволяет учитывать распространение кор выветривания, их мощность и минеральный состав, возможное развитие вторичных ореолов рассеяния, необходимую глубину вскрытия для выявления ореолов и их оценки. Эти глубины могут значительно отличаться, так как ореолы обычно выявляются в верхних горизонтах коры, а для их оценки необходимо бурить до невыветрелых коренных пород, вскрывая первичное оруденение. В соответствии с этим на карту КТО наносятся контуры площадей развития древних кор выветривания и приводятся данные о ее распространении, мощности и др.

Ниже остановимся на опыте использования картографических материалов при составлении мелкомасштабных карт КТО, чему способствовала вышедшая из печати в 1973 г. впервые составленная для всей территории СССР Карта поверхностей выравнивания и кор выветривания масштаба 1:2 500 000 (Герасимов, Сидоренко, 1973; Горелов и др., 1971), а также карта четвертичных отложений, составленная коллективом отдела четвертичной геологии и геоморфологии ВСЕГЕИ под руководством Г.С. Ганешина (1969).

Из пяти ярусов ландшафта (Перельман, 1961) для поисков наибольшее значение имеет ярус коры выветривания — носитель вторичных остаточных ореолов рассеяния. Для выделения современной коры выветривания и перекрывающих ее отложений использована главным образом карта четвертичных отложений. При районировании по этой карте приближенно, на основании визуальных оценок определялись площади распространения отдельных генетических типов четвертичных отложений. Для большей надежности процентное количество каждого генетического типа принималось как среднее значение из трех независимых определений. Выделены две группы отложений, имеющих равное поисковое значение.

Группа А — автохтонная, элювиальная, в которую входят выходы слабо выветрелых коренных пород; собственно элювий; значительная часть элювия-делювия, соответствующая элювиальной составляющей этой парагенетической группы, и меньшая — коллювия и коллювия-делювия, представляющая выходы коренных пород и элювием, обычно встречающимися среди этих образований. ПГ в этой группе отложений прослеживается у дневной поверхности или при сильном оподзоливании почв — на глубине 0,5–0,7 м.

Группа Б — аллохтонная. Это в основном склоновые и долинные отложения. Сюда отнесены солифлюксий, аллювий, делювий, ледниковые, озерные и эоловые отложения, делювиальная составляющая часть парагенетической группы элювия-делювия и коллювий-делювий. К этим отложениям приурочены оторванные ореолы и потоки рассеяния обычно удаленные, смещенные по отношению к оруденению и первичным ореолам в подстилающих коренных породах.

Таким образом, геохимические аномалии по-разному, в зависимости от типа вмещающих рыхлых образований и процесса их формирования, связаны с первичными ореолами и рудными телами, размещенными в коренных породах. Непосредственную связь с ними, указывая, таким образом, прямо на возможность местонахождения оруденения под изучаемыми отложениями, имеют аномалии, приуроченные к почвам, развитым по орто- и параэлювию, а также к этим образованиям, перекрытым склоновыми и долинными отложениями, иногда имеющими и более древний мезо-кайнозойский возраст. Аномалии в склоновых и долинных перемещенных рыхлых отложениях и перекрывающих их почв не определяют возможности обнаружения месторождений под ними.

Выявление таких аномалий, наиболее удаленных от первоисточника, — первый шаг поисков, выполняемый главным образом на предварительной стадии при поисках по гидросети (Красников, 1959). Основным этапом являются площадные поиски, когда осуществляются литохимические съемки с опробованием коры выветривания. На этой стадии поисков все отложения аллохтонной группы относятся к экранирующему чехлу, который необходимо преодолеть для дости-

жения залегающего ниже ПГ, приуроченного к коре выветривания.

Результаты опоискования по орто- и параэлювию и древним корам выветривания выделяют эти отложения из общей гаммы рыхлых образований. Получение достоверных результатов площадных поисков предполагает геохимическое опробование обязательно на уровне ПГ, при этом ответ на вопрос - возможно ли обнаружение в пределах опоисковываемой площади рудных месторождений (вскрытых ранее эрозией) или оно исключается? - оказывается однозначным. Столь определенного ответа по результатам опробования других отложений мы не получаем. Отсюда следует, что изучение распространения и положения элювия и древних кор выветривания в геологическом разрезе имеет большое практическое значение, и только зная их и осуществляя поиски по коре выветривания, а при ее залегании у дневной поверхности - по перекрывающим почвам, мы можем уверенно считать, что результаты поисков надежны вне зависимости от их положительного или отрицательного значения.

Каждый район, выделенный по данным карты четвертичных отложений, характеризуется определенным отношением легко и трудно опоисковываемых площадей $K = A/B$. По величине отношения выделяется пять типов районов: $K_1 = \frac{100-80}{0-20}$; $K_2 = \frac{80-60}{20-40}$; $K_3 = \frac{60-40}{40-60}$; $K_4 = \frac{40-20}{60-80}$; $K_5 = \frac{20-0}{80-100}$. K_1 и K_2 соответствуют районам, где

преобладают площади легко опоисковываемые поверхностными методами; K_3 - районам с примерно равным количеством легко и трудно опоисковываемых площадей; K_4 и K_5 - районам с преобладанием трудно опоисковываемых площадей, так как достоверные данные в результате поисков могут быть получены только с применением бурения. Установив КТО для трудно опоисковываемых площадей, можно определить трудоемкость опоискования единицы площади каждого типа с использованием карты районирования по КТО. Были проведены расчеты с определением величины суммарной площади распространения группы A на территории СССР. Оказалось, что эта величина (по предварительным данным) составляет 21% от площади развития областей второго структурного типа и 16% от общей площади территории СССР. Это показывает, что в пределах 76% площади СССР, где наиболее целесообразно применение геохимических поисков, 79% относится к площадям высоких категорий; что без глубинного опоискования в соответствии с установленными КТО результаты применения поверхностных поисков нельзя признать достоверно освещающими всю опоисковываемую площадь, а надежное освещение 21% площади не может считаться достаточным для решения вопроса о перспективности всей площади на выявление искоемых месторождений. Это диктует обязательное применение на площадях высоких КТО таких технических средств (буровые станки), которые обеспечивают достижение ПГ. Таким образом, изученные карты четвертичных отложений позволяют осветить вопрос достоверности опоискования.

Достоверность опосредования районов поверхностными и приповерхностными работами прямо пропорциональна доле в них площадей группы A и составляет при $K_1 - 1,0-0,8$; $K_2 - 0,8-0,6$; $K_3 - 0,6-0,4$; $K_5 - 0,2-0$.

Только на площадях K_1 степень надежности поисков, проведенных на участках A , может считаться достаточной ($> 0,8$). Но и в этом случае нужно иметь в виду, что, если месторождения приурочены к разломам, часто выраженным линейными корами, они могут оказаться в пределах небольших по размерам трудно опосредуемых участков. На площадях K_2 достоверность поисков при их ограничении только легко опосредуемыми участками оказывается недостаточной для оценки перспективности всего района ($0,8-0,6$), особенно в случае приуроченности месторождений к разломам и отрицательным формам рельефа, где развиты склоновые и долинные отложения. Тем более недостаточным оказывается опосредование площадей A в районах с K_3, K_4 и K_5 , где достоверность соответственно имеет значения $0,6-0,4$; $0,4-0,2$ и $0,2-0$.

Таким образом, подтверждается ранее сделанный вывод о необходимости выполнения глубинных поисков на трудно опосредуемых участках (B) с целью получения надежной оценки перспективности района на возможность обнаружения искомым месторождений. Последовательность в поисках — от участков A к участкам B — всегда сохраняет свое значение, так как только углубленное знание геологического строения обеспечивает наиболее целесообразное, экономичное выполнение поисков на закрытых площадях.

Западная часть территории СССР представляет собой в основной области первого структурного типа — плиты, где возможно обнаружение месторождений согласного (пластового) типа. Районирование здесь выполняется на основании распространения того или иного рудоносного горизонта с учетом его стратиграфической приуроченности и литолого-фациального контроля. Поскольку в геологическом разрезе возможны несколько рудоносных горизонтов, при районировании следует ориентироваться на верхний из них или наиболее перспективный. Для разных полезных ископаемых это могут быть разные горизонты. При поисках вскрытых эрозией месторождений в районах второго структурного типа мы имеем дело с единым представительным горизонтом.

Вернемся к содержанию карты КТО. На ней в зависимости от биоклиматических условий и характера почвенного покрова показаны ореолы рассеяния, типичные для современного положения биоклиматических зон. В равнинных условиях в полярных областях показаны механические ореолы физического выветривания; в таежно-лесной зоне — солевые ослабленные ореолы, а при наличии многолетней мерзлоты — ореолы физического выветривания; в степной — солевые ореолы нормальной интенсивности, местами, как и в пустынных условиях, усиленные за счет выпотного режима почвенно-грунтовых вод; в пустынных условиях солевое усиление накладывается на ореолы физического выветривания. В субтропической зоне

развиты глубоко выщелоченные ореолы, устанавливаемые только в средней и нижней частях мощной коры выветривания. В областях, подвергшихся оледенению, благодаря экзарации преобладают ореолы физического выветривания, если не оказываются вскрытыми более древние коры — откопанные. В горных условиях господствуют механические ореолы, но значительные коррективы в эту картину вносят древние коры выветривания, которые тоже находят отражение на карте КТО. Сведения о них заимствованы с карты поверхностей выравнивания и кор выветривания.

ЗНАЧЕНИЕ ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ПРИ СОСТАВЛЕНИИ КАРТ КТО И ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭФФЕКТИВНОЙ МЕТОДИКИ ПОИСКОВ

На карте поверхностей выравнивания и кор выветривания показаны отдельные участки развития площадных древних кор выветривания и многочисленные точки их локального проявления, отмечены их максимальные мощности, возраст, состав, наличие линейных кор, зон окисления пород, обогащенных сульфидами, показаны в разной степени сохранившиеся поверхности выравнивания и их возраст. Последние разделяются на сформированные в условиях длительного денудационного и прерывистого денудационно-аккумулятивного выравнивания. Среди кор выветривания выделяются открытые, погребенные и откопанные. Древние коры имеют широкое, но не повсеместное развитие, в горных условиях они подвергаются размыву. На большей части участков мощность коры достигает 10–50 м, сохраняются глубоко уходящие линейные коры и зоны окисления пород с вкрапленными сульфидами, а следовательно, и зоны окисления месторождений.

Незначительно распространены древние коры в северной части СССР, подвергшейся оледенению, наиболее широко — в южных районах, где они сохраняются даже в горных условиях. Конечно, при высокогорном сильно расчлененном рельефе они в значительной мере эродированы.

Эти особенности четко улавливаются при нанесении на карту кор выветривания границ площадей, подвергшихся оледенению. В горных областях они соответствуют приблизительно площадям современных гольцов, которые на северо-востоке более широко распространены, чем древнее оледенение; в южных областях, наоборот, гольцы развиты внутри контура оледенения. Эти контуры хорошо отражают районы преобладания физического выветривания. Сохранность древних кор в этих границах минимальная, они подверглись здесь экзарации, эрозии и денудации. Древние коры выветривания обуславливают наличие вторичных ослабленных солевых ореолов, что вносит существенные коррективы в картину ореолов. Наличие древних площадных кор выветривания, линейных кор, мощных зон окисления и выщелачивания значительно усложняет поиски и требует при оценке аномалий применения бурения в значительных объемах. В этом

отношении очень показательна характеристика условий поисков в Енисейском крае, которую дал М.Н. Афанасьев (1973, с.10-11): "Большие затруднения при проверке геохимических аномалий в пределах края связаны с широким развитием мощных кор выветривания и зон окисления, проникающих на глубину 100 м и более. В этих условиях оценка рудопроявлений требует проведения значительных объемов горных и буровых работ".

Сведения о древних корках выветривания, суммированные на картах КТО, свидетельствуют о широком распространении таких сложных условий оценки аномалий на территории СССР. Этот неблагоприятный фактор поисков, до настоящего времени недооценивающийся, должен учитываться впредь при проектировании и проведении поисковых и оценочных работ. Необходимо отметить, что при сравнительно хорошей сохранности древних кор выветривания их верхние горизонты часто на несколько метров (3-5 м) могут оказаться выщелоченными. М.А. Глазовская (1961), детально изучавшая условия поисков на Южном Урале, А.С. Миляев и А.Н. Фокин (1963), исследовавшие условия поисков в аридной зоне, указывают, что при мощности кор более 40 м рудные элементы могут оказаться полностью удаленными из верхнего горизонта. Наличие зон выщелачивания может быть также связано и с наложенными, повторными процессами выветривания (Петров, 1967). Эти особенности строения верхней части разреза древней коры выветривания должны обязательно учитываться при использовании геохимических методов с поисковыми целями.

Хотя геохимические поиски дали за последние годы положительные результаты и привели к открытию многочисленных месторождений, особенности строения коры выветривания во многих случаях затрудняют эффективное применение геохимических методов и в особенности в оценке выявленных аномалий. Здесь еще много недостатков изученного, усложняющего поиски, и чем дальше и шире мы будем вести геохимические поиски и заниматься оценкой аномалий (а не оцененных аномалий в настоящее время очень большое количество), умение разбираться в сложных геолого-геоморфологических, современных и древних биоклиматических условиях будет иметь все большее и большее значение. Это ставит вопрос о пересмотре отношения к картированию четвертичных отложений и древних кор выветривания в средних и крупных масштабах, в особенности в восточных районах, где эти работы значительно отстали от геологического картирования дочетвертичных образований.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев М.Н. Практические результаты литогеохимических поисков по вторичным ореолам в Красноярском крае и Тувинской АССР. - В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в Сибири и на Дальнем Востоке по вторичным ореолам рассеяния. Иркутск, 1973.
- Геохимические поиски рудных месторождений СССР. Госгеолтехиздат, 1957.

- Герасимов И.П., Сидоренко А.В. О карте поверхностей выравнивания и кор выветривания СССР. — Сов. геология, 1973, № 3.
- Глазовская М.А., Махунин А.А. Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. Изд-во МГУ, 1961.
- Глико О.А. Ландшафтные условия и применение поисковых методов. — В кн.: Теоретические основы поисков и разведки твердых полезных ископаемых. Т. 1. "Недра", 1968.
- Глико О.А. Районирование по ландшафтным условиям поисков и оценка достоверности опоскования в южных районах горно-таежной зоны. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. Атомиздат, 1971.
- Глико О.А., Шарков Ю.В. Место геохимических методов при поисках различных типов рудных месторождений. — Минеральное сырье, 1967, вып. 17.
- Горелов С.К., Дренов Н.В., Мещеряков Ю.А., Тиканов Н.А., Фридлянд В.М. Поверхности выравнивания СССР. — Геоморфология, 1971, № 1.
- Демиденко А.М. Опыт ландшафтно-геохимического районирования с поисковыми целями в масштабе 1:25 000. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. Атомиздат, 1971.
- Еремеев А.Н. Принципы методики глубинных поисков погребенных месторождений. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
- Зайцева З.П. Методика крупномасштабного районирования территории с поисковыми целями в условиях горной тайги. — В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. Атомиздат, 1971.
- Карта поверхностей выравнивания и кор выветривания СССР. Масштаб 1:2 500 000, под редакцией Герасимова И.П., Сидоренко А.В., 1972.
- Карта четвертичных отложений СССР. Масштаб 1:2 500 000, под редакцией Ганешина Г.С., 1969.
- Красников В.И. Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.
- Красников В.И. Геологические предпосылки поисков месторождений урана. Атомиздат, 1964.
- Красников В.И., Глико О.А. Пути совершенствования методики поисков рудных месторождений. — Минеральное сырье, 1960, № 1.
- Миляев А.С., Фокин А.Н. Погребенные вторичные ореолы рассеяния эндогенных месторождений. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
- Мирошниченко Г.В. Оценка достоверности опоскования. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
- Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Географиздат, 1961.
- Перельман А.И., Шарков Ю.В. Опыт выделения на территории СССР провинций и районов с различными условиями проведения геохимических поисков. — В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. Госгеолтехиздат, 1957.
- Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. "Недра", 1967.
- Прозоров Л.Л., Туманов И.А., Павлов Б.Н. Методика районирования площадей по категориям трудности опоскования. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
- Сафронов И.И. Ореолы и истоки вторичного рассеяния месторождений. — В кн.: Теоретические основы поисков и разведки твердых полезных ископаемых. Т. 1. "Недра", 1968.
- Серегин С.И. Опыт районирования СССР по условиям развития зоны окисления сульфидных месторождений. — Бюл. ОНТИ МГиОН, 1962, № 5-6.

- Серегин С.И. Резко ослабленные вторичные ореолы рассеяния рудных элементов как поисковый признак месторождений в карбонатных породах в условиях влажного климата. - В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. Атомиздат, 1971.
- Соловов А.П. Классификация ореолов рассеяния рудных месторождений. - В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
- Фокин А.Н., Миляев А.С., Винокуров С.Ф., Дубровский В.В. Рациональная методика ландшафтно-геохимического районирования. - В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. М., Мингео, ВИМС, 1968, вып. 2.
- Фокин А.Н., Винокуров С.Ф., Мезенцев О.К., Семенова Г.А. Погребенные вторичные ореолы рассеяния некоторых редкометалльных месторождений. - В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. Вып. 2. М., Мингео, ВИМС, 1968.
- Шарков Ю.В. Ореолы рассеяния как важнейшие поисковые признаки урановых месторождений. - В кн.: Геологические предпосылки поисков месторождений урана. Атомиздат, 1964.

КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОД И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Л. С. СОНКИН, Н. И. ЧАЙКОВСКАЯ, Т. Г. ВОЗИАНОВА

ВАРИАЦИИ ПРОФИЛЯ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ВЕЛИКО-ГАДОМИНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАОЛИНА

Велико-Гадоминецкое месторождение расположено в северной части Бердичевского структурного блока Украинского щита и связано с Глуховецким разломом. Мощные каолиновые коры выветривания сформировались в узлах скрещивания зон трещиноватости и катаклаза по гибридным кристаллическим породам подольского чарнокитового комплекса, среди которых преобладают чудново-бердичевские гранитоиды. В поле развития последних присутствуют многочисленные жилы и неправильные тела аплит-пегматоидных гранитов, а также ксенолиты гнейсов бугской серии. Для материнских пород месторождения характерны в целом изменчивость минерального состава, интенсивный катаклаз и крутые (до 80°) углы падения.

На месторождении в вертикальном разрезе коры выветривания, сформированной преимущественно на чудново-бердичевских гранитоидах, выделяются три зоны: а) нижняя – дезинтеграция (с подзонами начального выветривания и дресвы); б) промежуточная – монтмориллонит-гидрослюдисто-каолининовая (непромышленная); в) верхняя – первичных каолинов (потенциально промышленная), подразделяемая на две подзоны: щелочных и нормальных каолинов. Для первой из подзон характерно присутствие реликтовых зерен микроклина и, как следствие, повышенная щелочность (свыше 1% K_2O). Мощность коры выветривания в среднем 30–40 м, по разломам достигает 85 м в основном за счет увеличения (до 70 м) верхней зоны каолинов (фиг. 1).

ПРОФИЛИ ВЫВЕТРИВАНИЯ

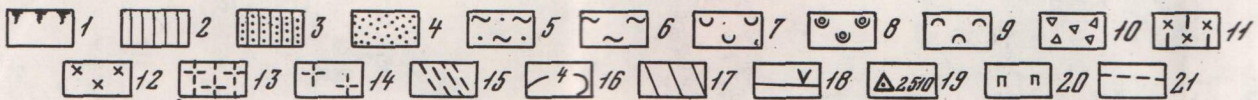
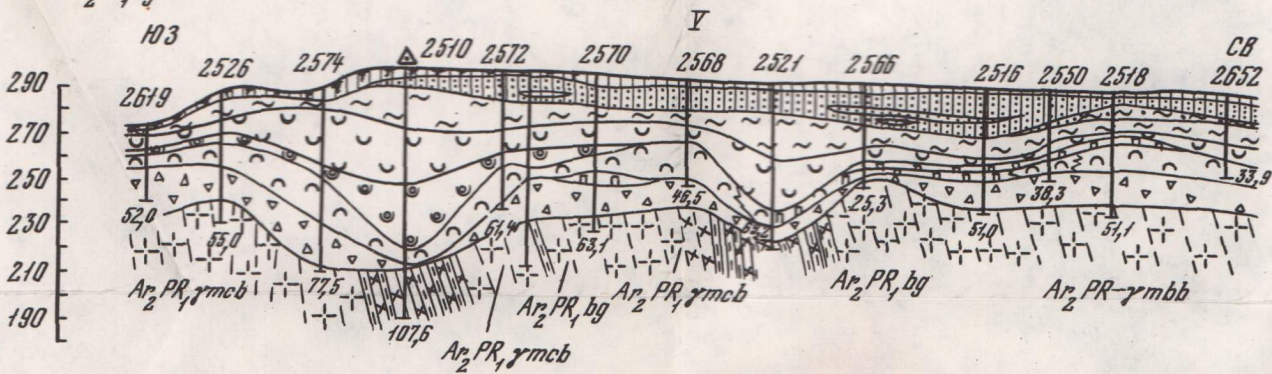
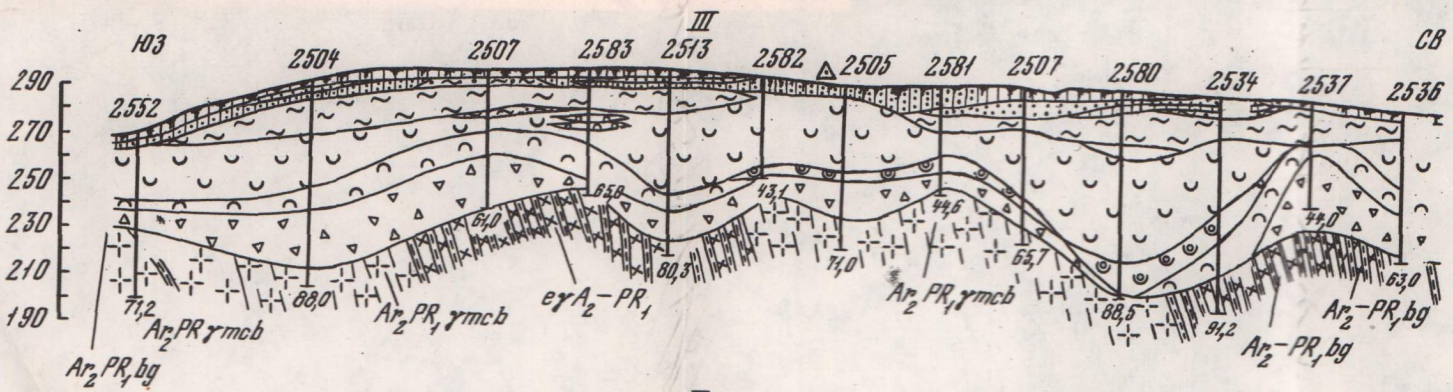
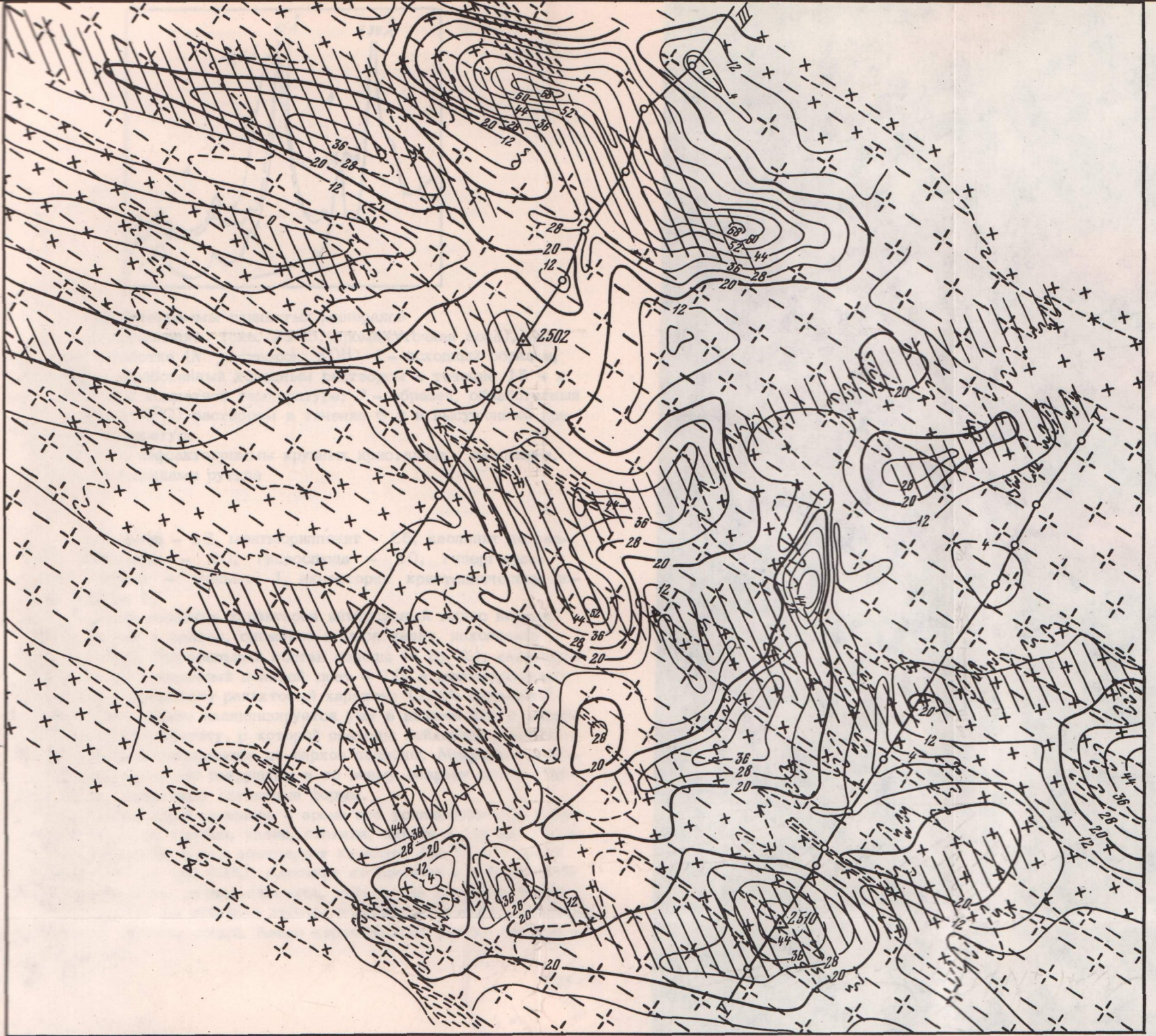
В строении профилей выветривания отражаются различия условий каолинизации алюмосиликатов в зависимости от вещественного состава, степени трещиноватости материнских пород и интенсивности дренажа в толще коры (Петров, 1967; Чухров, 1974). Эти различия изучены нами на примере двух опорных пересечений (скв. 2505, 2510). Для первого характерен однородный состав и слабая трещиноватость кристаллического субстрата и, как следствие, застой-

ный режим вод в толще коры и накопление петрогенных элементов в нижних ее зонах. Во втором (скв. 2510) материнские породы имеют пестрый состав (тонкое переслаивание гранитов и гнейсов) и интенсивно катаклазированные, чем обусловлен промывной режим вод. Здесь гипергенное минералообразование проявилось с большей силой, на что указывают повышенные (до 51 м) мощности первичного каолина и значительный вынос петрогенных элементов из нижних зон коры (фиг. 1, табл. 1).

Разрез скв. 2505. Кристаллический субстрат – средне- или крупнозернистый розовато-серый массивный теновой мигматит граблостовой катакластической структуры. Состав (в об. %): кварц – 30–32, альбит-олигоклаз – 30–33, микроклин и ортоклаз – до 33, биотит – 2–5, акцессорные – циркон, монацит, ильменит, анатаз.

В нижней части зоны дезинтеграции мигматиты сохраняют первичную структуру, но в результате разрушения минералов по контактам отдельных зерен превращены в дресву. Выше дресва уже чередуется с участками, состоящими преимущественно из глинистых минералов (в %): монтмориллонита по полевым шпатам (до 40), слабо гидратированного биотита (до 20) с небольшим (порядка 50) содержанием железа в октаэдрических позициях, каолинита (до 10), а также остаточных минералов – кварца (до 20), калиевых полевых шпатов (до 10), реликтовых плагиоклазов, акцессориев (фиг. 2, 3). Физическими свойствами субстрата предопределены условия замедленного дренажа водных растворов и накопление значительных концентраций железа, магния, кальция, марганца и других химических элементов, что привело к нейтрализации и ошелачиванию среды и развитию монтмориллонита по кислым плагиоклазам (Петров, 1967; Додатко, 1971).

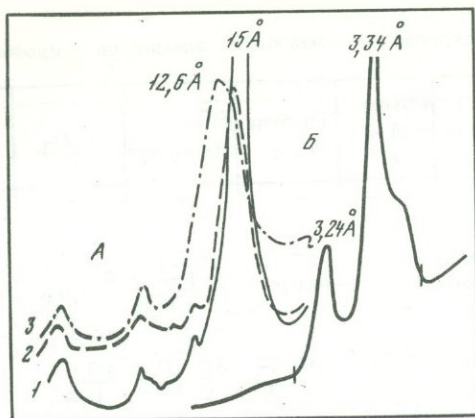
В промежуточной (монтмориллонит-гидрослюдисто-каолинитовой) зоне порода приобретает обычные для кор выветривания микрочешуйчатые и пелитоморфные микроструктуры. В нижней части зоны завершается формирование монтмориллонита по плагиоклазам, а выше по разрезу он преобразуется в каолинит, чему сопутствует вынос железа, кальция, магния и натрия. Биотит интенсивно гидратируется. Сначала в отдельных его чешуйках появляются линзоподобные участки, замещенные каолинитом, чешуйки деформируются и на концах расщепляются. По мере каолинизации в биотите исчезают плеохроичные дворики, бледнеет окраска (от зеленоватого-бурой до бледно-желтой), уменьшается плеохроизм, поднимается содержание железа в октаэдрических позициях (до 35%, по данным рентгеновского анализа), закономерно снижаются показатели преломления: у биотита $N_m = 1,660$, у гидробиотита – 1,590–1,610, у каолинита – 1,564. Уменьшается также и двупреломление (у биотита – 0,06, у гидробиотита – 0,02, у каолинита по биотиту – 0,006). Вынос калия (58,3%) характеризует частичное разрушение калиевых полевых шпатов, подвижность титана – образование гипергенных рутила-сагенина и анатазового лейкоксена. Средний минеральный состав (в вес. %) следующий: кварц – 30, калиевые полевые шпаты и ре-



Фиг. 1. Геологическая карта кристаллического основания и распределение мощностей первичных каолинов на Велико-Гадоминском месторождении

1-6 - прикрывающие кору выветривания образования: 1 - почвенный слой, 2 - суглинок лессовидный (Q_{2-3}), 3 - суглинок озерно-болотный (Q_{2-3}), 4 - песок (Q_{2-3}), 5 - глина бурая (Q_1), 6 - глина пестрая (N_1); 7-10 - кора выветривания (Mz): 7 - подзона щелочного каолина, 8 - подзона первичного каолина, 9 - породы промежуточной зоны (монтмориллонит-гидрослюдисто-каолиновой), 10 - породы нижней зоны (деинтеграции); 11-15 - материнские кристаллические породы: 11 - пакки тон-

кого (менее 0,5 м) переслаивания аплит-пегматоидных гранитов, гнейсов, и чудново-бердичевских гранитов, 12 - аплит-пегматоидные граниты ($ly Ar_2 - PR_1$), 13 - чудново-бердичевские мигматиты полосчатые ($Ar_2 - PR_1 \gamma mcb$), 14 - чудново-бердичевские мигматиты теньевые ($Ar_2 - PR_1 mcb$), 15 - гнейсы бляжистые с гранатом, кордиеритом ($Ar_2 - RR_1 bd$); 16 - изолинии мощностей первичных каолинов (в метрах); 17 - зоны повышенной трещиноватости кристаллических пород; 18 - линии геологических разрезов; 19 - опорные скважины; 20 - палеокартизация; 21 - условные границы



Фиг. 2. Дифрактограммы глинистых минералов

А - монтмориллонит (скв. 2505, промежуточная зона), подвергнутый обработке 1N раствором КОН: 1 - исходный образец; 2 - образец, обработанный холодным раствором в течение 15 ч и высушенный при комнатной температуре; 3 - образец, обработанный горячим (90-100°C) раствором в течение 6 ч и высушенный при комнатной температуре

Б - участок дифрактограммы крупных кристаллов каолинита, "прошитых" иголочками рутила

ликты плагиоклазов - 15, монтмориллонит - 25, каолинит по различным минералам - 20, гидрослюда - 10, гипергенные минералы титана - меньше 1, аксессуарии кристаллических пород - меньше 1.

Для щелочных каолинов характерен интенсивный вынос натрия, магния, марганца и железа, снижение выноса калия, накопление кальция и титана. Минеральный состав породы (в об. %): каолинит - 60, кварц - 30 и калиевый полевой шпат - 10, а монтмориллонит и гидрослюда приобретают реликтовый характер (1-2% суммарно). Монтмориллонит начело каолинизируется уже в нижней части подзоны, гидрослюда по биотиту, с которой связаны лейкоксен и рутил, более устойчива и сохраняется до верхов подзоны. Микроклин и ортоклаз преимущественно разрушены и по всему разрезу присутствуют только их реликтовые скелетные формы.

Подзона нормальных каолинов - арена все усиливающегося выноса железа, кальция, магния, калия, силиция, натрия и титана. Среди глинистых минералов в ней доминирует каолинит (до 67%), среди остаточных - кварц (до 33%). Каолинит по биотиту - крупночешуйчатый с включениями рутила-сагенита, лейкоксена и лейкоксенизированного анатаза; по полевым шпатам и монтмориллониту - мелкочешуйчатый и пелитоморфный. Кварц корродирован, разбит трещинами, выщелочен.

Таблица 1.

Поведение петрогенных химических элементов в профилях выветривания

Зона	Подзона	Объем- ный вес, г/см ³	Глубина, м	SiO ₂ связанная	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Разрез по скв. 2505							
Каолинов	Нормаль- ных као- линов	1,60	17,0-	<u>25,61</u>	<u>20,29</u>	<u>0,00</u>	<u>0,00</u>
			30,6	0,41	0,38	0,00	0,00
				-18,0	+3,1	-100,0	-100,0
	Щелочных каолинов	1,63	30,6-	<u>30,40</u>	<u>19,67</u>	<u>0,171</u>	<u>0,127</u>
			42,0	0,50	0,32	0,003	0,002
				-15,3	+14,2	-93,5	-77,8
Промежу- точная		1,68	42,0-	<u>35,39</u>	<u>6,37</u>	<u>2,77</u>	<u>0,52</u>
			50,0	0,59	0,28	0,046	0,009
				-34,5	-17,7	-45,2	-25,0
Дезинте- рации	Дресвы	2,0	50,0-	<u>45,26</u>	<u>16,79</u>	<u>4,18</u>	<u>0,58</u>
			59,20	0,90	0,34	0,084	0,012
				-11,8	0	+121,0	-29,4
	Начально- го вывет- ривания	2,35	59,20-	<u>43,28</u>	<u>14,40</u>	<u>1,62</u>	<u>0,72</u>
			61,50	1,02	0,34	0,038	0,017
Разрез по скв. 2510							
Каолинов	Нормаль- ных као- линов	1,63	27,6-	<u>28,52</u>	<u>23,48</u>	<u>0,20</u>	<u>0,12</u>
			50,0	0,46	0,38	0,003	0,002
				-14,8	+8,6	0	0
	Щелочных каолинов	1,69	50,0-	<u>32,11</u>	<u>20,68</u>	<u>0,18</u>	<u>0,12</u>
			69,0	0,54	0,35	0,003	0,002
				-1,8	-14,6	-78,6	-50,0
Промежу- точная		1,74	69,0-	<u>31,85</u>	<u>23,82</u>	<u>0,78</u>	<u>0,26</u>
			77,5	0,55	0,41	0,014	0,004
				-8,3	+17,1	-66,7	-80,0
Дезинте- рации	Дресвы	2,00	77,5-	<u>30,24</u>	<u>17,57</u>	<u>2,69</u>	<u>1,01</u>
			83,5	0,60	0,35	0,042	0,020
				-17,8	-13,5	-31,1	-31,0
	Начально- го вывет- ривания	2,20	83,5	<u>33,41</u>	<u>18,38</u>	<u>2,79</u>	<u>1,33</u>
			90,6	0,73	0,40	0,061	0,029

Примечание. В числителе - содержание компонентов в вес. %, в знаменателе - то же в г/см³; нижние цифры в каждой графе - величина выноса (-) или накопления (+) в % по сравнению с подзоной, расположенной

TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂ свободная
------------------	-----	-----	-----	------------------	-------------------	-------------------------------

$\frac{0,40}{0,0064}$	$\frac{0,007}{0,00011}$	$\frac{0,12}{0,002}$	Ниже пре- дела чувст- вительности	$\frac{0,28}{0,005}$	$\frac{0,08}{0,001}$	$\frac{45,07}{0,72}$
-5,9	-33,3	-100,0		-84,8	-66,7	+14,3
$\frac{0,42}{0,0068}$	$\frac{0,007}{0,00011}$	$\frac{0,16}{0,003}$	$\frac{0,08}{0,001}$	$\frac{2,00}{0,033}$	$\frac{0,16}{0,003}$	$\frac{38,74}{0,63}$
+19,3	-94,5	+2,00	-95,20	-23,3	-33,3	+12,5
$\frac{0,34}{0,0057}$	$\frac{0,12}{0,00200}$	$\frac{0,072}{0,001}$	$\frac{1,27}{0,021}$	$\frac{2,53}{0,043}$	$\frac{1,08}{0,018}$	$\frac{33,56}{0,56}$
-33,0	+108,3	-95,5	-27,6	-58,3	-47,1	-21,1
$\frac{0,46}{0,0092}$	$\frac{0,048}{0,00096}$	$\frac{1,118}{0,022}$	$\frac{1,45}{0,029}$	$\frac{5,13}{0,103}$	$\frac{1,70}{0,034}$	$\frac{35,26}{0,71}$
+26,0	+35,20	+57,10	+81,2	-11,2	-58,5	+7,6
$\frac{0,31}{0,0073}$	$\frac{0,03}{0,0071}$	$\frac{0,61}{0,014}$	$\frac{0,69}{0,016}$	$\frac{4,95}{0,116}$	$\frac{3,49}{0,082}$	$\frac{28,22}{0,66}$
$\frac{0,87}{0,014}$	$\frac{0,005}{0,00008}$	$\frac{0,17}{0,003}$	$\frac{0,07}{0,001}$	$\frac{0,30}{0,005}$	$\frac{0,81}{0,001}$	$\frac{37,80}{0,62}$
+16,7	0	0	-50,0	-90,2	-66,7	+1,6
$\frac{0,72}{0,012}$	$\frac{0,005}{0,00003}$	$\frac{0,18}{0,003}$	$\frac{0,10}{0,002}$	$\frac{3,02}{0,051}$	$\frac{0,18}{0,003}$	$\frac{36,22}{0,61}$
-52,0	-76,47	-50,0	+100,0	+112,5	0	+7,0
$\frac{0,92}{0,025}$	$\frac{0,020}{0,00034}$	$\frac{0,32}{0,006}$	$\frac{0,07}{0,001}$	$\frac{1,41}{0,024}$	$\frac{0,16}{0,003}$	$\frac{32,51}{0,57}$
+150,0	-34,62	-33,6	-95,2	-57,9	-75,0	-26,0
$\frac{0,50}{0,010}$	$\frac{0,025}{0,00052}$	$\frac{0,49}{0,009}$	$\frac{1,03}{0,021}$	$\frac{2,85}{0,057}$	$\frac{0,58}{0,012}$	$\frac{38,71}{0,77}$
-44,5	-32,45	-30,77	-55,3	+35,7	-70,0	+8,5
$\frac{0,82}{0,018}$	$\frac{0,035}{0,00077}$	$\frac{0,61}{0,013}$	$\frac{2,15}{0,047}$	$\frac{1,89}{0,042}$	$\frac{1,8}{0,04}$	$\frac{32,18}{0,71}$

непосредственно ниже. Анализы проведены в Центральной комплексной лаборатории треста "Киевгеология".

Разрез скв. 2510. Материнский субстрат – крупнополосчатые мигматиты с характерным чередованием гранитной и гнейсовой составляющих. Средне- или крупнозернистые граниты обладают массивной или полосчатой текстурой, катакластической или гранитной структурой; состав (в об. %): альбит-олигоклаз – 40, микроклин – 10, кварц – 30, биотит – 20, акцессорные – циркон, монацит, ильменит. Содержание железа в октаэдрических позициях биотита этой зоны до 65%. Мелкозернистые полосчатые гнейсы по составу близки к гранитам (в об. %): альбит-олигоклаз – 30, ортоклаз – 10, биотит – 45, кварц – 10, алмадин – 5.

В подзоне начального выветривания породы лишь по отдельным зернам плагиоклаза формируется мелкочешуйчатый каолинит (фиг. 3, б). В подзоне дресвы промывной режим растворов и значительный вынос вещества (см. табл. 1) способствуют почти полной каолинизации плагиоклаза, гидратации и частичной каолинизации биотита. Железо, выносимое из биотитов и гранатов, образует гетит и гидрогетит, окрашивающие породу в бурые тона. Накопление и слабая подвижность калия указывают на тенденцию сохранности калиевых полевых шпатов. Они здесь трещиноваты, по краям менее прозрачны, но явных следов выветривания не несут. Средний минеральный состав подзоны (в об. %): кварц – 28, гидратированный биотит – 20, калиевые полевые шпаты – 10, реликтовые скелетные формы плагиоклаза – 10, каолинит – 30, реликтовые формы граната – 2–3, гетит, гидрогетит, акцессорные минералы.

Для промежуточной зоны (гидрослюдисто-каолининовой) характерна тенденция накопления титана и алюминия на фоне интенсивного выноса других компонентов (натрия, калия, магния, марганца, железа и кремния). Плагиоклаз каолинизирован полностью, микроклин – по краям и трещинам. Биотит, гидратируясь, теряет структурное железо, в средней части зоны каолинизируется, а в верхней исчезает совсем. Его местоположение фиксируется скоплениями быстро формирующихся титан- и железосодержащих минералов, а также кремовой окраской каолинита. Несмотря на реликтовую структуру, порода состоит в основном из вторичных минералов (в об. %): каолинит – 50, гидратированный биотит – 15, кварц – 20, калиевые полевые шпаты – 15, рутил-сагениит, лейкоксен, анатаз, гетит, гидрогетит – 1, акцессорные минералы.

В подзоне щелочных каолинов сохраняется общая тенденция разрушения алюмосиликатов и выноса химических элементов. Содержание каолинита достигает здесь 70%. Вынос железа и титана способствует разрушению гранатов и преобразование их в смесь каолинита, гетита и лимонита. Выщелачивание кварца прекращается, и его концентрация достигает 20%. Микроклин и ортоклаз, относительно накапливаясь (до 10%), приобретают породообразующее значение. С ними связаны повышенные содержания калия. В связи с ощелачиванием среды в этой подзоне на щелочном геохимическом барьере накапливается магний. Минералы железа, титана и акцессорные присутствуют в единичных зернах. В целом породы подзоны еще сохраняют реликтовые структуры кристаллического субстрата.

Для подзоны нормальных каолинов характерна полная каолинизация полевых шпатов, сопровождающаяся интенсивным выносом калия, натрия и магния. Порода состоит из каолинита (70%), кварца (30%), минералов титана, железа и аксессуарных. Реликтовая структура в каолине почти не видна, и только местоположение гетита и извилистые формы лейкоксена указывают на места бывших пакетов биотита.

Таким образом, в изученных нами разрезах одного месторождения каолинизация прошла различными путями, с различной скоростью и интенсивностью (Петров, 1967; Чухров, 1974). В профиле скв. 2505 процесс протекал медленнее, гидрослюда сохранилась вплоть до подзоны первичных каолинов, а преобразования алюмосиликатов осуществлялись по схеме плагиоклаз → монтмориллонит → каолинит, биотит → гидробиотит → каолинит, калиевые полевые шпаты → каолинит. В профиле скв. 2510 минеральные превращения прошли быстрее, гидрослюда каолинизировалась уже в промежуточной зоне, а по плагиоклазам, минуя стадию монтмориллонита, развился каолинит.

КАОЛИНИТ

Комплексным исследованием (световая и электронная оптика, рентгеновский анализ) установлены различия размеров и формы частиц и физических свойств каолинитов в зависимости от положения в разрезе, условий каолинизации и материнского минерала. Наибольшие размеры частиц характерны для чешуйчатых псевдоморфоз по биотиту, наименьшие – для пелитоморфных по полевым шпатам (табл. 2). Степень упорядоченности каолинитов, по Хинкли (Hinckley, 1963), закономерно возрастает вверх по разрезу коры выветривания (табл. 3), однако более интенсивно – в профиле с повышенным дренажом, неоднородным и трещиноватым субстратом. По данным электронно-микроскопического изучения, различия в форме и

Таблица 2

Размеры частиц и светопреломление каолинита

Минерал-предшественник	Максимальный размер чешуек, мм	Размер микрористаллов, мкм	Среднее светопреломление	Номер скважины
Плагиоклаз	0,1	0,2–0,5	1,558	2505 2510
Монтмориллонит по плагиоклазу	0,05	≈ 0,1	1,558	2505
Калишпат	0,01	1–2	1,558	2505 2510
Биотит	1,0	1–10	1,564	2505 2510

Таблица 3

Степень упорядоченности каолинита в опорных разрезах

Зона (подзона) коры выветривания	Скв. 2505		Скв. 2510	
	1	2	1	2
Нормальные каолины	0,87	4	0,94	7
Щелочные каолины	0,81	9	0,83	4
Промежуточная	0,60	4	0,76	2

Примечание. 1 - степень упорядоченности; 2 - число определений.

размерах частиц каолинитов по двум профилям значимы лишь в нижних частях коры выветривания, а выше по разрезу сглаживается. В промежуточной зоне скв. 2505 преобладает каолинит по монтмориллониту. Он образует агрегаты с едва наметившимися очертаниями граней. В скв. 2510 на этом уровне доминируют крупные чешуйки каолинита по биотиту и мелкие (до 0,5 мкм) псевдогексагональные кристаллы каолинита по плагиоклазу (фиг. 3, б). Для верхних уровней обоих разрезов характерна высокая уплощенность частиц каолинита с значительными колебаниями большего размера (0,5-2 мкм). Мелкие псевдогексагональные частицы обычно представлены плотными пакетами, а крупные, отражая гексагональный мотив структуры каолинита, имеют множество мелких граней, расположенных под углом 120° , и несут на своей поверхности мелкие псевдогексагональные кристаллики.

СВЯЗЬ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ С ВЕЩЕСТВЕННЫМ СОСТАВОМ КАОЛИНА

Различия вещественного состава в изученных профилях выветривания прямо сказываются на промышленных характеристиках каолинового сырья. Так, в скв. 2505 каолин высокосортный и хорошо фракционируется в гидроклинах¹. Минералы титана (рутил, лейкоксен), свободно отделившись от каолиновых частиц, уходят в тяжелые фракции ("хвосты"). По мере дальнейшего фракционирования количество этих минералов значительно уменьшается, что благоприятно сказывается на качестве получаемого продукта (табл. 4). Однако содержание железа этим же способом снизить не удалось, так как его минералы (гетит и гидрогетит) образовали трудноразделимые смеси с мелкочешуйчатым каолинитом и полностью сохранились в мелких фракциях.

¹ Фракционирование каолинов проведено в Ленинградском научно-исследовательском и проектно-институте керамической промышленности ("ГИКИ") В.К. Винтером.

Таблица 4

Белизна (по лейкометру, %) и содержание красящих окислов (в вес. %) в остаточном каолине

Номер скважины	Интервал, м	Фракция < 0,05 мм			Фракция < 0,005 мм		
		Белизна	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Белизна	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
2505	17,0-22,6	85,5	0,24	0,70	86,0	0,28	0,38
2505	22,6-30,6	87,5	0,25	0,69	88,3	0,23	0,38
2510	27,6-29,6	87,7	0,63	1,53	88,0	0,60	1,68
2510	29,6-35,6	83,5	0,55	1,21	83,5	0,55	1,44
2510	35,6-45,6	84,5	0,55	1,44	85,0	0,41	1,09
2510	45,6-47,6	81,0	0,46	1,38	81,3	0,53	1,25

В скв. 2510 каолин низкосортный. Повышенное содержание красящих окислов в нем не уменьшилось при обогащении в гидроциклонах. В фракционированных каолинах присутствуют минералы титана (рутил, анатаз, лейкоксен), появление которых отмечено еще в нижних зонах коры выветривания. Рутил образует игольчатые агрегаты, лейкоксен представлен аморфными выделениями в межзерновых пространствах и на концах чешуек, анатаз — вкрапленниками в каолиновых чешуйках (фиг. 3, *в, д*). В зоне каолинов профиля выветривания весь аморфный лейкоксен переходит в хорошо окристаллизованные рутил и анатаз, а тонкие длинные иголки рутила, располагаясь в каолините беспорядочно или закономерно в виде сагенитовой решетки, "прошивают" не только отдельные его чешуйки, но агрегатные скопления. Связь их с каолинитом настолько прочна, что в богатых титаном образцах выделить их в тяжелую фракцию удается только вместе с каолинитом (см. фиг. 2, *а*). Железо здесь, так же как и в скв. 2505, обнаружено в форме окислов и гидроокислов (гетит, гидрогетит, лимонит), образующих субмикроскопические включения или замки на поверхности как крупно-, так и мелкочешуйчатого каолинита. В местах бывших зерен граната они образуют в каолините мельчайшие трудноотделимые включения. На электронно-микроскопических снимках эти окислы представлены звездчатыми и игольчатыми непрозрачными образованиями на поверхности отдельных индивидов (фиг. 3, *е*).

* * *

Скорость и интенсивность процесса выветривания, глубину развития каолинизации, конкретную последовательность минеральных превращений на Велико-Гадоминецком месторождении предопределяли вещественный состав и проницаемость исходных пород. В трещиноватом и неоднородном субстрате возникли благоприятные условия для инфильтрации растворов, значительного выноса вещества, интенсивного развития фронта выветривания, непосредственного и быстрого перехода алюмосиликатов в каолинит. В однородных и слабо прони-

цаемых материнских породах инфильтрация замедлялась, выветривание шло менее интенсивно, в нижних зонах коры концентрация крупных катионов нейтрализовала и ощелачивала среду, в связи с чем превращение плагиоклаза в каолинит осуществлялось через стадию монтмориллонита.

Титан и окислы железа, прямо влияющие на качество каолиново-го сырья, присутствуют в основном в минеральных формах (лейкоксен, лейкоксеновый анатаз, рутил-сагениит, гетит и гидрогетит), образующих с каолинитом более прочные сростания в случае быстрой (в нижних зонах) каолинизации алюмосиликатов в условиях интенсивного водообмена.

ЛИТЕРАТУРА

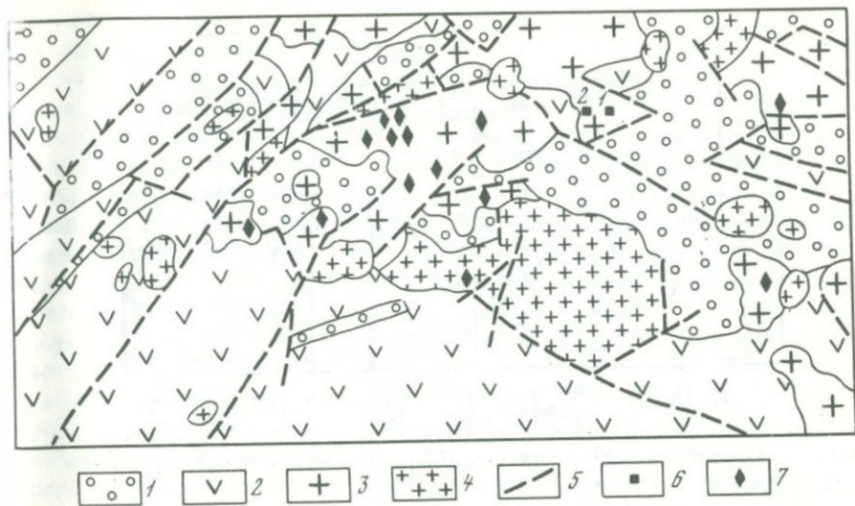
- Додатко А.Д. Монтмориллонитовый профиль выветривания на гранитах северного склона Украинского щита. - ДАН СССР, 1971, 199, № 5.
- Петров В.П. Основы учения о древних корях выветривания. "Недра", 1967;
- Уйвер Ч. Эффект и геологическое значение "фиксации" калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканогенного материала. - В кн.: Вопросы минералогии глин, ИЛ, 1962.
- Чухров Ф.В. Коря выветривания как источник материала некоторых осадочных руд. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1974, № 12.
- Hinckley N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the Coastal plain of Georgia and South Carolina - Clays and clay miner., 1963, N 11.

В. А. ФАЙЗУЛЛИН

НАЛОЖЕННАЯ БЛОКОВАЯ ТЕКТОНИКА КАК ФАКТОР СОХРАННОСТИ МЕЗОЗОЙСКОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ЩЕЛОЧНЫЕ КАОЛИНЫ КОКЧЕТАВСКОЙ ГЛЫБЫ

Каолиновые коры выветривания на Кокчетавской глыбе развиваются на гранитоидах различного возраста и в меньшей степени (линейные фрагменты) - на метаморфических породах (гнейсах, сланцах и мигматитах). Промышленные каолиновые месторождения связаны главным образом с корами выветривания гранитоидов (фиг. 1). Исследованиями последних лет установлено, что к гранитоидам определенной состава и геологического положения в структуре региона приурочены месторождения нормальных и щелочных каолинов.

С открытием и разведкой крупнейшего на Востоке страны Алексеевского месторождения, а также с выявлением ряда других месторождений Северный Казахстан стал одной из важных каолиновых провинций СССР. В последние годы каолины Северного Казахстана стали объектом пристального изучения. Однако ряд вопросов, в частности о возрасте кор выветривания, остается неразрешенным. Некото-

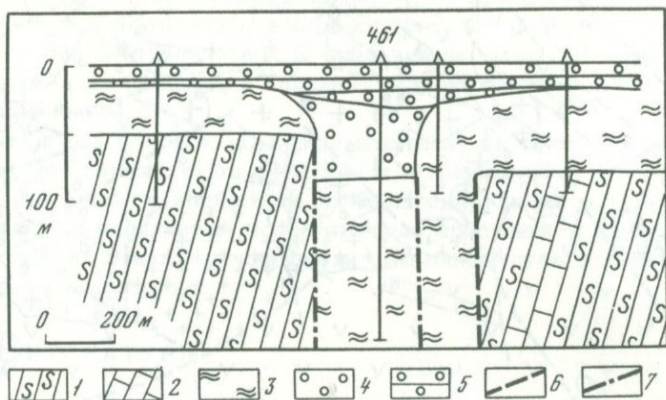


Фиг. 1. Схема распространения месторождений и проявлений каолина на Кокчетавской глыбе (геологическая основа схемы по Ю.И. Рылову).

1 – метаморфические породы; 2 – осадочные породы; 3 – плагиогранитоиды; 4 – калишатовые гранитоиды; 5 – оси крупных тектонических нарушений; 6 – каолиновые месторождения: 1 – Алексеевское, 2 – Елтайское; 7 – крупные каолиновые проявления

рые исследователи полагают, что длительное выветривание происходило только в нижнем мезозое, другие допускают также третичное выветривание. До последнего времени оставались также неясными условия сохранности каолиновой коры выветривания, поскольку обычно при длительном размыве на значительной территории сохраняются лишь ее "корни", лишенные промышленных запасов каолина.

Наиболее перспективный каолиноносный регион в Северном Казахстане – Кокчетавская глыба, или Кокчетавский массив, – каледонское складчатое сооружение, сложенное преимущественно сильно дислоцированными рифейскими и дорифейскими метаморфическими породами (гнейсами, мигматитами, кристаллическими сланцами, амфиболитами, кварцитами, песчаниками). Они интродуцированы в основном нижне- и верхнекаледонскими гранитами, плагиогранитами, гранодиоритами, диоритами. В средне-верхнедевонское время на фоне общего поднятия произошли блоковые подвижки, сопровождающиеся накоплением красноцветных, частично карбонатных отложений. Начиная со среднедевонского времени, в районе установился континентальный режим и проявилась интенсивная денудация, что привело к пенепленизации горной системы. В триасе в условиях субтропического климата на породах пенепленизированного складчатого фундамента сформировалась мощная (более 100 м) кора выветривания. Наиболее молодые породы, подвергшиеся выветриванию, имеют ка-



Фиг. 2. Геологический разрез грабенообразной структуры южнее оз. Саумалколь

1 — углисто-глинистые сланцы (PR_3^3); 2 — доломиты (PR_3^3); 3 — кора выветривания; 4 — песчано-глинистые осадки верхнего мела; 5 — песчано-глинистые осадки кайнозоя; 6 — тектонические нарушения докоровые; 7 — тектонические нарушения послекоровые

менноугольный возраст. В большей части Кокчетавской глыбы кора выветривания перекрывается средне- и верхнеолигоценовыми или более молодыми отложениями, что позволило некоторым авторам (Разумова, 1956) допустить наличие разновозрастных кор выветривания или непрерывное корообразование на протяжении нескольких геологических периодов. Исследованиями последних лет установлено, что коры выветривания в различных частях Кокчетавской глыбы и сопредельных территорий перекрываются допалеогеновыми отложениями. Так, в западной части региона они местами перекрыты аргиллитами с прослоями углей и флорой папоротников (*Cladophlo-bis*). Полностью с ними идентифицированные отложения близлежащих участков содержат богатый спорово-пыльцевой комплекс (*Bemutits* sp., *Ginkgo* sp., *Podozamites* sp., *Protoconifrus* sp., *Pseudopicea* sp., *Osmudaceal*, *Marattiaceae*¹ и т.д.), который М.Н. Сахаровой отнесен к отложениям нижней юры. В непосредственной близости от Алексеевского месторождения каолинов, южнее оз. Саумалколь в скв. 461 (фиг. 2) М.Г. Барило отметил перекрытие коры выветривания песчано-глинистыми осадками с остатками обуглившейся древесины и спорово-пыльцевым комплексом верхнего мела (*Hemitelia* sp., *Humenozonotriletes* sp., *Polypodium* sp., *Pinus* sp., *Pinus arlica*).

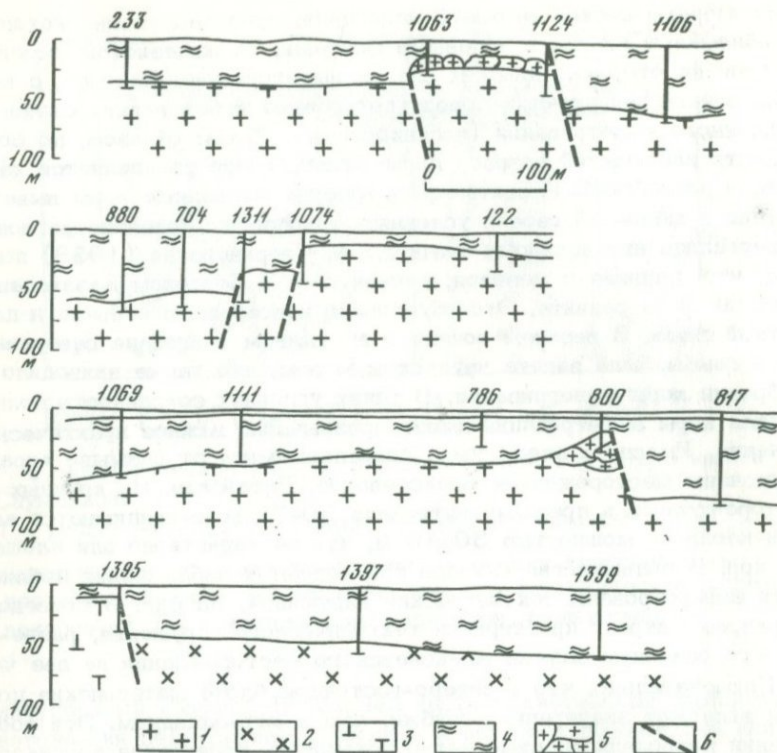
Многочисленными исследованиями отложений моложе триасовых, в особенности юрских, меловых и палеогеновых, установлено отсутствие признаков остаточной коры выветривания. Так, в районе месторождения щелочных каолинов Юбилейного встречены базальные

¹ Определения лаборатории ВСЕГЕИ.

конгломераты песков верхнего олигоцена, представленные окатанными обломками кварца и полевыми шпатами, на железистом цементе которых не отмечено никаких следов выветривания. Наконец, с мощными зонами выветрелых пород (докоровые) и без всяких следов синхронного выветривания (послекоровые). Таким образом, по совокупности наблюдений возраст коры выветривания определяется как триас-нижнеюрский. Развитые повсеместно площадные коры выветривания в мезо-кайнозойе в условиях устойчивого поднятия региона подвергались интенсивному смыву. З.А. Сваричевская (1958) показала, что, начиная с мезозоя, речная сеть в Северном Казахстане почти не была развита. Это обусловило консервацию рельефа и плоскостной смыв. В верхнем эоцене и в нижнем олигоцене северная часть глыбы была занята чеганским морем, что также приводило к абразии коры выветривания. В таких условиях сохранность полного профиля коры выветривания имеет чрезвычайно важное практическое значение. Именно к площадям с сохранившимися от размыва корами приурочены месторождения Алексеевские, Елтайские. На крупных месторождениях в пределах интервала 50–70 м выклиниваются залежи каолинов мощностью 30–40 м, что не характерно для площадных кор. В большинстве случаев при подобных наблюдениях поблизости зафиксированы тектонические нарушения. На фиг. 3 приведены разрезы вкрест простираения тектонического нарушения, разделяющего основную залежь Алексеевского месторождения на две части. Примечательно, что в северо-восточном блоке материнские породы залегают значительно глубже, чем в юго-западном. Эти соотношения позволили впервые четко установить проявления послекоровой блоковой тектоники (Файзуллин, 1974) – главного фактора сохранности полного профиля выветривания на значительных участках. Трудность выявления послекоровых тектонических движений связана главным образом с тем, что они проявляются по разломам, заложенным и неоднократно возобновлявшимся еще в палеозое. Эти нарушения имеют относительно небольшую амплитуду сдвига и почти не фиксируются аэровизуальными и геофизическими методами.

Важное прямое свидетельство послекоровых тектонических движений выветрелых пород обнаружено на месторождении Юбилейном щелочных каолинов. Брекчия состоит из крупных блоков (до 0,6–0,8 м) выветрелых мигматитов с полностью сохранившейся реликтовой структурой. В местах соприкосновения блоков отмечаются ломанные линии контакта и присутствуют стлаженные обломки кварцита. Ориентировка реликтовой сланцеватости под углами 60–70°. Профили выветривания по слюдястым сланцам в верхней части имеют блоки также с различной ориентировкой реликтовой сланцеватости, а на месторождении Юбилейном, где контактируют коры выветривания сланцев и мигматитов, брекчии содержат одновременно блоки выветрелых сланцев и мигматитов, которые налегают на остаточные продукты выветривания мигматитов.

Образование брекчий выветрелых пород в условиях пологий слабоволнистой поверхности коры выветривания возможно только в ре-



Фиг. 3. Геологические разрезы Алексеевского месторождения вкрест простирания тектонического нарушения

1 - плагиограниты; 2 - диориты, кварцевые диориты; 3 - брекчированная эпидот-кварцевая порода; 4 - каолиновая кора выветривания; 5 - дресва калишпатизированного плагиогранита; 6 - оси тектонических нарушений

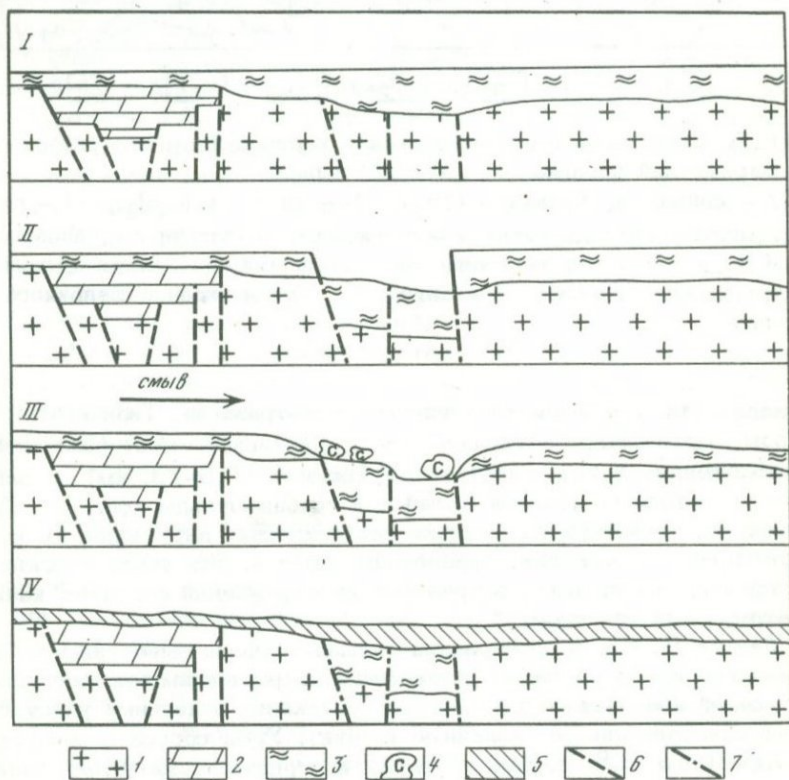
зультате относительно быстрого субвертикального опускания блоков коры выветривания и обрушения вертикальных стенок на дно опустившегося блока.

Другой признак послекоровой тектоники - борозды скольжения в первичных каолинах Алексеевского месторождения. Если зеркала скольжения, унаследованные от материнских пород, имеют ровную слабоволнистую поверхность, то борозды скольжения в каолинах представляют собой длинные остроугольные канавки, соизмеримые по глубине с размерами зерен кварца в каолине. Углы падения реликтовых зеркал скольжения составляют $20-80^\circ$, борозды скольжения - $60-80^\circ$. Южнее оз. Саумалколь в грабенообразной структуре шириной ~ 0,5 км, выявленной М.Г. Барило в среднем блоке на значительной глубине (86,2 м), встречены флористически охарактеризованные песчано-глинистые отложения верхнего мела, а в менее опущенном западном блоке вскрыты брекчии выветрелых песчаников. Верх-

немеловые осадки не могли отложиться на такой глубине в условиях интенсивного размыва, без блоковой дислокации, поскольку подошва меловых отложений и кровля коры выветривания в среднем блоке находятся ниже отметки материнских пород в бортах грабена. Следовательно, сбросовые дислокации были послекоровыми.

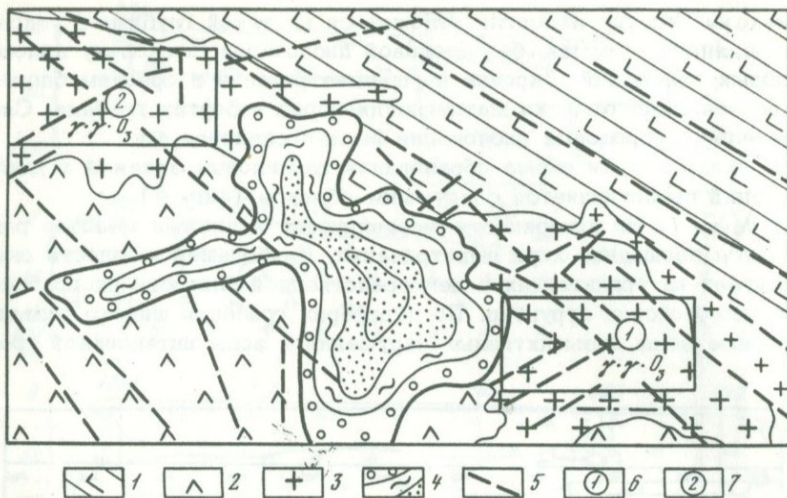
В связи с этим схема образования каолиновых залежей и месторождений представляется следующим образом (фиг. 4).

Стадия I. На поверхности выравнивания в нижнем мезозое развивается площадная кора выветривания. Наибольшей мощности она достигает на гранитоидах в непосредственной близости от грабеновых палеозойских структур. По периферии грабенов широко развиты обширные зоны дизъюнктивных нарушений и зоны интенсивной тре-



Фиг. 4. Схема формирования каолиновых залежей в пределах Кокчетавской глыбы

1 - каледонские гранитоиды (γO_{2-3}); 2 - красноцветные отложения средне-верхнедевонских грабенов (D_{2-3}); 3 - кора выветривания (eIT - I_1); 4 - брекчия выветрелых пород; 5 - песчано-глинистые отложения кайнозоя ($N_1 - Q_4$); 6 - домезозойские тектонические нарушения; 7 - послекоровые тектонические нарушения



Фиг. 5. Схематическая геологическая карта фундамента района месторождений каолина Кокчетавской глыбы

1 - кварциты, доломиты (Pt_2); 2 - диориты ($\delta_1 O_3$); 3 - плагиограниты, гранодиориты; 4 - песчаники, конгломераты, алевролиты (D_{2-3}); 5 - оси тектонических нарушений; 6 - Алексеевское месторождение каолина; 7 - Елтайское месторождение щелочного каолина

щиноватости, увеличивающие глубину выветривания. Типичным примером могут служить Алексеевское и Елтайское месторождения, расположенные в непосредственной близости (0,5–1,0 км) от западного и восточного флангов Елтайской грабен-мульды (фиг. 5). Грабен-мульда трансирует несколько тектонических нарушений, по возрастанию предшествовавших образованию грабена. Эти тектонические нарушения, как правило, в пределах месторождений залечены калишпатам, реже эпидотом.

Стадия II. После образования площадной коры выветривания в домеловое время по ранее заложенным направлениям тектонических нарушений возобновляются блоковые опускания отдельных участков коры выветривания на различную глубину. Углы сброса варьируют от 50–60 до 90°. Весьма вероятны и отрицательные углы. Амплитуда сброса не превышала первичной мощности коры выветривания или была несколько меньше. На Алексеевском месторождении, например, в неопущенных блоках и по бортам грабенов сохраняется толща коры выветривания мощностью 5–10 м, приуроченная к понижениям в фундаменте. Если реликтовая мощность коры выветривания 70–30 м, а первичная, вероятно, более 100 м, то амплитуда сброса, по-видимому, составляла 70–80 м, поскольку размыты не только брекчии, но и часть верхней зоны коры выветривания.

Стадия III. Движения по вертикальным и субвертикальным дизъюнктивным нарушениям, вероятно, происходили с относительно большой скоростью. Это привело к обрушению вертикальных стенок и образованию брекчий. Для тех участков, где в настоящее время фиксируются брекчии, амплитуда сброса превышала первичную мощность коры выветривания (80–100 м). Последовавший затем интенсивный размыв уничтожил большую часть площадной коры выветривания, и там, где амплитуда сброса была меньше первичной мощности коры, уничтожил и брекчии. Наибольшей интенсивности размыв достигал в нижнем–среднем палеогене.

Стадия IV. Отлагались осадки неогеновой и четвертичной системы и формировался современный рельеф.

Таким образом, площадная кора выветривания и приуроченные лишь к ней промышленные месторождения каолина сохранились по имеющимся в настоящее время данным только в блоках, опущенных при тектонических движениях послекорового периода. Мощность сохранившейся площадной коры выветривания, развитой на гранитоидах Алексеевского и Елтайского промышленных месторождений, достигает 100–120 м. Однако на участках с полностью эродированной площадной корой выветривания широко распространены ее линейные корни, приуроченные к тектоническим нарушениям: Ширина этих линейных зон достигает 0,1–0,5 км. В случае развития по гранитам с ними иногда связаны каолины удовлетворительного качества, не представляющие в настоящее время промышленного интереса в связи с ограниченными размерами залежей.

Линейные зоны с каолином установлены также и в пределах промышленных месторождений, хотя некоторые тектонические нарушения были залечены здесь устойчивыми к выветриванию минералами – кварцем, гематитом, эпидотом, мусковитом; по таким тектоническим зонам заметная каолинизация не проявлялась.

В зависимости от особенностей состава материнских пород заметно варьирует и состав каолинов. Наиболее практически важное проявление этих различий на месторождениях Кокчетавской глыбы заключается в формировании двух промышленных типов каолина – нормального и щелочного.

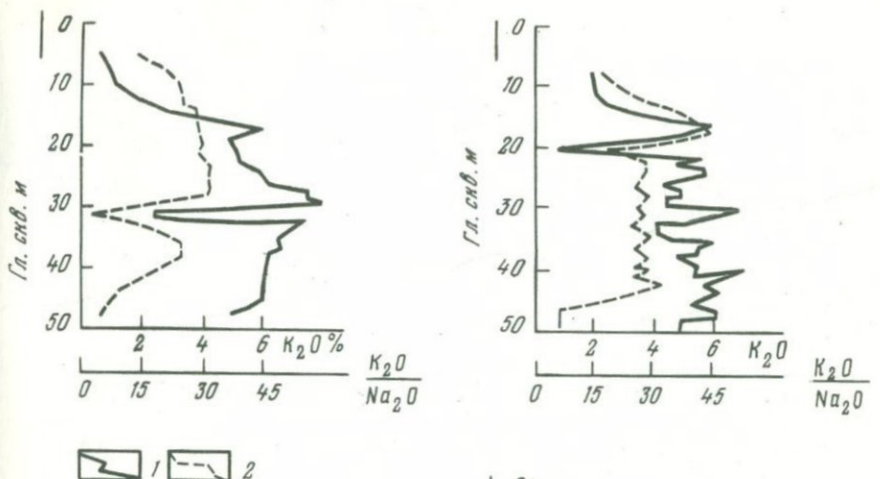
Нормальные промышленные каолины региона уже отчасти описаны (Наумов, 1974; Швец и др., 1974) на примере Алексеевского месторождения. Поэтому здесь целесообразно остановиться на щелочных каолинах. Это название получили первичные каолины с заметной примесью микроклина (Магидович, Сивоконь, 1970). Микроклин устойчивее к выветриванию по сравнению с плагиоклазами и в случае присутствия в материнских породах сохраняется в развивавшейся по ним каолиновой коре выветривания. Обычно щелочные каолины слагают зону между дресвой и нормальными каолинами. Особенности щелочных каолинов Кокчетавской глыбы – их распространение на всю мощность коры выветривания (во всяком случае сохранившейся в настоящее время). Детально изучалось Елтайское мес-

торожение щелочных каолинов, на характеристике которых остановимся подробнее.

Елтайское месторождение расположено в 30 км северо-западнее Кокчетавы и в 13 км западнее Алексеевского месторождения. Оно приурочено к каолиновой коре выветривания по гранитоидам западной части Алтыбайского массива, входящего в крыккудукский интрузивный комплекс. В комплексе выделено три возрастные фазы: 1) диориты, 2) мелко-среднезернистые биотитовые граниты и аплиты, 3) биотит-роговообманковые гранодиориты и плагиограниты. Для пород второй фазы, наиболее развитых в районе месторождения, характерны интенсивные процессы ассимиляции пород первой фазы и вмещающих пород. Обычно это гранодиориты резко порфиоровидного крупнозернистого сложения. Типичный состав (в %): плагиоклаз (альбит-олигоклаз) - 10-60, микроклин-пертит - 5-45, кварц - 20-25, роговая обманка - 10-15, единичные чешуйки биотита. Плагиоклаз интенсивно серицитизирован, иногда сосюритизирован. Совершенно свежий микроклин-пертит образует крупные порфиоровые выделения размером от 2-3 до 10-15 мм.

С юго-востока к площади месторождения примыкает наложенная Елтайская грабен-мульда, выполненная в основном красноцветами ниже-среднедевонского возраста (см. фиг. 4). Как и на Алексеевском месторождении, в образовании коры выветривания сыграло значительную роль наличие этой грабен-мульды в связи с развитием в ее бортах интенсивной трещиноватости и подновлением тектонических нарушений, заложенных еще в нижнем палеозое. Каолиновая кора выветривания развивается на породах всех трех фаз, достигая наибольшей мощности на плагиогранитах и гранодиоритах второй фазы с образованием нормальных и щелочных каолинов промышленных сортов. Преобладают щелочные каолины - серовато-белая с бледно-зеленым оттенком порода с реликтовой порфиоровидной структурой. Содержания минералов колеблются в пределах (в %): каолинит - 15-60, микроклин - 5-45, кварц - 35-40. Основная масса каолинов имеет характерную для них жирность; порфиоровидные выделения представлены содообразной массой разрушенного микроклина, в связующей их массе присутствует жирный наощупь каолин. Микроклин сохраняется по всему разрезу каолиновой толщи (40-60 м).

В плагиогранитах Алексеевского месторождения ранее было установлено, что калишпат и серицит более устойчивы к выветриванию, чем плагиоклаз, хлорит, роговая обманка и биотит. Это характерно и для всех изученных каолиновых кор выветривания Кокчетавской глыбы. Лишь в верхах каолиновой толщи Елтайского месторождения микроклин частично замещается каолинитом, что подтверждается данными рентгеноструктурного и минералогического анализа и уменьшением содержания щелочей. Колебания содержания микроклина в вертикальном разрезе коррелируются с изменением содержания его в материнских породах. Колебания содержания K_2O и калиевого модуля в песчаной фракции каолинов в зависимости от



Фиг. 6. Типичные кривые распределения K_2O (1) и K_2O/Na_2O (2) в разрезе толщи щелочных каолинов Елтайского месторождения, по данным систематического опробования буровых скважин

глубины приведены на фиг. 6. Частично K_2O входит в серицит. Серицитизация плагиоклазов широко развита в районе месторождения и проявляется на глубинах 109–163 м, т.е. на 40–70 м ниже границы выветривания.

С.С. Чекин на Алексеевском и Елтайском месторождениях установил, что серицит устойчив при выветривании и практически полностью наследуется каолиновой толщей; только в самых верхах разреза он частично переходит в каолинит. В песчаном остатке от обогащения каолина содержание серицита составляет 2–3%, редко достигает 5%. Основная масса серицита сосредоточена в глинистой фракции каолина (основной источник K_2O).

Лабораторными опытами установлена возможность обогащения щелочных каолинов Елтайского месторождения обычными методами с получением каолинового и кварц-полевошпатового концентрата. Каолиновый концентрат имеет удовлетворительные качественные показатели (см. таблицу) и может использоваться в различных отрас-

Номер пробы	Материал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
900	Каолин-сырец	68,07	21,04	0,41	0,28	0,1
	Каолиновый концентрат	47,65	35,31	0,71	0,61	0,39
	Микроклиновый концентрат	66,14	17,94	0,14	0,2	0,1
	Кварцевый концентрат	97,86	1,09	0,07	-	0,17
901	Каолин-сырец	68,31	19,76	0,43	0,33	0,1
	Каолиновый концентрат	47,96	35,49	0,87	0,61	0,74
	Микроклиновый концентрат	63,49	19,89	0,17	0,17	0,15
	Кварцевый концентрат	96,84	1,33	0,12	-	0,45
906	Микроклиновый концентрат	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,36	Не опр.
907	То же	-	-	-	0,2	"
908	"	-	-	-	0,14	"
909	"	-	-	-	0,13	"
910	"	-	-	-	0,6	"
911	"	-	-	-	Сл.	"
912	"	-	-	-	0,28	"
913	"	-	-	-	0,23	"

Примечание. Пробы 900-901 - технологические (исследованы во ВНИИЭК), 906-913 - групповые (исследованы в Северо-Казахстанском геологоуправлении).

для керамической промышленности. Для каолинового концентрата характерно присутствие свыше 2,5% щелочей, связанных главным образом с серицитом и частично с микроклином, что значительно уменьшает величину водопоглощения черепка. Полевошпатовый концентрат, полученный упрощенной флотацией песков, обогащен микроклином и характеризуется высокой суммой щелочей, высоким калиевым модулем, низким содержанием окрашивающих окислов (см. таблицу). По групповым пробам дополнительно проводилась магнитная сепарация с восстановительным обжигом до 900°. В результате получен полевошпатовый концентрат, не содержащий окислов железа (пробы 906-913). Микроклин, являясь основным компонентом каолина, может рентабельно извлекаться даже без каолинового концентрата. Кварцевый концентрат также может быть использован для отдельных видов керамики. Как для каолина-сырца, так и его концентрата, а также микроклинового концентрата получен при огневых испытаниях стекловидный белый спек без "мушки".

получаемых из них концентратов (в вес. %)

MgO	K ₂ O	Na ₂ O	П.п.п	Сумма	Сумма K ₂ O + Na ₂ O	K ₂ O/Na ₂ O
0,69	3,85	0,66	5,54	100,64	4,51	5,8
0,38	2,62	0,17	11,62	99,66	2,79	15,4
0,23	13,46	0,66	1,11	99,98	14,12	20,4
0,06	0,15	0,01	0,24	99,65	0,16	15,0
1,29	4,69	0,96	4,71	100,58	5,65	4,9
0,31	2,8	0,16	11,22	100,16	2,96	17,5
0,22	13,52	0,89	1,3	99,8	14,41	15,1
0,49	0,89	0,12	0,32	100,56	1,01	7,4
Не опр.	12,3	0,78	Не опр.	-	13,08	15,8
"	12,3	0,58	"	-	12,88	21,2
"	10,8	2,4	"	-	13,2	4,5
"	11,4	0,52	"	-	11,92	22,0
"	13,8	0,68	"	-	14,48	20,3
"	13,2	0,9	"	-	14,1	14,7
"	12,6	0,47	"	-	13,07	26,9
"	12,9	0,48	"	-	13,38	26,9

ЛИТЕРАТУРА

- Магидович В.И., Сивоконь В.И. Геологическое положение и методика изучения месторождений щелочных каолинов. - Разведка и охрана недр, 1970, № 8.
- Наумов А.И. Особенности геологического строения Алексеевского месторождения каолинов. - В кн.: Каолины. "Наука", 1974.
- Разумов В.Н. Кора выветривания северо-западной части Казахского нагорья. - В кн.: Кора выветривания. Изд-во АН СССР, 1956, вып. 2.
- Сваричевская З.А. Геоморфология Северного Казахстана. - Геогр. сб., 1958, вып. 10.
- Файзуллин В.А. Об особенностях распространения каолиновой коры выветривания на Кокчетавской глыбе. - В кн.: Каолины. "Наука", 1974.
- Швец Л.В., Чекин С.С., Лапин В.В. О способности каолина Алексеевского месторождения к химическому отбеливанию. - В кн.: Каолины. "Наука", 1974.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ МАРШАЛЛИТИЗАЦИИ

При выветривании кварцитов, кремнистых сланцев, известняков в различные эпохи возникли существенно кварцевые маршаллитовые коры выветривания. Им посвящены лишь единичные работы, хотя их изучение позволило бы уточнить некоторые аспекты процессов выветривания вообще и решить ряд практических вопросов. Маршаллитовые коры выветривания известны на Урале, в Западной и Восточной Сибири и в других регионах.

На Урале месторождения маршаллита (Болотское, Тактыбаевское и Архангельское) образовались при выветривании нижекарбонатных окремненных и окварцованных известняков, а Куликовское и Натальинское — за счет глинистых сланцев и кварцитов (Маркова, 1963). Наиболее крупное Болотское месторождение — пластообразная залежь маршаллита протяженностью до 4 км, шириной до 300 м и мощностью 1,5–18,6 м. Основная масса маршаллита представлена пылевой фракцией ($< 0,15$ мм), содержание которой 59,0–92%. Химический состав (в вес. %): SiO_2 — 94,0–99,6; Al_2O_3 — 0,74–4,52; Fe_2O_3 — 0,01–0,73; CaO — 0,16–0,54; MgO — 0,14–0,70; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — сл. — 0,73; п.п.п. — 0,06–1,02.

В Западной Сибири маршаллит известен на Алгуйском месторождении, на горе Чеболдаг и в других местах. Наиболее мощная кора выветривания развита на кварцсодержащих породах Алгуйского месторождения талька, которое будет рассмотрено ниже. Маршаллиты горы Чеболдаг в Горной Шории связаны с окисными марганцевыми рудами в поле развития кварцитов и приурочены к контакту кварцитов с мраморами протерозоя. Маршаллиты желтовато-бурые, темно-серые, мощность их изменяется от 2,5–3,0 до 15 м и более. Химический состав по двум пробам (в вес. %): SiO_2 — 93,4–94,2; Al_2O_3 — 0,16–1,26; Fe_2O_3 — 3,5–3,8; п.п.п. — 0,82–1,08. Между маршаллитами и кварцитами, по которым они образованы, располагается переходная зона мощностью 10–20 м, сложенная крупными глыбообразными реликтами слабыветрелого кварцита.

В Восточной Сибири маршаллиты известны в Енисейском крае на Киргитейском и Раздолинском месторождениях.

Киргитейское месторождение талька, на котором широко развиты маршаллиты, залегает среди карбонатно-терригенных отложений верхнего протерозоя (Смолин, 1961; Кириченко, 1973). На месторождении развита интенсивная кора выветривания по талькитам, кварцитам и сланцам; в результате выветривания талькит превращается в тонкодисперсный порошок, кварцит — в пылевидный кварц, на месте сланцев возникают глины гидрослюдистого и каолинит-гидрослюдистого состава, доломит выветривается незначительно с образованием маломощной корочки доломитовой муки. Намечается тесная пространственная приуроченность процессов выветривания и их продуктов к разрывным тектоническим нарушениям. В северной части месторождения среди доломитов и глинистых сланцев залегает

крупное маршаллитовое тело. Оно образовалось за счет разрушения кварцитов и слагается преимущественно очень мелкими кварцевыми зернами остроугольной формы. Гранулометрический состав фракций больше 0,5 мм по четырем пробам (в %): 1,87-15; 0,5-0,25 мм - 0,13-2,0; 0,25-0,05 мм - 30-48; 0,05-0,01 мм - 37-42; < 0,01 мм - 6,8-8,4 (Смолин, 1961). Химический состав маршаллита (в вес. %): SiO_2 - 96,2-98,2; Al_2O_3 - 0-0,47; Fe_2O_3 - 0,42-1,2; п.п.п. - 0,01-0,5. Между маршаллитом и невыветрелым кварцитом находится переходная зона, содержащая реликты слабо измененных кварцитов (Сехомский и др., 1964).

Раздолинское месторождение представлено двумя линзообразными залежами маршаллита (Игнатова, 1962; Сехомский и др., 1964). Первая залежь у руч. Баландинского площадью около 9 км² залегает среди филлитизированных глинистых и песчано-глинистых сланцев, на юге от нее развиты доломитизированные известняки с содержанием MgO 17,36-18,87%, которые установлены также в центральной части месторождения на глубине 20-22 м от поверхности. Маршаллит - белый, светло-серый, желтый - слагается в основном алевритовыми частицами кварца (70-75%). Средний химический состав маршаллита (в вес. %): SiO_2 - 96,1; Fe_2O_3 - 1,12; Al_2O_3 - 2,73; TiO_2 - 0,12; п.п.п. - 1,70. Вторая залежь, вблизи Раздолинского металлургического завода, вытянута в меридиональном направлении на 250-300 м при ширине около 80 м и глубине более 100 м. Вмещающие породы - метаморфизованные глинистые сланцы, которые вблизи залежи сильно выветрены до глинистого состояния. Гранулометрический состав маршаллита аналогичен первой залежи.

Маршаллитовые коры выветривания известны и в южной части Енисейского кряжа, где они отмечаются совместно с тальковыми месторождениями, залегающими среди карбонатно-терригенных отложений потоскуйской свиты. Маршаллит вскрыт на Ягодкинском (В.К. Кумец) и Право-Еловском проявлениях (Кириченко, 1973). Маршаллит этого региона, по мнению некоторых исследователей, - продукт выветривания метасоматических кварцитов. Ализарское и Ходжикентское месторождения маршаллитов в Средней Азии, возникшие при выветривании нижнекарбонатовых известняков в мезозое, представлены пластовыми крутопадающими залежами мощностью 4-7 м. Маршаллитизация кварцитов проявляется в пределах Курской магнитной аномалии и в других районах страны.

Таким образом, маршаллит образуется по двум типам пород - кварцитам и известнякам, различающимся поведением при выветривании. Кварциты непосредственно преобразуются в маршаллит, а известняки вначале подвергаются окремнению с выносом известковой составляющей, после чего образовавшийся кварцит через стадию хряща переходит в маршаллит (Петров, 1967). Несмотря на различие исходных пород, механизм возникновения маршаллита сходен и заключается в дезинтеграции кварцевого агрегата. Наиболее крупные скопления маршаллитов связаны с корами выветривания кварцитов.

Рассмотрим подробнее крупные скопления маршаллита Алгуйского месторождения талька, что поможет уточнить условия и механизм образования столь мощной коры выветривания на кварцсодержащих породах. Выветриванию здесь подверглись не только кварциты, но и талькиты, тремолитовые породы, дайки диабазов и отчасти доломиты.

Алгуйское тальконосное поле приурочено к западносибирской свите верхнего протерозоя, сложенной доломитами с подчиненными пластчатыми и линзообразными телами известняков, кварцитов, глинистых и кремнисто-глинистых сланцев. Месторождение располагается в пределах тектонической зоны северо-восточного простирания, состоящей из параллельных крутопадающих нарушений. В юго-западной части поля отмечена интрузия кварцевых диоритов, с которой генетически связаны метасоматические образования по доломитам. Метасоматиты представлены лейкодиопсидовыми скарнами, залегающими в непосредственном контакте с интрузией, в удалении от нее располагаются тремолит-кальцитовые, тальк-кальцитовые образования, метасоматические кварциты, тремолит-кварцевые породы и талькиты (Шевелев, Кузьмин, 1971; Шевелев, 1973).

Тальковая залежь месторождения, сложенная порошокатой тальк-кварцевой массой, — крупное линзообразное тело, вытянутое в северо-восточном направлении и протягивающееся по простиранию на 850–900 м при ширине в центральной части до 200 м. Вмещающие породы — доломиты и метасоматические кварциты. Глубина коры выветривания, по геофизическим данным и по результатам бурения колонковых скважин, достигает в центральной части залежи 250 м. Талькит при выветривании полностью дезинтегрировался и превратился в серовато-белую глиноподобную тонкодисперсную массу, жирную на ощупь, сложенную тальком и кварцем; по гранулометрическому составу талькит неоднороден — выделяется существенно тальковая (размер частиц менее 1 мм) и существенно кварцевая (размер частиц более 1 мм) фракции. Размер преобладающей массы тальковых чешуек (71%) менее 0,028 мм, а отдельные тальковые индивиды, по данным электронно-микроскопического изучения, измеряются микронами.

Кварциты при выветривании превращены в маршаллит, вмещающий талькиты или слагающий линзообразные или неправильные тела внутри тальковой залежи. Наиболее крупное тело маршаллита находится в северо-восточной части поля и, по данным горных выработок, протягивается в северо-восточном направлении на протяжении до 1300 м при ширине 400 м. Скважина, пройденная в этой зоне до глубины более 100 м, не пересекла маршаллит и остановлена в нем. Сверху маршаллит перекрыт глинистыми отложениями мощностью 5–6 м. В восточной части тальковой залежи находится линза маршаллита протяженностью 250 м и мощностью 40–50 м, а в западной части маршаллит прослеживается почти вдоль всего контакта на расстоянии 700–800 м при мощности 60–70 м. Более мелкие скопления маршаллита залегают внутри тальковой залежи.

Маршаллиты (структурный элювий метасоматических кварцитов) довольно устойчивы в целике при естественной влажности, но легко

рассыпаются в пыль при слабом механическом воздействии или при высыхании на воздухе. По внешнему виду маршаллит белый, светло-серый или желтоватый разнозернистый порошок с неправильными остроугольными зернами. Маршаллит не всегда гранулометрически однороден (таблица), в нем также имеются крупные реликты кварцитов размером до нескольких метров в поперечнике. Однако основная масса маршаллита, по данным полевого рассева, на 80–85% сложена частицами размером менее 1 мм.

Изучение вещественного состава маршаллита проводилось преимущественно в телах, расположенных в пределах тальковой залежи одновременно с разведкой талька. Основное маршаллитовое тело на месторождении изучено сравнительно слабо.

Внутри тальковой залежи в маршаллитах неизменно присутствуют отдельные чешуйки, скопления или линзовидные агрегаты талька. В приконтактных зонах имеются переходы от существенно маршаллитовой до существенно тальковой породы. Значительной мономинеральностью отличаются маршаллиты основного тела. Кроме талька, в маршаллите присутствуют единичные редкие зерна тремолита, слюды, рутила, барита, карбонатов, хлоритов. Маршаллит, залегающий в тальковом теле, имеет средний химический состав (в %): SiO_2 – 92,1; Al_2O_3 – 0,61; Fe_2O_3 – 0,48; CaO – 0,08; MgO – 3,5; п.п. – 1,7. Величина MgO меняется в зависимости от примеси того или иного количества талька. Маршаллит основного тела (по скважине 30 Г) содержит: MgO – сл. – 1,6%; SiO_2 – 97,0–98,5%.

Дайки диабазов и диабазовые порфиры при выветривании изменены в глины темно-коричневого или бурого цвета с реликтовой диабазовой структурой. В выветрелой массе сохраняются единичные шаровые обособления невыветрелого диабаза. Тремолит-кварцевые породы выветрились до состояния порошокатовой массы. Доломиты и известняки выветриваются весьма незначительно с образованием мучнистого слоя толщиной до 1 см.

В основном продукты выветривания представлены структурным элювием. Так, порошокатые талькиты сохраняют во многих участках параллельно-чешуйчатое строение, благодаря первичной ориентировке мелких тальковых листочков. Но в некоторых участках рудного поля имеются перетолженные продукты коры выветривания, представляющие собой горизонтально-наслоенную зону мощностью до 3–5 м, состоящую из порошокатого талька и маршаллита с прослойками глинистого материала.

Согласно геолого-генетической классификации (Гинзбург, 1963), кора выветривания на Алтуе остаточная, элювиальная, линейного типа. Она четко приурочена к тектонической зоне, вдоль которой образовались метасоматиты, и явно связана с кварцсодержащими породами. Интенсивному разрушению подвергаются как сами метасоматические кварциты, так и тальк-кварцевые (талькиты) и тремолит-кварцевые образования; в противоположность им весьма слабо выветриваются доломиты, известняки и практически не выветри-

Проба	Фракции, мм				
	2,5	2,5-1,2	1,2-0,6	0,6-0,3	0,3-0,15
I	10,5	7,0	9,4	16,6	6,3
II	9,0			15,3	

Примечание. I - определение кафедры строительных материалов и специальных технологий Новосибирского инженерно-строительного института; II - определение НИИЛИТМАШа, среднее по четырем пробам.

ваются тремолит-кальцитовые и тальк-кальцитовые породы. Так, тремолит-кальцитовые образования сохранились среди выветрелых продуктов в виде крепких останцов, обнажаясь на поверхности в форме листовидных или перьевидных скал высотой до 10 м, шириной до 2-3 м и протяженностью 50-60 м.

Какие же условия были необходимы для формирования и сохранения столь мощной коры выветривания?

Одним из главнейших условий интенсивного выветривания признается пенеппенизация района. В.П. Петров (1967), Д.Г. Сапожников (1968) и другие исследователи отмечали, что процессы древнего выветривания протекают наиболее активно на территориях платформенных областей. В пределах Алтае-Саянской складчатой области необходимые условия для образования и сохранения кор выветривания наблюдались в позднем мезозое, по данным М.К. Винкман и других (1967), - в раннемеловую и особенно поздне меловую эпоху, когда была утрачена контрастность тектонических движений.

Существенное влияние на образование мощной коры выветривания конкретно в рассматриваемом районе оказала интенсивная поступная тектоническая нарушенность пород, благодаря которой реагенты выветривания довольно свободно проникали в глубинные зоны, обеспечивая разложение и вынос растворенного материала.

При выветривании кварцитов, тальцитов, тремолит-кварцевых пород содержащиеся в них реликты доломита, а также реакционный кальцит, образовавшийся совместно с тальком и тремолитом при замещении ими кварцита, разлагались и выносились, о чем свидетельствует наличие пустот выщелачивания ромбоэдрического облика в невыветрелых останцах. Количество вынесенных карбонатов было незначительным - не более 5-7%. Полный вынос карбонатов, окислов железа из зоны выветривания обеспечил высокую химическую и минералогическую (тальк, кварц) чистоту порошковатых тальковых руд. Наряду с разложением и выносом карбонатов проходил процесс разложения кварца. Так, по данным В.П. Петрова (1967), разрушение кварцитов и кварцсодержащих пород до порошковатого состояния может происходить за счет растворения кварцевого вещества в межкристалльных пространствах и вдоль трещин, при этом каждое зерно отделяется от соседнего и кварцит рассыпается на моно-

Фракции, мм					
0,15-0,10	0,10-0,085	0,10-0,063	< 0,085	0,063-0,05	< 0,05
4,4	1,4	-	44,4	-	-
5,2	-	6,4	-	7,8	56,3

кристаллы. Подобное растворение кварца на Алгве, очевидно, также имело место, но происходило в незначительном масштабе, поскольку каких-либо признаков, указывающих на просадочные явления, не наблюдалось и, кроме того, включения халцедона – продукта осаждения растворенного кварца – встречаются очень редко в отдельных реликтах.

Наряду с процессами разложения и выноса карбонатов и кварца существенную, а возможно, и определяющую роль при развитии столь мощной коры выветривания с образованием педитоталька и микрозернистого маршаллита играло и механическое разрушение пород, обязанное проявившемуся гидравлическому расклинивающему эффекту. Трещины и полости, образованные при тектонических нарушениях, служили хорошими водоподводящими каналами и обеспечили интенсивное пропитывание водой и поверхностно-активными веществами выветривающихся пород на большие глубины.

Рассмотрим более детально явление гидравлического расклинивающего эффекта и его роль в образовании коры выветривания. Влияние этого эффекта на разрушение горных пород и металлов начали изучать сравнительно давно (Б.В. Дерягин, П.А. Ребиндер и др.). Гидравлический расклинивающий эффект связан с явлением адсорбции воды на поверхности минералов. Сущность его заключается в том, что жидкость, проникая в твердое тело по микротрещинам и адсорбируясь на поверхности этих трещин, создает расклинивающее давление, слагающееся из сил – тангенциальной и нормальной к поверхности щелей.

Б.В. Дерягин провел эксперименты и вывел формулу для расчета расклинивающего давления, которое резко возрастает начиная с толщины смачивающей пленки 0,2 мкм и при последующем ее уменьшении, что связано с повышением избыточной потенциальной энергии у тонких пленок жидкости по сравнению с той же жидкостью в объеме. Максимально возможное расклинивающее давление жидкой пленки толщиной в два молекулярных слоя составляет $P = 2300 \text{ кг/см}^2$ при $t = 20^\circ\text{C}$ (Ребиндер и др., 1944). Этого давления достаточно для разрушения такой крепкой породы, как кварцит, временное сопротивление сжатию для которого равно $3000\text{--}5000 \text{ кг/см}^2$, а предел скальвающего и растягивающего усилия во много раз меньше

и составляет соответственно 0,06–0,2 и 0,02–0,05 частей этой величины (Бучнев и др., 1962). По мнению В.И. Лихтмана и других (1954), давление адсорбционного слоя вместе с другими факторами, и прежде всего фактором понижения свободной поверхностной энергии в результате адсорбции, способствует облегчению деформации и разрушению твердого тела.

Адсорбционная способность поверхности твердых тел может увеличиваться при наличии в воде в весьма малых концентрациях поверхностно-активных веществ. В зависимости от кристаллического строения породы на ней может адсорбироваться определенный тип электролитов, способствующих увеличению диффузионного слоя и соответственно слоя воды, адсорбированной поверхностью. Опытами, проведенными с целью установления понизителей твердости при разрушении горных пород (Рабиндер и др., 1944), определено, что электролиты, не адсорбирующиеся на поверхности данной породы, не будут и понижать ее твердость. Главные понизители твердости кварцитов – NaCl (концентрация 0,07–0,25%), AlCl₃ (концентрация 0,01–0,05%); Fe–Mg-силикатов – хлористые соли, щелочные электролиты (наличие Na₂CO₃); карбонатных пород – щелочные электролиты.

Приуроченность коры выветривания к кварцсодержащим породам, видимо, обусловлена предпочтительной адсорбционной способностью кварца по сравнению с другими минералами, в частности с тальком, тремолитом, карбонатами. Вероятно, это свидетельствует о специфичности среды выветривания, в том числе о присутствии в воде определенного набора поверхностно-активных веществ, облегчающих адсорбцию. Наличие магнезиальных карбонатов (доломитов) в рудном поле и кислая среда, существовавшая при выветривании, обеспечили наличие в растворе соединений поверхностно-активных веществ – MgCl₂, AlCl₃, FeCl₃, способствовавших образованию на поверхности кварца адсорбированного слоя, поскольку активными ионами для кварца являются Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и т.д. Вероятное присутствие в воде хлоридов магния исключает возможность нахождения в растворе карбонатов и бикарбонатов натрия (Никольская, 1961) и натрий будет находиться в форме NaCl, т.е. вода будет содержать соединения поверхностно-активных веществ, облегчающих адсорбцию на кварце и обеспечивающих проявление гидравлического расклинивающего эффекта. Вместе с тем на поверхности карбонатов, талька, тремолита, адсорбции не происходило. Гидравлический расклинивающий эффект создал большие внутренние напряжения в кварцсодержащих породах, разрушившие кварц и оказавшие механическое воздействие на расположенные рядом минералы. Так, в пределах тальковой залежи одновременно с дроблением кварца разрушались и тальковые агрегаты, расщепляясь на отдельные чешуйки, чему способствовала их скользкость, жирность. Таким образом, все кварцсодержащие породы в коре выветривания в пределах тектонической зоны оказались раздробленными и разрушенными до порошкового состояния благодаря широко проявившемуся гидравлическому эффекту.

Расклинивающий эффект создается, очевидно, не только жидкостью, смачивающей твердое тело и адсорбирующейся на его поверхности, но и жидкостью, не смачивающей поверхность. Несмачивающая жидкость стремится принять шарообразную форму с наименьшей поверхностью и соответственно оказывает давление на сжимающие ее плоскости. Это усилие, очевидно, будет тем больше, чем более разнородной по кристаллохимическому строению будет природа жидкости и поверхности.

Что касается адсорбционных свойств талька, следует сказать, что они изучены крайне недостаточно. Имеются сведения, что при образовании порошковатых тальцитов адсорбционная способность талька увеличивается, что связано, вероятно (Смолин, 1969), с некоторой монтмориллонитизацией талька в гипергенных условиях.

Приуроченность выветривания к крутопадающей тектонической зоне обеспечила сохранность продуктов выветривания, зажатых среди невыветрелых карбонатных пород.

Итак, коры выветривания, развитые по кварцсодержащим породам и описанные выше, имеют ряд общих черт и особенностей. Они залегают среди древних протерозойских комплексов, имеющих существенно карбонатный (доломитовый) состав, и развиваются по метасоматическим кварцитам, представляющим продукт замещения доломитов. Важную роль в образовании метасоматических кварцитов и последующем их выветривании играла тектоническая нарушенность пород. Так, на Алгуде все метасоматиты и продукты выветривания приурочены к крупной зоне тектонических нарушений, на Киргитее метасоматоз и выветривание развиваются вдоль шва крупного тектонического нарушения и т.д. Линейный характер коры выветривания способствовал сохранению ее продуктов. Идентичность геологических обстановок залегания кор выветривания предопределила и сходство основных процессов корообразования при наличии специфических особенностей их проявления на каждом месторождении.

Образование мощных кор выветривания по кварцитам при общих благоприятных физико-географических условиях обязано комплексу физико-химических процессов, таких как разложение и вынос карбонатов, отчасти кварца, а также широкое проявление гидравлического расклинивающего эффекта, связанного с кварцем. При этом происходило интенсивное механическое разрушение пород и, кроме того, создавались условия для более полного пропитывания всей толщи реагентами выветривания и выноса растворенного материала. Вмещающие доломиты, а также их реликты в зоне выветривания обеспечили наличие в воде определенных поверхностно-активных веществ, в частности, магния, железа, усиливших адсорбционные явления на кварце и соответственно увеличивших гидравлическое расклинивающее давление. Последний фактор, очевидно, играл определяющую роль не только при разрушении кварцитов, но и при выветривании известняков, образование маршаллита по которым идет через кварцитовую стадию. Надо полагать, что гидравлический эффект проявляется и на других породах и минералах, кроме кварца, в коре выветривания

в случае благоприятного набора поверхностно-активных веществ. Он, видимо, оказал определенное влияние на дезинтеграцию талькитов Киргитейского месторождения в тех телах, где примесь кварца содержится в малых количествах. Следует отметить, что выяснение возможных условий возникновения гидравлического расклинивающего эффекта на различных породах затрудняется отсутствием систематизированных данных по некоторым физическим константам пород и минералов, в частности, по теплоте смачивания поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- Бучнев В.К., Бронников Д.М., Васильчиков Н.В. и др. Справочник по бурению шпуров и скважин на подземных работах. Госгеолтехиздат, 1962.
- Винкман М.К., Гинцингер А.Б., Дубинкин С.Ф. и др. Основные черты геологического развития Саяно-Алтайской складчатой области. - В кн.: Материалы по региональной геологии Сибири. Труды СНИИГТИМС, 1967, вып. 57.
- Гинзбург И.И. Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация. - В кн.: Региональное развитие кор выветривания в СССР. Изд-во АН СССР, 1963, вып. 6.
- Игнатова М.Д. Месторождения маршаллита. - В кн.: Полезные ископаемые Красноярского края. Изд-во АН СССР, 1962.
- Кириченко А.В. Киргитейское месторождение и другие месторождения Нижнего Приангарья. - В кн.: Месторождения талька СССР. "Недра", 1973.
- Лихтман В.И., Ребиндер П.А., Карпенко Г.В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. Изд-во АН СССР, 1954.
- Маркова Т.С. Пылевидный кварц. - В кн.: Методика разведки и оценки месторождений формовочных материалов. Госгеолтехиздат, 1963.
- Никольская Ю.П. Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск, изд-во СО АН СССР, 1961.
- Петров В.П. Основы учения о древних корях выветривания. "Недра", 1967.
- Ребиндер П.А., Шрейдер Л.А., Жигач К.Ф. Понижители твердости в бурении. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1944.
- Сапожников Д.Г. О структурно-тектонической приуроченности древних кор выветривания. - В кн.: Кора выветривания. "Наука", 1968, вып. 10.
- Смолин П.П. Киргитейское месторождение маложелезистого талька в Красноярском крае и вопросы генезиса новых промышленно-генетических типов тальковых руд. - Труды ИГЕМ, 1961, вып. 63.
- Смолин П.П. О природе взаимозависимостей состава, свойств, генетических типов руд и промышленных характеристик талька. - В кн.: Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. Т. 1. "Наука", 1969.
- Сехомский А.М., Карстенс Д.И., Хабибуллина Ф.Я. Маршаллит в коре выветривания синийских толщ Енисейского края. - Труды ВСЕГЕИ, 1964, 118.
- Шевелев А.И., Кузьмин А.М. К генезису Алгуйского месторождения талька. - Геол. и геофиз., 1971, № 7.
- Шевелев А.И. Алгуйское месторождение. - В кн.: Месторождения талька СССР. "Недра", 1973.

ПРОБЛЕМЫ СООТНОШЕНИЯ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Б. В. ШИБИСТОВ

К ГЕНЕЗИСУ ЛАТЕРИТНЫХ БОКСИТОВ (на примере месторождений Центральной и Юго-Западной Гвинеи)

ГЛАВНАЯ АЛЬТЕРНАТИВА КОНЦЕПЦИЙ ГЕНЕЗИСА ЛАТЕРИТ-БОКСИТОВ

Основы представлений о генезисе латеритных бокситов заложены еще в прошлом веке Медликоттом и Блэнфордом, выделившими латериты высоких уровней рельефа (продукты изменения пород *in situ*) и низких уровней (переотложенный материал). Однако Бертон (Burton, 1917) относил и латериты высокого уровня к озерным осадкам, подтверждая свое мнение убедительными фактами: независимостью состава латеритов от различий в составе подстилающих пород, присутствием кварцевых песчаников и конгломератов с галькой кварца в основании латерита, залеганием пластов оолитовых бокситов и железных руд в разрезе на разных уровнях, а не только в верхней зоне. Представления Фокса (Fox, 1932) об индийских латеритах, залегающих на сложенных траппами платообразных возвышенностях высоких уровней рельефа, стали классической схемой строения элювиального латеритного профиля. Однако А. Д. Архангельский (1937) считал верхнюю часть латерита в схеме Фокса осадочной породой. Бертон, Фокс и другие исследователи разделили латериты и бокситы низких уровней рельефа на пять типов: обломочные (скопление обломков и бобовин на поверхности суши), озерные, речные, морские, метасоматические (результат инфильтрации и метасоматоза верхней части подстилающих пород).

Многие геологи также указывали на существование в Африке осадочных латеритов индийского типа. В частности, Лакруа (Lacroix, 1913) к латеритам отнес не только остаточные породы, но и продукты их водно-механического переотложения. Кемпбелл (Campbell, 1910) на горе Еджуанема (Гана) отметил, что залежь латеритов с бокситами лежит согласно на глинах, а на соседней горе, Сушири, ложится на крутопадающие филлиты и глинистые сланцы. Кулер (Cooper, 1936) тоже считал, что бокситовые месторождения Ганы образовались при переотложении латерита в озерно-болотных водоемах,

куда он сносился с окружающих вовышенностей. Глинозем переносился в виде взвесей или растворенным. Разная миграционная способность соединяла алюминия и железа в краевых частях водоёма способствовала отложению железа, а во внутренних - алюминия: возникли "рафинированные" бокситы с содержанием Al_2O_3 до 70%. Сабо (Sabot, 1953) в латеритах Киндии (Гвинея) выделил первичные продукты, сформированные в момент латеризации материнской породы, и осадочные, переотложенные после более или менее длительной транспортировки водой. И.М. Липова и В.Д. Тимофеев (1970), изучая бокситы Западной Африки, пришли к выводу о том, что здесь происходили оба процесса: структурные бокситы горных кор выветривания образовались *in situ*, а оолитовые бокситы плоскогорий переотложены.

Среди многих советских геологов наиболее широко распространены представления об исключительно элювиальном генезисе и залегании их в верхах латеритной коры выветривания в основном благодаря работам Лакруа, Брюкнера, Голубинова и других исследователей. Лакруа (Lacroix, 1913) и В.Д. Брюкнер (1964) разделили латеритные коры на два подтипа: 1) коры выветривания с полным профилем, в котором коренные породы постепенно переходят в существенно каолиновые глины, а глины сменяются структурными или бесструктурными охрами или окислами; 2) коры выветривания с неполным профилем, где латериты залегают непосредственно на измененных породах, а зона глин отсутствует. Голубинов (R. Goloubinow, 1938) выделил три главных типа кор: 1) горные коры выветривания с неполным профилем, в которых неизменные породы непосредственно сменяются структурными бокситами; 2) коры выветривания пенепленов с полным профилем; 3) низинные коры только с каолинами, без бокситов.

Б.М. Михайлов (1968, 1969, 1971), развивая идеи Р. Голубинова, выделил на Либерийском щите четыре фациальных типа кор выветривания, расчленив коры выветривания пенепленов на коры высоких и низких пенепленов. Коры выветривания низких пенепленов лишены бокситов, но несут горизонт железистых образований - кирасу. Б.М. Михайлов сделал также важный вывод о том, что в горных корах выветривания на ультраосновных породах образуются охры, на кислых - ферраллиты, на средних и основных - бокситы. Этот вывод важен потому, что в выявлении материнской породы часто кроются весьма существенные ошибки: например, за кору выветривания гранитов принимаются переотложенные латериты, имеющие оолитовую и пизолитовую структуры, хотя и экспериментально, и наблюдениями доказано, что бобовины и оолиты образуются в осадке при определенном гидродинамическом режиме бассейна осадконакопления (Рожкова и Соловьев, 1936; Лисицина и Пастухова, 1964; Logeau, 1973; и др.). Впрочем отнесение зачастую заведомо осадочных латеритов к коре выветривания вообще свойственно "элювиальному" взгляду на их генезис, поскольку он базируется в основном на данных геохимии и минералогии. По справедливому

замечанию В.П. Петрова (1964), хотя исследования латеритов в последние годы и проводятся гораздо серьезнее, чем раньше, с использованием новейших методов, по-прежнему слабо учитывается их геологическое положение.

В результате исследований советских геологов в Гвинеи в последнее время получены новые данные, расширяющие представления о строении латеритов. В.А. Бронева и другие (1970) разделили латеритный покров на зоны, соответствующие определенным уровням рельефа и представляющие собой по существу различные фациальные и возрастные ступени развития бокситоносного латерита. Авторы доказывают, что латеритный процесс — явление более сложное, чем процесс выветривания, поскольку в нем подвижностью обладают не только щелочи, щелочные земли и кремнезем, но и железо, алюминий и даже титан. В отличие от чисто элювиального продукта, литомаржа, структурные бокситы и железные руды определены как элювиально-иллювиальные образования. В.А. Теняков и С.Т. Акаемов (1972) рассматривают латерит-бокситовые покровы Западной Африки как сложно построенные разновозрастные, относительно древние образования, представленные как остаточными корами, так и различными литолого-фациальными типами осадочных бокситов. Целиком к осадочному типу отнесено уникальное месторождение Сангареди.

Таким образом, в развитии взглядов на генезис латерит-бокситов выделяются два альтернативных направления: 1) бокситы — элювиальные образования, залегающие в верхах латеритного профиля; 2) бокситы связаны с различными и разновозрастными фациями генетически разнородного латеритного комплекса. Вторая точка зрения представляется более убедительной, она подтверждается многими геологическими данными.

ЛАТЕРИТ-БОКСИТЫ РАЙОНА ДЕБЕЛЕ-КИНДИЯ

Эволюцию бокситоносного латеритного покрова в пространстве и времени можно проследить на примере одного из наиболее изученных бокситовых районов Гвинеи — района Дебеле-Киндия, где автору довелось в 1971–1973 гг. участвовать в создании сырьевой базы для национального бокситообрабатывающего предприятия "Киндия".

Латеритные бокситы района залегают на плосковерхних или пологосклонных возвышенностях, именуемых "бовальями", каждая из которых представляет собой самостоятельное бокситовое месторождение. Термин "боваль" пришел из языка фула, где он означает безлесные каменистые возвышенности. Бовали — это останцы древних поверхностей выравнивания, образующих в районе два уровня, верхний из которых параллелизуется с "африканской" поверхностью эоценового возраста, а нижний является, по-видимому, миоценовой ступенью рельефа. Плиоценовый уровень рельефа (Селиверстов, 1973), покрытый равнинной кирасой, более молодой по сравнению с бокситами, здесь не рассматривается. В соответствии с расчленением рельефа бытуют термины "латериты верхнего уровня" и "латериты нижнего уровня".

"Африканская" поверхность, располагающаяся в районе на абсолютных высотах 500–720 м, деформирована. Северное и южное крылья образуемой ею морфоструктуры приподняты, а центральная часть с крупнейшим в районе месторождением Дебеле олушена. Протяженность морфоструктуры с севера на юг 30 км, с запада на восток – 20 км. В латеритном покрове морфоструктуры выделяются различные типы латеритов и бокситов, при этом явно намечаются различия разреза латеритов на крыльях и в центральной части африканской морфоструктуры.

Крылья африканской морфоструктуры примечательны присутствием собственно элювиальных бокситов (экстралатеритный тип, по Г.И. Бушинскому, 1971), встреченных на крайнем юге района – на южной вершине бовали Сонкота (720 м над уровнем моря). Это белые бокситы, сохранившие отчетливую скорлуповатую текстуру долеритов – наиболее характерный признак бокситов, развивающихся в результате выветривания долеритов (как показывают микроскопические исследования, реликтовая структура материнской породы разрушается вследствие элювиального процесса, замещаясь структурой колломорфного алюмогеля, текстурные же признаки сохраняются, так как текстура служит естественной границей движений вещества). Вниз по уклону бовали псевдоморфные бокситы сменяются грубообмолочными бокситами, аллитами и аллитными железными рудами (принята классификация Ю.К. Горещкого, 1960). Выход псевдоморфных бокситов около 200 м в поперечнике. В центре северной вершины бовали боксит размыт, и вершина сложена "свежим" долеритом, окаймленным развалами "желтого" и "красного пряника"¹. "Пряник" ниже по склонам сменяется глыбами бокситов и железной аллитной руды. Железные руды, сохраняющие местами реликты такситовой текстуры долеритов, преобладают на более высоких гипсометрических участках бовали и ниже сменяются бокситами псефитовой структуры – брекчиями с обломками сложных очертаний, сцементированными колломорфным бокситовым цементом коррозионного типа. Обломки представлены псевдоморфным бокситом по долериту или аллитной железной рудой. В седловинах между вершинами бовали обычно располагаются светло-серые тонкослоистые пелитовые бокситы, раздробленные на остроугольные обломки, заново сцементированные

¹ Термин "rain d'epice" – "пряник" – предположен впервые Лакруа (Lacroix, 1913); по определению Ж. Лажуани и М. Бонифа (1964), "желтый пряник" – легкая пористая порода с реликтовой структурой долерита, в которую переходит долерит непосредственно при выветривании; "красный пряник" плотнее и не встречается в контакте с долеритом, а отделен от него продуктами глинизации "желтого пряника"; по нашим определениям, объемный вес "желтого пряника" 1,4–1,7 г/см³, и химический состав на различных участках меняется от аллита с кремневым модулем 1,8 до боксита с модулем 8–10.

гидроокислами железа и алюминия с колломорфной структурой. Залегают они на брекчиевых бокситах и аллитах, подстилающихся литомаржем – голубоватой и сиреневатой существенно каолиновой глиной, развитой на аргиллитах свиты Телимеле (силур).

На соседней бовали Кобелета с аналогичным геоморфологическим строением псевдоморфные бокситы не сохранились, но в латерите встречаются валуны белых с коричневыми полосками бокситов, сохранивших реликтовую скорлуповатую текстуру долеритов. На северном фланге бовали изучена бокситовая залежь сложного строения: в основании ее лежит глиноподобный боксит, выше последовательно – гравелитовый боксит с колломорфным бокситовым цементом, оолитовый боксит, массивный криптокристаллический боксит и бокситовый конгломерат, состоящий из гальки псевдоморфного боксита по долериту, хорошо окатанной и сцементированной колломорфным бокситом. Мощность залежи составляет 24 м, среднее содержание глинозема – 46%, кремневый модуль – 20 и более. На восточном фланге на поверхности в боксите видны крупные (до 8–10 см) обломки “красного пряника”. Литологически разнообразный субстрат (аргиллиты, кварцевые песчаники и долериты), отсутствие видимой связи с ним латеритов, псефитовые и оолитовые структуры бокситов – все это говорит об осадочном происхождении залежи. Литомарж в ее пределах отсутствует. Северо-восточный и северо-западный отроги бовали покрыты “красным пряником”, содержащим 45% глинозема.

На северном фланге морфоструктуры латеритный покров сохранился на бовали (абсолютная высота 640 м). Латерит здесь своеобразный – это типичные осадки ближней зоны переотложения, литологически разнообразные и неотсортированные. Наряду с глыбами псевдоморфного боксита, сохранившего концентрически-скорлуповатую текстуру долеритов, наблюдаются глыбы свежего долерита, обломки массивного боксита гравелит-псаммитовой структуры, псаммитовый боксит с неровной грубой линзовидной слоистостью, конгломерат, состоящий из хорошо окатанных мелких галек боксита, сцементированных железисто-глиноземистым материалом, обломки выветрелых аргиллитов и контактных роговиков. Связующим материалом этого хаотического набора пород служит мелкогалечный железистый конгломерат и гравелит. По химическому составу порода в целом отвечает аллитной железной руде с прослоями низкомодульных железистых бокситов. Химический состав псевдоморфного боксита (в вес. %): Al_2O_3 – 50,42; SiO_2 – 4,7; Fe_2O_3 – 15,31; TiO_2 – 1,54; п.п.п. 26,92. Он состоит из агрегатных зерен гиббсита, замещающих идиоморфные призматические зерна плагиоклаза, бесструктурной землистой массы лимонита, небольшого количества идингсита, кварцевых зерен и переменного количества гиббсита, заполняющего интерстиции плагиоклазовых зерен. Иногда сохраняются реликтовые формы пироксена, замещенного идингситом и гидроокислами железа, и участки микропегматита графической структуры. В гравелит-псаммитовом боксите содержатся зерна выветрелого долерита с хорошо различимой структурой.

Таким образом, латеритный покров крыльев африканской морфоструктуры образует комплекс "экстралатерит - ближняя зона переотложения" с характерным для последней преобладанием грубых, неотсортированных осадков, возникших из материала разрушающегося экстралатерита.

В центральной опущенной части морфоструктуры наиболее качественные бокситовые залежи расположены на поверхности ряда останцов - бовалей Дебеле, Баладугу, Балая, Ферифу, имеющих абсолютные высоты от 520 до 620 м. Железистые конгломераты и брекчии играют здесь подчиненную роль, занимая гипсометрически более высокие части бовалей. Максимум их сосредоточен на бовали Ферифу, более высокой, чем остальные. Маломощные линзы железных руд встречаются и во внутренних частях разреза.

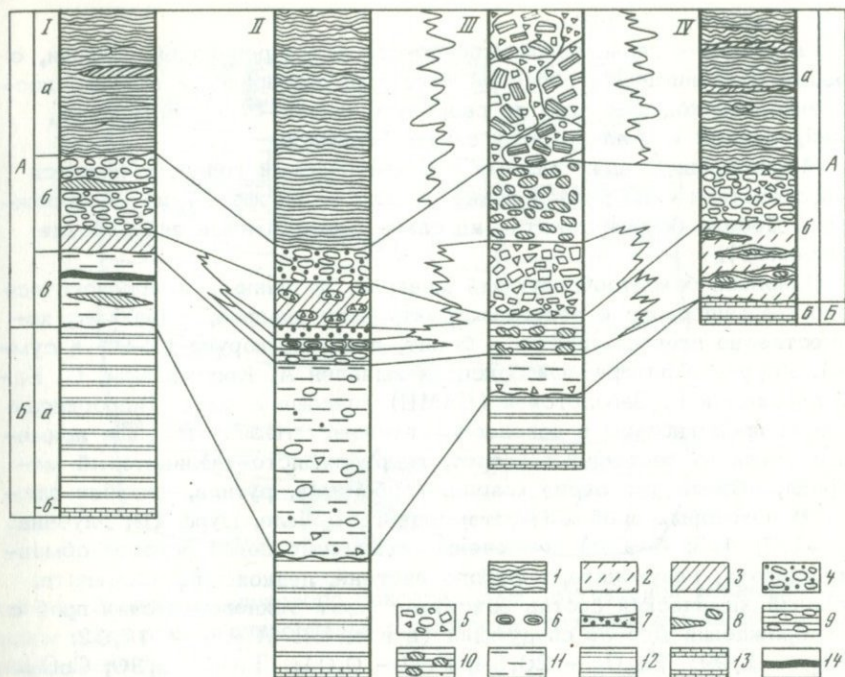
Для этой части морфоструктуры характерно двучленное строение латеритного профиля. Верхняя его часть - это собственно бокситоносный латерит, залегающий несогласно на литомарже, а в местах размыта последнего - непосредственно на палеозойских породах. Приведем обобщенную характеристику сводного разреза латеритов (фиг. 1).

А. Бокситоносный горизонт (сверху вниз).

Боксит каменистый, со слоистой текстурой, местами замещающийся бокситовой брекчией, в которой преобладают обломки слоистого боксита, угловатые и уплощенные. Пачка хорошо выдержана по простиранию.

Бокситовая пачка сложного строения, состоящая из невыдержанных по простиранию линзообразных пластов брекчиевого, конгломерато-брекчиевого, конгломератового боксита, каменистого или рыхлого, боксита глинистой консистенции, содержащих прослой и линзы аллитной железной руды. Обломочный материал в боксите представлен светлым изотропным бокситом колломорфной структуры (по-видимому, илловиально-элювиальный псевдоморфный боксит по долериту) и аллитной железной рудой. Обломки нередко несут следы неоднократного переотложения. Часто наблюдаются осветление обломков по периферии, "рубашки" колломорфного гиббсита или гидроокислов железа на поверхности обломков. Отмечается примесь бобового материала преимущественно железистого состава. Иногда бобовый железняк (а в некоторых разрезах боксит) образует самостоятельные прослой внутри пачки. Глиноподобный боксит часто содержит обломки каменистого боксита и аллитной железной руды. Встречаются прослой и линзы колломорфного гиббситового боксита хемогенного происхождения. Железные руды имеют псефитовое строение. Цемент пород алюможелезистый, колломорфной, алевропелитовой или псаммитовой структуры.

Пачка глин аллитного и каолинового состава, с примесью гидрослюд, монтмориллонита, гетита. Глины содержат обломки и гальку бокситов и железной руды, алюможелезистые бобовины, мелкие обломки выветрелых аргиллитов, обломки белой глины из подстилающего литомаржа (скв. К-26), линзы и прослой боксита и аллитной железной руды колломорфной структуры.



Фиг. 1. Схема сопоставления типичных разрезов бокситоносного лагерита "африканского" уровня

I - месторождение Дебеле (шурфы 1,16; скв. 1437); II - месторождение Баландугу (скв. К-17); III - месторождение Балая (скв. К-26); IV - месторождение Дебеле (шурф 97)

А - осадочный бокситоносный горизонт. 1-6 - бокситы: 1-3 - сплошные (1 - каменные со слоистостью, 2 - рыхлые массивные, 3 - глиноподобные), 4-6 - обломочные (4 - бобово-обломочные, 5 - брекчиево (остроугольные значки)-конгломератовые (округлые значки), 6 - галька); 7-8 - железорудные образования: 7 - алломожелезистые бобовины, 8 - брекчиевые аплитовые железные руды; 9-11 - глины: 9 - железистые, 10 - аллитные, 11 - каолинитовые.

Б - породы субстрата. 12 - структурный элювий - литомарж (каолинитовые и гидрослюдисто-монтмориллонитовые, иногда с каолинитом, остаточные глины); 13 - материнские породы (аргиллиты, алевропелиты и алевролиты силурийской свиты Телимеле); 14 - прослой криптокристаллического боксита

Сочетаниями значков отражена примесь бокситового и железистого обломочного материала; значки обломков в их же контурах - неоднократно дробившийся бокситовый материал; а, б, в смотреть в тексте в описании разреза

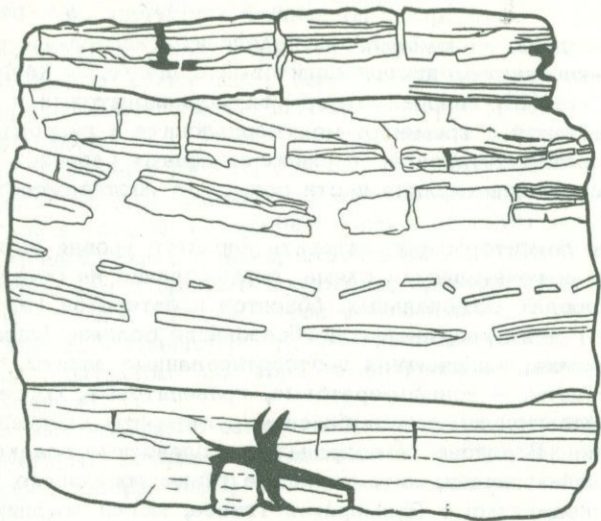
Б. Породы субстрата.

Литомарж - глина белой, светло-серой и сиреневатой окраски, с хорошо сохранившейся слоистой текстурой материнской породы, постепенно переходящая вниз по разрезу в светло-серые аргиллиты, алевропелиты или алевролиты свиты Телимеле.

Местами литомарж размыт и бокситоносный горизонт ложится непосредственно на палеозойские породы (в шурфе 97 на месторождении Дебеле боксит ложится на слабо ожелезненные силурийские аргиллиты).

Основной бокситообразующий минерал, по данным минералогического, термического и рентгеноструктурного анализа, - гиббсит; количественно второстепенные - бемит, диаспор, корунд (2-9% в сумме). Корунд в латеритных бокситах выявлен А. Костюковым, С. Бенеславским и Н. Заболотской (ВАМИ) впервые в мире. Гидроокислы железа представлены в основном гетитом. Незначительные примеси в бокситах составляют хлорит, гидрослюдисто-каолинитовый материал, обломочные зерна кварца, карбонатов, рутила, чешуйки слюды. В некоторых пробах (месторождение Дебеле, шурф 16, глубина 1,3-1,7; 4-5; 6-9 м) отмечены единичные зерна роговой обманки, эпидота, глауконита, голубого дистена, лейкоксена, ильменита. Средний химический состав бокситов пяти технологических проб с месторождения Дебеле следующий (в вес. %): Al_2O_3 - 47,92; SiO_2 - 1,99; Fe_2O_3 - 20,64; FeO - 0,01; TiO_2 - 2,30; CaO - 0,03; MgO - 0,04; P_2O_5 - 0,09; S - 0,06; CO_2 - 0,071; Ga - 0,012; V_2O_5 - 0,03; Cr_2O_3 - 0,26.

Своеобразные слоистые бокситы рассматриваются обычно как структурные (псевдоморфные) бокситы по сланцам (Броневой и др., 1970). Слоистость в бокситах, обусловленная чередованием гиббситовых и железистых слоев, представлена хорошо диагностируемыми под микроскопом типами текстур: горизонтально-слоистой, перекрестно-волнистой, пологоволнистой, волнистой прерывистой, волнисто-косой, линзовидной, хлопьевидной слоистой. Видны нарушения слоистости в виде текстур взмучивания осадка, вихревых текстур, микротекстур "U" в "U", следы размывов, иногда сопровождающихся отрывом частиц нижележащего слоя. Такие текстуры не характерны для подстилающих силурийских пород, это - собственные текстуры бокситов. Структура бокситов чаще всего пелитовая. За счет рассеянных в основной массе или сгруппированных послойно алевролитовых и псаммитовых зерен рудного минерала, аллитной железной руды, некорродированного кварца и пелитового боксита ранней генерации образуются алевропелитовая и псаммопелитовая, иногда алевролитовая и псаммитовая структуры. Среди минералов-примесей отмечены угловатые обломочные зерна карбонатов размером до 0,3 мм, единичные чешуйки биотита (шурф 18, месторождение Дебеле). Слоистым бокситам свойственны также гравитационная микроскладчатость подводного сползания, трещины усыхания, макроскопически видимые следы размыва - признаки накопления осадка в мелководной среде (фиг. 2).



Фиг. 2. Зарисовка слоистого боксита (3/4 натуральной величины). Видны волнистая и линзовидная слоистость, трещины усыхания и следы размыва

Текстурно-структурные признаки, условия залегания, наличие таких примесей, как дистен, который мог поступать из областей развития метаморфических пород докембрия, глауконит, слюда, обломочные карбонаты, кварц, рудный минерал, обломки боксита и железной руды более ранней генерации, преимущественно серая окраска гиббситовых слоев — все это противоречит представлению об элювиальном происхождении слоистых бокситов. Очевидно, их следует рассматривать как озерные осадки.

Рыхлые бокситы, часто залегающие под слоистыми, считаются обычно возникшими в результате воздействия подземных вод на каменные бокситы. Однако отсутствие постепенных переходов между обломками и цементирующей массой, частая окатанность обломков, различный их состав и отличие от состава цемента, следы неоднократного переотложения обломков, оболочки колломорфного гиббсита или гидроокислов железа на их поверхности — все это говорит о первичном осадочном происхождении бокситов. В конгломератовых бокситах под микроскопом видно образование в бокситовых гальках по микротрещинам петельчатых выделений гиббсита второй генерации с крстификационной структурой, а колломорфный гиббситовый цемент представляет собой третью генерацию в формировании боксита. Среднее содержание двуокиси титана в 980 пробах из разных районов Гвинеи (Киндия, Дабела, Пита-Лабе) весьма постоянно (около 2,5%) и не зависит от содержания глинозема, меняющегося от 28 до 60%. Эти факты подтверждают осадочное происхождение латерит-бокситов (исключая, естественно, экстралатеритный тип).

Состав глины литомаржа, по данным термического и рентгено-структурного анализа, монтмориллонит-каолинит-гидрослюдистый, гидрослюдисто-каолинит-монтмориллонитовый с примесью кварца, гетита и гиббсита (?), гидрослюдисто-монтмориллонитовый и существенно каолинитовый с примесью монтмориллонита и гидрослюды. Каолинитовый состав установлен в наиболее полных разрезах литомаржа, где сохранились верхние части зоны, что подтверждает его размыв.

В целом для бокситоносного латерита верхнего уровня вырисовывается следующая генетическая схема: формирование на основных изверженных породах элювиальных бокситов и латеритов (экстралатеритный тип) - их разрушение и образование осадков ближней зоны переотложения, включающих неотсортированные аллиты, железные руды и бокситы, - конгломератовые, гравелитовые, бобовые, псаммит-алевритовые и пелитовые бокситы и латериты средней зоны осадконакопления. В районе не сохранились угленосные осадки дальней зоны осадконакопления, хотя углистые глины эоценового возраста, вскрываемые скважинами в Приморской Гвинее, могли ассоциироваться с бокситоносным комплексом. Правда, на южном отроге бовали Дебеле при инженерно-геологических изысканиях, проведенных И. Арештовичем, были вскрыты черные глины необычного (для глин, подстилающих бокситы) облика, но они, к сожалению, остались неизученными.

Образование литомаржа предшествовало бокситонакоплению. Это не что иное, как кора выветривания подстилающих палеозойских пород, на поверхность которой легли породы бокситоносного комплекса.

Таким образом, гвинейские латерит-бокситы отнюдь нельзя рассматривать как пример исключительно элювиального бокситообразования. Формирование их вполне вкладывается в схему, по которой развиваются бокситы любого осадочного месторождения. Представление о полном или сокращенном профилях коры выветривания о разнообразии этих профилей несостоятельно. Прав В.П. Петров (1967), писавший о том, что в верхах (латеритного профиля. - *Б.М.*) развиты осадочные или переотложенные бокситы, а бокситособразование является процессом, протекающим, видимо только в низах элювиального латерита. Материнская порода сменяется зоной первичного боксита, полностью сохраняющего ее структуру. Переход между материнской породой и бокситом весьма резкий, промежуточная между ними зона занимает не более 1-2 мм. Иными словами, горный тип коры выветривания является единственным типом действительно элювиального латерита и единственным источником глинозема для образования бокситов.

Судя по структурам пород, главный процесс бокситонакопления - механическое переотложение материала. Наличие "травертиноподобных" (по В.А. Броневому и др., 1970) бокситов говорит об участии в этом процессе, хотя и в незначительной степени, химического осаждения.

Латерит-бокситы нижнего уровня

Латериты нижнего уровня образуют покровы на останцах поверхности более низкого по сравнению с африканской поверхностью яруса, условно определяемого как миоценовый уровень рельефа. Эта поверхность либо образует ступени, прислоненные к склонам африканской поверхности (бовали Дебеле, Белая), либо формирует самостоятельные морфоструктуры (Киндийская аккумулятивная котловина). В Киндийской котловине латеритный покров образует верхнюю толщу (толща Меенги) свиты Киндия, выделенной Ю.П. Селиверстовым, А.Д. Петровским и другими геологами, проводившими здесь геологическую съемку. Толща Меенги залегает с размывом на толще Гоголе — глинистых и щебенчатых песках, лежащих с неровным контактом на коре выветривания песчаников свиты Пита (ордовик).

В составе латеритов свиты Киндия преобладают породы псефитовой структуры. Наглядное представление о строении покрова может дать разрез (сверху вниз) колонковой скважины К-14 (месторождения Меенги).

Аллитная железная руда, каменистая, брекчиевой структуры. Представлена обломками буровато-красных и лиловых железистых бокситов, сцементированными колломорфным железистым материалом со значительной примесью кварцевого песка. Мощность 1 м.

Боксит каменистый, брекчиевый. В верхней части пласта обломки железистые, красновато-лиловые, с заметной тонкой слоистостью, в подошве пласта преобладают обломки светлого колломорфного боксита. Обломки корродированы. Мощность 1,7 м.

Боксит каменистый, брекчиевый. Состоит из обломков светлых слоистых и колломорфных бокситов, сцементированных пористым железисто-глиноземистым цементом. Мощность 1,3 м.

Боксит каменистый, брекчиевый, состоящий из обломков железистого и светлого колломорфного боксита. Цемент — желтовато-красный тонкокристаллический железистый боксит. Мощность 1 м.

Аллитная железная руда конгломерато-брекчиевой структуры, сложенная угловатыми и окатанными обломками боксита и железной руды, сцементированными гидроокислами железа с примесью кварцевого песка. Мощность 1,2 м.

Боксит каменистый, пятнистой текстуры. Структура неясная, псефитовая. Обломки с расплывчатыми краями представлены светлым конгломератовым бокситом. Цемент железисто-глиноземистый, коррозионного типа, с небольшой примесью кварцевого песка. Мощность 1,8 м.

Железная руда аллитная, каменистая, брекчиевой структуры, с примесью кварцевого песка, увеличивающейся к подошве пласта. Мощность 1,4 м.

Ниже скважиной вскрыт на глинистом кварцевом песке гравелистый песчаник с железисто-глиноземистым цементом.

В составе бокситовых обломков в латерите преобладают три типа: 1) бокситы с реликтовой структурой долеритов, 2) слоистые

бокситы, 3) светлые колломорфные "фарфоровидные" бокситы (иллювиально-делювиальные псевдоморфные бокситы).

Характерная черта значительной части бокситовых и железистых обломков — их, в свою очередь, обломочное строение, свидетельствующее о неоднократном переотложении материала.

Среди псефитовых бокситов встречаются травертиноподобные бокситы хемогенного происхождения. Выход подобного боксита наблюдался на юго-восточном месторождении Меенги. Боксит светлый, колломорфной структуры, с хорошо различимой под микроскопом прерывисто-волнистой микрослоистостью. Травертиноподобные бокситы образуют, по-видимому, небольшие линзовидные тела внутри бокситоносной толщи, поскольку единичными шнековыми скважинами вскрываются бокситы с кремневым модулем 1000 и более. Например, месторождение Меенги, скв. 176, глубина 19,5–21 м (в вес. %): Al_2O_3 — 44,38; SiO_2 — 0,04; скв. 239, глубина 3,3–4,3 м: Al_2O_3 — 48,18; SiO_2 — следы. Подобная чистота боксита подтверждает химическое осаждение из растворов.

Бокситы нижнего уровня по составу гиббситовые, с незначительной примесью бемита и диаспора. В небольшом количестве отмечают-ся трудно диагностируемые минеральные формы глинозема — алюмогетит (алюмогематит?) и сложное изоморфное соединение с двуокисью титана. Минералы железа представлены гематитом и гетитом (гидрогетитом), термическим анализом установлена примесь магнетита. Глинистая примесь представлена каолинитом. Титансодержащие минералы: рутил, лейкоксен, анатаз, единичные зерна ильменита. Акцессорные минералы: циркон, турмалин, сфен. Довольно велика примесь кварцевого песка, поступавшего в латерит при размыве ордовикских кварцевых песчаников, в которых выработана миоценовая поверхность.

Плещеобразный латеритный покров поверхности сочетается с долинообразными залежами. Одна из них, мощностью до 70 м, вскрыта на северо-западном фланге месторождения Меенги. Она сложена (сверху вниз) переслаивающимися брекчиевыми бокситами, аллитами и аллитными глинами (7,9 м), конгломерато-брекчиями, состоящими из обломков бокситов, аллитной железной руды и железистых кварцевых песчаников (13,4 м), конгломератовыми и брекчиевыми бокситами (35 м), алевропелитовыми бокситами с тонкой пльчатой слоистостью (2,1 м). В кровле пласта слоистого боксита видны тонкие ветвящиеся трещины, заполненные гидроокислами железа, сужающиеся и затухающие книзу, а лежащие выше брекчиевые бокситы в подошве ожелезнены и имеют цемент коррозионного типа. Эти черты указывают, видимо, на перерыв внутри бокситовой пачки.

Т. Гинзбург в бокситах залежи обнаружила самородную медь. Содержание ее в скв. К-29 на глубине 44,5–49 м в боксите с содержанием глинозема более 50% достигает 0,2%. Медь представлена либо единичными пластинками с неровными краями и их группами, наложенными друг на друга и образующими округлые зерна, либо дендритами. Минерал покрыт темно-серой, до черной, пленкой побе-

жалости и пленкой или корочкой гидроокислов железа. Цвет меди красноватый или красновато-желтый. Медь ковкая, мягкая, прекрасно растворяется в азотной и с большим трудом в соляной кислотах. Можно принять два объяснения появления самородной меди в бокситах: 1) замещение ею растительных остатков в процессе диагенеза; псевдоморфозы такого рода известны в природе (Бетехтин, 1961); 2) привнос меди из размытых пород трапповой формации.

Бокситовая пачка залежи подстилается пластом пестроцветных глин (9,3 м), состоящих из каолинита, монтмориллонита и гидрослюд с примесью гиббсита и гетита. В подошве пласта залегает глина с пирофиллитом (0,3 м), чешуйки которого подчеркивают слоистость. Наличие пирофиллита доказано рентгеноструктурным анализом. Глины содержат мелкие обломки бокситов и пород, состоящих из смеси гиббсита, гетита, гидрогетита и монтмориллонита или каолинита, кварца, гидроокислов железа и гиббсита (по данным термического анализа). Под глинами вскрыта кора выветривания гравелитистых кварцевых песчаников свиты Пита. Днище древней долины, включающей залежь, расположено гипсометрически ниже выходов песчаников Пита на дневную поверхность вокруг бовали.

Вокруг основных конгломерато-брекчиевых латеритных залежей, концентрирующихся на наиболее крупных бовалиях Киндийской аккумулятивной котловины, распространены шлейфы бобовых и оолитовых бокситов, остатки которых сохранились в современном эрозионном срезе (проявление "135-й километр"). Сочетание плащеобразных покровов с долинными залежами и шлейфами говорит о сложности и длительности развития миоценового латеритного комплекса, включающего делювиально-пролювиальные, озерно-болотные и аллювиальные фации. Материалом для образования латеритов служили, судя по составу пород, латериты верхнего уровня. Делювиально-пролювиальные фации представлены брекчиями и конгломерато-брекчиями, аллювиальные - конгломератами, гравелитами и псаммитами, прибрежные озерные - конгломератами, среди которых существенную роль играют плохо отсортированные валунные образования, гравелитами и псаммитами, озерно-болотные - бобовыми и оолитовыми латеритами и латеритами с трубчатой структурой, характерной (Горецкий, 1960) для болотных осадков.

Наиболее молодая латеритная формация, завершающая развитие всего латеритного покрова Гвинеи, - выделенная Ю.П. Селиверстовым (1966, 1973) плиоценовая равнинная кираса, лежащая на низких поверхностях в основном за пределами описываемого района и представленная обломочно-бобовыми железистыми латеритами.

О ВОЗРАСТЕ ГВИНЕЙСКИХ ЛАТЕРИТ-БОКСИТОВ

Мнение об относительной древности африканских латеритов высказывалось Ю.К. Горецким (1960), В.П. Петровым (1967), Ю.П. Селиверстовым (1966, 1973), В.А. Теняковым и С.Т. Акаемовым (1972), Е.С. Гуткиным и В.М. Якушевым (1973) и другими исследовате-

лями. В подтверждение этих представлений можно добавить и то, что в областях опускания африканского континента существуют вполне определенные стратиграфические корреляты латеритов областей структурно-денудационного рельефа. На территории Мали, Нигерии, Конго, во впадине оз. Чад латеритные образования или производные от них породы известны лишь в третичных отложениях и не встречаются в породах четвертичного возраста (Хоутон, 1966). Эрозионные несогласия, с которыми связаны погребенные горизонты латеритов или близких к ним гипергенных образований, лучше всего изучены в Сенегале (Tessier, 1964). Среди них особо важное значение как стратиграфический репер имеет средне-верхнеэоценовый комплекс, отличительным признаком которого является повышенное содержание алюминия. Другой важный опорный горизонт — мощный железистый панцирь, развитый в областях опускания на отложениях верхней континентальной серии и датируемый рубежом плиоцена и плейстоцена. Оба горизонта соответствуют латеритам, лежащим на африканской и плиоценовой поверхностях выравнивания. В речных долинах и на склонах, развивавшихся в четвертичный период, латеритный покров отсутствует, а материал латеритов участвует в отложениях террасового комплекса. Таким образом, формирование бокситов в тропической Африке вполне укладывается в рамки глобальной третичной эпохи бокситообразования.

* * *

Бокситоносные латериты развиваются по схеме: латеритная кора выветривания — железистые и аллитные неотсортированные осадки ближней зоны переотложения — осадочные бокситы средней зоны осадконакопления. Главная роль в комплексе принадлежит осадочным латеритам, генезис которых доказывается условиями залегания, текстурно-структурными особенностями, соотношением глинозема и двуокиси титана, наличием таких примесей, как обломочный кварц и карбонат, глауконит, роговая обманка, слюды. Накопление бокситов происходило как в субаэральном, так и в водной среде (озерно-болотные и аллювиальные фации).

Основной способ переотложения — механический. Существенную роль играют коллоиды. Химическое содержание из растворов имеет подчиненное значение — в результате его образуются мелкие линзы хемогенных бокситов внутри латеритного комплекса. В процессе переноса происходит дифференциация материала, и в центральных частях водоемов накапливаются наиболее качественные слоистые пелитовые бокситы.

Так называемые структурные бокситы по сланцам являются осадочными бокситами озерного происхождения. Это подтверждается их структурно-текстурными особенностями и преобладанием серой окраски, типичной для водных осадков.

Единственный тип элювиального латерита — экстралатеритный. "Полный латеритный профиль" — разнородное и разновременное образование, включающее литомарж-элювиальную часть (здесь не рас-

смачивается вторичный литомарж, образование которого описано в известной работе Ж. Лажуани и М. Бонифа (1964)) и более молодая часть – осадочный бокситоносный горизонт, залегающий на литомарже с размывом. Степень размыва подбокситовых горизонтов определяет различия выделяемых разными авторами типов латеритных профилей.

Формирование латеритных покровов – длительный процесс, проходящий несколько временных и геоморфологических ступеней: африканскую (эоцен), миоценовую и плиоценовую. В зонах молодого рельефа латеритный покров отсутствует.

Поиски латерит-бокситов на территории Советского Союза должны быть направлены не на выявление эфемерных образований коры выветривания (аналогичный вывод сделан Б.М. Михайловым (1971)), а на обнаружение залежей перетолженных латеритов различного фашиального типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А.Д. Типы бокситов СССР и их генезис. – Труды конф. по генезису руд Fe, Mn и Al. Изд-во АН СССР, 1937.
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, 1961.
- Бронева В.А., Иванов В.А., Ким Ю.И. Некоторые вопросы формирования и развития латеритных покровов на Либерийском щите (Западная Африка). – Сов. геология, 1970, № 9.
- Брюкнер В.Д. Латеритные и бокситовые профили Западной Африки как показатель ритмических изменений климата в тропическом поясе (с приложением указаний на главные факторы, участвующие в образовании и сохранении латеритов и бокситов). В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. "Мир", 1964.
- Бушинский Г.И. Геология бокситов. "Недра", 1971.
- Горецкий Ю.К. Закономерности размещения и условия образования основных типов бокситовых месторождений. – Труды ВИМС, 1960, вып. 5.
- Гуткин Е.С., Якушев В.М. Латериты саванной зоны республики Мали. – Геол. рудн. месторожд., 1973, № 4.
- Лажуани Ж.П., Бонифа М. Долериты бассейна р. Конкуре и их латеризация (Гвинея, Западная Африка). – В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. "Мир", 1964.
- Липова И.М., Тимофеев В.Д. Латеритные бокситы Западной Африки и северо-запада Центральной Африки (обзор). – В кн.: Кора выветривания. "Наука", 1970, вып. 11.
- Лисицина А.Н., Пастухова М.В. К вопросу о генезисе латеритных и латеритно-осадочных бокситов. – В кн.: Латериты. "Недра", 1964.
- Михайлов Б.М. Кора выветривания Либерийского щита. – В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. "Наука", 1968.
- Михайлов Б.М. Геология и полезные ископаемые Либерийского щита. "Недра", 1969.
- Михайлов Б.М. Бокситоносные формации молдских платформ (закономерности размещения, условия образования и принципы прогнозной оценки). – Автореф. докт. дис., Л., 1971.
- Петров В.П. Предисловие к книге "Вопросы геологии и минералогии бокситов". "Мир", 1964.

- Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. "Недра", 1967.
- Селиверстов Ю.П. Главнейшие особенности геоморфологии Гвинеи. - Сов. геология, 1966, № 3.
- Селиверстов Ю.П. Рельеф и покровные образования тропиков Западной Африки. - Геоморфология, 1973, № 1.
- Рожкова Е.В., Соловьев Н.В. Экспериментальное изучение условий образования бобовых железоалюминиевых руд. - В кн.: Бокситы. Т. 1, ч. 2. Труды ВИМС, 1936, вып. 111.
- Теняков В.А., Акаемов С.Т. Латеритные коры выветривания Гвинеи. Некоторые принципиальные вопросы геологии и возраста. - ДАН СССР, 1972, 202, № 5.
- Хоутон С.Г. Африка южнее Сахары. "Мир", 1966.
- Burton R. C. Observation on the Bauxite-Laterit of Seoni. - Rec. Geol. Surv. India, 1917, 48, pt. 4.
- Campbell I.M. Laterite of West Africa. - Trans. Inst. Min. Met., 1910, 19.
- Cooper G.G. The Bauxite Deposits of Gold Coast. - Bull. Gold. Coast Geol. Surv., 1936, N 7.
- Fox C.S. Bauxite and Aluminous Laterite. London, 1932.
- Goloubinow R. Les hauxites de Gougou French West Africa. - Bult. Serv. Min., 1938, N 1.
- Lacroix A.F. Les laterites de la Guinée et des produits d'alteration que leur sont associées. - Nouv. Archiv du Museum, ser. 5, 1913, 5.
- Loreau J. Retation entre structure, ultrastructure at milieu des l'ootihisation. - Ann. Soc. Geol. Belg., 1973, N 2.
- Sabot J. Bauxite de la region de Kindia (Guinée Frangaise). Rapport sur les travaux des recherches effectués au cours des campagnes 1950-51 et 1951-52 a Conacry, 1953.
- Tessier F. Les niveaux lateritiques du Senegal. - Rept. 22 nd Secc. India Internat. Geol. Congr., 1964, Part 14" New Delhi, 1964.

В. С. ЗНАМЕНСКИЙ, Н. Д. САМОТИН

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГИББИТА С КАОЛИНИТОМ И ГАЛЛУАЗИТОМ В ОСАДОЧНЫХ БОКСИТАХ САЛАИРА И КАЗАХСТАНА

В последнее время в литературе, посвященной изучению бокситов, укрепилось мнение о том, что в гипергенных условиях имеют место как разложение гиббсита и других бокситовых минералов с замещением их каолинитом, так и гипергенное изменение каолинитовых глин с новообразованием бокситовых минералов. До сих пор многие исследователи поддерживают схему Фокса (Fox, 1932), согласно которой в верхней части латеритного профиля выветривания накапливаются относительно неподвижные окислы и гидроокислы алюминия, железа, титана, в этой зоне неустойчивы даже каолинит и кварц. Что же касается осадочных бокситов, залегающих среди глин на известняках или непосредственно на известняковом ложе, то геологи придерживаются чаще так называемых осадочно-латеритной или латеритно-осадочной гипотез, предусматривающих либо механическое

переотложение бокситов, либо процессы латеритизации различных осадочных пород, либо допускающих равноправие этих процессов в образовании осадочных бокситов.

Экспериментальные исследования (Педро, Беррье, 1971) подтвердили неустойчивость каолинита даже при промывании его водой. Кроме того, было показано (Педро, Любен, 1971), что при таком же промывании алюмосиликатных гелей образуются бокситовые минералы, но чистая вода, воздействуя на такой гель, способствует преобразованию его в бёмит, а вода, насыщенная CO_2 – в гиббсит. Учитывая это, можно полагать, что в процессах гипергенеза следует ожидать преобладающего образования гиббсита по сравнению с бёмитом, так как все природные поверхностные воды в большей или меньшей степени насыщены углекислотой.

Многие исследователи бокситов приводят в своих работах ряд пород: глина смешанного состава – глина каолинитовая – глиноземисто-каолинитовые породы – глинистый боксит – сахаристый боксит – каменистый боксит (Лисицына, Пастухова, 1964; Ким, 1970; и др.), считая, что существование такого ряда подтверждает латеритизацию осадочных глин в зонах их проседания над карстовыми воронками. Доказательствами латеритизации в данном случае являются только псевдоморфные замещения кварца, каолинита и других минералов гиббситом (Бушинский, 1958, 1971). В одной из недавних своих работ Г.И. Бушинский (1974) различает латеритизацию глинистых осадков во временно затопляемых карстовых воронках после их осушения и бокситизацию – диагенез на дне водоема, хотя и отмечает, что эти процессы, в особенности второй из них, еще не изучены.

Ю.Г. Цеховский и другие (1974) связывают образование значительной части бокситовых пород с горизонтами почвообразования и выветривания латеритного типа, которые формировались в период кратковременных перерывов в осадконакоплении. При этом происходили разрушение каолинита через стадию "аллофанизации", вынос кремнезема и формирование гиббсита, сопровождающееся перераспределением окислов и гидроокислов железа.

Наблюдаемые на Аркалыкском месторождении разнообразные взаимоотношения каолиновых минералов и бокситов приводят некоторых авторов к выводу о трехстадийном образовании бокситов (Сульман, 1974). В первую стадию происходит осаждение полиминеральной толщи обломочных пород, во вторую – диагенетические преобразования этой толщи, представляющие главную фазу бокситообразования, и в третью стадию – гипергенное изменение бокситов, в результате которого сверху образуется галлуазитизированный боксит, а в более глубоких горизонтах формируется зона вторичного обогащения глиноземом.

В то же время наряду с укоренившимся мнением о возникновении бокситов осадочных толщ путем осадочно-латеритных процессов и неустойчивости минералов терригенных пород при "довыветривании", в том числе и таких весьма устойчивых минералов, как каолинит и

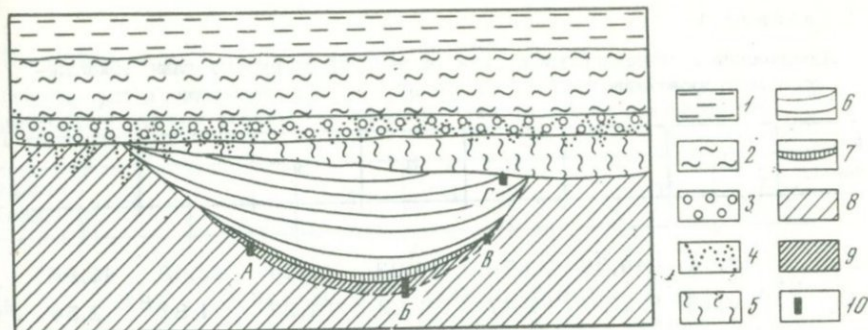
даже кварц, имеются и противоположные суждения. Так, В.Н.Разумова (1968) считает каолинит весьма устойчивым минералом, никогда не распадающимся на окислы с образованием гиббсита, а псевдоморфозы гиббсита по полевым шпатам и кварцу образуются, по ее мнению, независимо от того, каков состав первичного минерала путем выполнения пустот растворения этих минералов.

Другим процессом, представляющим предмет обсуждения, является так называемая силикация бокситов (Бушинский, 1971; Гладковский и др., 1964; Жуков, 1973; и др.). Силикация бокситов представлена чаще всего их каолинизацией и связана, по мнению исследователей, с миграцией насыщенных кремнеземом грунтовых вод. При этом глинозем бокситовых минералов переходит в раствор, частично соединяясь с кремнеземом и давая каолинит, а частично мигрирует, обуславливая местами вторичную концентрацию глинозема в форме гиббсита. В.В.Жуковым (1973) опробована и проанализирована зона осветления красных бокситов в верхней части одной из залежей Аркалыкского месторождения. Он делает вывод о существовании постепенного перехода боксит - вторичная каолиновая глина.

Таким образом, среди исследователей осадочных бокситов имеются противоречивые мнения о взаимоотношениях бокситовых минералов с каолинитом, а приводимых доказательств в пользу того или иного вывода оказывается недостаточно. Неоспоримых данных о вторичности каолинита по отношению к бокситу или вторичности боксита по отношению к каолиновым глинам, по нашим данным, в литературе не имеется. Это объясняется сложностью наблюдений в боксит-каолиновых толщах и высокой дисперсностью изучаемых минералов. Целью статьи является обсуждение процессов изменения каолиновых глин и бокситов на основе нового фактического материала и аналитических данных по профилям опробования, пересекающим зоны видимых постепенных переходов от существенно каолиновых пород к бокситам и наоборот.

Данные о минеральном составе проб, приводимые в статье, базируются на термогравиметрических, рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и полных химических анализах, проведенных в лабораториях ИГЕМ АН СССР. Часть полных химических анализов выполнена в лабораториях греста "Укрчерметгеология". Широко использован электронно-микроскопический метод вакуумного декорирования (Грицаенко и др., 1969).

Объектом исследования были залежи группы Амангельдинских бокситовых месторождений и в первую очередь Аркалыкского месторождения, а также месторождения и проявления Салаира, из которых наиболее показательными в отношении поставленной задачи оказались бокситопоявления у дер. Апрелька, вскрытые при проходке каолинового карьера. Все перечисленные объекты относятся к осадочным залежам бокситов мезо- и кайнозойского возраста. Их также называют платформенными, карстовыми, латеритно-осадочными, латеритными бокситами. В большинстве случаев залежи бокситов расло-



Фиг. 1. Схематический разрез бокситоносной толщи Аркалыкского месторождения (с привязкой профилей опробования)

1 – монтмориллонитовые гипсоносные глины неогена; 2 – пятнистые каолинит-галлуазитовые глины акжарской свиты; 3 – базальный бокситовый галечник с глинистым каолинитовым цементом; 4 – схематизированное изображение зоны развития галлуазит-каолинитовых гел в подошве акжарской свиты, проникающих в нижележащие породы; 5 – надрудные белые существенно каолинитовые глины; 6 – грубослоистые бокситы; 7 – горизонт тонкослоистых бокситов в основании бокситовой пачки; 8 – подрудные светло-сиреневые полосчатые и пятнистые глины существенно каолинитовые; 9 – зона изменения (гибситизации) подрудных глин; 10 – местоположение профилей опробования: А – в присклоновой части подошвы залежи, обр. 1082 – 1089; В – близ центра бокситовой залежи, обр. 1032–1037; В – в верхней бортовой части залежи, обр. 1115–1119; Г – в кровле бокситовой залежи, обр. 1128–1–1128–3

ложены между горизонтами более или менее чистых каолинитовых глин с гидроокислами и окислами железа и акцессорными минералами. Во многих случаях наблюдается этажное строение толщ с чередованием в разрезе глин и бокситов (Ким, 1970). Залежи последних имеют форму выпукло-вогнутых линз, обращенных выпуклой стороной вниз: крутизна залегания в бортовых частях при переходе от нижних этажей к верхним уменьшается.

Приведем типовой разрез Аркалыкского месторождения. Нижний структурный этаж представлен красноцветными песчано-алевритовыми породами среднего-верхнего девона и перекрывающими их карбонатными породами верхнего девона (фаменский ярус), образующими складчатые структуры. Карбонатные породы в контакте с красноцветами закарстованы, а на красноцветах развита кора выветривания. Выше с несогласием залегают относительно слабо дислоцированные мезозойские и кайнозойские породы, мощность которых в районе карста значительно увеличивается, и в этих участках фиксируются линзы бокситов.

Подрудные глины. В разрезе непосредственно под бокситами залегает толща светло-сиреневых, местами желтовато-бурых подрудных глин (фиг. 1), однородных по своему составу на значительном

Таблица 1

Химический и минеральный состав (в вес. %) подрудных глин Аркалыкского месторождения

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	43,64	44,36	39,79	44,23	43,24	42,48	43,94
TiO ₂	2,76	2,56	1,47	1,22	1,22	1,81	2,54
Al ₂ O ₃	37,84	37,32	33,20	38,21	35,16	34,56	37,27
Fe ₂ O ₃	0,59	0,61	10,39	0,61	5,42	6,60	1,53
FeO	0,04	0,08	0,37	0,38	0,38	0,15	0,06
MnO	0,01	0,01	Сл.	Не обн.	Сл.	0,01	0,01
MgO	0,13	0,65	0,57	0,32	0,76	0,49	0,36
CaO	0,43	0,09	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,74	0,31
Na ₂ O	0,26	0,00	0,13	0,05	0,14	0,06	0,15
K ₂ O	0,00	0,52	2,66	2,63	2,00	1,42	0,20
H ₂ O ⁻	0,56	0,61	0,40	0,32	0,20	0,60	0,92
H ₂ O ⁺	13,90	13,20	10,56	11,85	11,86	12,00	13,20
Сумма	100,16	100,01	99,63	99,92	100,38	100,92	100,49
Гиббсит	0,97	-	-	1	-	-	1
Каолинит	94	91	58	70	70	77	92
Кварц	1	0	3	2	2	0,5	0
Гематит	0,6	0,6	10,4	0,6	5,4	6,6	1,5
Слюда	0	5	27	26	20	14	2

1, 2, 4 - обр. 1082, 1102, 1114-2 - белые, слабо-желтоватые глины; 3, 6 - обр. 1114-1, 1115 - светло-сиреневые глины; 5, 7 - обр. 1114-3, 1117-1 - светлые, желтоватые и буроватые глины.

протяжении (табл. 1). В глинах преобладает каолинит (его содержание иногда превышает 90%), а остальную часть породы слагают каолинизированная слюда, гематит, кварц и аксессуарные минералы. Структура глин пелитовая. Каолинит находится в породе главным образом в виде различных под микроскопом тонких чешуек, реже - в виде относительно крупных вермикулитообразных сростков.

Бокситы лежат на подрудных глинах с резкой границей напластования, иногда с явным размывом. Основание слоистой бокситовой пачки, как правило, слагают высококачественные бокситы с содержанием гиббсита более 75% (табл. 2). Причем в центральных частях основания залежей обычны тонкослоистые с углистым веществом су-

Таблица 2

Химический и минеральный состав (в вес.%) гиббситовых пород из подошвы слоистых бокситовых залежей Аркалыкского месторождения

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0,82	0,68	0,26	1,32	0,98	1,14	0,72
TiO ₂	0,00	0,50	0,59	4,48	3,54	5,14	Не опр.
Al ₂ O ₃	62,87	62,89	62,68	59,69	50,54	60,70	62,01
Fe ₂ O ₃	0,15	0,23	0,21	0,94	17,87	1,10	0,40
FeO	0,24	0,10	0,19	0,20	0,11	0,10	Не опр.
MnO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	То же
MgO	0,31	0,24	0,09	0,02	0,03	0,04	"
CaO	0,12	0,19	0,37	0,09	0,12	0,31	"
Na ₂ O	0,06	0,08	0,21	0,12	0,00	0,00	"
K ₂ O	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	"
H ₂ O ⁻	0,37	0,45	0,37	0,47	0,53	0,26	"
H ₂ O ⁺	34,00	31,70	33,90	32,70	27,20	31,70	34,46
Сумма	98,94	97,10	98,94	100,04	100,94	100,49	97,59
Гиббсит	95	95	95	89	76	91	94
Каолинит	2	2	0,5	3	2	2,5	1,5
Гематит	0,2	0,2	0,2	0,9	18	1	0,5

1, 7 - обр. 1057, 1075-1 - плотные желваки кремовой окраски; 2, 3 обр. 1058, 1071-1 - прослой кремовой слабо-зеленоватой окраски; 5 - обр. 1077-1 - галька красного в центре боксита; 4, 6 - обр. 1071-2, 1077-2 - светлые пористые корочки на желваке и гальке.

шественно гиббситовые породы, которые в крутых бортовых частях сменяются вышелегающими слоями грубообломочных гравийных и песчаных бокситов, а иногда и конгломератовидными бокситами более низкого качества. В тонкослоистых бокситах придонных частей залежей почти всегда обнаруживаются плотные желваки и линзы или прослой толщиной до 20 см чистого гиббсита колломорфного сложения (см. табл. 2, обр. 1057, 1075-1, 1058, 1071-1). В толще тонкослоистых бокситов подошвы залежи имеются местные перерывы осадконакопления, фиксируемые не только по микронесоогласиям, но и по наличию горизонтов с ветвящимися следами корней мелких растений, трассируемых гематитом, а также, возможно, ходами термитов или червей (Цеховский и др., 1974₁). Выше в основной грубо-слоистой части толщи бокситов также имеются многочисленные

перерывы, часто с местными размывами и несогласиями. Все это позволяет выделять среди бокситовой толщи многочисленные сложно чередующиеся пачки последовательно отложенных аллювиальных, делювиальных и других фаций осадочных пород (бокситов). Это говорит о большой изменчивости режима осадконакопления, а наличие большого количества преимущественно сбросовых грешин с зеркалами скольжения и оползней в крутопадающих прибортовых частях залежей, крутые углы залегания подошвы у бортов, достигающие $50-60^{\circ}$, позволяют увязать все это в единую схему, согласно которой формирование залежей, вероятно, происходило параллельно с карстовым процессом, постепенно затухающим по мере накопления толщи глин и бокситов. Об этом также говорит и упомянутое уменьшение углов залегания в разрезе кверху в многоэтажных голшах.

Надрудные и междурудные глины по минеральному составу и облику схожи на подрудные. Единственным их отличием является светлая окраска (малая железистость) в подошве, а для надрудных глин — и по всей мощности. Границы резкие, часто согласные с видимой слоистостью нижележащих бокситов. В этих глинах, как и в подрудных, кроме каолинита присутствуют кварц, слюда и акцессорные минералы, которые в подстилающем боксите обычно отсутствуют.

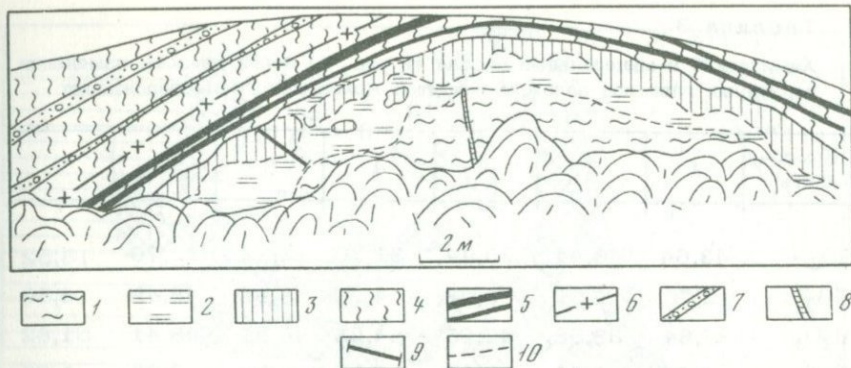
Еще выше по разрезу (см. фиг. 1) залегают *пестроцветные пятнистые глины* акжарской свиты неогена, в основании которой, как правило, широко развиты горизонтально залегающие бокситовые конгломераты, свидетельствующие о размыве и выравнивании территории. Глины акжарской свиты пронизаны грубообразными телами светлых каолинит-галлуазитовых глин, содержащих иногда небольшую примесь гиббсита в тех участках, где эти тела пересекают толщу нижележащих бокситовых конгломератов. Образование этих тел связывается со следами разложенных корней крупных растений, поскольку в подошве акжарской свиты обнаруживаются остатки древесины, замещенной гётитом.

Разрез венчается миоценовыми *ципсоносными монтемориллонитовыми глинами* и плиоценовыми и четвертичными глинами и суглинками пестрого состава.

Взаимоотношения каолинитовых глин и бокситов изучены в подошве бокситов и в их кровле. В подошве бокситов наблюдалась зона гиббситизации каолинитовых глин, а в кровле — частичная каолинитизация и галлуазитизация бокситов, связанные с их осветлением.

ГИББСИТИЗАЦИЯ ПОДРУДНЫХ ГЛИН

Закономерное однонаправленное изменение подрудных глин детально изучено в трех профилях опробования (см. фиг. 1), проходящих в полого залегающей подошве центральной части залежи бокситов и ее наклонных бортовых частях. При этом обнаружено, что мощность зоны изменения под бокситами уменьшается от 6–7 м в полого залегающей центральной части залежи до 0,4–0,6 м в крутопадающей бортовой части.



Фиг. 2. Схематическая перспективная зарисовка уступа карьера участка Аркалыкского месторождения (присклоновая часть залежи)

1 - пятнистые светлокаштановые каолиновые глины; 2 - гиббситизированные желтоватые глины и существенно гиббситовые породы массивной текстуры; 3 - существенно гиббситовые породы с намечающейся бобовой текстурой; 4 - слои красновато-бурых бокситистых глин и глинистых бокситов; 5 - тонкослоистые с органикой высококачественные бокситы; 6 - горизонт бурого железняка с гиббситом; 7 - бокситы с псаммитовой структурой; 8 - жилка гипса-селенита; 9 - профиль опробования подрудных глин в зоне их гиббситизации снизу вверх (обр. 1082-1089); 10 - условные границы пород (постепенный переход)

Взаимоотношение подрудных глин и бокситов в слабонаклонной части дна залежи изображено на фиг. 2, где в перспективе зарисован уступ карьера. Пятнистые слабо полосчатые глины в подошве слоистой пачки бокситов снизу вверх (по направлению к подошве бокситов) постепенно на расстоянии около 2,5 м теряют свою мягкость и структуру. В верхней части - это уже светлая скрытокристаллическая крепкая гиббситовая порода с намечающимися местами более темными бобовинами или концентрацией гематита вдоль хаотической сетки трещин. На относительно ровной поверхности массивных гиббситовых пород залегают тонкослоистые гиббситовые породы, содержащие прослои, обогащенные черным органическим веществом. Кверху слоистость в бокситовой пачке становится более грубой и появляются обломочно-бобовые бокситы, содержащие отдельные горизонты, обогащенные гидроокислами железа.

В зоне изменения подрудных глин снизу вверх отмечается закономерное изменение химического состава (табл. 3, обр. 1082 - 1088) с постепенным уменьшением содержания кремнезема, увеличением содержания окисей алюминия и титана и разнонаправленными небольшими вариациями содержаний окиси и закиси железа. Такое же химическое изменение фиксируется и в других профилях опробования (табл. 4).

Таблица 3

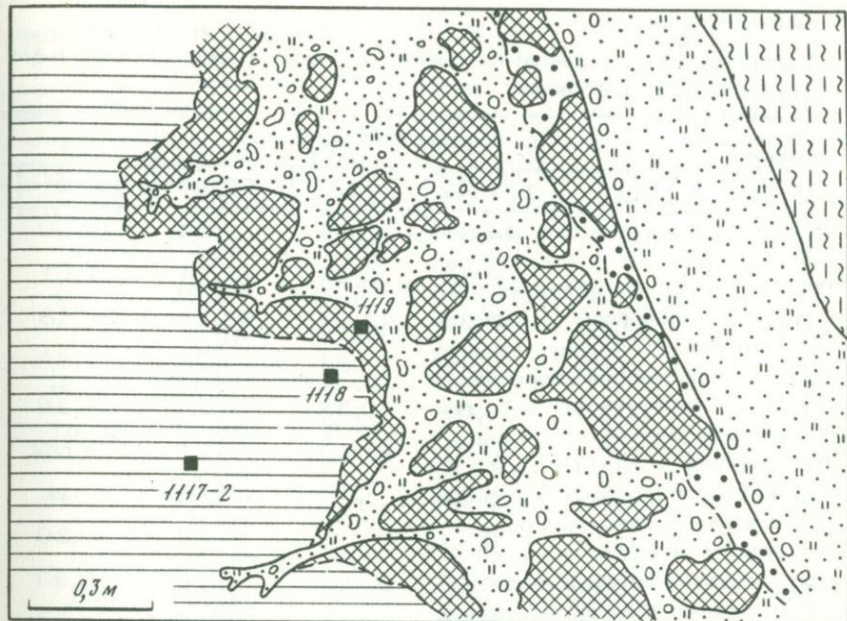
Химический и минеральный состав (в вес. %) пород из зоны изменения подрудных глин под залежью бокситов Аркалыкского месторождения

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	43,64	43,44	25,44	31,30	12,32	12,70	13,52
TiO ₂	2,76	2,36	3,28	4,20	8,96	8,48	6,56
Al ₂ O ₃	37,84	38,58	47,95	44,25	45,91	48,41	51,82
Fe ₂ O ₃	0,59	0,59	0,39	0,36	2,26	5,36	1,98
FeO	0,04	0,04	0,14	0,10	0,05	0,06	0,10
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,13	0,04	0,25	0,17	0,40	0,44	0,11
CaO	0,43	0,46	0,22	0,37	3,98	0,62	0,46
Na ₂ O	0,26	0,09	0,09	0,16	0,06	0,19	0,16
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ⁻	0,56	0,53	0,36	0,41	0,10	0,39	0,43
H ₂ O ⁺	13,90	14,20	20,86	18,80	23,58	24,22	25,40
Сумма	100,16	100,34	98,99	100,13	97,62	100,88	100,55
Гиббсит	94,0	93,0	54,5	67,0	26,4	27,2	29,0
Гемагит	0,6	0,6	0,4	0,4	2,3	5,4	2,0
Анагаз	2,8	3,3	3,8	4,2	9,0	8,5	6,6

1-7 - соответственно обр. 1082-1088.

В бортовой части залежи отмечается несогласно с размывом залегание бокситов (более верхних слоев пачки) на измененных подрудных глинах, в их карманах и трещинках (фиг. 3). Здесь не обнаруживается горизонт тонкослоистых бокситов и на гиббситизированных глинах залегают непосредственно грубослоистые бокситы с микропизолитовой основной массой и крупными обломками и гальками. Вероятно, горизонты тонкослоистых бокситов и частью гиббситизированных глин в данном случае размыты.

Во всех профилях опробования зоны изменения подрудных глин (см. фиг. 1) снизу вверх по данным оптических методов исчезают сначала кварц и слюды, а затем и каолинит. Порода в самой кровле приобретает однородное скрытокристаллическое строение и выглядит в микроскопе аморфной. Термическими методами в нижней части зоны изменения глин фиксируются только эндо- и экзопик каолинита при 560 и 980°C, а выше появляется эндопик гиббсита при 320-340°C, интенсивность которого увеличивается параллель-



Фиг. 3. Схематическая зарисовка зоны крутопадающего контакта слоистых бокситов и подстилающих их подрудных глин в бортовой части залежи участка Аркалыкского месторождения

1 - пятнистые тонкополосчатые подрудные глины, подстилающие бокситовую пачку; 2 - значительно гиббситизированные глины (гиббситовые породы) массивной текстуры; 3 - обломочно-пизолитовый боксит с глыбами и блоками массивных гиббситовых пород; 4 - сильно ожелезненный обломочно-пизолитовый боксит; 5 - грубослоистый и песчано-гравийный с пизолитами боксит; 6 - глинистый пятнисто-окрашенный боксит; 7 - условные границы. Цифры указывают места взятия образцов

но с уменьшением эндопика и экзопика каолинита (фиг. 4, а). Те же минералы и соотношение их количеств хорошо обнаруживаются рентгеновским анализом (фиг. 4, б). В соответствии с изменением состава и структуры подрудных глин увеличивается от 1350 до 1510 кг/м^3 их объемный вес и, что очень показательно, на 8-10% уменьшается их пористость (фиг. 5).

На фиг. 6 приведены соотношения количеств каолинита и гиббсита в зоне изменения, рассчитанные по химическим анализам и скорректированные с данными термического и рентгеновского изучения. Количество каолинита уменьшается, количество гиббсита возрастает, тогда как в бокситах, залегающих выше, отмечается скач-

Таблица 4

Химический и минеральный состав (в вес.%) пород из зоны измелынского месторождения

Компоненты	Под бортом залежи				Под
	1115	1117-2	1118	1119	1132
SiO ₂	42,48	44,60	26,04	2,08	44,00
TiO ₂	1,81	2,36	3,40	12,14	1,01
Al ₂ O ₃	34,56	38,35	47,07	53,22	37,18
Fe ₂ O ₃	6,60	0,44	1,81	4,26	2,54
FeO	0,15	0,06	0,38	0,13	0,36
MnO	0,01	0,01	Не опр.	0,01	Не обн.
MgO	0,49	0,01	-	0,01	То же
CaO	0,74	0,37	-	0,25	0,20
Na ₂ O	0,06	0,15	Не опр.	0,10	0,23
K ₂ O	1,42	0,85	0,00	0,00	0,26
H ₂ O ⁻	0,60	0,86	0,26	0,42	1,27
H ₂ O ⁺	12,00	13,10	18,86	27,70	13,07
Сумма	100,92	101,16	97,82	100,32	100,12
Гиббсит	-	1,5	39	80	2
Каолинит	77	86	56	4	88
Гематит	6,6	0,4	1,8	4,3	2,5
Кварц	0,5	-	-	-	1
Слюда	14,2	8,5	-	-	2,6
Анагаз	1,8	2,4	3,4	12,1	1,0
Объемный вес, кг/м ³	1350	1410	1430	1570	1540
Удельный вес, кг/м ³	2746	2612	2612	2616	2628
Пористость, %	50,84	45,70	45,25	42,29	41,41

кообразное, но в целом все увеличивающееся кверху относительное содержание каолинита, обуславливающее ухудшение качества бокситов.

Образцы каолинит-гиббситовых пород, отобранные из зоны изменения подрудных глин, были изучены также с помощью электронно-микроскопического метода вакуумного декорирования (Грицаенко и др., 1969) в сочетании с микродифракцией. Сочетание этих методов позволило осуществить не только фазовую диагностику минера-

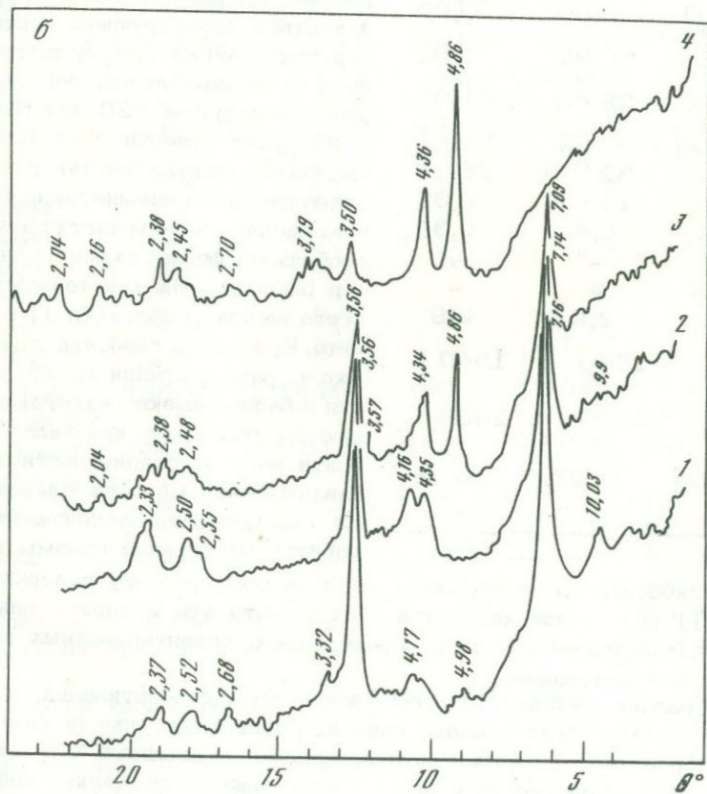
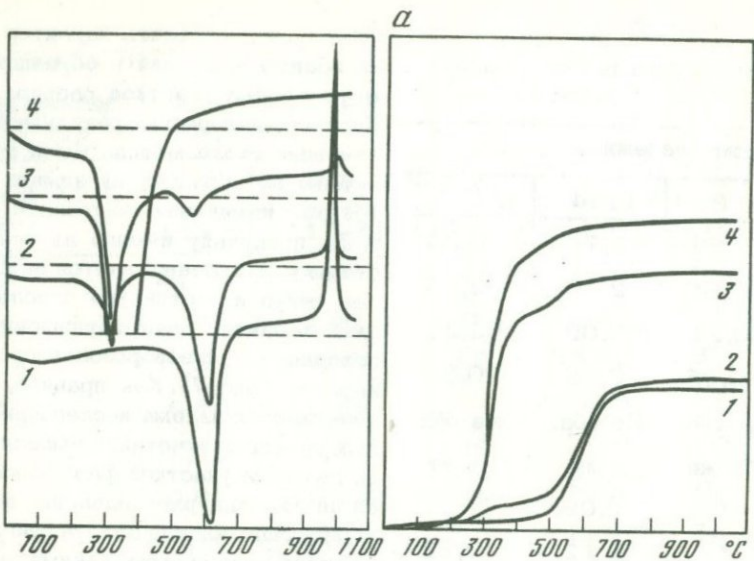
нения подрудных глин Арка-

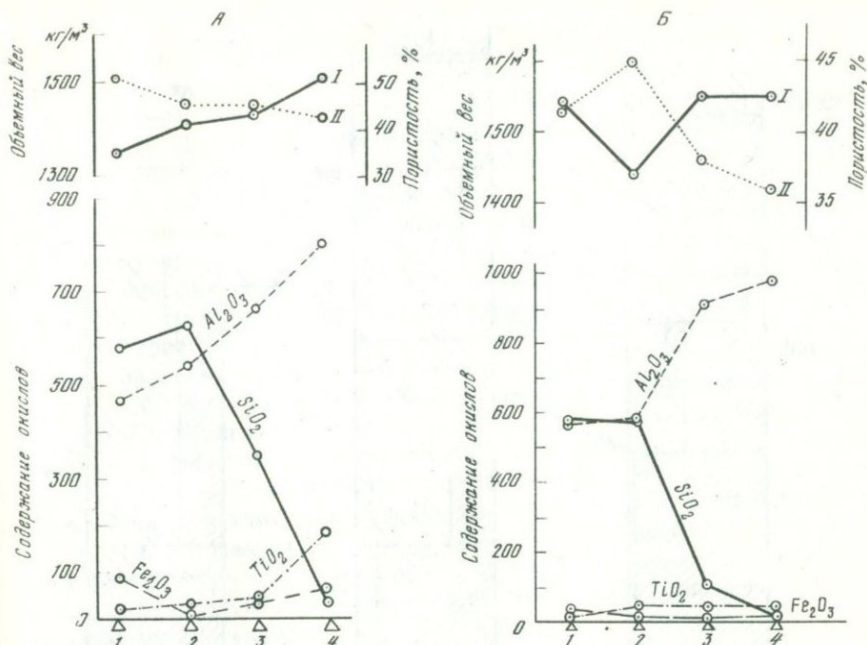
центром залежи		
1133	1134	1135
39,83	6,76	0,26
3,00	2,96	2,85
40,21	59,09	63,26
0,95	0,39	0,35
Не обн.	Не обн.	Не обн.
То же	То же	То же
"	0,09	"
"	0,12	0,12
0,20	0,09	0,
0,03	0,00	0,00
0,62	0,95	1,00
15,06	29,40	31,92
99,90	99,85	99,97
8	82	98
84	15	0,5
1	0,4	0,3
-	-	-
0,3	-	-
3,0	2,9	2,9
1440	1540	1540
2618	2509	2436
45,00	38,23	36,78

таллов гиббсита по отношению с ступенчатому рельефу поверхности (001) кристаллов каолинита следует, что эти минералы находятся, как правило, в строго определенных, ориентированных эпитактических сростаниях.

В образцах из более верхних частей зоны гиббситизации, там, где количество новообразованного гиббсита составляет уже первые десятки процентов, а размеры его кристаллов превышают 0,5 мкм, наблюдаются значительно более сложные взаимоотношения гиббсита

лов, но и проследить характер их взаимоотношений в образцах из различных участков разреза. Наиболее интересные результаты с помощью этого метода были получены на образцах из нижних частей зон изменения подрудных глин, поскольку именно на ранних стадиях изменения удается наиболее четко и достоверно проследить характер взаимоотношения исходного и новообразованного минералов (фиг. 7). Как правило, на поверхности излома исследованных образцов отчетливо выделяются два типа участков, различающихся плотностью распределения декорирующих частиц золота (фиг. 7, а). Светлое поле снимка, занимающее наибольшую площадь и характеризующееся незначительным количеством декорирующих частиц, сгруппированных преимущественно в отдельные линии, пересекающиеся под углом 120 или 60°, отображают поверхность (001) кристаллов каолинита. Участки с наиболее густым и внешне беспорядочным расположением частиц золота отображает форму, размер и характер расположения кристаллов гиббсита на поверхности (001) каолинита. Кристаллы гиббсита обычно уже на ранней стадии их образования в базисе имеют гексагональную форму. Размер кристаллов гиббсита на этой стадии роста составляют десятые доли микрометра. Из рассмотрения расположения габитусных граней призмы кри-





Фиг. 5. Диаграмма изменения состава и свойств подрудных глин при их гиббситизации

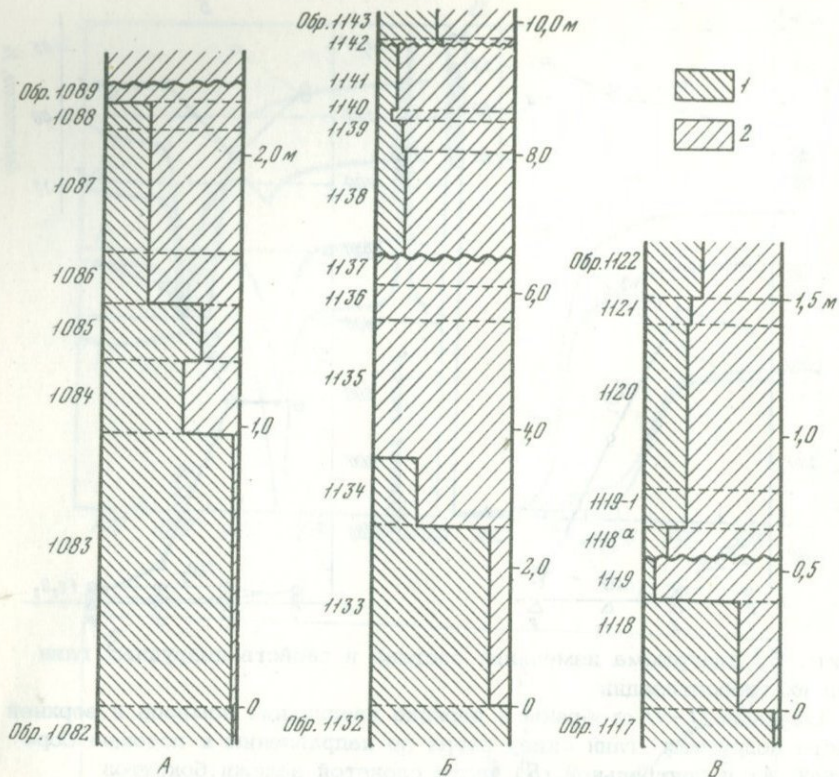
Образцы (1-4) отобраны в порядке увеличения номеров в верхней части подрудных глин снизу вверх по направлению к подошве бортовой (А) и центральной (Б) части слоистой залежи бокситов

А - обр. 1115-1119; Б - обр. 1132-1135

и каолинита. Здесь (фиг. 7, б) также видно эпитактическое нарастание гиббсита на базисной плоскости каолинита. Кристаллы гиббсита уже более крупные, на них хорошо заметны новообразованные кристаллы каолинита, также закономерно ориентированные. Толщину кристаллов такого каолинита можно определить по количеству ступеней роста. Обычно это один или несколько элементарных слоев. Кроме того, здесь же наблюдается большое число кристаллов као-

Фиг. 4. Термогравиметрическая (а) и рентгеновская (б) характеристики подрудных глин в зоне гиббситизации

а - кривые ДТА и потери веса ан. 1-4 (обр. 1132-1135 соответственно), отобранные снизу вверх в порядке увеличения номеров; б - рентгеновские дифрактограммы образцов: 1 - обр. 1115, исходная слюдисто-каолинитовая глина; 2 - обр. 1117 - 2, слабо гиббситизированная глина; 3 - обр. 1118, значительно гиббситизированная каолинитовая глина; 4 - обр. 1119, существенно гиббситовая порода массивной текстур



Фиг. 6. Диаграмма соотношений количества гипсита и каолинита (их сумма принята за 100%) в породах из зон контактов подрудных глин и вышележащих слоистых бокситов

А - под центром залежи; Б, В - в бортовой части залежи; 1 - каолинит; 2 - гипсит; граница слоистой бокситовой пачки и гипсцитированных подрудных глин показана жирной волнистой линией

линита с явно более строгой закономерностью распределения ступеней и хорошей огранкой, что характерно для стадий их роста. В то же время для нижних частей зон характерен каолинит с нарушенной формой кристаллов и нечетко выраженным законом распределения ступеней (см. фиг. 7, а, б).

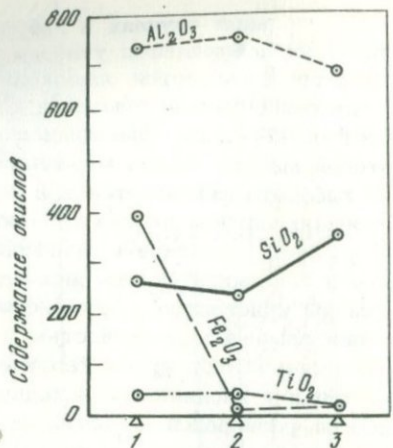
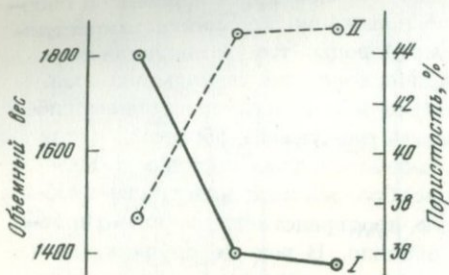
В самой верхней части зоны гипсит составляет основную массу породы. Размеры его кристаллов иногда превышают 1 мкм (фиг. 7, в). В массе породы они имеют различную ориентировку, форма их разнообразна - гексагональные пластины, таблички, а преимущественно - столбчатые кристаллы, в поперечниках которых хорошо видна спайность. В этих образцах среди гипсита можно встретить великолепные кристаллы каолинита, а чаще их фрагменты различных размеров, как правило, менее 1 мкм (фиг. 7, г).

В отдельных случаях в гиббситовой породе из верхов зоны гиббситизации наблюдаются участки размером в несколько микрон, в которых прослеживается одинаковая ориентировка фрагментов каолинита, находящегося в сростании с гиббситом (фиг. 7, д). Очертания этих участков нерезкие, сливающиеся с окружающей кристаллической гиббситовой массой. Здесь мозаичное расположение каолинита и кристаллов гиббсита фиксируется и в объеме породы, т.е. в направлении, перпендикулярном плоскости эпитактического сростания минералов. Образование участков с фрагментарным мозаичным сростанием гиббсита и каолинита можно рассматривать следующим образом. Если размеры кристаллов исходного каолинита малы (порядка 1 мкм), то они замещаются полностью и новообразованные кристаллы гиббсита приобретают ту же хаотическую пространственную ориентировку, что и у каолинита в исходном образце. В тех же случаях, когда гиббсит развивался по крупным кристаллам каолинита (порядка нескольких микрометров и более), то независимо от того, где он возник — на поверхности каолинита или в его объеме на плоскостях спайности, замещение крупных кристаллов было неполным. И в этих случаях образовывались мозаичные сростки гиббсита с каолинитом, в которых реликты каолинита сохранились в виде одинаково ориентированных фрагментов.

Все изложенное выше позволяет сделать вывод о вторичности гиббсита и его непосредственном образовании по каолиниту в зоне изменения подрудных глин, подстилающих бокситы. Важно отметить, что тонкослоистые гиббситовые породы из основания слоистой голши бокситов сложены гиббситом, резко отличающимся по своей морфологии от гиббсита гиббситовых пород, образованных на месте растворенных подрудных каолинитовых глин, а гиббсит желваков по своей морфологии идентичен гиббситу верхней части зоны гиббситизации подрудных глин и имеет ту же преимущественно столбчатую форму и те же размеры кристаллов (0,5–1 мкм). Форма кристаллов гиббсита тонкослоистого боксита весьма причудлива: сильно изогнутые слоистые пластины (фиг. 7, е). Образование таких форм, вероятно, связано со свободным ростом в водной среде водоема.

КАОЛИНИЗАЦИЯ И ГАЛЛУАЗИТИЗАЦИЯ БОКСИТОВ

На Аркалыкском месторождении каолинизация бокситов, так же как и их галлуазитизация, связана с зоной осветления красных, розовых, сиреневых бокситов и бокситистых глин. Поверхность бокситов на участке осветления бокситов (см. фиг. 7, в) микронеровная, они открыты почти белыми мягкими глинами и осветлены так, что глины несогласно контактируют непосредственно с осветленными по всей поверхности бокситами. В участке опробования наблюдаются, таким образом, два контакта: относительно резкий контакт светлых бокситов с исходным сиренево-красным бокситом, в зоне которого сохраняется структура обломочно-бобового боксита, линия этого контакта пересекает и цемент, и плотные бобовины, и гальки, и



Фиг. 8. Диаграмма изменения состава и свойств при каолинизации боксита, связанной с его осветлением в кровле. Образцы в порядке увеличения номеров отобраны снизу вверх: 1 — обр. 1128-1, 2 — обр. 1128-2, 3 — обр. 1128-3; I и II — кривые изменения объемного веса и пористости соответственно

второй контакт — осветленных бокситов и белых каолининовых глин, — резкий извилистый и несогласный. Глины имеют обычную пелитовую структуру, а в бокситах отчетливо видна реликтовая обломочно-бобовая структура. Прочность бокситов в зоне осветления изменяется, в самой зоне контакта с глинами бокситы легко разрушаются при надавливании пальцами. Мощность зоны осветленных бокситов 20–30 см. В прибортовых участках залежи осветление заходит в толщу красных бокситов, а также и сиреневых подрудных глин на первые метры, что связано с развитием здесь многочисленных сбросовых трещин и дезинтеграцией пород при оползнях.

На фиг. 8 представлены результаты опробования осветленных и неизмененных бокситов. Образцы отобраны из сиренево-красного боксита (обр. 1128-1), из промежуточной части зоны осветления, в которой наблюдается слабая окраска бурыми гидроокислами железа (обр. 1128-2), и из почти белой краевой части зоны осветления на границе с каолининовыми глинами (обр. 1128-3) на расстоянии 6–7 см друг от друга.

В направлении снизу вверх, т.е. к подошве каолининовых глин, боксит приобретает более высокую пористость (на 7–8%) и меньший объемный вес (на 400–420 кг/м³). В целом при осветлении 1 м³ боксита выносятся (в кг): Fe₂O₃ — около 390, Al₂O₃ — 47, TiO₂ — 13, а привносится лишь SiO₂ — около 90 и вода. Примечательно, что эта тенденция для промежуточной части зоны осветления не сохраняется, на что обратил внимание и В.В. Жуков (1973). В ней по сравнению с красным бокситом на единицу объема немного увеличивается количество глинозема и уменьшается — кремнезема. На-

личие в этой части зоны осветления новообразованного крупно- и мелкокристаллического гиббсита, выполняющего пустоты и поры, свидетельствует о растворении и перекристаллизации гиббсита, который образует здесь подзону вторичного обогащения. Отношения весовых количеств гиббсита к каолиниту в красном боксите 1,4; в промежуточной части зоны - осветления - 1,8 и в краевой (в верхней) части зоны осветления - 0,8. При этом содержание каолинита в зоне непрерывно увеличивается и составляет соответственно 31, 37 и 55 вес. % (табл. 5).

При изучении образцов электронно-микроскопическим методом вакуумного декорирования наиболее показательные взаимоотношения первичных и вторичных минералов обнаруживаются на ранних стадиях каолинизации, которая наблюдается уже в красном боксите на границе его с осветленным бокситом. Так, на декорированной золотом поверхности излома образца красного боксита, отобранного на границе его с осветленным бокситом, отчетливо видны те же два типа кристаллов, отличающихся по характеру распределения декорирующих частиц, - гиббсита и каолинита (фиг. 9). Согласно микрофракционным картинам, кристаллы с плотным распределением декорирующих частиц соответствуют гиббситу (G), а другой тип кристаллов - каолиниту (K). Основную массу породы здесь составляет гиббсит, а каолинит находится в подчиненном количестве. Кристаллы каолинита как в виде тонких однослойных образований, так и в виде целых пачек со свойственным для каолинита мотивом распределения ступеней в пирамидах роста (Самогин, 1966), как правило, строго ориентированы по отношению к гиббситу. Следует отметить, что каолинит растет по дислокационному (спиральному) механизму. Винтовая дислокация возникает в первом элементарном слое каолинита. На самом раннем этапе образования форма слоев обычно ромбовидная, а позднее они приобретают в плане форму того кристалла, на поверхности которого они зарождаются, т.е. гиббсита.

Учитывая взаимное расположение габитусных граней и то, что поверхностью срастания кристаллов является плоскость совершенной спайности по (001) (и для каолинита, и для гиббсита), можно показать, что эти кристаллы образуют эпитаксические срастания. При каолинизации крупных кристаллов гиббсита на их поверхности возникает, как правило, несколько эпитаксически ориентированных зародышей каолинита (фиг. 9, а, б), возникающего не только на наблюдаемых плоскостях кристаллов гиббсита, но и в их объеме по плоскостям спайности по (001). Интересно отметить, что в зоне каолинизации не наблюдается обратных взаимоотношений гиббсита и каолинита, т.е. вторичный гиббсит никогда не нарастает на каолинит. Под микроскопом вторичный гиббсит виден в форме крупных (до нескольких десятых долей миллиметра) кристаллов, выполняющих поры и трещинки в породе.

Представленный материал показывает, что каолинит - более поздний по отношению к гиббситу минерал - развивается непосредственно

Таблица 5

Изменение состава (в вес. %) и свойств бокситов при каолинизации и галлуазитизации, сопровождающихся осветлением

Компоненты	Галлуазитизация			Каолинизация		
	950-1	950-2	950-3	1128-1	1128-2	1128-3
SiO ₂	11,60	7,98	11,34	14,64	17,00	25,68
TiO ₂	1,70	1,77	4,05	1,69	2,76	1,34
Al ₂ O ₃	41,43	57,72	54,69	40,71	53,92	49,96
Fe ₂ O ₃	21,45	0,39	0,53	22,16	0,57	0,44
FeO	0,50	0,40	0,21	0,13	0,06	0,10
MnO	-	-	-	0,02	0,01	0,01
MgO	0,04	0,04	0,03	0,46	0,11	0,11
CaO	0,12	0,13	0,08	0,24	0,30	0,24
Na ₂ O	0,01	0,01	0,02	0,10	0,10	0,10
K ₂ O	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ⁻	1,05	0,16	0,28	1,05	0,62	0,67
H ₂ O ⁺	21,87	30,88	28,36	19,60	24,50	21,60
Сумма	99,78	99,48	99,60	100,80	99,95	100,25
Гиббсит	55	79	70	43,	60	43
Галлуазит	14	15	22	31	37	55
(каолинит)						
Кварц	5	2	1	-	-	-
Гематит	21	0,4	0,5	22,2	0,6	0,4
Объемный вес, кг/м ³	2380	1750	1250	1800	1400	1380
Удельный вес, кг/м ³	2697	2473	2434	2874	2541	2507
Пористость, %	11,76	29,24	48,65	37,37	44,90	44,95

по гиббситу без каких-либо промежуточных продуктов изменения и находится в эпитаксическом срастании с исходным гиббситом. Такой новообразованный каолинит отмечается только в участках осветления боксита или в участках красных неосветленных бокситов, прилегающих к зоне осветления.

Кроме описанных выше форм осветления гематитсодержащих пород, на Аркалькском месторождении имеются и другие. Так, в подошве акжарской свиты широко развит горизонт (мощность составляет несколько метров) субвертикально полосчатых пород, в которых трубо- и лентообразные светлоокрашенные тела пересекают различные, окрашенные преимущественно в красные тона, глинистые поро-

ды, верхний горизонт бокситовых конгломератов, а иногда и бокситовые залежи (см. фиг. 1). Осветленные породы трубообразных тел сложены преимущественно каолинитом и содержат 10–20% галлуазита, выявленного при электронно-микроскопическом изучении суспензий. В тех участках, где трубообразные тела пересекают бокситы или бокситовые конгломераты, осветленные породы обогащены гиббситом до 10–20%. При этой форме осветления структура и текстура пород практически не сохраняются.

В верхних прибортовых частях залежи отмечается также пятнистое осветление сиреневых полосчатых подрудных глин. Границы зон осветления часто весьма извилистые, причем полосчатая текстура в осветленных глинах сохраняется. При осветлении сиреневые глины (см. табл. 1, обр. 1114–1) преобразуются в светло-бурые, в которых содержание Fe_2O_3 понижено вдвое (обр. 1114–3). На границе сиреневых и светло-бурых глин почти всегда имеется промежуточная зона чисто белых маложелезистых глин, в которых, по данным пересчетов химических анализов, отмечается 1–2% свободного глинозема (обр. 1114–2). Мощность этой белой зоны от нескольких миллиметров до первых сантиметров. При осветлении в глинах уменьшается содержание слюды и увеличивается – каолинита. Все это свидетельствует о связи преобразований алюмосиликатов глин с процессами осветления – выноса железа.

Галлуазитизация боксита, связанная с его осветлением, изучена в Апрельском карьере. Здесь бокситовое тело размыто и на нем залегают каолиновые глины светлой окраски с большим или меньшим содержанием кварца и примесью галлуазита не более 5–10%, что подтверждено электронно-микроскопическим изучением суспензий. Боксит в контакте с каолиновыми глинами осветлен. Зона осветления имеет меньшую мощность (15–20 см), чем в описанном выше случае каолинизации бокситов на Аркалыкском месторождении. Пробы отобраны из красного обломочно-бобового боксита (см. табл. 5, обр. 950–1), из промежуточной части зоны осветления (обр. 950–2) и из краевой части зоны осветления на контакте с каолиновыми глинами (обр. 950–3). Расстояние между пробами 6–7 см.

Изменения химического состава и свойств боксита (см. табл. 5) оказались идентичными описанным изменениям сиренево-красного аркалыкского боксита, за исключением того, что на 1 м³ объема породы при осветлении выносятся почти 100 кг кремнезема, а окись титана незначительно привносится. В зоне осветления зафиксирована и промежуточная подзона вторичной гиббситизации (обр. 950–2). Однако здесь при осветлении развивается не каолинит, а галлуазит, который не образует столь четких эпитактических нарастаний на гиббсите (см. фиг. 9, в), но также является более поздним по отношению к гиббситу.

По данным электронной микроскопии, основная масса красного боксита, отобранного близ границы его с осветленным бокситом, состоит из хаотически расположенных очень мелких (доли микрона) кристаллов гиббсита и галлуазита неправильной формы. Закономер-

ных взаимоотношений гиббсита с галлуазитом в этой зоне не видно и судить о вторичности галлуазита невозможно.

В светлой зоне наблюдаются участки, нацело сложенные "войлоком" трубочек галлуазита, среди которых различимы лишь единичные неправильные зерна гиббсита (см. фиг. 9, *г*). В боксите из этой же зоны можно видеть крупные кристаллы гиббсита (до 0,3 мм) с четкими гексагональными очертаниями. На поверхности таких кристаллов всегда нарастает галлуазит трех морфологических разновидностей: ромбические пластинки, трубки (фиг. 9, *д*) и "торообразные" кристаллы (фиг. 9, *е*), что свидетельствует о его вторичности по отношению к гиббситу. Встречаются единичные хорошо образованные кристаллы галлуазита, одна часть которых имеет пластинчатую форму, а другая — трубочатую, что наблюдалось и ранее (Чекин и др., 1972). И "торообразные", и грубчатые кристаллы были определены микродифракционным методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные взаимоотношения каолиновых и бокситовых минералов позволяют сделать следующие выводы. В осадочных бокситоносных толщах мезо-кайнозойского возраста имеют место два противоположно направленных процесса. С одной стороны, существенно каолиновые глины, являющиеся ложем слоистых бокситовых линз, в своей кровле сильно изменены вплоть до полного растворения каолинита и других сопутствующих минералов и образования на их месте гиббситовых пород. С другой стороны, в кровле бокситовых пластов, там, где они перекрыты светлыми каолиновыми глинами, наблюдается каолинизация и галлуазитизация бокситов, сопровождающаяся перекристаллизацией гиббсита и небольшим выносом глинозема. Оба указанных процесса характеризуются специфическими особенностями (табл. 6).

В результате гиббситизации глин образуются высококачественные маложелезистые бокситы скрытокристаллического сложения, мощность которых достигает первых метров под центральными частями слоистых осадочных бокситовых залежей. Перекрывающие слоистые бокситы имеют совершенно другой облик, а качество их постепенно ухудшается к кровле залежей за счет высокой железистости и увеличения примеси каолинита. Самые нижние горизонты бокситовых пачек в центральных частях залежей характеризуются тонкослоистым сложением, малой железистостью и послойно обогащены черным органическим веществом; все это свидетельствует об их образовании в спокойной водной среде заболоченного водоема. В верхней (большей по мощности) части бокситовые линзы имеют грубослоистое сложение и принадлежат к разнообразным фациям осадочных пород.

Форма выделения гиббсита и взаимоотношение его с каолинитом подрудных глин, а также уменьшение пористости в зоне гиббситизации свидетельствуют о формировании гиббсита в результате воздействия просачивающихся сверху агрессивных по отношению к као-

Таблица 6

Сопоставительная характеристика зон гиббситизации глин и каолинизации (галлуазитизации) бокситов

Гиббситизация каолининовых глин	Каолинизация (галлуазитизация) бокситов
<p>Приурочена к подошве бокситов Сопровождается увеличением объемного веса и уменьшением пористости Гиббсит эпитактически нарастает на каолините, новообразованный каолинит эпитактически нарастает на гиббсите Сравнительно небольшое осветление и неравномерное перераспределение Fe_2O_3 Исходная структура полностью разрушается Привнос TiO_2 Однонаправленный значительный привнос Al_2O_3 и вынос SiO_2, иногда с образованием зоны вторичного обогащения кремнеземом Фронт осветления и гиббситизации глин совпадает Содержание гиббсита снизу вверх увеличивается, каолинита — уменьшается</p>	<p>Приурочена к кровле бокситов Сопровождается уменьшением объемного веса и увеличением пористости Каолинит эпитактически нарастает на гиббсите, новообразованный гиббсит образует крупные кристаллы в пустотах Почти полное обеление и вынос Fe_2O_3 Реликты исходной структуры сохраняются Преимущественно вынос TiO_2 Вынос Al_2O_3 и относительное обогащение SiO_2 с образованием зоны вторичного обогащения глиноземом Каолинизация проникает глубже фронта осветления Содержание гиббсита снизу вверх практически не изменяется, каолинита — увеличивается</p>

линитовой глине растворов, из которых выпадали вышелегающие тонкослоистые гиббситовые осадки. В пользу заключения о связи гиббситизации глин с формированием вышележащих бокситов свидетельствуют как локализация зоны гиббситизации в подошве бокситов, так и зависимость мощности зоны гиббситизации от ее положения по отношению к центральной или к бортовой части залежи бокситов. Такая четкая локализация указанной зоны отрицает гипотезу ее латеритного происхождения или формирования в результате почвообразовательных процессов во время перерывов в осадконакоплении.

Гиббситизация — всегда процесс неоднаправленный, в соседствующих микрообъемах он может идти в противоположном направлении, т.е. рядом одновременно из растворов могут кристаллизоваться в одном случае гиббсит, в другом — вторичный каолинит. Это обусловлено, вероятно, низкими скоростями фильтрации растворов в глинах, вследствие чего местами возникают высокие концентрации кремнезема в растворе или меняются его физико-химические параметры в результате нейтрализации, и из него выпадает каолинит. Кроме того, вторичное обогащение каолинитом в нижней и (или)

средней части зоны гиббситизации увязывается с преобразованием слюды, за счет которой образуется каолинит, а не гиббсит.

В процессе каолинизации (галлуазитизации) в кровле бокситов, неразрывно связанных с растворением и выносом почти всего железа, также широко развиты инфильтрационные образования минералов. Хотя гиббсит и перекристаллизовывается в этом процессе, слагая маломощную зону вторичного обогащения, замещение его каолинитом или галлуазитом ограничено относительно тонким слоем на поверхности бокситовых тел и не наблюдается случаев, чтобы глинизация бокситов шла до конца, т.е. до полного растворения гиббсита и замещения боксита глинистой породой.

Весьма показательное различие двух описанных процессов — разница в поведении титана. При гиббситизации глины содержание окиси титана в них возрастает в 3–7 раз, тогда как при каолинизации бокситов содержание ее на единицу объема остается примерно на одном уровне. Надо заметить, что в случае гиббситизации титан является высокоподвижным, а не инертным компонентом. Об этом можно косвенно судить и по увеличению его содержания в корочках вокруг галек бокситов, имеющих иногда в нижнем тонкослоистом горизонте бокситов. При незначительном увеличении пористости боксита в корочках и при полном сохранении его первичной структуры содержание окиси титана в них резко возрастает.

Полученный материал свидетельствует в пользу того, что главным источником глинозема осадочного боксита определенно могут быть терригенные каолинит и слюда, а не только, как это часто считается, расположенная на удалении от бассейна осадконакопления латеритная кора выветривания. Таким образом, источником глинозема могут быть местные или привнесенные алюмосиликаты, которые растворяются в химически агрессивной специфической среде бокситообразования. Кремнезем при этом часто почти полностью выносятся, что говорит о проточности бокситообразующего бассейна и дренаже в зоне бокситизации. И наоборот, в зону каолинизации кремнезем привносится в незначительном количестве, а при галлуазитизации даже отчасти выносятся, хотя в конечном счете образуются породы, относительно обогащенные каолиновыми минералами, так как соотношение весовых содержаний гиббсита и каолинита (галлуазита) в общем уменьшается.

Во всех описанных случаях вторичные и новообразованные минералы (гиббсит и каолинит) замещают друг друга непосредственно, без образования каких-либо промежуточных минеральных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

- Бушинский Г.И. О генетических связях глин с бокситами. — В кн.: Исследование и использование глин. Львов, Изд-во Львовского гос. ун-та, 1958.
- Бушинский Г.И. Геология бокситов. "Недра", 1971.
- Бушинский Г.И. Современное состояние проблемы генезиса бокситов. — В кн. Семинар по генезису бокситов, тезисы докладов. М., 1974.
- Гладковский А.К., Шарова А.К., Храмов В.Н. Закономерности состава, происхождения и изменения мезо-кайнозойских бокситов Азиат-

- ской части СССР. — Труды Ин-та геологии Уральск. филиала АН СССР, Свердловск, 1964, вып. 64.
- Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И., Самотоин Н.Д., Фролова К.Е. Методы электронной микроскопии минералов. "Наука", 1969.
- Жуков В.В. Особенности ресификации бокситоносных образований на Аркальском месторождении. — В кн.: Кора выветривания. "Наука", 1973 (вып. 13).
- Ким Ю.И. Карстовые бокситы южной части Западно-Тургайского бокситоносного района. Автореф. канд. дис., Л., 1970.
- Лисицына Н.А., Пастухова М.В. О роли вторичных процессов в формировании платформенных бокситов. — Труды ГИН, 1964, вып. 3.
- Педро Ж., Беррье Ж. Об экспериментальном выветривании каолинита и его преобразовании в бемит под действием воды. — В кн.: Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. "Мир", 1971.
- Педро Ж., Любен Ж. Об изменении гелей алюмосиликатного состава в условиях постоянной фильтрации; влияние факторов выветривания на образование гиббсита и бемита в остаточных продуктах. — В кн.: Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. "Мир", 1971.
- Разумова В.Н. Гиббсит в корах выветривания каолинового типа. — В кн.: Каолиновые месторождения и их генезис. "Наука", 1968.
- Самотоин Н.Д. Изучение поверхности микрокристаллов каолинита и диккита методом декорирования. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1966, ч.95, вып.4.
- Сульман А.М. Некоторые вопросы формирования бокситов Аркальского месторождения. — В кн.: Семинар по генезису бокситов, тезисы докладов. М., 1974.
- Цеховский Ю.Г., Градусов Б.П., Дмитрик А.Л., Чижикова Н.П. Генетические типы бокситоносных пачек Аркальского месторождения, их состав, строение, генезис. — В кн.: Семинар по генезису бокситов, тезисы докладов. М., 1974₁.
- Цеховский Ю.Г., Градусов Б.П., Дмитрик А.Л., Чижикова Н.П. Горизонты почвообразования и выветривания латеритного типа в Аркальской свите Центрального Казахстана. — Литология и полезн. ископаемые. 1974₂, № 4.
- Чекин С.С., Самотоин Н.Д., Финько В.И. Образование галлуазита при выветривании олигоклаза. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 11.
- Fox C. S. Vauxite and aluminous laterite. London, 1932.

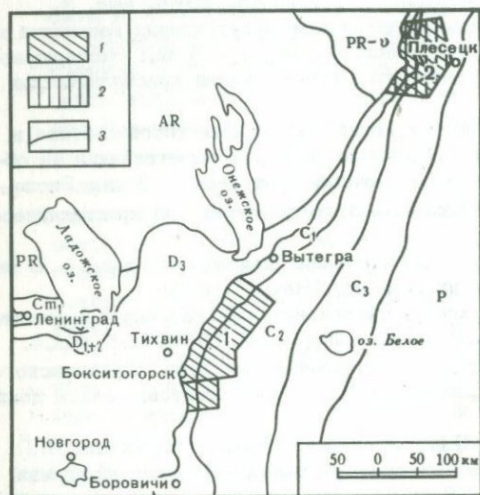
С. Ф. ИЛЬИН

О ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ОСАДОЧНЫХ БОКСИТОВ ТИХВИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Бокситы принято делить на остаточные (латеритные) и осадочные. Если первые относятся непосредственно к коре выветривания алюмосиликатных пород, то связь бокситов, залегающих в толще осадочных пород, с корой выветривания истолковывается в настоящее время различно. Одни исследователи считают осадочные бокситы продуктом механического переотложения материала остаточных бокси-

тов, другие признают главенствующую роль химического выноса из коры выветривания и осаждения его в водоемах различного типа, третьи рассматривают бокситы вне явной связи с тем или иным типом коры выветривания, полагая, что главную роль в их формировании играют процессы преобразования вещества в местах накопления осадков.

Хорошо иллюстрируется различный подход к генезису бокситов Тихвинскими месторождениями, природа которых, несмотря на длительное изучение, до сих пор спорна. Залежи бокситов этой группы



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта северо-западной части Русской платформы с заштрихованными бокситоносными районами

- 1 — Тихвинский;
- 2 — Северо-Онежский;
- 3 — геологические границы

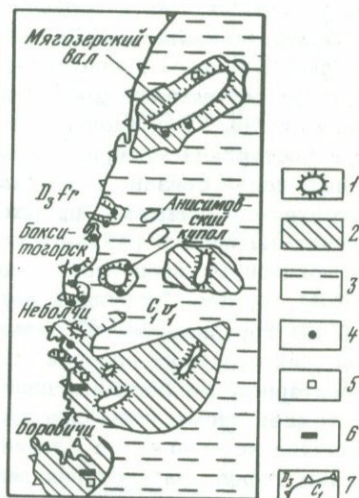
месторождений приурочены к терригенным толщам (в данном случае к отложениям нижневизейского яруса нижнего карбона), причем среди подстилающих пород полностью отсутствуют карбонатные. Месторождения такого типа довольно редки. В СССР к ним, кроме Тихвинских, относятся лишь бокситы Северо-Онежского района, которые расположены примерно в 500 км к северу от Тихвинских месторождений и залегают в сходных геологических условиях. Для Тихвинских и Северо-Онежских месторождений характерна приуроченность залежей к отрицательным формам предрудного рельефа, а также хорошо выраженная вертикальная зональность в строении рудной пачки, заключающаяся в симметричной относительно бокситов последовательности пород: от гидрослюдисто-каолинитовых глин через чисто каолинитовые к бокситистым глинам и далее к собственно бокситам. Кора выветривания, обнаруживаемая в непосредственной близости от рудных тел, представлена лишь каолинит-гидрослюдистыми и каолинитовыми породами. Обычно считается, что верхний (латерит-бокситовый) горизонт был размыв во время накопления бокситов. Детальное изучение геологии района, а также проведение минералого-геохимических исследований на карьерах Тихвинских место-

рождений позволяет уточнить ранее существовавшие представления в свете современных знаний.

Месторождения Тихвинского бокситоносного района удалены от выходов изверженных и метаморфических пород, которые находятся в непосредственной близости от Северо-Онежских месторождений и считаются источником глинозема для последних. Ближайшие выходы кристаллических пород, представленных гранитами и гнейсами архея, находятся в 200–250 км от северо-западной границы Тихвинского района в пределах Балтийского щита и отделены от области разви-

Фиг. 2. Палеогеографическая схема северо-западного крыла Московской синеклизы периода накопления песчано-глинистой толщи нижнего визе. По материалам Кофмана В.С. (1963) и Саломона А.П. (1966)

1 – область эрозии с фрагментами коры выветривания; 2 – прибрежно-континентальные осадки; 3 – прибрежно-морские осадки; 4 – бокситы; 5 – каолины; 6 – каменные угли; 7 – эрозионная граница распространения песчано-глинистой толщи



тия бокситов полосой верхнедевонских отложений, несогласно залегающих на отложениях нижнего палеозоя (фиг. 1).

На размытой поверхности верхнедевонских отложений, полого наклоненной к юго-востоку, в соответствии с общим падением слоев к центру Московской синеклизы залегают терригенная толща нижнего визе, с которой связаны месторождения бокситов, а в южных районах – каолинов и углей. Во время накопления бокситоносной толщи в районе был неустойчивый тектонический режим, обусловивший частую временную и пространственную смену фациальных условий. Отложения нижневизейского возраста представлены прибрежно-морскими (главным образом лагунными) и прибрежно-континентальными (озерно-болотными) осадками. Распределение фаций в пространстве контролировалось размещением областей смыва, поставивших обломочный материал и связанных с эрозионно-тектоническими возвышенностями, площадь которых со временем сокращалась (Саломон, 1966) (фиг. 2). К склонам этих положительных структур, наиболее крупные из которых располагаются вдоль современной эрозионной границы верхнедевонских и нижнекаменноугольных отложений, приурочены месторождения бокситов и каолинов. Аналогичные струк-

туры имелись и в пределах собственно приморской равнины, с некоторыми из них — Мягозерский (Кильозерский) вал (Кофман, 1963), Анисимовский купол — связаны отдельные рудопоявления.

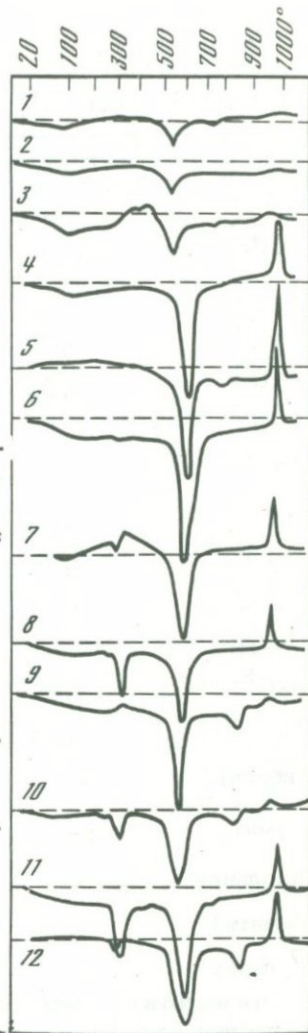
Месторождения бокситов приурочены к верхним частям эрозионных долин, развитых на склонах описанных возвышенностей. По морфологии эти долины относятся к овражно-балочным формам рельефа. Размеры их невелики — максимальная длина 14 км при ширине до 3 км, но обычно меньше — 0,5–2 км при ширине 100–500 м. Уклон дна долины 10–30 м на 1 км (Кривцов, 1973), что весьма характерно для оврагов и намного превышает уклоны речных долин как равнинных, так и горных районов.

Приуроченность рудных тел к мелким эрозионным формам рельефа, выработанным в верхнедевонских породах, и большая удаленность их от выходов кристаллических пород позволяют уверенно говорить о том, что именно песчано-глинистые породы верхнего девона поставляли материал для формирования бокситов. Образование рудной пачки связано с затухающей стадией развития оврага и его выполнением осадками, происходившим одновременно с выглаживанием склонов, в результате делювиальных, пролювиальных и со-лифлюкционных процессов. Таким образом, применение (Вишняков, 1963) термина "дорудный рельеф" не совсем справедливо. Собственно дорудные формы рельефа, связанные со стадией активного врезания растущих оврагов, должны были приводить к образованию характерных V-образных долин, в то время как наблюдаемые в настоящее время углы склонов не превышают 30° (как правило, значительно меньше) и близки к естественным углам откосов глинистых пород. Интенсивная денудация склонов и водоразделов в период выполнения овражной сети, несмотря на защитную роль растительности при размыве, возможно, не позволяла развиваться на них зрелой латеритной коре выветривания. На водоразделах почти повсеместно развита кора выветривания верхнедевонских пород, представленная каолинит-гидрослюдистой и в самых верхах — каолинитовой зоной (Вишняков, 1963; Саломон, 1966; Киреев, 1973). Нами такая кора наблюдалась вблизи Запольского месторождения бокситов в выемке, предназначенной для отвода р. Ленинки.

В основании разреза непосредственно над руслом видны фиолетово-серые пластичные глины верхнего девона, постепенно переходящие в зеленовато-сиреневые глины с щебенчатой отдельностью, для которых характерна мозаичная текстура, обусловленная приотливным распределением тонких прожилков различного цвета — бурого, желтого, красного. Выше окраска глин меняется на серо-желтую. Далее, вверх по разрезу в серо-желтых глинах появляется большое количество железистых оолитов размером в среднем около 0,5 мм и уменьшается количество алевритовых зерен кварца, содержание которого весьма значительно в девонских глинах (до 10–20%) и резко сокращается уже в зоне глин с узорчатой текстурой. Все переходы между описанными породами весьма постепенные, общая мощность разреза около 4 м.

Фиг. 3. Дифференциальные кривые на-
 гретия пород бокситоносной пачки Под-
 сосенского месторождения

1 - обр. 55; 2 - обр. 56; 3 - обр. 57;
 4 - обр. 59; 5 - обр. 61; 6 - обр. 63;
 7 - обр. 64; 8 - обр. 66; 9 - обр. 67;
 10 - обр. 68; 11 - обр. 69; 12 - обр. 70



Образование выветрелого горизонта на
 некрепких глинистых породах, подобного
 описанному выше, по-видимому, уже пред-
 ставляло собой достаточную степень под-
 готовки материала для движения его по
 склону (Пенк, 1961).

Учитывая интенсивное развитие склоно-
 вых процессов, при которых степень меха-
 нической дифференциации вещества весь-
 ма незначительна, мы не можем полностью
 согласиться с мнением С.Г. Вишнякова о
 формировании тихвинских бокситов лишь
 за счет приноса готового бокситового ве-
 щества из коры выветривания, так же как
 и с гипотезой А.И. Кривцова (1973) о
 главенствующей роли химического пере-
 носа вещества. Скорее следует согласо-
 ваться с теми исследователями (Гончаров,
 1952; Бушинский, 1971), которые при-
 дают большое значение последующему пре-
 образованию вещества в пониженных час-
 тях рельефа. Однако это преобразова-
 ние происходило, по-видимому, не в ус-
 ловиях постоянно существующего водоема,
 а в условиях периодического осушения и
 обновления (близких к условиям лате-
 ритного выветривания), свойственных верх-
 ним частям балочных долин, к которым
 приурочены рудные тела. В нижних частях балок в это время форми-
 ровались типичные озерно-болотные отложения, известные под назва-
 нием углистых глин, которые вниз по долине сначала подстилают
 бокситовые породы, а еще ниже фашиально замешают их.

Образование бокситов за счет каолинитовых глин обосновывается
 расчетами Гарднера (Gardner, 1970). В данном случае наиболее
 благоприятные условия для выноса кремнезема создавались, по-ви-
 димому, на участках периодического осушения и обводнения, где
 вследствие образования трещин усыхания создавались условия для
 интенсивной циркуляции дождевых вод, приводившей к выносу крем-
 некислоты и легкорастворимых компонентов и увеличению пористо-
 сти первичных пород. Это явление обусловило к настоящему времени

Таблица 1
Химический и минеральный состав пород из разреза Подсосенс

Компоненты	Обр. 55	56	57	59	64
SiO ₂	70,60	72,96	39,80	42,62	35,36
TiO ₂	1,11	1,40	1,83	1,91	2,14
Al ₂ O ₃	16,90	14,29	25,00	36,64	31,78
Fe ₂ O ₃	3,23	1,40	14,46	2,94	16,77
FeO	0,77	0,74	-	0,19	0,25
MgO	1,03	0,79	1,09	0,39	0,20
CaO	0,88	0,11	1,52	0,33	0,14
Na ₂ O	0,18	0,13	0,07	0,09	0,09
K ₂ O	0,27	3,31	2,76	0,13	0,13
P ₂ O ₅	0,04	0,08	0,50	0,02	0,01
П.п.п.	4,82	4,40	13,12	14,50	13,08
Сумма	99,73	99,61	100,15	99,77	99,95
H ₂ O ⁺	4,74	3,92	9,08	12,97	11,84
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,24	0,20	0,63	0,87	0,90
Гиббсит	-	-	-	-	3
Бемит	-	-	-	-	-
Каолинит	-	-	-	92	72
Гематит	-	-	-	3	17
Кальцит	-	-	-	-	-

Примечание. Номера образцов соответствуют приведенным в тексте при описании разреза Подсосенского месторождения. Анализы выполнены в ЦНИГРИ Е.А. Бреевой и Л.Н. Ворониной.

приуроченность водоносного горизонта к бокситовой толще, тогда как подстилающие (верхнедевонские) и перекрывающие (аляксинские глины) породы водонепроницаемы. Коэффициент фильтрации бокситовых пород 8-10 м/сутки (по данным опытных откачек), причем воды приурочены главным образом к трещинам вертикально-плитчатой отдельности.

Типичный разрез бокситовой залежи описан автором на Подсосенском месторождении (табл. 1, фиг. 3). Оно приурочено к верхней части одноименной долины, соединяющейся с более крупной Малогорской долиной, непосредственно открывающейся на приморскую

кого месторождения (в вес.%)

	66	67	68	69	70
	29,39	8,90	9,16	34,40	27,60
	1,84	2,18	2,20	0,99	1,54
	34,48	45,40	45,70	45,20	47,60
	17,34	22,46	24,74	0,82	0,35
	0,38	0,35	0,36	0,14	0,21
	0,39	0,47	1,11	0,39	0,32
	0,33	4,53	1,77	0,55	4,63
	0,14	0,09	0,09	0,08	0,08
	0,37	0,21	0,13	0,11	0,21
	0,03	0,07	0,10	0,04	0,04
	14,64	14,66	13,97	17,45	16,92
	99,33	99,33	99,33	100,16	99,50
	13,04	9,95	9,60	17,30	14,04
	1,17	5,10	5,00	1,31	1,73
	15	-	5	25	11
	-	44	40	-	20
	63	17	19	72	59
	17	22	25	-	-
	-	8	6	-	-

равнину. В средней части Подсосенской долины имеется отвершек, выше которого в осевой части долины и был изучен разрез подрудной и бокситовой толщ, представленной следующими породами.

Надрудная толща

1. Красные бейделлитовые глины с примесью кварца, тонкослоистые (обр. 55) - 0,8 м.
2. Серые гидрослюдистые глины с примесью кварца (обр. 56) - 1,0 м.
3. Черные гидрослюдистые углистые глины, тонкослоистые, с пятнами ожелезнения (обр. 57) - 1,0 м.

4. Розовато-сиреневые с белыми неправильными пятнами каолинистые глины, в верхней части мелко щебенчатые (обр. 59), ниже более крепкие, распадающиеся на довольно крупные глыбы, иногда имеют при этом раковистый излом. В породе много гелеморфных неправильной формы выделений каолинита, обнаруживающих текстуру течения. В отдельных случаях это выполнение трещин, чаще же границы их с вмещающей массой довольно расплывчаты — 0,9 м.

5. Светло-серые почти белые однородные глины каолинистого состава, контакты их с выше- и нижележащими глинами нерезко выражены (обр. 61) — 0,2 м.

6. Глины, близкие к описанным в слое 4, с обломками слоистых глин угловатой формы и постепенно переходящие вниз в коричневатые с белыми пятнами глины (обр. 63) — 0,8 м.

7. Коричневато-розовые глины весьма постепенно переходят в красные железистые глины, с редкими скоплениями тонкокристаллического гиббсита (обр. 64) — 0,5 м.

8. Глиноподобные не размокающие в воде породы с повышенным содержанием гиббсита и железистых минералов. Гиббит главным образом выполняет поры, иногда нацело (обр. 66) — 0,4 м.

9. Бокситы землистого сложения коричневатых тонов. Основная масса породы изотропная, бемит-каолинистая, лишь пустоты выстилаются мелкокристаллическим гиббситом, часто с центральным кальцитовым заполнением (обр. 67, 68) — 3,4 м.

10. Зеленоватые-серые глиноподобные породы, не размокающие в воде. Основная глинистая масса представлена слабоанизотропным тонкочешуйчатым каолинитом, среди которого присутствуют агрегаты тонкокристаллического гиббсита (обр. 69) — 0,3 м.

Ниже эти породы кальцитизированы, иногда они имеют брекчиевидную структуру (обр. 70).

Для каолинистых и бокситистых глин, особенно подстилающих бокситы, характерно широкое развитие гидрослюды, в значительной степени каолинизированной, что выражается, как правило, в расщеплении пластинок слюдяных минералов и появлении между ними каолинита. Такое явление было описано В.П. Петровым (1948) для уральских белых глин и наблюдалось С.Г. Вишняковым (1963) и автором в коре выветривания девонских отложений Тихвинского района. Это дает основание предполагать аналогию между процессами минеральных изменений в коре выветривания и в местах накопления осадков.

Другая характерная особенность бокситов и глин Тихвинского района — практически полное отсутствие в них кварца. Лишь в отдельных образцах наблюдаются единичные зерна кварца, как правило, алевритовой размерности. В то же время в девонских породах содержание его весьма значительно и, хотя песчаные, существенно кварцевые прослои редки, в глинистых породах девона обычно содержится 10–20% кварца. Учитывая отмеченную выше слабую механическую дифференциацию вещества при делювиально-пролювиаль-

ных процессах, можно предполагать растворение кварца уже при залегании осадка в пониженных частях рельефа. Возможность фильтрации воды через каолинистые глины была показана в опытах В.Т. Аллена (1959). Диаспор образовался вдоль трещин глин, а кремнезем выносился. Подобные трещины, несомненно, возникали при высыхании глин в верхних частях балок, в то время как на склонах поверхностный сток воды преобладал над инфильтрацией. Следует учитывать также значительную роль корневой системы растений в увеличении проницаемости глин. В верхней части разреза ризоиды в настоящее время замещены каолинитом, а в собственно бокситовых породах — железистыми минералами и кальцитом.

На протяжении рудоконтролирующей долины характер разреза несколько меняется. Разрез рудного тела, описанный на карьере Подсосенского месторождения, типичен для верхних и средних частей большинства долин. Здесь бокситы представлены железистыми разностями.

Разрезы, изученные на Малявинском и Максимовском месторождениях (табл. 2, 3, фиг. 4, 5), характеризуют нижнюю часть долины. Им свойственно осветление бокситов, а также залегание в нижней части разреза углистых глинисто-бокситовых пород, в которых содержание свободного глинозема может достигать 20% (см. табл. 2, обр. 16). В верхней части бокситового пласта часто присутствуют существенно железистые породы (охры) мощностью около 1,5 м, содержащие свободный глинозем (см. табл. 2, обр. 7-10) и перекрывающиеся обычными бокситистыми, а выше — чисто каолинистыми глинами. Состав этих пород (главным образом гетит) и приуроченность к верхней части разреза делают их похожими на железистый панцирь латеритной коры выветривания. На присутствие гетита здесь указывает большое количество железа в породе, сопровождающееся довольно высоким содержанием H_2O^+ , при незначительном содержании глинозема. Кривые нагревания обнаруживают сложный характер пика вблизи 300° в связи с совместным нахождением гиббсита и гетита; возможно, с этим же связан сдвиг эндопика в более низкотемпературный интервал. В самих бокситах и глинах гетит, как правило, не обнаруживается. Эндопик при 300° присутствует только на термограммах образцов, содержащих свободный глинозем, и обусловлен наличием гиббсита, в то время как в образцах глин, содержащих даже 15-20% Fe_2O_3 , этот пик не устанавливается.

По направлению к бортам залежи, где мощность бокситов довольно резко уменьшается, разрез представлен лишь бокситистыми глинами, а еще выше по склону — чисто каолинистыми глинами.

Лучшие разности бокситов сложены существенно бемитом (см. табл. 3, обр. 42-45), оптически изотропны, в параллельных николях обнаруживают, как правило, обломочную структуру.

Гиббсит характерен для бокситистых глин и глинистых бокситов, где приурочен к порам. Наблюдаются две его разновидности. Если он выполняет нацело мелкие поры, то представлен мелкокристал-

Таблица 2

Химический и минеральный состав (в вес.%) пород из разреза
Малявинского месторождения

Компоненты	Обр. 3	2	4	6	7
SiO ₂	42,92	29,84	32,40	16,92	14,24
TiO ₂	1,74	1,48	1,86	1,86	1,05
Al ₂ O ₃	36,01	28,00	35,32	33,28	21,73
Fe ₂ O ₃	2,75	23,37	11,65	20,35	40,07
FeO	0,91	0,35	0,20	0,28	0,35
MgO	0,20	0,39	0,47	0,06	0,80
CaO	0,36	2,83	1,88	7,19	6,30
Na ₂ O	0,14	0,10	0,10	0,06	0,10
K ₂ O	0,12	0,12	0,06	0,10	0,12
P ₂ O ₅	0,09	0,09	0,24	0,23	0,64
П.п.п.	15,08	13,51	15,50	20,08	15,26
Сумма	100,32	100,08	99,58	100,31	99,98
H ₂ O ⁺	12,65	11,50	14,68	14,60	10,60
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,84	0,94	1,1	1,9	1,5
Гиббсит	-	4	12	22	12
Бемит	-	-	-	4	-
Каолинит	95	64	70	36	30
Гематит	3	24	12	21	18
Гетит	-	-	-	-	24
Кальцит	-	5	3	13	11

Обр. 3 - зеленовато-сиреневая каолиновая глина; обр. 2 - красная слабо бокситистая глина; обр. 4 - светло-розовая бокситистая глина; обр. 6 - красно-бурая бокситистая глина; обр. 7 - гетит-гематитовая порода с примесью каолинита и гиббсита; обр. 8 - гетит-гематитовая порода с примесью гиббсита и каолинита; обр. 9 - существенно гетитовая порода с бобовой струк-

бокситоносной пачки нижней части рудоконтролирующей долины

	8	9	10	11	12	13	16
	5,60	5,06	2,66	12,12	15,68	41,80	19,58
	0,90	0,60	1,67	2,30	2,10	2,40	2,08
	19,54	9,66	24,61	39,87	35,01	38,92	32,18
	36,14	60,10	47,78	31,93	25,06	1,06	0,21
	0,35	-	0,48	0,42	0,38	0,28	-
	0,31	0,39	0,24	0,47	0,16	0,55	0,47
	15,48	6,74	9,39	1,66	6,41	0,22	1,99
	0,19	0,05	0,10	0,38	0,10	0,10	0,38
	0,07	0,06	0,07	0,07	н/о	0,48	0,32
	0,35	0,29	0,41	0,31	0,23	0,14	0,22
	21,82	16,72	13,51	11,04	15,41	14,35	41,88
	100,55	99,67	100,95	100,57	99,84	100,58	99,31
	9,60	11,20	7,20	9,70	10,60	14,20	13,50
	3,5	1,9	9,0	3,3	2,3	0,94	1,0
	16	9	-	-	9	7	24
	-	-	26	35	19	-	-
	10	11	6	26	34	89	42
	14	-	26	32	25	1	-
	24	64	24	-	-	-	-
	28	12	17	3	12	-	14

турой; обр. 10 - гетит-гематитовая порода с примесью бемита; обр. 11 - глинистый боксит; обр. 12 - глинистый боксит кальцитизированный; обр. 13 - слабо бокситистая светло-серая глина; обр. 16 - углистая бокситистая глина. Образцы отбирались по разрезу сверху вниз в порядке увеличения номеров. Анализы выполнены в ЦНИГРИ Е.А. Бреевой и Э.А. Дударевой.

Таблица 3

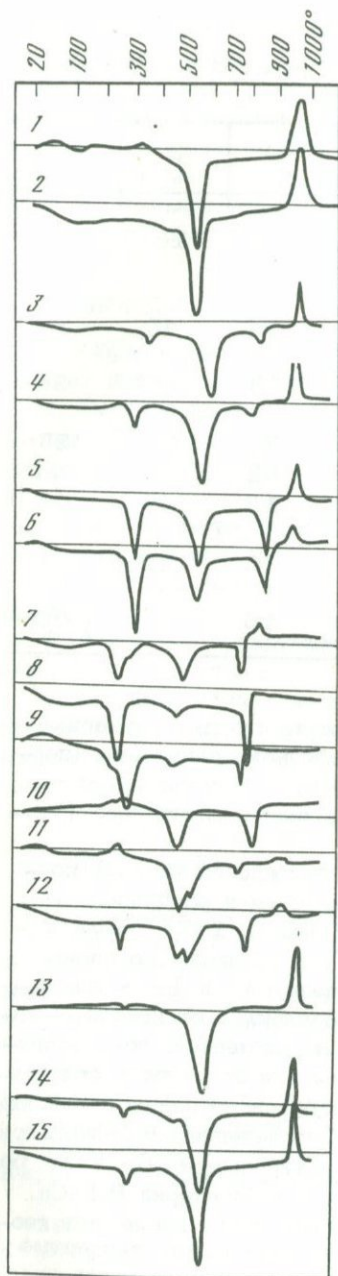
Химический и минеральный состав (в вес. %) бокситовых пород из разреза Максимовского месторождения

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	6,30	2,94	8,20	19,96	16,70	29,28
TiC ₂	2,04	3,52	2,10	2,46	2,82	2,10
Al ₂ O ₃	45,53	63,50	71,80	42,39	62,90	45,14
Fe ₂ C ₃	17,89	10,30	1,32	5,65	0,98	10,21
FeO	0,27	0,21	0,13	0,21	0,25	-
CaC	5,30	3,20	0,66	9,39	0,66	0,11
MgC	0,39	0,31	0,31	0,31	0,31	0,55
Na ₂ C	0,03	0,05	0,03	0,05	0,07	0,07
K ₂ C	0,04	0,06	0,06	0,16	0,22	0,32
P ₂ O ₅	0,39	0,31	0,11	0,37	0,52	0,49
П.п.п.	21,16	16,30	15,92	19,13	15,26	12,55
Сумма	99,34	100,30	100,64	100,08	100,59	100,82
H ₂ O ⁺	9,48	12,77	14,24	11,48	14,13	12,55
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	7,2	21,9	8,8	2,1	3,7	1,5
Бемит	59	79	76	30	58	24
Каолинит	14	6	18	43	36	63
Гематит	18	10	1,5	6	-	10
Кальцит	10	6	-	17	-	-

1 - обр. 47 - красный боксит; 2, 3, 5 - обр. 45, 44, 42 соответственно - светлые бокситы; 4, 6 - обр. 43, 41 соответственно - светлые бокситовые глины. Анализы выполнены в ЦНИГРИ Е.А. Бреевой и Л.Н. Варапиной.

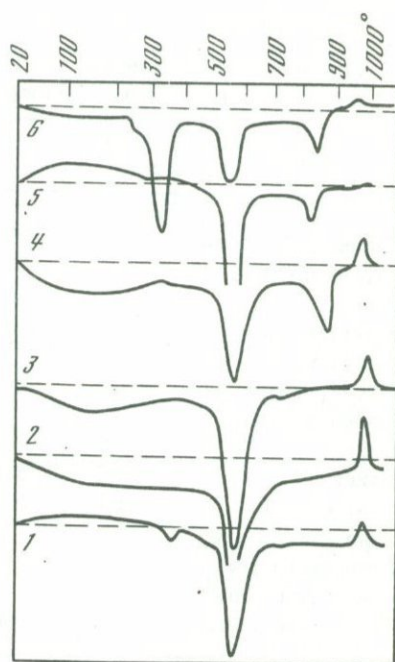
лической разностью, отдельные индивиды плохо выражены. В крупных же порах он нарастает на стенки в виде хорошо образованных кристаллов, часто дает характерные розетковидные двойники. Остальная часть поры обычно выполнена более поздним кальцитом.

Такой характер выделения гиббсита подтверждает точку зрения В.П. Петрова (1974) о значительной подвижности Al в пределах рудного тела. Возможно, это явление связано с деятельностью кислых почвенных и болотных вод в период перекрытия бокситового пласта. Это согласуется с тем, что выделение гиббсита под угленосными отложениями наблюдается и в каолинистых огнеупорных глинах, например, на Новоселицком месторождении на Украине. О



Фиг. 4. Дифференциальные кривые нагрева пород бокситоносной пачки Малявинского месторождения

1 - обр. 3; 2 - обр. 1; 3 - обр. 2; 4-15 - обр. 4 - обр. 15 соответственно



Фиг. 5. Кривые нагрева образцов бокситовых пород из разреза Максимовского месторождения

1 - обр. 40; 2 - обр. 41; 3 - обр. 42; 4 - обр. 43; 5 - обр. 45; 6 - обр. 46

Таблица 4

Средние содержания (в г/т) элементов-примесей в бокситах и вмещающих глинах Тихвинского района

Порода	Число проб	Cr	V	Sc	Ga	Th
Глинистый алеврит надрудной толщи	2	63	100	13	16	10
Каолинитовые глины кровли	12	300	200	24	45	38
Бокситовые глины кровли	10	250	190	33	37	36
Охры	4	100	170	75	31	25
Бокситы	25	340	400	52	50	44
Бокситовые глины подошвы	11	280	170	18	48	48
Каолинитовые глины подошвы	7	280	110	16	42	41
Девонские глины	2	940	280	16	36	50

подвижности Al свидетельствует и тот факт, что даже сухарные глины с незначительным содержанием свободного глинозема (первые проценты) не размокают в воде. Упрочение глинистой массы при цементации ее гипбситом наблюдалось экспериментально (Титков и др., 1964).

Образование бокситов Тихвинских месторождений за счет подстилающих девонских отложений подтверждается и распределением элементов-примесей. Авторами (Ильин, Теняков, 1975) была выделена группа элементов (Gr, V, Sc, Ga, Th), близких по своим свойствам к главным элементам-гидролизатам Al и Ti и унаследованных (в том числе по спектру распределения) от исходных пород. В табл. 4 проведены содержания этих элементов, представляющие собой средние арифметические цифры для бокситов и сопровождающих их пород из описанных выше разрезов. Образцы девонских глин взяты из обнажения на р. Ленинке. Определения элементов-примесей были приведены количественным спектральным (Gr, V, Sc, Ga) и рентгеноспектральным (Th) методами в лаборатории ВИМСа. Из таблицы видно, что породы бокситоносной пачки наследуют геохимическую специфику девонских глин, в то время как глинистые породы надрудной толщи, для которых, по-видимому, имелась иная область сноса, резко выделяются по спектру элементов-примесей.

Наличие в бокситах характерной ассоциации элементов-примесей гидролизатного характера говорит об остаточном характере накоп-

ления алюминия с участием процесса механического переноса продуктов выветривания. При химическом переносе веществ из коры выветривания неизбежно происходило бы их разделение в связи со значительными различиями в растворимости гидроокисей этих элементов. Это видно на примере охристых образований верхней части рудного пласта Малявинского месторождения. Эти породы резко обеднены указанными элементами, а также Ti (см. табл. 2) вследствие химического разделения Al и Fe, необходимого для их образования.

ВЫВОДЫ

1. Образование бокситов Тихвинских месторождений происходило за счет девонских глинистых пород.
2. Перенос вещества осуществлялся при делювиально-пролювиальных процессах, при которых неизбежно смешивание разнородного материала, препятствующего образованию рудных концентраций Al.
3. Формирование бокситов происходило в условиях периодического осушения и обводнения осадка в верхних частях овражной сети. Такие условия миграции вод благоприятствовали выносу кремнезема.
4. Алюминий обнаруживает значительную подвижность в пределах рудного пласта.
5. Распределение элементов-примесей в бокситовых породах свидетельствует о невозможности химического переноса алюминия из коры выветривания и последующего его накопления в водоемах лобного типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Аллен В.Т. Зависимость пористости и проницаемости диаспоровых глин от их генезиса. - В кн.: Происхождение бокситов, ИЛ, 1959.
- Бушинский Г.И. Геология бокситов, "Недра", 1971.
- Вишняков С.Г. Кора выветривания на девонских глинах Тихвинского района. - В кн.: Кора выветривания. Изд-во АН СССР, 1963, вып. 5.
- Гончаров В.В. Огнеупорные глины Боровичско-Любытинского района. Металлургиздат, 1952.
- Ильин С.Ф., Теняков В.А. Индикация материнских пород бокситов по геохимическим признакам. - В кн.: Новые данные по геологии бокситов. - Труды ВИМС, 1975, вып. 2.
- Киреев Ф.А. Некоторые особенности коры выветривания Тихвинских месторождений бокситов. - В кн.: Кора выветривания, вып. 12, "Наука", 1973.
- Кофман В.С. Об особенностях докаменноугольной поверхности девона в северной части Тихвинского района. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада РСФСР, Гостоптехиздат, 1963, вып. 3.
- Кривцов А.И. Домезозойские бокситы СССР. "Недра", 1973.
- Пенк В. Морфологический анализ. Географиздат, 1961.

- Петров В.П. Геолого-минералогические исследования уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. — Труды ИГН, 1948, вып. 95.
- Петров В.П. Вопросы генезиса осадочных бокситов в свете современного эксперимента. — В кн.: Семинар по генезису бокситов. М., 1974.
- Саломон А.П. Размещение фаций и полезных ископаемых в связи с палеотектоникой (на примере северо-западной части Подмосквовного бассейна). — В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Запада РСФСР. "Недра", 1966, вып. 5.
- Титков Н.И., Петров В.П., Неротина А.Я. Формирование минералов и структур при электрохимическом закреплении неустойчивых горных пород. "Наука", 1964.
- Gar d n e r L.R. A chemikal model for the origin of gibbsite from kaolinite. — Amer. Mineral., 1970, 55, N 7-8.

МИНЕРАЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД

Я. П. САМСОНОВ, В. В. МЕНЧИНСКИЙ

О ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ И УСЛОВИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХРИЗОПРАЗА САРЫКУЛБОЛДЫ (Центральный Казахстан)

Месторождение Сарыкулболды – единственный промышленный источник ювелирно-поделочного хризопраза в нашей стране. Просвечиваемый, интенсивно окрашенный в изумрудно- или яблочно-зеленый цвет хризопраз этого месторождения обладает высокими декоративными качествами и пользуется большим спросом на внутреннем и внешнем рынках. В последние годы расширяются специализированные и полутные поиски этого дефицитного самоцвета в перспективных районах Казахстана. В этой связи знание геолого-структурных особенностей и условий формирования месторождения Сарыкулболды будет способствовать повышению эффективности поисков.

Месторождение располагается в восточной осевой части Тектур-масского антиклинория, входящего в состав Джунгаро-Балхашской миогеосинклинали (Беспалов, 1971). Район месторождения слагают палеозойские осадочно-вулканогенные и магматические породы различного состава. В отдельных участках развиты древняя кора выветривания и четвертичные отложения.

Месторождение приурочено к одноименному серпентинитовому массиву, расположенному в восточной части нижнепалеозойского Тектур-масского габбро-перидотитового пояса Центрального Казахстана (Косубаев, 1962). Это один из наиболее крупных гипербазитовых плутонов пояса. Он несколько вытянут в северо-западном направлении, его размеры $2,2 \times 1,4$ км. Массив сложен аподунитовыми серпентинитами, в составе которых преобладает антигорит, а из аксессуарных – хромшпинелиды. Породы массива характеризуются повышенным содержанием никеля (NiO – от 0,19 до 0,23, редко 0,36%). Среди серпентинитов с поверхности отмечаются редкие небольшие тела амфиболитизированных габбро, мелкие дайки диабазовых порфиритов, жилы пироксенитов, плагиогранит-порфиров, плагиоклазитов, альбититов и других пород.

Вмещают интрузив различные осадочные, метаморфические, эффузивные и интрузивные породы, с которыми серпентиниты имеют тектонические контакты. Наиболее древние из пород — яшмы, микрокварциты и диабазовые порфириды ордовикского возраста, слагающие останец кровли в юго-западной части массива. В западной и северо-западной экзоконтактных зонах интрузива развиты средне-верхнедевонские терригенные и карбонатные отложения, представленные полимиктовыми песчаниками, алевролитами и мраморизованными известняками. К югу и юго-востоку от массива выходят средне-верхнекарбонные андезитовые и реже дацитовые порфириды. Южнее широко распространены интрузивы гранодиоритов, гранитов, кварцевых диоритов топарского (нижний карбон) комплекса. Массив пересекают древние разломы и с этими долгоживущими тектоническими нарушениями связана разновозрастная минерализация.

В верхней части рассматриваемого массива серпентинитов развита древняя (мезозойская) кора выветривания силицифицированного профиля. В вертикальном разрезе коры выветривания с учетом данных Косубаева (1962) выделяются три зоны (сверху вниз).

Охристо-кремнистая (гидрогетитовая) зона мощностью от 5 до 15 м, представленная бурыми окремненными и ожелезненными серпентинитами сетчато-сотовой структуры, часто плотными массивными их разностями желто-бурого и темно-коричневого цвета типа бирбитов. В нижней части зоны появляются опало-халцедоновые и реже хризопразовые прожилки.

Зона зеленых обохренных и силицифицированных серпентинитов (ферримонтморилонитовая) мощностью 10–40 м. Породы часто отальковаы и керолитизированы. В пределах всей зоны развиты опало-халцедоновые жилы и прожилки с керолитом, а в верхней ее части — линзы и прожилки хризопраза. Последний встречается и на участках, где оталькование отсутствует.

Зона карбонатизированных белых серпентинитов (магнезитовая) мощностью 10–20 м. Сложена плотными, местами опализованными серпентинитами с жилами и прожилками пелитоморфного магнезита, кальцита, реже арагонита. В поверхностных выходах зоны наблюдаются пологопадающие жилы магнезита мощностью до 40 см. Зона постепенно переходит книзу в неизмененные серпентиниты.

Суммарная мощность коры выветривания на массиве Сарыкулболды колеблется от 10–30 до 50–60 м, а иногда достигает 90 м.

Долгоживущие разломы, представленные зонами тектонической трещиноватости и дробления, благоприятствовали развитию силицификации серпентинитов и образованию хризопразовой минерализации в них. Ранее проведенными работами на месторождении (Косубаев, 1962) установлено наличие силикатов никеля (никелькеролитовых руд), крупных скоплений магнезита и участков развития кобальтовых руд.

После образования коры выветривания проявились многочисленные молодые блоковые подвижки по разломам северо-западного, совпадающего с направлением основных структур района, северо-восточ-

ного и субмеридионального направлений, а также этапы эрозии. Это обусловило выделение на поверхность нижних горизонтов охристо-кремнистой зоны и силицифицированных серпентинитов с хризопразовой минерализацией и даже нижней зоны карбонатизированных серпентинитов с отдельными проявлениями магнезита.

Хризопразовая минерализация контролируется как в плане, так и в разрезе линейными клиновидными язычками коры выветривания. Хризопраз, обычно совместно с халцедоном и опалом, слагает жилы и прожилки. Среди кварц-лимонитовых (бирбириты) и редко тальк-лимонитовых пород, развитых по серпентинатам. При этом встречаются как единичные мелкие жилы и прожилки, так и штокверкообразные их зоны. Последние в плане имеют изометричную, иногда удлиненную в северо-западном направлении линзовидную форму. Длина таких зон от нескольких метров до 20–30 м, прослеженная глубина до 5–7, реже до 15–18 м. Пространственно они тяготеют к тектоническим нарушениям того же направления. Выявлено более 30 штокверковых зон, преимущественно в центральной части месторождения. Прожилки хризопраза часто имеют четкие контакты с вмещающими породами. Длина отдельных жил и прожилков не превышает 3–5 м, а мощность – 3–7 см. В штокверковых зонах залегание жил и прожилков самое различное, от пологого до крутого. Четкой закономерности в расположении жил и прожилков внутри зон не выявлено.

Жилы и прожилки сложены хризопразом, халцедоном и в меньшей степени опалом различной окраски и прозрачности. Эндоконтактные зоны жил обычно представлены опалом, а внутренние – хризопразом (халцедоном). Иногда отмечается полосчатое (агатовидное) строение жил, обусловленное чередованием зон, сложенных опалом и хризопразом. Внутри таких жил изредка отмечаются шелевидные пустотки, выполненные мелкими (до 1,5 мм) кристаллами кварца. Зоны, сложенные различными минералами, не имеют четких границ. В хризопразовых жилах часто присутствуют включения опала и опало-халцедона неправильной формы. Эти включения создают в хризопразе белесоватые пятна и полосы, сильно снижающие его качество. Под микроскопом в шлифах темно-зеленые разности хризопраза представлены в основном мелкозернистыми и неравномернозернистыми агрегатами кварца, среди которых отмечаются участки халцедона и скрытокристаллического кварца. Изучение однофазовых жидких (холодноводных) включений, характерных для всех разновидностей хризопраза, позволило установить обычную для них овальную форму и размеры до 0,001, редко до 0,01 мм. При охлаждении в криокамере до температуры -10°C в этих включениях появляется газовый пузырь объемом 3–5%, который исчезает при нагревании до $40-45^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о низких температурах образования минерала. В то же время в изученных образцах кварца (реликтовых участков) в бирбиритах, содержащих двухфазовые газово-жидкие и многофазовые включения, определена температура их гомогенизации в пределах $220-240^{\circ}\text{C}$.

Интенсивность окраски хризопраза хорошо коррелируется с содержанием никеля, варьирующим от 0,094% в слабоокрашенных до 0,88% в темно-зеленых разностях (данные химанализов лаборатории ВНИИСИМС). С целью определения природы окраски и структурных особенностей образцы хризопраза месторождения Сарыкулболды были изучены методами оптической, инфракрасной, ЭПР-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновского фазового анализа (Никольская и др., 1975). Полученные спектры пропускания и спектры отражения хризопраза позволили сделать вывод о том, что окраска изучаемых образцов обусловлена комплексами Ni^{2+} , находящимися в октаэдрическом окружении ионов кислорода и гидроксила, по-видимому, в слоистом силикате из группы монтмориллонита. Для более детального определения включений этого минерала в образцах хризопраза были изучены рентгенограммы в области углов $2-10\theta$, где должны находиться главные линии большинства глинистых минералов. Например, для нонтронита при $16,6 \text{ \AA}$, сапонита - $15,8 \text{ \AA}$, гарниерита - $9,8 \text{ \AA}$, галлуазита - $10,4 \text{ \AA}$, и т.д. Была получена единственная линия при $15,5 \text{ \AA}$ (для нескольких образцов), которая имела различную интенсивность. Учитывая обнаруженные спектральным анализом содержания Mg, Al (сотые доли процента) и Fe (в пределах десятых-сотых долей процента), химические определения содержания Ni, а также результаты оптических исследований, можно предположить, что наблюдаемая линия обусловлена базальным рефлексом (001) Ni-содержащего сапонита $(Mg, Ni)_3(Al, Si)_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$ - триоктаэдрического глинистого минерала из группы монтмориллонита - вермикулита.

С целью выяснения, могут ли входить в структуру хризопраза обнаруженные по оптическим спектрам ионы Ni^{2+} , Fe^{3+} , был использован метод электронного резонанса. Для определения структурного типа кремнезема, присутствия воды и степени аморфности были сняты ИК-спектры образцов халцедона и хризопраза. Электронно-микроскопические исследования методом самооттененных угольных реплик выявили неоднородность микроструктуры изученных образцов хризопраза, выраженную в смене участков кварца халцедоновыми участками; обнаружили большое количество включений, как правило, шаровидной формы, которые, по-видимому, можно отнести к никельсапониту, а также участки с гелеобразными включениями, напоминающими аморфный аллофан. Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что хризопраз представляет собой частично аморфизованный α -кварц с примесью низкотемпературного α -тридимита и небольшого количества молекулярной воды: зеленая окраска хризопраза обязана включениям никельсодержащего глинистого минерала никельсапонита, а интенсивность ее зависит от количества этих включений. Из структурных примесей в хризопразе обнаружено небольшое количество ионов Fe^{3+} , располагающихся, по-видимому, в междоузлиях.

Наличие в хризопразе никелевого сапонита и гелеобразных участков, низкие температуры гомогенизации жидких включений, ярко вы-

раженная неоднородность строения и частичная аморфизация, а также присутствие низкотемпературного α -тридимита свидетельствуют об образовании хризопраза в гипергенных условиях в процессе формирования коры выветривания гипербазитов. Никель, очевидно, извлекался из гипогенных силикатов и в форме бикарбоната, сульфата, реже гидрата, мигрировал в нижние зоны коры выветривания, обогащаясь также кремнеземом. Здесь выпадали никелевые и никель-магниево-водные силикаты. Кремнезем выносился в основном в виде гидрозоль в пептизированном состоянии и мог выпадать в форме опала как в кислой, так и в щелочной среде, превращаясь затем в халцедон и кварц. Никель сорбировался коллоидной массой в умеренно щелочной среде, обуславливая переходы от хризопраза к халцедону. Характер этих превращений связан со степенью насыщенности растворов SiO_2 и величиной pH среды (Гинзбург, Рукавишника, 1951).

Промышленные месторождения хризопраза известны на территории Австралии, Польской Народной Республики, Советского Союза. По поводу генезиса отечественных месторождений и проявлений хризопраза нет единого мнения. И.И. Гинзбург и И.А. Рукавишника (1951) пришли к выводу о гипергенном образовании хризопраза в коре выветривания серпентинитов Урала. Мнение о гидротермальном образовании хризопраза в Казахстане высказано П.В. Осиповым. Для месторождения хризопраза Марльборо-Крик в Австралии Брукс (Brooks, 1964) предполагает гидротермальный привнос кремнезема в массив серпентинитов из вмещающих пород или более молодых интрузий (в связи с большим объемом кремнезема в коре выветривания), а образование хризопразовых жил связывает с латеритизацией серпентинитов. Хризопраз месторождения Шкляры в Польше, по мнению Бейшлага и Круша (Beyschlag, Krusch, 1913), отложился из гидротермальных растворов.

На месторождении Сарькулболды в 1972 г. авторами данной статьи был установлен разрез пород, типичный для коры выветривания, и отмечена приуроченность хризопраза к определенным ее горизонтам на участках совмещения площадей и трещинно-линейной коры выветривания. При этом распространение проявлений хризопраза на поверхности обусловлено блоковым строением месторождения и различным уровнем эрозии этих блоков. Наиболее благоприятные условия для образования хризопраза были в средних горизонтах коры выветривания, в сильно трещиноватых, легко дренируемых участках, которые тяготеют к тектоническим нарушениям, определившим линейный тип коры выветривания и пространственное совмещение разновозрастных гипогенных образований: кварца, частично халцедона, талька.

Оталькование, окварцевание и опало-халцедоновая минерализация представляются разновозрастными, имеющими только пространственную связь. Растворы, из которых формировался кварц (до образования коры выветривания), были гидротермальными, высокотемпературными. Что касается установленных температур образования хал-

цедона, по данным изучения газово-жидких включений, то они требуют уточнения в связи с большим разбросом от 48 до 150°C и малым количеством проб. Следует отметить, что экспериментальные исследования по синтезу опала были осуществлены в лабораторных условиях В.С. Балицким и Е.И. Зубковой (ВНИИСИМС) при температуре выше 25°C.

Таким образом, имеющийся к настоящему времени фактический материал свидетельствует о гипергенном образовании хризопраза на месторождении Сарыкулболды. Изложенное позволяет рекомендовать следующие критерии поисков перспективных площадей этого типа минерализации: 1) наличие крупных глубинных разломов, контролирующих массивы гипербазитов дунит-гарибургитовой формации; 2) серпентинизация гипербазитов, повышенное содержание никеля в горных породах; 3) развитие по гипербазитам коры выветривания силифицированного профиля как площадного, так и трещинно-линейного типа; 4) наличие участков совмещения площадного и трещинно-линейного типов коры выветривания; 5) проявление новейшей тектоники, обуславливающей эрозионный срез на уровне глубоких зон коры выветривания; 6) ассоциация хризопразовой минерализации с силикатными (никель-керолитовыми) рудами никеля, содержащими иногда незначительную примесь кобальта.

При поисках и изучении месторождений хризопраза, как показывает опыт работ, целесообразно применение геофизических методов для выявления массивов серпентинитов, определения карманов коры выветривания, выделения участков совмещения площадного и трещинно-линейного ее типов, а также зон интенсивной трещиноватости.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург И.И., Рукавишникова И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Беспалов В.Ф. Геологическое строение Казахстана ССР. Алма-Ата, "Наука", 1971.
- Косубаев Х.Д. Силикатные никель-кобальтовые месторождения Центрального Казахстана. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Центрального Казахстана. Госгеолтехиздат, 1962, вып. 2.
- Никольская Л.В., Самсонов Я.П., Гусельников Ю., Самойлович М.И. О природе окраски и структурных особенностях хризопраза. - Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1975, вып. 1.
- Beuschlag F., Krusch M. Die Erzlagerstätten von Frankenstein und Reichenstein in Schlaissen. A. Die Nickelarzlagerstätten von Frankenstein Abhandlungen der Königlich Preussischen Geologischen Landesanstalt. - Neue Folge, Heft 73, Berlin, 1913.
- Brooks J.H. Marleborough Creek chrysoprase deposits, Bochampton district, central Queensland. - Queensland gov. Mining J., 1964, 65, 749.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХРИЗОПРАЗА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ САРЫКУЛБОЛДЫ В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ

Хризопразовая минерализация месторождения Сарыкулболды развита в апикальной и приконтактовой частях одноименного серпентинизированного массива гипербазитов Тектурмасского пояса. Быстро выклинивающиеся неправильные прожилки хризопраза располагаются в кремнисто-железистых породах (бирбиритах) у контакта с измененными выщелоченными серпентинитами, превращенными в породы тальк-лимонитового состава. Поблизости от прожилков хризопраза кремнисто-железистые породы пористые, кавернозные, насыщены тонкими прожилками халцедона и тонкозернистого кварца, но в непосредственном экзоконтакте хризопразовых прожилков отмечаются зонки плотных опаловидных бирбиритов без пор и каверн мощностью 5–10 см.

Распределение хризопразовой и халцедоновой минерализации в подавляющем большинстве случаев контролируется тектоническими зонами северо-западного направления. Такие зоны обычно фиксируются талькитами с кремнистым цементом, дроблеными, брекчированными и трещиноватыми породами. В зону дробления вовлечены обломки бирбиритов, встречающиеся в кремнисто-тальковой рыхлой массе. В пределах указанных зон в результате наложенных эндогенных процессов и образования коры выветривания мощность измененных пород достигает 140 м, что объясняется меньшей устойчивостью пород по ослабленным зонам. Значительные изменения пород при этом, по-видимому, следует связывать с воздействием соседнего гранитного интрузива. В краевых и центральных частях тектонических зон в талькитах встречаются прожилки оталькованного хризотил-асбеста мощностью 2–3 см, залегающие субпараллельно основному направлению зон. Прожилки хризопраза секут прожилки хризотил-асбеста в тектонических зонах. На этих же участках тектонических зон в брекчиях с рыхлым цементом присутствуют обломки раздробленного жильного кварца с зеленым радиально-лучистым турмалином. В шлифах жильный кварц имеет волнистое, мозаичное и решетчатое угасание, а игольчатый турмалин радиально-лучистых агрегатов и турмалиновых "солнц" изогнут и также кластирован.

Хризопраз встречается совместно с бесцветными или слабоокрашенными халцедоном и опалом и связан с ними постеленными переходами. В эндоконтактах прожилков с вмещающими бирбиритами хризопраз часто кавернозный или более интенсивно изменен при позднем выщелачивании вплоть до превращения в сыпучую зеленоватую окрашенную солями никеля массу – маршаллит. На отдельных участках в местах выклинивания хризопразовых прожилков по трещинам и в пустотах в них присутствуют никелевые минералы – керолит и гарниерит. Хризопразовые прожилки и включения, а также

бледно-зеленый, голубоватый и бесцветный халцедон локализируются большей частью не в тектонических и брекчированных зонах, а вдоль них, выполняя, по-видимому, субпараллельные определяющие трещины.

Приведенные выше данные свидетельствуют о приуроченности хризопразовой минерализации к долгоживущим разломам, по которым происходило образование сначала хризотил-асбеста, связанного, по мнению многих исследователей (Соболев, Волочаев, 1966; Татаринов, 1967; Петров, 1973; Варлаков, 1973; и др.), с деятельностью гидротермальных растворов, отделяющихся от гранитных интрузий. Затем в тех же зонах формировались кварц-турмалиновые жилы, галькиты и в наиболее позднюю стадию — кварц-халцедоновые и хризопразовые прожилки. По тектоническим зонам происходило дробление пород с образованием брекчий, в обломочном материале которых наряду с отмеченными выше породами зоны разлома присутствует также хризопраз, сцементированный серым халцедоном. В этой связи возникает предположение о возможном гидротермальном способе формирования хризопразовых прожилков, пространственно связанных с тектоническими зонами. В пользу этого предположения свидетельствуют приведенные ниже данные по изучению температуры гомогенизации включений в образцах халцедона, химического состава газовой-жидких включений хризопраза, халцедона и опала из различных проявлений и продуктивных тел месторождения Сарыкулболды, а также состав элементов-примесей. Несмотря на большие трудности, связанные с очень мелкими размерами вакуолей, определены форма, размеры, фазовый состав включений и температуры их гомогенизации (табл. 1). В халцедоне и хризопразе встречаются овальные, эллипсоидные, неправильной формы, реже треугольные и таблитчатые включения; по фазовому составу жидкие однофазовые, газовой-жидкие (5–30% газовой фазы) и редко трехфазовые (газ-жидкость-твердое вещество). Температуры законсервированных включений наиболее достоверно определены в кристаллах из кварцевых щеток, выполняющих пустоты в халцедоне: 60–90°C (данные лаборатории ИГиГ СО АН СССР) и 51–110°C (данные лаборатории ВНИИСИМС). Температура гомогенизации удлиненных и овальных газовой-жидких включений в прожилках 115–120°C (обр. 382). Интересно, что прожилки кварца в этих же бирбиритах, вмещающих хризопраз в тектонических зонах, дают температуры гомогенизации 168–235°C (обр. 279а). В составе трехфазовых удлиненных включений в этом кварце определены (в вес. %): газ — 15, жидкая фаза — 77, твердые NaCl — 5 и KCl — 3. Таким образом, температуры образования халцедона, определенные по данным гомогенизации газовой-жидких включений, не исключают возможности его кристаллизации в зонах с хризопразовой минерализацией из низкотемпературных гидротермальных растворов, соответствующих примерно стадии формирования приповерхностного слоя головок кристаллов (180°C) и позднего залечивания трещин в кристаллах кварца (210°C) (Морозов, 1966) или формированию низкотемпературных кварц-флюорито-

Таблица 1

Температура гомогенизации (в °С) включений минералов кремнезема

Минерал и номер пробы	Форма включения	Соотношение фаз (в вес.%)		Температура го- могенизации	
		газ	жид- кость	от	до
Щетки кварца в хризопразе, С-93	Удлиненная	20	80	60	-
	Эллипсоидная	30	70	60	-
	Удлиненная	10	90	60	-
	Неправильная	30	70	90	-
То же, С-96	Эллипсоидная	30	70	80	-
	Удлиненная	10	90	60	-
Щетки кварца в бирбирите, С-134	Эллипсоидная	30	70	60	-
Щетки кварца в халцедоне, С-104	Эллипсоидная	10	90	60	-
Прожилки кварца в бирбирите, 279а	Удлиненная	10	90	175	168
	"	15	85	244	235
	Неправильная	15	85	235	220
	Таблитчатая	15	85	230	-
Халцедон в бир- бирите, 358	Овальная	5	95	110	-
	Неправильная	15	85	225	218
То же, 382	Удлиненная	10	90	120	115
Халцедон, 425	Овальная	5	95	85	
	"	5	95	81	68
То же, 421	Неправильная	-	-	110	105
	Треугольная	-	-	170	150
То же, 449	Таблитчатая	5	95	51	48
То же, 450	Неправильная	-	-	108	103

Примечание. Пробы с индексом "С" исследованы в ИГиГ СО АН СССР, 1971 г.; остальные - во ВНИИСИМСе, 1973 г. Температуры гомогенизации определены без поправок на концентрацию растворов.

Таблица 2

Ионный состав водных вытяжек газовой-жидких включений минералов

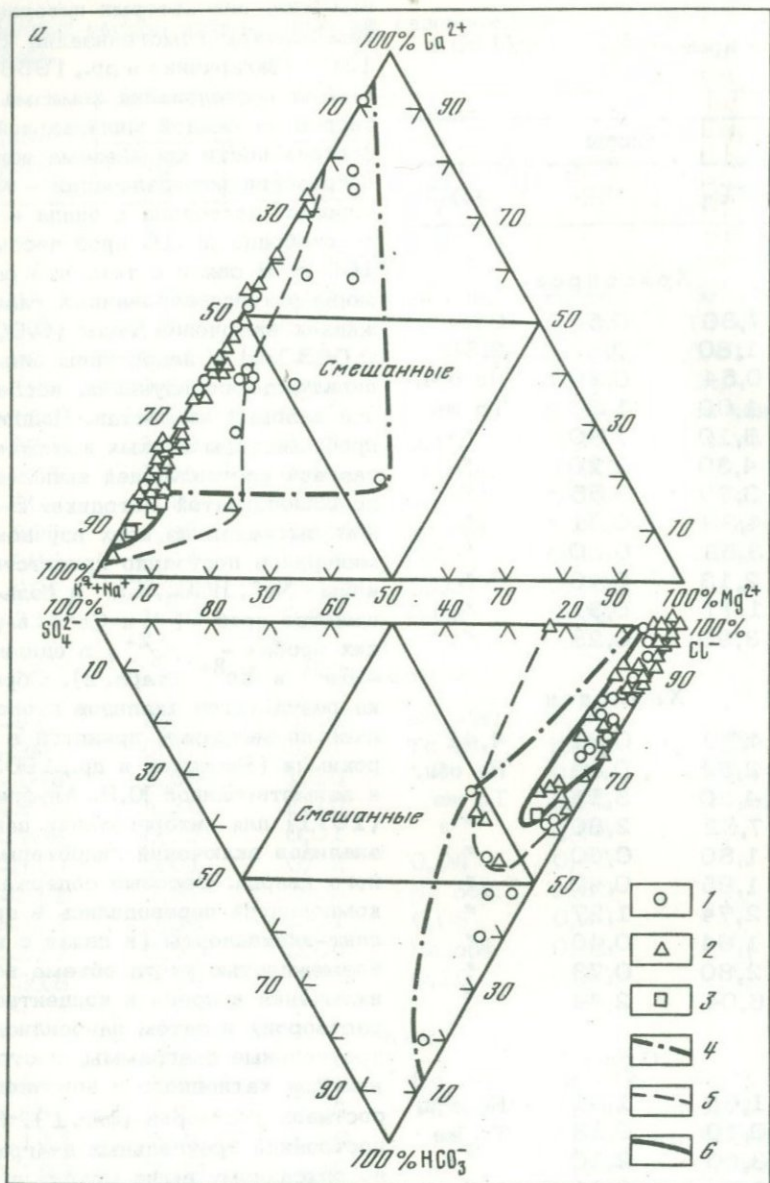
Номер пробы	Катионы				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺ +Fe ³⁺
Хризопраз					
C-83	2,66	0,27	Не обн.	Не обн.	Не обн.
C-84	1,74	0,354	То же	0,22	То же
C-88	0,42	Сл.	"	Не обн.	0,01
C-89	0,69	1,68	"	То же	Сл.
C-154	4,30	0,80	"	0,60	Не обн.
C-273	2,70	0,80	0,10	0,40	То же
C-275	3,55	0,40	Не обн.	1,00	"
C-304	1,10	0,80	0,04	0,25	0,04
C-305	1,33	Не обн.	Не обн.	1,40	Не обн.
C-306	0,44	0,04	0,05	0,40	То же
C-307	0,50	Не обн.	0,036	0,20	"
C-315	1,20	0,60	0,02	0,06	"
Халцедон					
C-82	2,08	0,21	Не обн.	0,92	"
C-90	0,62	0,77	То же	Не обн.	0,03
C-146	4,69	1,20	"	0,40	Не обн.
C-274	4,30	2,10	"	0,30	То же
C-309	0,92	0,01	"	0,30	"
C-310	0,01	0,72	0,04	0,40	"
C-311	0,39	0,08	Не обн.	1,20	"
C-312	0,35	0,01	0,05	0,20	"
C-317	0,50	0,04	Не обн.	0,80	"
C-318	2,53	0,52	0,10	0,60	"
Опал					
C-85	0,38	2,65	Не обн.	Не обн.	0,01
C-86	0,09	0,03	То же	То же	0,01
C-144	2,40	1,20	"	0,12	Не обн.
C-155	7,34	3,10	"	0,30	То же
C-145	5,47	2,10	"	0,405	"
C-276	3,50	1,60	"	0,2	"
C-313	1,1	Не обн.	0,01	0,06	0,02
C-314	0,87	0,04	0,01	0,08	Не обн.
C-316	1,05	Не обн.	0,01	0,06	0,02

алов кремнезема, мг/100 г

Анионы		
HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Хризопраз		
7,30	0,52	Сл.
1,80	0,82	2,58
0,54	0,26	Не обн.
1,69	1,36	То же
6,10	2,80	"
4,30	2,10	"
3,70	3,55	"
4,39	0,31	"
3,53	0,30	"
2,13	0,46	"
1,77	0,31	"
3,90	0,28	"
Халцедон		
4,70	0,81	4,42
2,52	0,24	Не обн.
4,30	3,55	То же
7,32	2,80	"
1,80	0,60	"
1,95	0,42	"
2,74	1,27	"
1,64	0,46	"
2,80	0,73	"
6,04	2,44	"
Опал		
1,69	1,51	Не обн.
0,10	0,13	То же
3,00	2,10	"
3,70	8,51	"
6,10	4,96	"
3,10	3,55	"
2,8	0,42	"
1,20	0,92	"
2,56	0,39	"

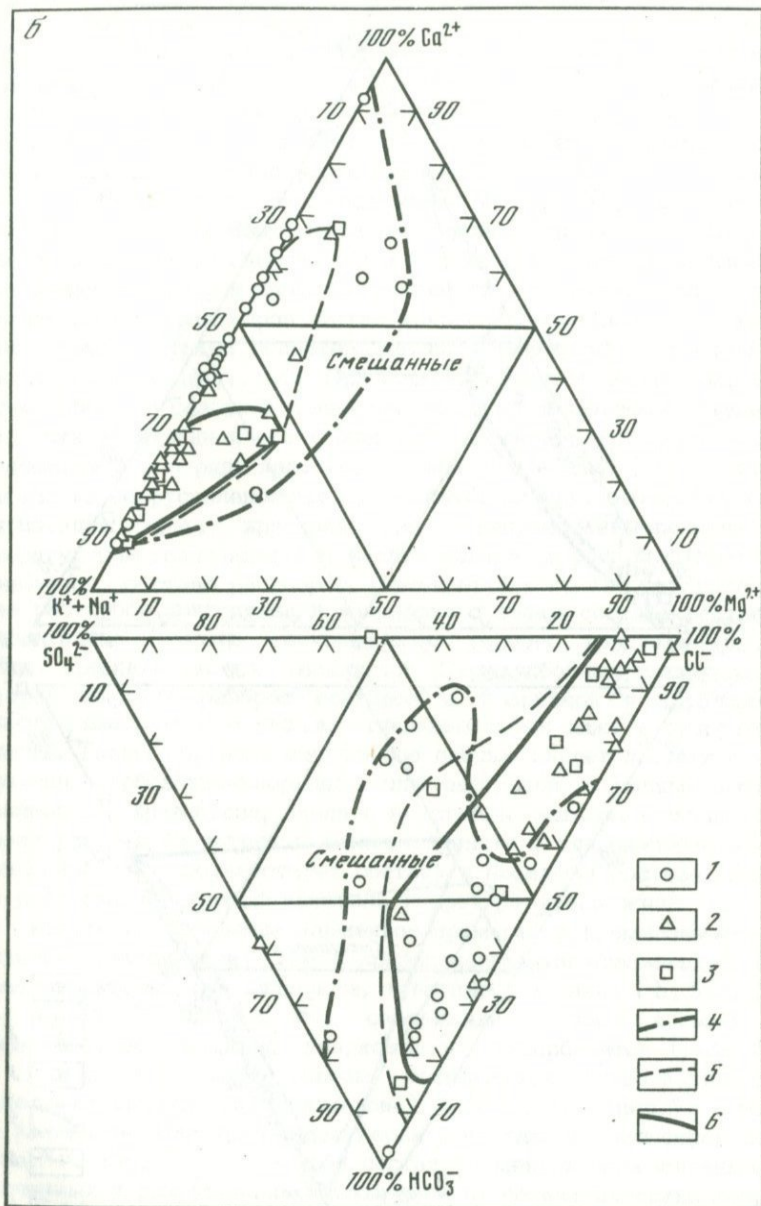
вых жил, для которых интервал температуры гомогенизации 80-130° (Захарченко и др., 1966).

Для исследования химизма растворов из каждой минеральной разновидности кремнезема зон хризопразовой минерализации - хризопраза, халцедона и опала - было отобрано по 10 проб весом 100 г. В связи с тем, что размеры законсервированных газовой-жидких включений малы (0,001-0,003 мм) и недоступны для индивидуального изучения, исследовался валовый их состав. Подготовка проб, анализы водных вытяжек и газовой составляющей выполнялись по общепринятой методике. В водных вытяжках из всех изучаемых минералов постоянно присутствуют ионы Na⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, в большинстве проб - K⁺ и Ca²⁺, в редких пробах - Mg²⁺, в единичных - Fe²⁺ и Fe³⁺ (табл. 2). Обработка результатов анализов проводилась по методике, принятой в гидрохимии (Резников и др., 1963) и заимствованной Ю.Н. Ануфриевым (1971) для интерпретации данных анализов включений гидротермального кварца. Весовые содержания компонентов переводились в процент-эквиваленты (в связи с невозможностью учета объема всех включений в пробе в концентрации растворов) и затем наносились на треугольные диаграммы, построенные для катионного и анионного составов растворов (фиг. 1). При построении треугольных диаграмм по описанному выше методу в катионной части диаграммы объединены щелочи (K⁺ и Na⁺), считающиеся за один компонент, а катионы железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) пропорционально распределены между тремя основными компонентами, так как их незначительное содержание

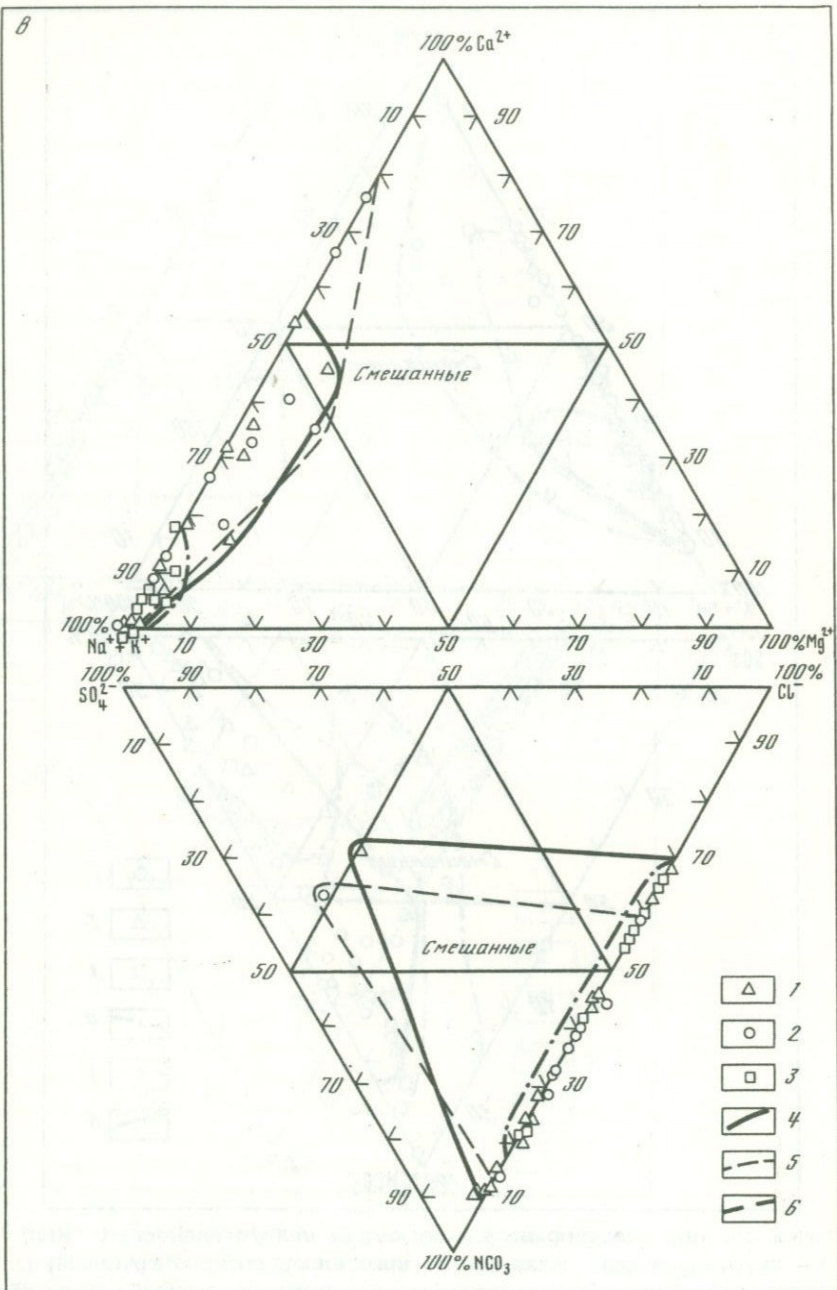


Фиг.1. Диаграммы составов водных вытяжек из кварцев Первого (а), Второго (б) месторождения и из хризопраза, халцедона и опала (в) месторождения Сарыкулболды. Катионный и анионный составы растворов (а и б)

1 - в кварце нехрусталеносных жил; 2 - в кварце хрусталеносных жил; 3 - в кристаллах горного хрусталя. Контурсы зоны разброса



точек составов растворов: 4 - из кварца нехрусталеносных жил; 5 - хрусталеносных жил; 6 - из кристаллов горного хрусталя; а: 1 - в хризопразе; 2 - в халцедоне; 3 - в опале. Контурь зоны разброса точек составов растворов: 4 - из хризопраза; 5 - из халцедона; 6 - из опала



Фиг. 1. (окончание)

(2,41%) не оказывало существенного влияния на состав минералообразующей среды. При сравнении треугольных диаграмм составов водных вытяжек из включений хризопраза, халцедона и опала (фиг. 1, в) и водных вытяжек из жильного кварца хрусталеносных и нехрусталеносных жил и кристаллов горного хрусталя (фиг. 1а, б) намечается сходство состава растворов. В катионной части преобладают Na^+ и Ca^{2+} , а в анионной — Cl^- и HCO_3^- , тогда как содержания Mg^{2+} и SO_4^{2-} незначительны. Зоны разбросов точек состава растворов хризопразов, опалов и халцедонов как на катионной, так и на анионной частях диаграммы занимают локальные площади, вполне сопоставимые с площадями точек состава растворов кварца хрусталеносных жил и наиболее низкотемпературных гидротермальных образований — кристаллов горного хрусталя (фиг. 1, б). При этом отмечается общая тенденция смещения зон разброса точек растворов от кальциевой к щелочной области в катионной части диаграмм с одновременным уменьшением площадей зон в ряду халцедон — хризопраз — опал (соответственно кварц из нехрусталеносных жил — кварц из хрусталеносных жил — кристаллы горного хрусталя, т.е. в направлении снижения температур кристаллизации). Наиболее интересно распределение точек анионного состава растворов. Намечается сходство разброса состава растворов хризопраза и халцедона с полем состава растворов кристаллов Второго месторождения горного хрусталя (фиг. 1, б, в). Для кремнеземистых минералов Сарыкулболды также характерен широкий разброс составов в хлоридной и карбонатной частях диаграммы с уходом отдельных точек даже в сульфатную часть. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о щелочно-гидрокарбонатно-хлоридном типе растворов из водных вытяжек халцедона, хризопраза, опала с некоторым сдвигом составов в сторону увеличения натрия в катионной части и гидрокарбоната — в анионной, что соответствует составу и эволюции состава растворов в ряду кварц — горный хрусталь гидротермальных жил.

Интересно поведение элементов-примесей в кремнеземистых продуктах тектонических зон с хризопразовой минерализацией. Наиболее характерны для халцедона, хризопраза и опала Pb, Sn, Ni, Zn, Zr, Y, Yb, В, Hg, Ag, Be, содержания которых в 2–3 раза и более превышают кларковые для гипербазитов (табл. 3).

При этом Ag и Bi (следы) встречаются только в хризопразе (нет в опале, кварце и халцедоне), а W (0,0035 вес.%) — только в халцедоне. Для хризопраза характерно также повышенное содержание Ni, Be, Yb. Сравнивая состав элементов неизмененных, выщелоченных и разрушенных хризопразов из нетектонических зон, следует отметить, что в процессе изменения хризопраза шло накопление Ni, Be, Co, Ti и рассеивание до полного исчезновения Pb, Zn, Nb, Zr, Y, Sr, Mo, Ge, В, Hg, Yb, Ag, Bi. Таким образом, набор элементов-примесей в халцедоне, хризопразе, опале и кварце из тектонических хризопразовых зон близок к рудообразующим гидротермам кислых интрузивов, обогащенных редкими и редкоземельными

Таблица 3

Среднее содержание (в вес. %) элементов-примесей в различных

Элемент	Халцедон	Опал	Кварц		
				свежий	
Be	$7,1 \cdot 10^{-6}$	-	-	$5,7 \cdot 10^{-4}$	
Co	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,41	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
Cu	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	
Mn	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,11	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Pb	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	
Sn	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	
Ni	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,43	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-1}$	
Zn	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Ca	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-	$3,7 \cdot 10^{-4}$	
Ti	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-	$1,2 \cdot 10^{-5}$	
Cr	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$-2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	
Al	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	
Mg	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
Nb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	
Fe	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
Zr	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	
Y	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
Sr	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
Mo	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	
Ge	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	
B	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
Hg	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	
Число анализов	14	10	9	24	

Примечание. Кроме того, спорадически встречаются Yb (в опале $1,0 \cdot 10^{-5}$; в хризопразе $8,6 \cdot 10^{-6}$), Ag (в хризопразе

кремнеземистых продуктах

	Хризопраз			Кларки, по А.П. Виногра- дову, 1962
	измененный	выщелочен- ный	маршаллитизи- рованный	
	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$
	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$
	$8,8 \cdot 10^{-1}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,7
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$
	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$
	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,45
	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	25,9
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	9,85
	-	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-3}$
	-	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$
	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
	10	8	5	

$4,1 \cdot 10^{-7}$), Bi (в хризопразе $4,1 \cdot 10^{-6}$), W (в халцедоне $3,5 \cdot 10^{-4}$).

элементами группы иттрия и иттербия — ниобием, цирконием и элементами металлов — свинцом, оловом, серебром, цинком. Вместе с тем наличие в минералах группы кремнезема, титана и никеля свидетельствует о влиянии вмещающих гипербазитов на состав минералообразующих растворов. Различие в составе элементов-примесей халцедона, опала и хризопраза свидетельствует о возможной гидрохимической специализации растворов, из которых формировался халцедон и хризопраз.

В заключение следует отметить, что особенность промышленного месторождения хризопраза Сарькулболды и скудность данных по другим аналогичным месторождениям мира (Мальборо-Крик в Австралии и др.), где гипергенность хризопраза также не доказана, не позволяет однозначно решить вопрос о генезисе хризопраза.

Приведенный выше фактический материал свидетельствует о близости состава минералообразующих растворов, температур гомогенизации газовой-жидких включений и состава элементов-примесей халцедона, хризопраза и опала из тектонических хризопразоносных зон месторождения Сарькулболды и низкотемпературных гидротермальных образований (кристаллы горного хрусталя и кварц из кварц-флюоритовых жил). Для окончательного решения вопроса о генезисе хризопраза необходимо провести дополнительные комплексные исследования минералов гипергенного и гидротермального генезиса из других месторождений хризопраза, а также экспериментальные исследования и синтез хризопраза в лабораторных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Ануфриев Ю.И., Москалюк А.А., Белик Д.М. Эволюция состава минералообразующих растворов на примере двух месторождений горного хрусталя на Урале. — Труды ВНИИСИМС, 1971, 14.
- Варлаков А.С. Особенности метаморфизма гипербазитов в связи с образованием месторождений хризотилового асбеста. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые гипербазитов. "Наука", 1973.
- Захарченко А.М., Москалюк А.А., Гуревич М.Г., Овчинников И.М. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорит-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов гранитного массива Кент. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов. "Недра", 1966.
- Морозов С.А. Результаты термометрического изучения горного хрусталя Западного Памира. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов. "Недра", 1966.
- Петров В.П., Андреев Ю.К. Неметаллические полезные ископаемые гипербазитов. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые гипербазитов. "Наука", 1973.
- Резников А.А., Мулиновская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1963.
- Соболев Н.Д., Волочаев В.Я. Петрография и генезис месторождений ломкого хризотил-асбеста. "Недра", 1966.
- Татаринов П.М. Генетические типы месторождений хризотил-асбеста. — В кн.: Месторождения хризотил-асбеста в СССР. "Недра", 1967.

ГИПЕРГЕННЫЕ ЛИЗАРДИТЫ И АНТИГОРИТ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Хризотил, антигорит и лизардит – главнейшие минералы группы серпентина до недавнего времени считались типично гипогенными. Хризотиловая природа гипергенных керолитов предполагалась, правда, уже давно, однако лишь исследования последних лет показали, что антигорит, и особенно лизардит, весьма характерны для условий гипергенеза (Петров, Токмаков, 1963; Афанасьев, 1966; Витовская, Берхин, 1970; Токмаков, Врублевская, Звягин, 1970; и др.). Гипергенный лизардит впервые был обнаружен авторами и описан еще в 1963 г. (Петров, Токмаков, 1963), тогда как характеристика гипергенного антигорита в широкой печати приводится впервые лишь в настоящей статье по лизардитовой и антигоритовой минерализации в элювиальных толщах древних кор выветривания.

ЛИЗАРДИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Особенности состава, структуры и условий образования лизардита до сих пор недостаточно ясны. Как следует из работ Уитеккера и Зусмана (Wittaker, Zussman, 1956), Б.Б. Звягина и др. (1966) под лизардитом целесообразно понимать пластинчатые серпентины с одинаково ориентированными слоями, смещенными друг относительно друга таким образом, что ближайшие катионы смежных слоев не лежат на одной к ним нормали. Б.Б. Звягин и др. (1966), а также Бейли (Beiley, 1969) показали, что этим условиям удовлетворяют три упорядоченные политипные структуры (1T, 2T, 3R), которые при беспорядочных смещениях слоев $\pm \frac{B}{3}$ переходят в неупорядоченную политипную модификацию А (этой же буквой обозначается и структурный тип, охватывающий и указанные упорядоченные политипные модификации; Бейли применяет в этом случае букву С). Дифракционно все эти модификации характеризуются определенными особенностями рефлексов с $k=3n$ и различаются рефлексами с $k \neq 3n$. В случае полубеспорядочной структуры рефлексы с $k \neq 3n$ в отдельности неразличимы.

При таком определении лизардита становится очевидным, что этот минерал как новая структурная разновидность серпентина был описан под названием сунгулит из оригинального месторождения на Урале еще в 1925 г. (Соколов, 1925), а затем установлен в серпентинитовом массиве Кеннак-Ков, Лизард, в 1951 г. (Midgley, 1951). По этому местечку Англии минерал в последующем (Wittaker, Zussman, 1956) и получил свое название.

В большинстве описанных случаев лизардит относится к гипербазитам асбестоносных массивов (Wittaker, Zussman, 1956; Kolousek, Muttart, 1957; и др.). Кроме того, он установлен в продуктах изменения гипербазитов, в габбро-перидотитах о-ва Рам (Ball, 1964)

и гидротермально измененных пироксенитах Китая (Цзя Бинь-вэнь, Цень Цэ, 1964) и др. Известны также находки лизардита в базальтах горы Халеп (Erdelyi et al., 1964), в латеритных рудах Калифорнии и Новой Каледонии (Montoya, Bayer, 1963), в гидротермально-измененных скарнах магнетитового месторождения Копанику и т.д. В Советском Союзе гипогенный лизардит впервые был описан Е.Н. Ушаковой (1959) в метаморфическом комплексе графитового месторождения Завалье. Все последующие описания этого минерала были связаны в основном с комплексами асбестоносных гипербазитов (Корнилов, 1961; Артемов и др., 1964; Артемов, Ковалев, 1967; и др.). В свете этого представляет интерес рассмотрение гипергенной и гипогенной лизардитовой минерализации, возникшей в несколько иных условиях и отличающейся рядом особенностей.

Подобная минерализация в последние годы была обнаружена авторами в слюдосодержащих никеленосных гипербазитах Побужья (Украина), в Каратаском (Северный Казахстан) и Бульдымском (Урал) вермикулитоносных серпентинитовых массивах, в слудоносных ультраосновных-щелочных массивах Кольского полуострова и ряде других областей (Петров, Токмаков, 1963; Токмаков, Врублевская, Звягин, 1970; Романович и др., 1973), в районах Палас-Тундровского (Кольский полуостров) и Сахаринского (Ю. Урал) гипербазитовых массивов, в магнезиально-карбонатных породах графитового месторождения Завалье и в ряде других областей. В некоторых из этих районов наблюдались значительные выделения агрегатов слюдоподобного пластинчатого лизардита с размерами отдельных пластинок до 4 мм. Чаще лизардит представлен слюдоподобными чешуйками значительно меньших размеров, в доли миллиметра, или агрегатами массивных выделений. В ряде случаев агрегаты пластинок лизардита, возможно, имеют не псевдоморфную, а первичную природу. Образцы этих лизардитов были тщательно отобраны под биноклем¹, а затем изучены структурно и минералогически.

Основная структурная характеристика образцов была осуществлена по электронограммам от косых текстур (табл. 1). Данные порошковых рентгенограмм и дифрактограмм ориентированных чешуек для ряда изученных образцов приведены в табл. 2-4, из которых видно, что среди исследованных образцов присутствуют как лизардиты с весьма совершенной структурой (политипная модификация 1Т), так и с неупорядоченной несовершенной структурой (политипная модификация А). Для первых из них особенно показательны четкие рефлексы с $k \neq 3n$ на первом эллипсе электронограмм (фиг. 1) и, в

¹ Выделение мономинерального лизардита не всегда оказывалось возможным. В ряде случаев лизардит совместно с примесями, например, тридимитом, слюдой и другими, образует почти неразличимые сростки и прорастания. В этих случаях исследовался полиминеральный агрегат.

Таблица 1

Структурная характеристика лизардитов по электронограммам от косых текстур

Номер образца	Вмещающие комплексы	Место нахождения	Упорядочение и поли-типная модификация	Параметры элементарной ячейки			Примеси других поли-типных модификаций и минералов
				a	b	c	
229	Слодосодержащие	Побужье, Украина		5,30	9,20	7,3	D + B
228	гипербазиты	Там же		5,30	9,12	-	B + D
000	Магнезиально-карбонатные толщи	Завалье, Украина	Упорядоченные	5,34	9,23	7,3	B
4956	Слодосодержащие гипербазиты	Каратасс, Южный Урал	(1T)	5,34	9,23	7,3	Тридимит
250	То же	Побужье, Украина		5,30	9,20	7,3	B
218	"	Там же		5,30	9,20	7,25	
240	"	"		5,30	9,20	7,30	D + хлорит
397-65	"	Булдым, Средний Урал		5,30	9,20	7,30	D из пакетов
782	"	Сахаринское, Южный Урал		5,30	9,20	7,30	B + D
759	"	Там же		5,30	9,20	7,30	
18298	"	Сунгуль, Средний Урал		5,30	9,20	7,3	B
6389	Слодосодержащие ультраосновные-щелочные комплексы	Падас-Тундра, Кольский полуостров		5,30	9,20		B
411	То же	Ковдор, Кольский полуостров	Неупорядоченные	5,30	9,20	7,3	
2ин	"	Инагли, Алдан	(A)	5,30	9,20	7,3	D
7116	"	Лесная Варака, Кольский полуостров		5,30	9,20	7,3	

Примечание. Образцы лизардитов расположены в порядке убывания степени совершенства структуры (упорядочения).

Таблица 2

Рентгенограммы lizardитов с упорядоченной структурой

1		2		3	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
		2	14,6		
		3	7,86		
10	7,36	10	7,26	10	7,40
		1	5,16	2	5,15
7	4,62	6	4,66	7	4,68
		1	4,37		
		1	4,06	3p	4,02
2	3,90	2	3,93	1p	3,91
		1	3,73		
10	3,64	10	3,64	10	3,66
		2	3,57		
				1	2,92
1	2,85	1	2,87	1	2,85
		3	2,77	5	2,77
		2	2,69	1	2,68
4	2,65	1	2,64	1	2,62
8	2,49	10	2,51	10	2,51
1	2,44	1	2,44	1	2,43
1	2,41	1	2,38	1	2,37
2	2,29	1	2,32		
6	2,148	3	2,16	6	2,15
	2,092	1	1,994		
	1,945	1	1,959		
		1	1,936		
2	1,830	1	1,834		
4	1,794	3	1,804	3	1,803
1	1,737	2	1,740	2	1,746
1	1,695	1	1,700	4	1,693
		1	1,660	2	1,659
1	1,570	1	1,578		
7	1,534	10	1,540	10	1,535
6	1,503	2	1,506	6	1,503

4		5		6		<i>hkl</i>
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	
			14,20			<i>Bp</i>
2	9,91	4pш	9,99			<i>Cl</i>
1	8,67	5pш				
3	7,82	4	8,04	1	8,04	β
10	7,12	10pш	7,20	4ш	7,05	001
1	5,07	3	5,10			β
5	4,60	5	4,60	5	4,61	020
		1	4,30	8	4,28	<i>Trp</i>
2	4,16	3pш	4,00			
				10ш	4,08	<i>Trp</i>
2	3,90	2ш	3,88			021
1	3,70					
10	3,62	9pш	3,66	2ш	3,66	002
				2	3,53	
2	3,34	4pш	3,36			<i>Cl</i>
				1	3,23	
		1ш	3,14	2	3,16	
		1	3,01	1	3,09	
1	2,88	2шp	2,86	1	2,86	022
5	2,75	4	2,75	2дв	2,77	
2	2,65	1	2,65			
2	2,63	3	2,62	3	2,58	200
				9	2,60	
10	2,49	8	2,49	6	2,47	201
1	2,43	4	2,43			003
1	2,34	2	2,37	2p	2,34	
		1pш	2,28	1	2,30	040
8	2,13	6	2,15	1	2,15	202
1	2,00	3	2,01	1	2,03	
1	1,961			1	1,978	042
				2	1,904	
1	1,830	1	1,824			004
5	1,787	3	1,790	2ш	1,780	203
1	1,735	2	1,738			310
4	1,690	1	1,695	1	1,692	311
2	1,659	2	1,657	1p	1,657	
				5	1,644	
						312
10	1,534	7	1,536	3	1,536	060
7	1,500	6	1,503	2	1,503	061-204
				1	1,483	

Таблица 2 (окончание)

1		2		3	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	1,460	1	1,468	-	-
		2	1,436	1	1,444
2	1,415	1	1,419	1	1,419
		3	1,379		
2	1,328	1	1,325	1	1,321
6	1,307	4	1,305	5	1,310
5	1,279	1	1,285	1р	1,284
2	1,252				
1	1,218				
3	1,167				
1	1,110				
2	1,073				
2	1,056				
1	1,045				
5	0,994				

Примечание: Здесь и далее рщ - расщепленная линия, рз - размытая линия, ш - широкая линия, шр - широкая размытая линия, дв - двойная линия, ф - фон. В последней колонке дается индексация отражений лизардитов и отмечены достоверные рефлексы примеси тридимита (*Трд*), вермикулита (*Вр*), слюды (*Сл*); пропуски - отражения неясной природы.

1 - обр. 14, Кеннак-Ков, Лизард (Wittaker, Zussman, 1956); 2 - обр. 229 (с небольшой примесью вермикулита), Липовеньки, Побужье; 3 - обр. 000-2, графитовое месторождение Завалье, Сред-

частности, присутствие слабых отражений в области 3,83-3,90 Å (0,21); 2,85-2,88 Å (022) и др. (фиг. 1, а; табл. 1,2). В лизардитах с неупорядоченной несовершенной структурой, напротив, рефлексы на первом эллипсе электронограмм с $k \neq 3n$ почти не выражены. В частности, рефлексы (021) - 3,88-3,90 Å; (022) - 2,85-2,88 Å и т.д. (фиг. 1, б; табл. 1,3) отсутствуют. Степень совершенства структуры изученных лизардитов оказалась связанной с условиями их образования.

Лизардиты с упорядоченной структурой кристаллизовались в гипогенных условиях в комплексах слюдоносных гипербазитов и магнезиально-карбонатных пород. Лизардит занимает здесь определенное место в реакционной зоне гранитоид - ультраосновная или магнезиально-карбонатная порода, наиболее часто следуя за зоной талька. В других случаях лизардитовые оторочки непосредственно при-

4		5		6		<i>hkl</i>
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	
1	1,462	2	1,459	3	1,464	005
1	1,437	1	1,442	2шр	1,446	
2	1,419	2	1,413			062
2	1,363	3ш	1,367	4	1,375	
				3	1,355	
1	1,321	2	1,325	-	-	400
8	1,303	4	1,308	2шр	1,304	401
6	1,274			1	1,281	205
1	1,248					402
1	1,215					006
3	1,162					403
1	1,102					206
1	1,096					
3	1,070					404
3	1,055					510-065
1	1,041					007
4	0,995					531

нее Побужье; 4 - обр. 000 (с небольшой примесью слюды), графитовое месторождение Завалье, Среднее Побужье; 5 - обр. 250 (со значительной примесью вермикулита и флогопита), Липовеньки, Побужье; 6 - обр. 4956 (в сростаниях с преобладающим тридимитом), Каратасс, Южный Урал. Образцы в таблице расположены в порядке возрастания в них примесей других фаз.

За исключением ан. 1, все рентгеновские анализы выполнены в рентгеноструктурной лаборатории ИГЕМ АН СССР; ан. 4 - Fe-излучение, $2R = 57,3$ мм, $d_{обр} = 0,6$ мм; остальные - Fe-излучение, $2R = 86$ мм, $d_{обр} = 0,3$ мм.

мькают к зонам хлорита или даже флогопит-биотита и нередко включают реликты последних.

В районах с наложенной корой выветривания фазовый состав полиминеральных агрегатов с участием лизардита усложняется за счет частичного или полного перехода реликтовой слюды в вермикулит и гидратации хлорита. Подобные сложные лизардит-хлорит-слюдяные образования пользуются особенно широким распространением в Побужье на Украине. Они образуют здесь зоны мощностью от нескольких сантиметров до метра и более, а совместно с другими реакционными зонами на контакте гранитоидов и гипербазитов достигают иногда мощности нескольких метров. На Бульдымском месторождении вермикулита лизардит с упорядоченной структурой в тесной ассоциации с хлоритом (табл. 1) и значительно реже с хлоритом и вермикулитом наблюдается по периферии флогопит-вермикули-

Таблица 3

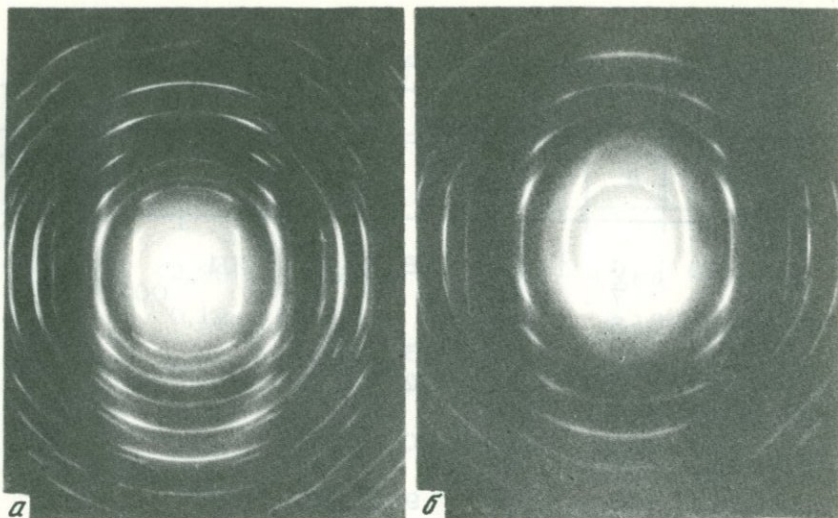
Рентгенограммы лизардитов (сунгулитов) с неупорядоченной структурой

1		2		3		4		5		hkl
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	
10ф	10,76					10ф	10,91	6шр	11,48	Cen
		6р	10,00							Cl
				4	8,80					
1р	8,46			6	8,10	1р	8,34	4	8,18	β
10р	7,35	9	7,30	10	7,21	10	7,30	10	7,29	001
4шр	5,08			4	5,11	1	5,06	3	5,09	β
7	4,57	10	4,57	9	4,57	5	4,58	7	4,60	020
2	4,02	1р	4,18	7	4,04	1	4,00	3	4,02	
9	3,64	7	3,62	10	3,65	9	3,64	9	3,62	002
1р	3,25	1р	3,24			1р	3,26			Cen
		1	2,81	3	2,92					
2	2,76			3	2,79	2	2,75	4р	2,75	
1	2,63	4	2,63	-	-	-	-	-	2,68	200
9	2,48	8	2,49	9	2,50	7	2,49	9	2,50	201
		1	2,39					1	2,37	
4	2,15	2ш	2,15	4	2,15	3	2,15	5	2,15	202
1р	2,01			1	2,03					
1р	1,91							1	1,831	004
2	1,800	1	1,796	4	1,790	2	1,800	9	1,806	203
1	1,740	2ш	1,737	1	1,743	2	1,740	1	1,746	310
3	1,699	-	-	6	1,699	2	1,696	4	1,698	311
1	1,677			1	1,671	1	1,665	1	1,668	
7	1,540	7	1,537	8	1,538	6	1,541	8	1,540	060
4	1,502	3	1,500	7	1,507	1	1,507	5	1,509	061-205
				2	1,475					005
1.	1,442	-	-	1	1,440	1	1,460	1	1,450	
		1	1,409	2	1,413	1	1,417	2	1,419	062
1р	1,329	-	-	2	1,329	1	1,326	3	1,327	400
3	1,308	4	1,309	7	1,307	3	1,310	4	1,311	401
				2	1,216					006
1шр	1,165			3	1,164	3ш	1,168			403
				1	1,113					206
				2	1,097					
				2	1,074					404
1шр	1,055			4	1,057					510,065
				1	1,050					007
5шр	0,992			6	0,990					531

1 - бр. 7116, Лесная Варакка, Кольский полуостров; 2 - бр. 2ин, Инагли, Алдан; 3 - бр. 2с, Савелькуль, Средний Урал; 4 - бр. 6389, Падас-Тундра, Кольский полуостров; 5 - бр. 18298, Сунгуль, Южный Урал.

В последней колонке приведена индексация отражений лизардитов и отмечены достоверные рефлексы примеси сепиолита (Cen) и слюды (Cl); пропуски - отражения неясной природы.

Рентгеновские анализы выполнены в рентгеноструктурной лаборатории ИГЕМ АН СССР; ан. 5 - Fe-излучение, $2R = 86$ мм, $d_{обр} = 0,3$ мм; остальные - Fe-излучение, $2R = 57$ мм, $d_{обр} = 0,6$ мм.



Фиг. 1. Электронограммы пластинчатого серпентина-лизардита:
 а – с упорядоченной структурой – структурный тип *IT* (обр 196, Завалье, Украина); б – с неупорядоченной структурой – модификация *A* (обр. 782, Сахаринский гипербазитовый массив, Южный Урал)

товой жилы № 1, образуя ее внешнюю оторочку. В своеобразной ассоциации встречен упорядоченный лизардит на Каратасском вермикулитовом месторождении. Он тесно сростается здесь с тридимитом, образуя внешне однородные таблитчатые агрегаты светло-желтоватого и серебристо-белого цвета. Тридимит вторичный наложен на лизардитовую минерализацию и связан с зоной окремнения выветрелых серпентинитов. Рентгенографически и электронографически в подобных образованиях (табл. 1,2) совершенно четко фиксируется фаза лизардита, несмотря на ее малое (около 15 вес. %) содержание в общем полиминеральном агрегате.

Лизардиты с неупорядоченной несовершенной структурой кристаллизовались в гипергенных условиях, в слюдосодержащих гипербазитах и комплексах щелочных – ультраосновных пород. Жилы, гнезда и вкрапленность лизардита встречаются здесь в верхних горизонтах сохранившихся кор выветривания. При этом лизардит обычно явно псевдоморфен по вермикулиту.

По составу (табл. 5,6) исследованные образцы лизардитов делятся на две группы – относительно однофазные, почти мономинеральные, со значительной (обр. 250, 2ин, 2с, 397 и др.) или преобладающей (обр. 495б) примесью других фаз. Теоретический состав серпентина не выдержан ни в одном из исследованных образцов. Даже наиболее чистые (обр. 759, 711б) только приближаются к нему. В лизардитах присутствует от долей до 6% железа. Почти во всех образцах содержание магния (с учетом изоморфного железа)

Таблица 4

Дифрактограммы ориентированных чешуек лизардита

1		2		3		001		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	верми- кули- та	слоды	лизар- дита
7	13,80	6	14,05	8	14,2	001		
		7	9,86				001	
8	7,90	5	8,00					
60	7,13	64	7,20	95	7,25			001
2	4,77	3	4,64	2	4,68	003		
5	4,00	7	4,01					
100	3,62	100	3,62	100	3,63			002
5	3,36	25	3,34				003	
9	2,85	8	2,85	9	2,87	005		
		5	2,51				004	
18	2,43	21	2,13	27	2,45			003
		12	2,01				005	
15	1,82	17	1,82	15	1,84			004
13	1,45	14	1,45					005

1 - обр. 229, Липовеньки, Побужье; 2 - обр. 250, там же; 3 - обр. 2с (сунгулит), Савелькуль, Южный Урал.

несколько понижено, а содержание кремнезема и низкотемпературной воды в большинстве образцов, особенно в лизардитах с неупорядоченной структурой, повышено. Различия эти связаны с частым присутствием в упорядоченных лизардитах примесей флогопита, хлорита, вермикулита, иногда тридимита, а в неупорядоченных - вермикулита, сепиолита, гипергенного кварца. Примеси эти достаточно четко фиксируются электронографически (см. фиг. 1), рентгеновски (см. табл. 2-4), а также методами ДТА (фиг. 2) и ИКС (фиг. 3; а, б).

Электронографически примесь триоктаэдрической слюды наиболее выражена по рефлексу $061=1,510-1,512 \text{ \AA}$. Для хлорита характерен рефлекс $0,62=1,498-1,499 \text{ \AA}$. Для сепиолита - рефлексы $011=11,92 \text{ \AA}$, $002=6,64 \text{ \AA}$ и $022=5,96 \text{ \AA}$ и т.д.

Так, рентгеновски примесь вермикулита четко фиксируется по характерным базальным рефлексам и, в частности, по отражению $002(=14,4 \text{ \AA})$, не увеличивающемуся при насыщении этиленгликолем и не исчезающему при прокаливании минерала при 600° (см. табл. 2-4). Присутствие слюды видно по базальным рефлексам $\sim 10,0 \text{ \AA}$ (002), $3,34 \text{ \AA}$ (003), $2,60 \text{ \AA}$ (004) и т.д., также не возрастающим с этиленгликолем и не сжимающимся при прокаливании образцов до 500° (см. табл. 2,4). Тридимит достаточно надежно диагностируется по характерным сильным отражениям

Таблица 5

Химический состав (в вес.%) и некоторые свойства лизардитов с упорядоченной структурой

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	42,99	45,64	38,94	40,64	87,30
TiO ₂	0,12	0,10	0,11	0,15	Не обн.
Al ₂ O ₃	1,67	2,08	5,51	12,35	0,91
Fe ₂ C ₃	2,15	1,41	2,37	2,04	Не обн.
FeO	3,02	1,26	0,67	2,35	0,09
MnO	0,01	0,02	0,02	Сл.	Сл.
MgO	34,42	34,52	38,00	25,50	5,77
CaO	0,35	0,55	0,55	2,05	0,37
K ₂ O	0,17	1,15	0,10	1,35	0,08
Na ₂ O	0,13	0,13	0,14	0,13	0,13
H ₂ O ⁺	11,75	12,50	12,77	9,69	4,0
H ₂ O ⁻	2,88	0,12	0,38	3,61	1,32
CO ₂	Не обн.	Не обн.	0,10	Не обн.	Не обн.
NiO	То же	Сл.	Не обн.	Сл.	То же
F	"	0,25	Сл.	0,25	"
Сумма	99,66	99,73	99,66	100,11	99,98
F = 0	Не опр.	0,10	Не опр.	0,10	Не опр.
Сумма	99,66	99,63	99,66	100,01	99,98
Удельный вес	2,606	2,607	2,585	2,638	2,239
Ng	1,554	1,545	1,558	-	-
-2V	0-3	1-2	1-3	-	-

1 - обр. 229, Липовеньки, Побужье; 2 - обр. 196, Завалье, Среднее Побужье; 3 - обр. 397, Булдым, Средний Урал; 4 - обр. 250 (с примесью флогопита и вермикулита), Липовеньки, Побужье; 5 - обр. 4956 (в тонких сростаниях с преобладающим тридимитом), Каратасс, Южный Урал.

Химик-аналитик М.Г. Замуруева.

Таблица 6

Химический состав (в вес. %) и некоторые свойства лизардитов

Компоненты	1	2	3	4
SiO ₂	43,82	43,82	46,01	41,21
TiO ₂	0,55	0,03	0,10	Не обн.
Al ₂ O ₃	0,28	0,29	0,74	4,00
Fe ₂ O ₃	0,38	0,24	0,49	1,08
FeO	Не обн.	Не обн.	0,19	Сл.
MnO	То же	Сл.	0,01	Не обн.
MgO	38,22	39,54	34,72	35,65
CaO	0,35	Не обн.	1,35	0,45
K ₂ O	0,10	То же	0,07	0,32
Na ₂ O	0,24	"	0,09	Не обн.
H ₂ O ⁺	13,93	12,87	10,01	13,27
H ₂ O ⁻	1,54	3,23	5,95	4,46
CO ₂	Не обн.	Не опр.	Не обн.	Не опр.
NiO	0,06	То же	То же	То же
F	Не обн.	"	0,08	"
Сумма	99,54	100,02	99,81	100,44
F = 0	-	-	0,03	-
Сумма	99,54	100,02	99,78	100,44
Удельный вес	2,551	2,401	2,445	2,402
Ng	1,543	1,535	-	1,539
Np	-	1,529	-	1,536
-2V	2-5	-	-	4-6

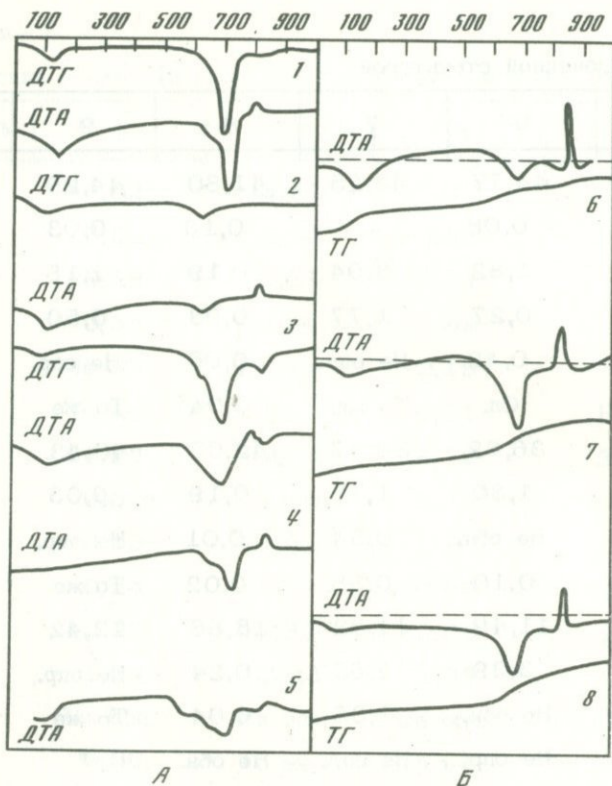
1 - обр. 759, Сахаринский массив, Южный Урал; 2 - обр. 7116, Лесная Варака, Кольский полуостров (Петров, Токмаков, 1963); 3 - обр. 2ин, Инагли, Алдан; 4 - обр. 2с, Савелькуль, Южный Урал; 5 - обр. 7041, Ковдор, Кольский полуостров (Петров, Токмаков, 1963); 6 - обр. 6389, Падас-Тундра, Кольский полуост-

с неупорядоченной структурой

5	6	7	8	9	10
44,87	44,77	42,25	41,80	44,29	43,48
Не обн.	0,08	-	0,10	0,03	-
0,48	1,82	3,04	0,19	2,18	-
0,51	0,27	1,77	0,93	0,50	-
0,30	0,42	Не опр.	0,06	Не опр.	-
0,01	Сл.	То же	0,04	То же	-
35,89	36,62	36,37	42,67	40,43	43,48
0,97	1,30	1,13	0,19	0,03	-
0,58	Не обн.	0,54	0,01	Не опр.	-
Не обн.	0,10	0,38	0,02	То же	-
12,97	11,49	11,32	13,88	12,42	13,04
3,03	3,39	2,65	0,24	Не опр.	-
Не обн.	Не обн.	1,35	0,04	То же	-
То же	Не опр.	Не опр.	Не обн.	"	-
Не опр.	То же	То же	Не опр.	"	-
99,61	100,26	100,80	100,17	99,88	100,00
-	-	-	-	-	-
99,61	100,26	100,80	100,25	99,88	100,00
2,377	-	-	-	2,555	-
1,534	1,546	-	-	1,555	-
1,526	1,540	-	-	1,545	-
-	-	-	-	2	-

ров (Петров, Токмаков, 1963); 7 - Сунгуль, Средний Урал (Соколов, 1925); 8 - Эбаутвилл, Нью-Йорк (Дир и др., 1966); 9 - Кеннак-Ков, Лизард, Корнуэлл, среднее из двух анализов (Дир и др., 1966); 10 - теоретический состав серпентина.

Анализы 1-6 выполнены химиком-аналитиком М.Г. Замуруевой.



Фиг. 2. Дифференциальные кривые нагревания (ДТА), дифференциальные (ДТГ) и суммарные (ТГ) кривые потерь веса образцов упорядоченных (А) и неупорядоченных (Б) lizardитов

1 - обр. 229, Побужье, Украина (потеря веса выше 800° - примесь вермикулита); 2 - обр. 495^б, Каратасс, Южный Урал (в сростаниях с преобладающим псевдоморфным тридимитом; эффект у 150° , вероятно, в основном - потеря адсорбционной влаги на поверхностях сростания); 3 - обр. 397, Булдым, Средний Урал; 4 - обр. 195, Завалье, Украина (характерно отсутствие низкотемпературной воды); 5 - обр. 250, Побужье, Украина (эндотермика у 600° - примесь хлорита, по рентгену также примесь слюды, вермикулита); 6 - обр. 1-ин, Инагли, Алдан (примесь сепиолита); 7 - обр. 7041, Ковдор, Кольский полуостров (примесь сепиолита); 8 - обр. 6389, Падас-Тундра, Кольский полуостров (примесь вермикулита)

в области 4,28 и 4,08 Å и ряду менее интенсивных рефлексов в области больших углов — 3,26; 2,80; 2,37 Å и др. (см. табл. 3). Хлорит в ассоциации с вермикулитом и серпентином наиболее уверенно устанавливается методом электронографии (см. табл. 1). Сепиолит устанавливается по присутствию характерного отражения около 11,5–12,2 Å и ряду менее интенсивных рефлексов в области больших углов съемки.

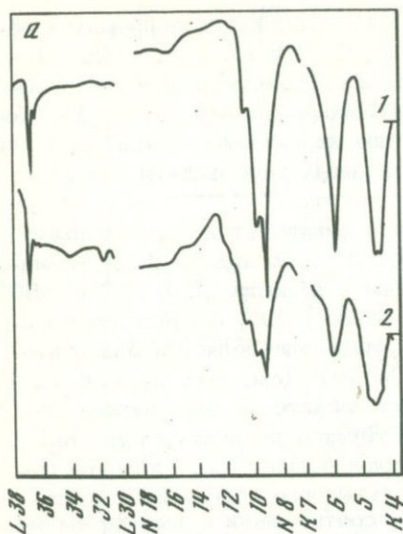
Методом ИКС примесь вермикулита фиксируется характерными полосами поглощения 1650 и 3400 см⁻¹. На кривых ДТА вермикулит обнаруживается по эндоэффектам в области 150–170 и 850° (см. фиг. 2), хлорит — по эндопику около 600°, сепиолит при отсутствии в образцах примеси вермикулита определяется низкотемпературным эндоэффектом около 150–180° (см. рис. 2, б, 6, 7).

Наличие примесей в лизардитах согласуется с химическим составом образцов. Слюда хорошо чувствуется по присутствию K₂O, тридимит — по резкому повышению содержания SiO₂, наличие сепиолита и вермикулита приводит к увеличению содержания низкотемпературной воды в специфическом соотношении с высокотемпературной водой; примесь сепиолита, помимо того, приводит к уменьшению содержания в образцах MgO (см. табл. 5, 6). Пересчет химического состава полиминеральных образцов лизардита на кристаллохимические формулы слагающих минералов хорошо это подтверждает.

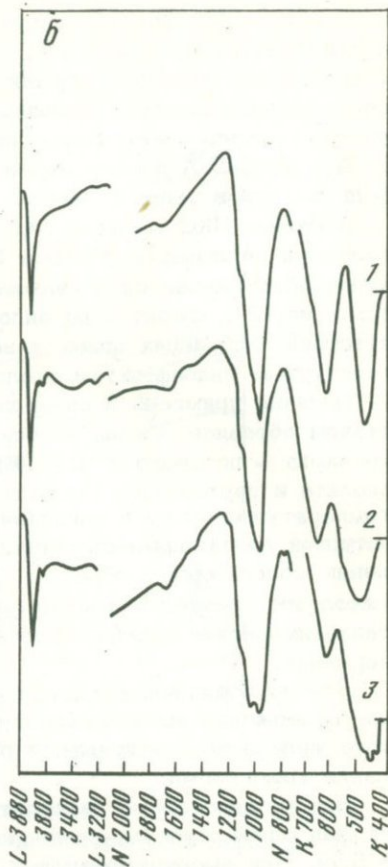
Для неупорядоченных лизардитов-сунгулитов характерны повышенное содержание низкотемпературной воды, резкое преобладание окисного железа над закисным, в ряде случаев также повышенное содержание кремнезема.

Все исследованные лизардиты оптически отрицательны, одноосны или слабо двуосны; светопреломление (Ng) составляет 1,527–1,554. Для высокожелезистых лизардитов (Ушакова, 1959; Цзя Бинь-вэнь, Цень Цэ, 1964; и др.) светопреломление может быть значительно большим и достигать значения 1,590 и более. Характерна почти прямолинейная зависимость величины светопреломления от содержания в минерале железа. По двупреломлению изученные лизардиты обычно близки к слабожелезистым серпентинам вообще (0,005–0,008), однако у ряда образцов (обр. 250) оно значительно больше, до 0,015–0,018. В литературе имеются указания на двупреломление лизардита порядка 0,018–0,020, но лишь для высокожелезистых разностей (Ушакова, 1959; Цзя Бинь-вэнь, Цень Цэ, 1964; и др.). Можно предположить, что в изученных относительно маложелезистых образцах повышенное двупреломление обусловлено присутствием тончайших слоев флогопита и вермикулита, оптически почти неразличимых, но достоверно улавливаемых рентгеновским методом (см. табл. 2, 4).

Удельный вес относительно мономинеральных образцов лизардита составляет 2,411–2,607. Наибольшие значения удельного веса характерны для лизардитов с упорядоченной структурой, наименьшие — для неупорядоченных. Пониженные значения удельного веса структурно



Фиг. 3 ИК-спектры лизардитов из Побужья (Украина) с упорядоченной (а) (1 – обр. 229; 2 – обр. 250) и с неупорядоченной (б) структурами (1 – обр. 782, Сахаринский массив, Южный Урал; 2 – обр. 2с – Савелькуль, Южный Урал; 3 – обр. 6389, Падас-Тундра, Кольский полуостров)



неупорядоченных лизардитов обусловлены частым присутствием в них реликтового вермикулита и новообразованного по лизардиту сепиолита.

Обращает внимание большая разрешенность полос инфракрасного поглощения у упорядоченных лизардитов по сравнению с неупорядоченными, особенно в области Si – O связей $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (см. фиг. 3, а, б).

Определенно различаются упорядоченные и неупорядоченные лизардиты и по характеру кривых нагревания. Если у большинства первых (см. фиг. 2) эндотермический эффект, связанный с выделением воды, проявляется с пиком при температуре около 750°C и почти сразу переходит в слабый экзотермический пик ($815\text{--}820^{\circ}\text{C}$), то у вторых реакция выделения конституционной воды смещена в сторону низких температур примерно на 100° , имеет место значительный разрыв между эндо- и экзотермическим эффектами, а интенсивность последнего выше. Различия кривых ДТА упорядоченных и неупорядоченных лизардитов, вероятнее всего, связаны с вариациями окристаллизованности и размеров частиц.

Полученные данные позволяют говорить о существовании отчетливых различий между упорядоченными и неупорядоченными lizardитами не только по структуре, но и по ряду тонких особенностей состава, оптики, характеру кривых ДТА и ИКС и т.д.

АНТИГОРИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Антигорит традиционно считается гипогенным и наиболее высокотемпературным серпентиновым минералом. Насколько известно авторам, приводимые ниже данные – первое детальное описание гипергенного антигорита, а также первая характеристика антигоритовых сунгулитов, т.е. псевдоморфоз антигорита по вермикулиту.

Гипергенный антигорит встречен на Будльмском месторождении вермикулита (Токмаков, Врублевская, Звягин, 1970). Месторождение это приурочено к небольшому массиву серпентинитов, залегающему в северо-западной оконечности Вишневогорского нефелин-сиенитового (миаскитового) массива (Средний Урал). Серпентинитовый массив вмещает девять жильных тел флогопита. На месторождении и за его пределами наблюдаются остатки древней нижнемезозойской коры выветривания, покрывающей по соседству очень большие площади. Выветриванием захвачены гипербазиты и залегающие в них жилы флогопита. На гипербазитах развиты нонtronитизированные и силицифицированные кавернозные серпентиниты с обохренными зонами, содержащими лимонит и гидромагнетит. В коре выветривания флогопит превращен в гидрофлогопит и вермикулит (Токмаков, Замуруева, 1963). В самой верхней зоне сохранившейся коры выветривания вермикулит преобразуется в антигорит. Антигорит развивается как псевдоморфоза по вермикулиту, полностью наследуя пластинчатую форму кристаллов последнего. Наблюдаются все стадии перехода вермикулита в антигорит от частично до полностью замещенных кристаллов. Цвет антигорита, в отличие от соломенно-желтого вермикулита, серебристо-белый. Размер кристаллов антигорита варьирует от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в поперечнике.

Сверху вниз по разрезу коры выветривания наблюдается последовательность – антигорит – вермикулит – гидрофлогопит. Гидрофлогопит ниже зоны коры выветривания сменяется свежим, неизменным флогопитом. Таким образом, гипергенная природа этого антигорита, характерная для сунгулитов (Петров, Токмаков, 1963), не вызывает никаких сомнений.

Переход флогопита в вермикулит затрагивает в основном межслоевые промежутки слюды с заменой в них калия обменными гидратированными ионами магния. В октаэдрических слоях происходит в основном лишь окисление железа. Дальнейшее же превращение самого вермикулита в антигорит сопровождается коренной перестройкой минерала – переходом его из трехслойного в двухслойный. В процессе этого перехода происходит резкое увеличение содержания в минерале магния и уменьшение алюминия, железа, воды (табл. 7).

Таблица 7

Химический состав (в вес. %) и оптические свойства гиперген гипогенного антигорита (2) и сунгулитов с лизардитовой стру

Компоненты	A	B	1
SiO ₂	41,48	37,49	43,98
TiO ₂	0,56	0,26	0,04
Al ₂ O ₃	11,05	10,21	1,27
Fe ₂ O ₃	1,70	3,84	2,03
FeO	5,81	He опр.	0,72
MnO	0,25	0,01	0,15
MgO	24,54	22,24	38,15
CaO	0,49	0,98	0,21
K ₂ O	9,48	1,34	0,09
Na ₂ O	0,70	He обн.	0,09
H ₂ O ⁺	2,02	10,54	11,59
H ₂ O ⁻	0,11	10,79	1,93
F	3,20	3,35	0,35
Сумма	101,39	101,05	100,60
F = 0	1,34	1,40	0,14
Сумма	100,05	99,65	100,46
Ng	1,591	1,525	1,543
Nm	-	-	-
Np	1,555	1,501	1,538
Ng - Np	0,036	0,024	0,005
-2V	3	11	4-6
Удельный вес	2,908	2,253	2,400

A - флогопит, Бульдымское месторождение, жила № 1; глубина 16 м; B - вермикулит, Бульдымское месторождение, жила № 1, глубина 0,5 м; 1 - гипергенный антигорит (сунгулит с антигоритовой структурой), Бульдымское месторождение, жила № 1, на поверхности; 2 - гипогенный антигорит, Кроп-Ривер, Миконнули,

ного антигорита (1), исходных для него слюд (A, B), ктурой (3,4)

	2	3	4	5
	43,60	42,25	43,82	43,48
	0,01	He опр.	0,03	-
	1,03	3,04	0,29	-
	0,90	1,77	0,24	-
	0,81	He опр.	He опр.	
	0,04	То же	То же	
	41,00	36,37	39,54	43,48
	0,05	1,13	He опр.	-
	0,03	0,54	То же	-
	0,01	0,38	"	-
	12,18	11,32	12,87	13,04
	0,08	2,65	3,23	-
	He опр.	He опр.	He опр.	-
	99,92	100,80	100,02	100,00
	-	-	-	-
	99,92	100,80	100,02	100,00
	1,567		1,535	1,562-1,574
	1,566	-		1,565
	1,561	-	1,529	1,558-1,567
	0,006	-	0,006	0,04-0,07
	47	-	3-5	37-61
	2,607	-	2,401	2,600

Венесуэла (Дир и др., 1966); 3 - сунгулит, Сунгуль, Средний Урал (Соколов, 1925); 4 - сунгулит, Лесная Варака, Кольский полуостров; 5 - теоретический состав серпентина и пределы колебания оптических свойств антигорита (Дир и др., 1966).

Таблица 8

Рентгенограммы гипергенного (1) и гипогенных (2,3) антигортитов и дифрактограммы чешуек гипергенного антигортита (1а,б)

1		2		3		1а		1б		001	001
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	вер- мику- лита	анти- гортита
	8,85					35	14,08	95	14,2	001	
10	7,21	9	7,28	10	7,30	90	7,23	60	7,17		001
				1	6,95						
		05	6,46	3	6,52						
		3	5,82	8	5,80						
3	5,16			1	5,11						
				6	4,67	10	4,73	39	4,79	003	
9	4,57	2	4,64	4	4,64						
7	4,20	3	4,26	4	4,27						
7	3,94	4	3,91	6	3,95						
								75	3,64	004	
10ш	3,57	8	3,60	9	3,63	100	3,58	100	3,58		002
7	2,80					30	2,84	100	2,86	005	
1	2,67			1	2,66						
				2	2,60						
		2	2,58	8	2,57						
10	2,50	10	2,51	10	2,53						
		3	2,45	5	2,46						
		-	-	4	2,42	15	2,42	10	2,42		003
6ш	2,38	3	2,39	9	2,39	8	2,39	20	2,39	006	
		0,5	2,31	4	2,35						
		0,5	2,24	4	2,24						
		1	2,21	4	2,21						
9	2,14	5	2,17	7	2,17						
		3	2,153	4	2,153						
		0,25	2,121	3	2,127						
		-	-	3	2,113						
1	2,01	-	-	2	2,035						
1	1,946	-	-	-	-						
		-	-	3	1,879						
4	1,840	2	1,831	5	1,832						
3	1,815	1	1,811	1	1,813	6	1,83	7	1,82		004
4	1,776	3	1,780	5	1,782	2	1,79	9	1,79	008	
		-	-	3	1,775						
5	1,731	1	1,740	10	1,738						
5	1,696	-	-	2	1,680						
		-	-	2	1,680						
		-	-	3	1,587			7	1,59		
8	1,564	5	1,554	6	1,563						
8	1,542	4	1,533	5	1,541						
				5	1,539						
		2	1,517	5	1,523						
4	1,507	2	1,500	4	1,509						
4	1,483	1	1,493	4	1,497						

Таблица 8 (окончание)

1		2		3		1а		1б		001 вер- мику- лита	001 анти- гори- та
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>		
		1	1,477	3	1,480						
		1	1,461	1	1,462						
4	1,452	1	1,447	3	1,452						
		-	-	4	1,448						
1	1,419	0,5	1,415								
1	1,345	0,5	1,339	-	-						
8	1,316	4	1,315	-	-						
2	1,302	1	1,300	-	-						
1	1,287	0,5	1,289	-	-						

1 - обр. 10030, гипергенный антигорит (сунгулит с антигоритовой структурой), рентгеноструктурная лаборатория ИГЕМ АН СССР, Fe-излучение, $2R = 57,3$ мм, $d_{отр} = 0,6$ мм; 2 - гипогенный антигорит, Кроп-Ривер, Миконнули, Новая Зеландия (Дир и др., 1966); 3 - порошковая рентгенограмма из пяти образцов гипогенного антигорита (Whittaker, Zussman, 1956); 1а - дифрактограмма ориентированной чешуйки гипергенного антигорита (базальные отражения), УРС-50-И; 1б - те же чешуйки гипергенного антигорита со значительной реликтовой примесью вермикулита, УРС-50-И.

Состав гипергенного антигорита хорошо рассчитывается на кристаллохимическую формулу серпентина, и в целом очень близок к составу гипергенных сунгулитов (серпентинов с лизардитовой структурой). Так же как и в последних, в гипергенном антигорите наблюдается повышенное содержание кремнезема и небольшой дефицит магния.

Обращает внимание повышенное содержание в изученном антигорите и некоторых сунгулитах с лизардитовой структурой - алюминия и низкотемпературной воды. Весьма вероятно, что для обсуждаемого антигорита это связано с небольшой примесью реликтового вермикулита. На ряде дифрактограмм антигорита от ориентированных чешуек достаточно четко фиксируются с соответствующей интенсивностью отражения $14,4 \text{ \AA}$ (001); $2,85 \text{ \AA}$ (005) и другие, присущие вермикулиту (табл. 8, ан. 1а-1б).

Несколько необычны оптические свойства и удельный вес описываемого антигорита. Показатели преломления $N_g = 1,543$, $N_p = 1,538$, угол оптических осей $2V = 4-6^\circ$ (минерал практически одноосен) и удельный вес $2,400$ значительно понижены по сравнению с известными величинами этих параметров минерала. Необычна и кривая ДТА описываемого антигорита. Эндотермический пик на ней фиксируется в области 800° , что, возможно, связано с крупночешуйчатым характером агрегата. Двупреломление изученного антигорита - $0,005-0,006$ и кривая инфракрасного поглощения обычны для этого минерала вообще.

Данные электронографии, микродифракции электронов (фиг. 4) и порошковой рентгенографии (табл. 8) однозначно указывают на антигоритовую природу минерала. Микродифракцией четко фиксируется сверхпериод по оси a , характерный для антигорита (см. фиг. 4). Параметры элементарной ячейки антигорита $a = 40,5 \text{ \AA}$; $b = 9,21 \text{ \AA}$; $c = 7,2 \text{ \AA}$.

Как следует из электронограмм от текстур, сверхпериодичность возникает на основе политипной модификации А, свойственной как



Фиг. 4. Микродифракционная картина антигорита (обр. 1). Четко виден сверхпериод по оси a

упорядоченным, так и неупорядоченным лизардитами. Описываемый антигорит в генетическом отношении — аналог типичных сунгулитов, обладающих, однако, неупорядоченной структурой, возникающей на основе политипной модификации А (Токмаков, Звягин, 1968). Выполненные исследования, таким образом, свидетельствуют о возможности кристаллизации антигорита в гипергенной обстановке и образовании практически в одних и тех же условиях (псевдоморфозы серпентина по вермикулиту) минералов как с лизардитовой, так и антигоритовой структурой. Интересно, что изученный антигорит, вопреки принятым представлениям (Дир и др., 1966; и др.), по оптическим свойствам (в частности, по величине светопреломления и углу оптических осей) практически неотличим от лизардита.

Установление двойкой структурной природы сунгулита (лизардитовой и антигоритовой) лишает термин "сунгулит" структурной однозначности и оставляет за ним только чисто морфолого-генетическое значение пластинчатой псевдоморфозы серпентина по магнезиально-железистой слюде (в частности, вермикулиту). Поэтому следует отказаться от расширяющейся сейчас практики определения этим термином лизардитовых псевдоморфоз по пироксену, амфиболу и другим минералам.

Приведенный в настоящем сообщении материал позволяет несколько переосмыслить существующие представления об условиях и факторах кристаллизации серпентинов.

После выявления сунгулита с антигоритовой структурой окончательно выяснилось, что все три главные минералы группы серпентина — хризотил, лизардит и антигорит — образуются как в гипогенных, так и в гипергенных условиях. Все они кристаллизуются в коре выветривания: хризотил в виде керолитов, тогда как достоверно гипергенные лизардит и антигорит в материалах авторов представлены апвермикулитовыми сунгулитами.

Кардинальные различия серпентиновых минералов заключаются лишь в морфологии решетки. Предположение о роли алюминия, изоморфно замещающего магний, в качестве фактора стабилизации пластинчатого лизардита (Gillery, 1959; Дир и др., 1966), в отличие от гофрированного антигорита и особенно трубчатого хризотила, по крайней мере частично, не согласуется с накопившимися материалами по химизму серпентинов. В имеющихся химических анализах хризотилов содержание Al_2O_3 иногда достигает 2% и, что еще важнее, в лизардитах, напротив, этот компонент может присутствовать в самом незначительном количестве. Например, в трех химических анализах лизардитов, приведенных в настоящей статье (ан. 1, 2, 8 в табл. 6), содержание Al_2O_3 не превышает 0,29%. Резкие колебания глиноземистости известны и для антигорита. Кроме того, как это показано в настоящей статье, повышенное содержание алюминия в серпентинах во многих случаях связано с присутствием чрезвычайно тонких, неразличимых оптическими методами включений глиноземистых минералов (вермикулита, хлорита). Не подтверждается и предположение о некотором пределе горизонтальных размеров, до которых пластинчатый серпентин может существовать в виде негофрированного лизардита, в отличие от антигорита, где внутренние натяжения решетки, как предполагают, снимаются гофрировкой. Среди образцов лизардитов, изученных авторами, имеются агрегаты пластинок минерала размером до сантиметра. В связи с обычной псевдоморфной природой серпентиновых минералов естественно пытаться найти причины кристаллизации той или иной из разновидностей во влиянии структурной унаследованности или кристаллоструктурного контроля. С этой точки зрения для гипергенных условий особенно показательны псевдоморфозы пластинчатых серпентинов по слоистому же вермикулиту, тогда как керолиты издавна считаются инфильтрационными образованиями, кристаллизация которых с закручиванием в трубчатый хризотил, очевидно, осуществлялась в условиях свободного роста. Не обсуждая этот вопрос в деталях, отметим, что и в гипогенной обстановке хризотил особенно характерен для продуктов кристаллизации в полостях (хризотил-асбест) и в петельчатых жилочках по форстериту (островному силикату), тогда как для антигорита и лизардита особенно известны псевдо-

морфозы по пироксенам, амфиболам, слодам, т.е. минералам с четкими элементами ориентировки в кристаллической структуре и, в частности, с хорошо выраженной спайностью.

Еще менее ясны причины, обуславливающие кристаллизацию той или иной пластинчатой модификации серпентина. Так, антигоритовую или лизардитовую природу сунгулитов не удастся увязать ни с различиями термодинамической обстановки (в обоих случаях – кора выветривания), ни с различиями структуры и состава кристаллической подложки (в обоих случаях – псевдоморфозы по вермикулиту), и в качестве фактора, определяющего кристаллизацию той или иной из двух модификаций, пока можно предполагать лишь вариации геохимических параметров (валовый состав среды, состав растворов, режим привноса–выноса вещества и т.п.). В распределении же лизардитов разной степени упорядочения, по имеющимся у авторов материалам, намечается некоторая эмпирическая закономерность. Все упорядоченные лизардиты, вероятнее всего, гипогенные и даже при существенном тонкопсевдоморфном замещении гипергенными минералами (например, тримитом в обр. 4956) представляют собой реликты гипогенных продуктов. Наоборот, гипергенные лизардиты, во всяком случае с достоверно установленной гипергенной природой, неизменно бывают неупорядоченными. При этом во всех достоверных случаях псевдоморфного образования лизардита, по материалам авторов, в качестве реликтового минерала в упорядоченных разновидностях присутствует первичная слода (упорядоченный минерал), а в гипергенных неупорядоченных лизардитах – вермикулит, который также относится к числу структурно неупорядоченных минералов. В этом можно видеть некоторый кристаллоструктурный контроль кристаллизации модификаций лизардита, хотя бы в частном случае сунгулитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев А.П. Минералогия доледниковой коры выветривания Кольского полуострова и приуроченных к ней месторождений вермикулита. "Наука", 1966.
- Артемов В.Р., Ковалев Г.А., Кузнецова В.Н. Лизардит в перидотитах, дунитах и серпентинитах. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1964, вып. 3.
- Артемов В.Р., Ковалев Г.А. Рентгеновские исследования серпентинитов. – В кн.: Месторождения хризотил-асбеста СССР. "Недра", 1967.
- Витовская И.В., Берхин С.И. Гидросиликаты никеля и магния. – В кн.: Никеленосные коры выветривания Урала. "Наука", 1970.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зуссман Дж. Породообразующие минералы. Т. III. "Мир", 1966.
- Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Щитов В.П. Исследование полиморфных разновидностей серпентиновых минералов методом дифракции электронов. – В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. "Наука", 1966.
- Корнилов Н.А. К минералогии серпентинитов. – Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1961, ч. 40, вып. 5.

- Петров В.П., Токмаков П.П. Природа и генезис сунгулита. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1963, № 12.
- Романович И.Ф., Смирнова Т.А., Токмаков П.П. Савелькульское проявление сунгулита на Южном Урале. — Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, 1973, № 3.
- Соколов Г.А. Сунгулит — новая структурная разновидность серпентина. — Изв. Научно-техн. кружка металлургов и химиков им. Н.Г. Толмачева при Ленингр. политехн. ин-те им. М.И. Калинина, 1925, вып. 1(2).
- Токмаков П.П., Замуруева М.Г. К вопросу о генезисе Булдымского месторождения вермикулита. — В кн. «Магматизм, метаморфизм и металлогения Урала. Т. 1. Свердловск, 1963.
- Токмаков П.П., Звягин Б.Б. Некоторые данные о лизардитах СССР в ультраосновных-щелочных, ультраосновных и магнезиально-карбонатных комплексах пород. — Труды ИГЕМ, 1968.
- Токмаков П.П., Врублевская З.В., Звягин Б.Б. О гипергенном антигорите (сунгулите с антигоритовой структурой). — Труды ИГЕМ, 1970.
- Ушакова Е.Н. О некоторых водных силикатах с. Завалье на Среднем Побужье. — Минер. сб. (Львовское геол. об-во), 1959, № 13.
- Vaile S.W. Polytypism of trioctahedral 1:1 layer silicates. — Clays and clay minerals, 1969, 17, N 6.
- Vall D.F. Saponite and lizardite veins on the Island of Rhum. — Clay mineral.Bull., 1964, 5, N 32.
- Erdelyi J., Melles M.N.; Tolnay V. Das Neue Vorkommen des Hydrogarnes und Lizardits in dem Einschluss des Basaltes von Halap-Berg am Balatonsee-gebiet. — Acta geol. Acad. sci. hung., 1964, 8, fasc. 1-4.
- Gilley G.H. X-ray study of synthetic Mg-Al serpentines and chlorites. — Amer. Mineral., 1959, 44, 143.
- Kolousek G.L., Muttart L.E. Studies on the chrysotile and antigorite components of serpentine. — Amer. Mineral., 1957, 42, N 1.
- Midgley H.G. A serpentine mineral from Kennak Cove, Lizard. — Cornwall. — Mineral. Mag., 1951, 29, 526.
- Montoya J.W., Baur G.S. Nickeliferous serpentines, chlorites and related minerals found in two lateritic ores. — Amer. Mineral., 1963, 48, N 11, 12.
- Wittaker E.J.W., Zussman J. The characterisation of serpentine minerals by X-ray diffraction. — Mineral. Mag. 1956, 31, 107.
- Дзя Бинь-вэнь, Цень Цэ. Ferrolizardite. A new mineral species of the serpentine group. — Acta Geol. Sinica, 1964, 44, N 1.

К. Г. БОРОДИНА, Н. Ф. ВОХМЯНИНА, П. П. ТОКМАКОВ, Н. В. ТРОНЕВА

О НИКЕЛЕВЫХ СУНГУЛИТАХ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГИПЕРБАЗИТОВ УРАЛА

Сунгулиты, в том числе никелевые разновидности, впервые обнаружены авторами в никеленосных корях выветривания гипербазитов Урала в 1965 г. в Кольском и в 1967 г. в Сахаринском массивах. Сунгулиты встречаются в виде прожилков, гнезд и вкрапленности. Мощность прожилков варьирует от нескольких миллиметров до 10–20 см (фиг. 1), реже достигает нескольких десятков сантиметров. В единичных случаях скважинами подсечены сплошные зоны сунгулита

мощностью 1–5 м. Никелевые разности сунгулитов содержат от 1 до 28% NiO. В некоторых участках рудных тел они составляют от 5 до 10% всей рудной массы и относятся, таким образом, к числу главных полезных минералов никелевых руд.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ СУНГУЛИТОВ

Сунгулиты Кольского гипербазитового массива

Кольский массив расположен в северной части Тагило–Серовской зоны ультраосновных пород Урала. Массив вмещают вулканогенно–осадочные, изверженные и метаморфические образования силуро–девонского возраста – порфириды, туфы, туфобрекчии, туфопесчаники, туфосланцы, известняки, диабазовые порфириды и разгнейсованные диориты. Ультраосновные породы интрузива представлены частично серпентинизированными дунитами, перидотитами, пироксенитами и их нацело измененными разностями – хризотил–лизардитовыми и антигоритовыми серпентинитами. Массив рассечен многочисленными кислыми и основными дайками, в контактах с которыми часто присутствуют реакционные оторочки из биотита, актинолита, хлорита и талька.

На все палеозойские породы наложена нижнемезозойская кора выветривания линейно–площадного типа, местами сильно размытая, сравнительно хорошо сохранившаяся лишь под мезо–кайнозойскими отложениями и достигающая наибольшей мощности в зонах тектонических нарушений, особенно на участках развития жильных и дайковых тел. Продукты коры выветривания в самой верхней части разреза участками преобразованы более поздними наложенными процессами восстановительного характера с развитием шамозитового горизонта. В неизменной остаточной коре выветривания гипербазитов четко различаются два профиля выветривания со следующими зонами (снизу вверх).

Керолит–гетитовый профиль	Керолит–кварц–гетитовый профиль
Зона дезинтегрированных гипербазитов	Зона дезинтегрированных гипербазитов
Зона выщелоченных керолитизированных и нонтронитизированных гипербазитов	Зона выщелоченных керолитизированных и кремнистых гипербазитов
Зона охр	Зона кремнистых охр и железных кремнистых образований

В зоне выщелачивания в обоих профилях можно выделить две подзоны: нижнюю – сравнительно плотных и слабо измененных гипербазитов с прожилками керолита, сунгулита, карбонатов и верхнюю – сильно, иногда нацело керолитизированных, частично нонтронитизированных, в незначительной степени обохренных гипербазитов. В керолит–кварц–гетитовом профиле выветривания в этой подзоне присутствуют в большом количестве кварц и халцедон.

Никелевые сунгулиты встречаются только в верхней подзоне выщелачивания и наиболее часто приурочены к сильно трещиноватым участкам в бывших сплошных оторочках на контакте с выветрелыми диоритами и гранодиоритами. Отчетливо видны псевдоморфозы сунгулита по вермикулитовой составляющей этих оторочек (фиг. 1, б). Под микроскопом, а иногда макроскопически, обнаруживаются реликты вермикулита в сунгулите. Никелевые сунгулиты местами слагают почти мономинеральные прожилки, но нередко тесно ассоциируются с никелевыми керолитами, гидрохлоритами, кварцем, карбонатами — кальцитом, арагонитом, доломитом. Ниже по разрезу, в менее выщелоченных и в дезинтегрированных гипербазитах, никелевые сунгулиты сменяются магниевыми. В зоне охр сунгулиты практически отсутствуют (лишь очень редко здесь встречаются их обохренные реликты), так же как и в нижней части зоны дезинтеграции, где их сменяет вермикулит, переходящий с глубиной в свежую неизмененную слюду биотит-флогопитового ряда.

Сунгулиты Сахаринского массива гипербазитов

Сахаринский гипербазитовый массив расположен на Южном Урале, в 50 км к юго-востоку от г. Магнитогорска. Залегает среди вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород верхнесилурийского и среднедевонского возраста. Интрузив сложен основными и ультраосновными породами и сходен с массивами платиноносного пояса Урала. На массиве и за его пределами развита нижнемезозойская кора выветривания линейно-площадного типа. С поверхности она сильно размыта.

Магниевые и никелевые сунгулиты так же, как и на Кольском массиве, встречены здесь только в коре выветривания гипербазитов (серпентинизированных дунитов), на которых развит преимущественно керолит-нонтронит-гегитовый профиль выветривания с наличием снизу вверх четырех зон: 1 — дезинтегрированных серпентинизированных дунитов, 2 — керолитов (выщелоченных серпентинизированных дунитов), 3 — нонтронитов и нонтронитизированных серпентинизированных дунитов, 4 — охр.

В верхней части зоны сильно выщелоченных керолитизированных и нонтронитизированных серпентинитов и серпентинизированных дунитов, а также в зоне нонтронитов развиты преимущественно ясночешуйчатые никелевые сунгулиты, часто ассоциирующие с никелевыми керолитами, никелевыми гидрохлоритами и карбонатами; ниже по разрезу, в зоне слабывщелоченных и сильно дезинтегрированных серпентинитов, наблюдаются только магниевые сунгулиты, на глубину сменяющиеся вермикулитами. В ряде случаев четко видно развитие магниевых сунгулитов по вермикулиту, образованному в свою очередь по биотиту — флогопиту.

Таким образом, в пределах Кольского и Сахаринского массивов, магниевые и никелевые сунгулиты встречаются только в коре выветривания существенно магнезиальных пород. Никелевые сунгулиты

присутствуют в более высоких горизонтах, причем наиболее обогащенные никелем разности приурочены к зоне рудной никелевой минерализации, а ниже они сменяются магниевыми сунгулитами, нередко с реликтами вермикулита. Ниже коры выветривания развиты только исходные слюды флогопит-биотитового ряда.

Вверх по разрезу содержание никелевой составляющей в сунгулитах возрастает. В низах зоны никелевых сунгулитов наблюдаются чешуйки магниевого сунгулита, не полностью перешедшие в никелевый сунгулит (по периферии эти чешуйки голубовато-зеленые, никельсодержащие; в центре — светло-желтоватые, почти безникелевые).

Условия нахождения сунгулита в рассматриваемых массивах тождественны его положению в корях выветривания других массивов гипербазитов, где сунгулит образует псевдоморфозы по вермикулиту (Петров, Токмаков, 1963; Афанасьев, 1966; и др.). Поразительно совпадают и формы выделения самого сунгулита (см. фиг. 1).

Образование основной массы хорошо окристаллизованных сунгулитов Кольского и Сахаринского массивов можно представить в виде схемы: а) возникновение контактно-реакционных слюдяных оторочек при внедрении основных и кислых даек в гипербазиты; б) наложение на эти образования процессов древнего выветривания со следующей последовательностью перехода слюды в никелевый сунгулит: биотит (флогопит) → гидробиотит (гидрофлогопит)? → вермикулит → магниевый сунгулит → никелевый сунгулит.

Однако помимо этого твердо установленного пути возникновения собственно сунгулита, как псевдоморфозы по вермикулиту, не исключена возможность подчиненного развития сунгулита в коре выветривания и как инфильтрационного продукта, выпадавшего из холодных магниезильно-кремнистых растворов, а также образование сунгулита по другим слоистым силикатам. Поскольку сунгулитом традиционно называют псевдоморфозы по вермикулиту, серпентиновые минералы того же состава и структуры, но образующиеся иными способами, не следует определять этим термином.

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сунгулиты встречаются в виде плотных и рыхлых, жилкообразных и гнездовых агрегатов, реже они образуют вкрапленности. Наиболее типичная форма отдельных индивидов — чешуйки и червеобразные сроски. В мелкочешуйчатом (доли миллиметра) агрегате часто наблюдаются более крупные чешуйки, достигающие 1–4 мм в диаметре; в плотных массивных выделениях нередко видны удлинённые, червеобразно изогнутые сроски до 0,5–1,5 см в длину (фиг. 1, в, г). В поперечном разрезе такие чешуйки иногда четко шестигранные, как у вермикулита и каолинита, чаще же форма их близка к изометричной.

В плотных массах сунгулит характерно матовый. В рыхлых чешуйчатых массах поверхности чешуек на плоскостях спайности ха-

рактируются перламутровым или шелковистым блеском. Цвет в зависимости от содержания никеля и окисного железа колеблется от светло-серого у магниевых сунгулитов до бледно-зеленоватого, яблочно-зеленого, изумрудно-зеленого, желтовато-зеленого и желто-бурого у никелевых сунгулитов. Интенсивность окраски увеличивается с содержанием никеля.

Под микроскопом, без анализатора, магниевые сунгулиты почти бесцветные, никелевые – бледно-желто-зеленые или голубовато-зеленые. Яркоокрашенные разновидности обладают четким плеохроизмом (по N_g – бледно-желто-зеленые, по N_p – ярко-голубовато-зеленые). Показатель преломления у Mg -сунгулитов 1,540–1,559, у Ni -сунгулитов он выше и колеблется в зависимости от содержания никеля 1,560–1,595; двупреломление также повышается с содержанием никеля 0,008–0,028. Минерал одноосный или слабо двуосный, отрицательный.

В отдельных образцах магниевых сунгулитов под микроскопом при большом увеличении при скрещенных николях наблюдаются четкие тонкополосчатые реликты вермикулита, выделяющиеся среди общей массы по более высокому двупреломлению. Удельные веса магниевых сунгулитов колеблются в пределах 2,35–2,45.

Слюдоподобная форма выделений, червеобразные сростки, а также наличие реликтов вермикулита свидетельствуют об образовании основной массы сунгулита за счет замещения вермикулита.

ДАННЫЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенограммы магниевых сунгулитов Кольского и Сахаринского массивов идентичны ранее известным, типичным для этого минерала и имеют серпентиновый характер, что хорошо видно из табл. 1. Структура магниевых сунгулитов данных массивов, как и большинства ранее исследованных, неупорядоченная, лизардитовая, что подтверждается и данными электронографического исследования и принадлежностью их к структурному типу "А" серпентинов (Звягин, 1966). Рентгенограммы никелевых сунгулитов Кольского массива, по крайней мере до вхождения в минерал 10 вес.% NiO (например, ан. 7, табл. 1), остаются почти такими же, лишь появляется очень слабое отражение новой талькоподобной фазы в 9,2 Å. При дальнейшем увеличении содержания никеля (в частности, для ан. 8 до 23% NiO) на рентгенограмме значительно усиливаются отражения талькоподобной фазы, хотя она в целом остается типично серпентиновой. Еще большее усиление отражений талькоподобной фазы характерно для никелевых сунгулитов Сахаринского массива, что хорошо видно на примере ан. 9 и 10, имеющих всего на 3–4% никеля больше, чем в никелевом сунгулите Кольского массива. Первое межплоскостное расстояние у этих образцов лежит в области около 10,00 Å, а линия с расстоянием 7,2 Å, свойственная серпентиновым минералам, отсутствует. Несмотря на то, что на рентгенограммах ан. 9 и 10 сохранилось еще много других линий серпентина, по рентгенострук-

Таблица 1

Рентгенограммы магниевых и никелевых сунгулитов Кольского и Сахар

Кольский массив						Сахаринский массив		Кольский массив	
Магниевые сунгулиты									
1		2		3		4		5	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>

7	12,00	-	-	-	-	2р	14,30	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9ш	7,37	10ш	7,37	10	7,31	9ш	7,25	10	7,34
3р	5,10	4	5,13	3	5,16	2	5,08	3	5,00
8ш	4,59	8	4,60	9	4,63	9ш	4,60	5	4,56
3шр	3,96	4	4,06	7	4,17	2	3,99	4	4,05
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	3,63	9	3,63	10	3,67	8ш	3,64	9	3,64
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,5	3,18	-	-	-	-
-	-	5	2,90	2	2,93	2	2,87	1	2,90
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	2,77	4	2,76	4	2,79	4	2,74	3	2,73
1	2,67	3	2,66	1	2,67	2	2,64	3	2,61
10ш	2,50	3	2,50	10	2,51	10	2,49	4	2,50
-	-	-	-	-	-	-	-	8	2,45
1	2,38	-	-	0,5	2,40	1	2,36	-	-
0,5	2,29	1	2,28	0,5	2,29	1	2,27	-	-
5	2,15	5	2,15	5	2,15	7	2,14	-	-
-	-	4	2,03	1	2,08	2	2,00	4	2,09
-	-	3	1,975	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,923
-	-	2	1,840	-	-	-	-	1	1,827
3ш	1,795	4	1,793	4	1,797	3ш	1,791	-	-
2	1,742	3	1,742	3	1,749	2	1,738	4	1,750
3	1,702	-	-	5	1,698	4	1,694	5	1,698
2	1,662	3	1,660	3	1,659	3	1,658	0,5	1,662
9ш	1,537	9	1,545	10	1,538	10	1,537	9	1,532
6	1,504	6	1,504	8	1,505	8	1,504	2	1,500
2шр	1,452	3	1,467	1	1,466	1,	1,465	3ш	1,460
-	-	-	-	1	1,435	1	1,445	-	-
2шр	1,415	4	1,419	3	1,413	2	1,416	1р	1,413

1 - обр. 1307, скв. 1425; 2 - обр. 226, скв. 2480, глубина 85,6 м;
 3 - обр. 105, скв. 1485, глубина 83 м; 4 - обр. 221, скв. 1057, глущина 54,4 м; 5 - обр. 2037, скв. 2611, глубина 100,2 м; 6 - обр. 1828, скв. 2593, глубина 57,5 м; 7 - обр. 167, скв. 2450, глубина 46,7 м;
 8 - обр. 149; скв. 2539, глубина 525 м; 9 - обр. 70, скв. 691; глубина

инского массивов и типичных родственных минералов

Кольский массив								Сахаринский массив	
Никелевые сунгулиты									
6		7		8		9		10	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>

3	12,00	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1	9,02	3	9,10	10	10,00	9ш	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10ш	7,37	10	7,20	10	7,26	-	-	-	-
1р	5,00	2	4,97	1	4,97	1	5,07	2	-
5	4,57	7	4,56	7ш	4,56	7	4,54	7	-
2р	4,04	3ш	3,96	2ш	3,96	2	4,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8ш	3,65	9	3,60	8ш	3,60	1	2,50	2р	-
-	-	1	3,13	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2ш	3,03	3	3,17	5р	-
0,5	2,91	-	-	0,5	2,90	1	2,89	3р	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,74	3	2,75	1,0	2,75	1	2,76	3р	-
2	2,64	2	2,65	3	2,64	5	2,62	6шр	-
9ш	2,50	9	2,50	8ш	2,49	-	-	-	-
5	2,44	1	2,43	-	-	4	2,45	2шр	-
-	-	1	2,34	1	2,31	-	-	-	-
0,5	2,29	-	-	-	-	2	2,28	1	-
3	2,15	4	2,145	2ш	2,14	-	-	-	-
2	2,09	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1	1,973	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	1,827	1	1,829	1	1,829	1	1,880	-	-
1	1,782	2ш	1,781	1	1,792	-	-	-	-
2	1,738	1	1,738	1	1,736	2	1,744	4	-
2	1,690	2	1,696	3	1,692	4	1,685	5	-
1	1,660	1	1,662	1	1,661	-	-	-	-
9	1,539	8	1,539	9	1,532	10	1,525	10	-
4	1,504	6	1,503	4	1,503	-	-	-	-
0,5	1,462	1	1,458	0,5	1,435	1	1,455	2	-
0,5	1,441	2	1,445	-	-	-	-	-	-
2р	1,413	2	1,413	0,5	1,409	-	-	-	-

42,5 м; 10 - обр. 260, скв. 691, глубина 42,5 м; 10а - обр. 43, скв. 691, глубина 29,3 м; 11 - обр. 2с, Савелькуль, Урал (Романович, 1973); 12 - обр. 7116, Ковдор (Петров, Гокмаков, 1963); 13 - Сунгуль, Урал (Соколов, 1925); 14 - обр. Глассе 1; 15 - обр. 2р; 16 - обр. 1325; 17 - обр. 32а; 18 - обр. 1348 (14-18 - (Витовская, Берхин, 1970)).

Таблица 1 (окончание)

Сахаринский массив			Литературные данные					
Никелевые сунгулиты			Магниевые сунгулиты					
10		10а	11		12		13	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
11,28	6	9,10	4	8,80	10ф	10,16	4	8,18
-	-	-	-	-	1р	8,56	-	-
-	7	7,27	10	7,21	10	7,35	10	7,29
4,97	2	4,97	4	5,11	4ш	5,08	3	5,09
4,45	7ш	4,51	3	4,57	7	4,57	7	4,60
-	1	3,94	2	4,04	2	4,02	3	4,02
3,56	7ш	3,60	10	3,65	9	3,64	9	3,62
3,20	1р	3,03	-	-	2р	3,25	-	-
2,86	-	-	3	3,92	-	-	-	-
2,77	1	2,74	3	2,79	2	2,76	4р	2,75
2,60	4ш	2,56	-	-	1	2,63	-	-
-	7	2,45	9	2,50	9	2,48	9	2,501
2,45	-	-	-	-	-	-	1	2,37
2,25	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	4	2,15	4	2,15	5	2,15
-	-	-	1	2,03	-	-	-	-
1,900	1ш	1,904	-	-	1р	1,917	-	-
-	-	-	-	-	-	-	1	1,831
-	-	-	4	1,790	2	1,800	3	1,806
1,724	-	-	1	1,743	1	1,740	1	1,746
1,678	-	-	6	1,699	3	1,699	4	1,698
-	1	1,671	1	1,671	1	1,657	1	1,668
1,522	10	1,519	8	1,538	9	1,540	8	1,540
-	-	-	7	1,507	4	1,502	5	1,509
1,451	-	-	2	1,475	-	-	1	1,450
-	-	-	1	1,440	1	1,442	-	-
-	-	-	2	1,413	-	-	2	1,419

Ан. 2 (обр. 226), 7(167), 8(149) сняты в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР - Fe-излучение, $D_K(2R)$ - 86 мм, $d_{обр}$ - 0,30 мм; ан.1 (обр. 1307), 3(105), 4(221), 5(2037), 6(1828), 9(70), 10(260) - сняты в рентгеновской лаборатории УГУ МГУОН СССР; обр. 1 (1307),

Литературные данные									
Непуиты				Магниевые и никелевые керолиты					
14		15		16		17		18	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	Op	9,90	-	-	8ш	9,90	10ш	10,1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	7,26	10	7,21	10	7,30	9ш	7,30	-	-
-	-	2	5,12	-	-	-	-	-	-
3	4,54	8	4,64	6	4,45	10ш	4,57	9ш	4,59
2	3,98	5	4,02	-	-	-	-	-	-
8	3,61	10	3,61	8	3,61	4ш	3,60	-	-
-	-	-	-	-	-	2	3,15	6	3,16
-	-	3	2,91	-	-	-	-	-	-
-	-	2	2,76	1р	2,71	-	-	-	-
6	2,62	8	2,63	2дв	2,58	4ш	2,61	3	2,61
6	2,48	10	2,49	-	-	-	-	10	2,49
6	2,42	2	2,44	7	2,45	3р	2,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3р	2,11	6	2,14	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2	1,793	-	-	-	-	-	-
-	-	3	1,727	-	-	-	-	-	-
4	1,685	7	1,693	1	1,690	1р	1,694	2	1,687
2	1,648	3	1,655	-	-	-	-	-	-
10	1,527	10	1,535	7	1,529	8ш	1,530	6	1,524
6	1,494	8	1,503	1	1,500	-	-	-	-
-	-	2	1,463	-	-	-	-	-	-
2	1,446	1	1,435	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ан. 5 (обр. 2037), 6(1828)-Cu-излучение, D_K - 85,9 мм, $d_{обр}$ - 0,35 мм; обр. 3(105)-Fe-излучение, D_K - 57,3 мм, $d_{обр}$ - 0,75 мм; ан.4 (обр.221)-Fe-излучение, D_K - 85,9 мм, $d_{обр}$ - 0,35 мм.

Таблица 2

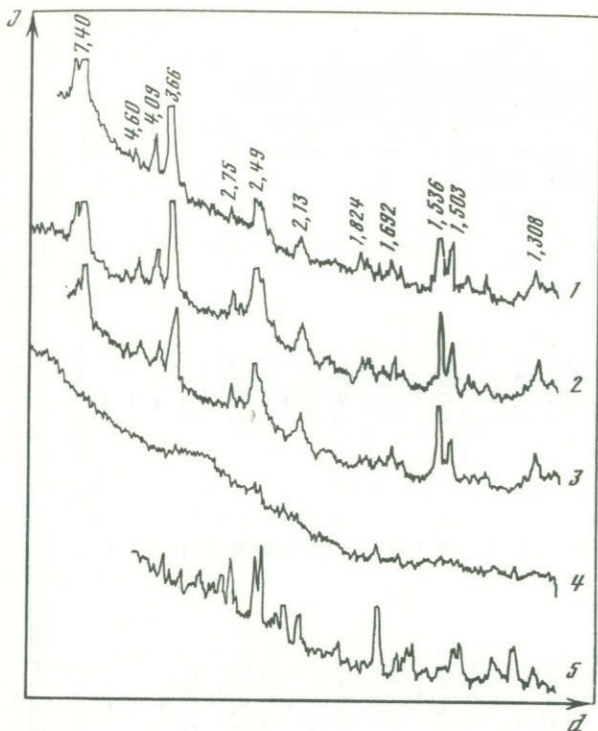
Рентгенограммы прокаленных образцов магниевого и никелевого сунгулитов

Магнийевый сунгулит (ан. 3 (обр. 105))											
20°		300°		500°		700°		900°		20°	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
-	-	2	(8,00)	1	(7,98)	-	-	-	-	3	8,30
10	7,31	8	7,31	9ш	7,37	-	-	-	-	10ш	7,32
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	5,16	1	(5,01)	1-2	5,06	-	-	2	5,04	2	5,10
9	4,63	5	4,63	6ш	4,60	-	-	-	-	5	4,59
7	4,17	-	-	-	-	-	-	1-2	4,29	2ш	4,02
-	-	3	(3,93)	2-3p	3,68	1	3,83	4	3,91	-	-
10	3,67	8ш	3,63	9ш	3,66	4	3,68	4	3,73	-	-
0,5	3,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	2,93	1	2,87	9ш	3,36	1	3,44	3	3,45	9ш	3,63
-	-	-	-	-	-	-	-	3-4	3,30	-	-
-	-	-	-	-	-	1	3,18	2-3	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1	2,90	1	2,98	3ш	(2,98)	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3	2,85	-	-
4	2,79	4	(2,73)	3	(2,75)	8	2,73	8	(2,75)	3	2,77
-	-	-	-	-	-	-	-	1	(2,68)	-	-
1	2,67	2	2,64	1	2,62	10	2,51	10	2,50	2	2,66
10	2,51	9	2,48	9ш	2,47	10	2,43	10	2,43	9	2,50
0,5	2,40	1	2,44	-	-	-	-	1p	2,33	1	2,43
0,5	2,29	1	(2,36)	1	2,28	6	2,23	8	2,24	1	2,36
5	2,15	5	2,13	4	2,13	3	2,13	3-4	2,14	5	2,15
1	2,08	-	-	-	-	-	-	1	2,12	-	-
-	-	-	-	-	-	1	2,03	1	2,01	-	-
-	-	1	1,970	1	1,978	1	1,920	3	1,976	1	1,973
-	-	1	1,824	1	1,830	-	-	3	(1,922)	1	1,830
4	1,797	2	1,775	2	1,790	-	-	1	1,869	3	1,794
-	-	-	-	-	-	-	-	1	(1,809)	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,785	-	-
3	1,749	1	1,735	1-2	1,736	9-10	1,745	10	1,740	2	1,743
5	1,698	3	(1,685)	3	(1,690)	2	1,673	4	1,667	3	1,699
3	1,659	2	(1,651)	2	(1,644)	-	-	3	1,633	2	1,650
-	-	-	-	-	-	2p	1,618	4	1,606	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,589	-	-
10	1,538	1	1,566	-	-	-	-	2-3	1,562	-	-
-	-	10	1,528	10	1,533	2	1,531	1	1,536	7	1,538
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,516	-	-
8	1,505	5	1,500	5-6	1,500	1	1,494	8	1,494	6	1,504
1	1,466	1	1,454	1	1,464	2	1,473	8	1,473	1	1,466
1	1,435	1	(1,436)	1	1,437	-	-	1	(1,428)	2	1,445
3	1,413	2	(1,409)	1-2	1,409	4	1,395	6	1,393	2ш	1,413
-	-	-	-	-	-	-	-	8	1,369	-	-
2	1,329	1	1,327	1	1,329	8	1,350	8	1,348	2	1,332
8	1,304	5	1,306	1	1,308	7	1,313	6	1,313	5	1,309
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,291	-	-
2	1,273	2p	1,275	1	1,275	-	-	1	1,265	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,255	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,241	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1	1,227	-	-

Примечание. Fe-изл.; $D_K = 85,9$.

Таблица 2 (окончание)

Никелевый сунгулит (ан. 7 (обр. 167))						Форстерит		Энстатит	
500°		720°		900°		300°		500°	
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
1	(8,35)	-	-	-	-	-	-	-	-
9	7,36	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1	(5,56)	-	-	-	-
1	5,03	3	5,01	3	5,03	3	5,13	-	-
3-4	4,56	-	-	-	-	-	-	-	-
2-3	(4,00)	2	(4,18)	2	(4,18)	2	(4,27)	-	-
-	-	5	3,82	5	3,85	7	3,87	-	-
-	-	3	3,71	2	3,66	4	3,72	-	-
10	3,59	5	3,44	4	3,45	5	3,47	-	-
-	-	1	(3,30)	1	3,30	3	3,33	5	3,29
-	-	4	3,14	2	3,14	-	-	10	3,15
-	-	-	-	2	(3,03)	3	(3,02)	-	-
-	-	3рш	2,99	2	2,95	4	2,97	-	-
-	-	4	(2,85)	2	(2,85)	-	-	7	2,86
4	2,74	7	(2,73)	8	(2,72)	9	(2,75)	5	2,70
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	2,64	-	-	-	-	-	-	-	-
9-10	2,49	7	2,49	8	2,49	10	2,49	6	2,52
1	2,43	8	2,43	9	2,42	10	2,45	6	2,47
1	(2,35)	6	2,24	5-6	2,23	9	2,25	-	-
6	2,13	5	2,14	4	2,15	6	2,15	6	2,10
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1	2,01	2	2,01	3	2,01	-	-
1	(1,975)	4	1,970	4	(1,914)	6	1,947	-	-
1	1,824	2	1,872	2	1,857	2	1,869	-	-
3	1,790	2	1,785	1	1,784	2	1,787	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	1,730	10	1,738	10	1,740	10	1,741	-	-
3	(1,684)	3	1,663	4	1,663	7	1,666	-	-
2	(1,649)	3	1,633	4-5	1,630	8	1,630	-	-
-	-	3	1,610	4	1,604	8	1,614	5	1,601
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	3	1,565	3	1,559	6	1,565	-	-
9	1,533	1	(1,536)	2	(1,524)	5	1,532	4	1,520
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	1,497	1	1,511	4	1,489	8	1,494	6	1,483
1	1,450	1	1,473	1	1,465	9	1,475	-	-
-	-	1	1,434	1	1,427	3	1,437	-	-
1	1,409	4рш	1,390	4рш	1,384	8	1,392	5	1,391
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	1,331	6	1,350	6	1,342	9	1,347	-	-
4	1,307	4	1,313	5	1,309	8	1,312	3	1,305
-	-	2	1,293	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1	1,287	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



Фиг. 2. Дифрактограммы естественного (1) и прокаленного при разных температурах (2 - 300°, 3 - 500°, 4 - 720°, 5 - 900°) магниевого сунгулита с глубины 83,0 м, Кольский массив

турным особенностям они очень близко стоят к десятиангстремному талькоподобному трехслойному минералу, описанному И.В. Витовской и С.И. Берхиным (1970) и, таким образом, строго говоря, их уже нельзя относить к никелевым сунгулитам, поскольку основная фаза в них - десятиангстремная талькоподобная составляющая. Причину почти полного перехода семиангстремных магниевых сунгулитов в десятиангстремный существенно никелевый талькоподобный минерал в пределах Сахаринского массива вряд ли можно объяснить только высоким содержанием в образовавшемся новом продукте никеля (26-28%), поскольку и в Кольском массиве также при высоком содержании в сунгулите никеля (около 23%) вновь образованный минерал в значительной части остается существенно серпентиновым сунгулитом. Разный ход глубины преобразования магниевых сунгулитов на Кольском массиве (в существенно никелевые сунгулиты с подчиненной талькоподобной фазой) и на Сахаринском массиве (в существенно никелевый талькоподобный десятиангстремный минерал) объясняется, вероятно, разной степенью выветривания этих сунгулитов. На Кольском массиве переход магниевого сунгулита в суще-

ственно никелевый сунгулит происходит в зоне керолитизации пород, а на Сахаринском – в более высокой керолит-нонтронитовой зоне.

Для магниевого ан. 3 (обр. 105) и никельсодержащего ан. 7 (обр. 167) сунгулитов, помимо рентгенограмм исходных образцов, были получены рентгенограммы и дифрактограммы проб, прокаленных при температурах 300, 500, 700 и 900°C (табл. 2, фиг. 2). Оба образца ведут себя при прокаливании одинаково, не изменяясь при 300 и 500° и аморфизуясь при 700°. После температуры 700° на рентгенограммах появляются линии форстерита, а после 900° наряду с форстеритами слабые линии энстатита. Близкое поведение при нагревании установлено и у непуитов (Витовская, Берхин, 1970). В целом рентгеновские характеристики магневых сунгулитов Кольского и Сахаринского массивов и серпентиновой составляющей никелевых сунгулитов Кольского массива также очень близки к рентгеновской картине непуитов. Все они имеют неупорядоченную лизардитовую структуру. В отличие от этой группы серпентиновых фаз, для часто ассоциирующих с ними керолитов характерна существенно хризотилловая рентгеновская картина. Видимо, различны и условия образования этих минералов. Сунгулит обычно замещает слюды и хорошо окристаллизован, а керолит, как правило, непсевдоморфен и, вероятно, часто является инфильтрационным продуктом, в связи с чем он хуже окристаллизован, что, в частности, сказывается на более бедном наборе линий в его рентгенограммах по сравнению с сунгулитами и непуитами.

Сходство структуры, свойств и специфических червеобразных форм выделения никелевых сунгулитов и непуитов позволяет полагать, что и непуиты, хотя бы частично, образуются в коре выветривания за счет магневых сунгулитов.

СОСТАВ СУНГУЛИТА

Исследованные магневые сунгулиты отвечают составу типичных ранее описанных образцов минерала (Петров, Токмаков, 1963; Афанасьев, 1966; Домбровская, 1970), что хорошо видно из табл. 3. При этом составы некоторых сунгулитов Кольского массива оказались даже ближе к теоретическому составу серпентина, чем ранее известные анализы. Все анализы, за исключением ан. 1 (1307), магневых и умеренно никелевых сунгулитов с содержанием никеля до 10,80% (табл. 3) хорошо рассчитываются на кристаллохимическую формулу семиангстремного серпентинового минерала, по сумме катионов $Y + Z = 10$ (по И.Д. Борнеман-Старынкевич).

ан. 5 (2037) $(Mg_{558}Ni_{0,02}^{2+}Fe_{0,04}^{2+}Fe_{0,24}^{3+}Al_{0,095})_5,97Si_4O_{10,3} \cdot (OH)_{7,70} + 0,39H_2O$;

ан. 2 (226) $(Mg_{5,75}Fe_{0,07}^{2+}Fe_{0,10}^{3+}Al_{0,08})_6Si_4O_{10,18}(OH)_{7,82} + 0,40H_2O$;

ан. 3 (105) $(\text{Mg}_{5,76}\text{Fe}_{0,04}^{2+}\text{Fe}_{0,15}^{3+})_6(\text{Si}_{3,23}\text{Al}_{0,07})_4\text{O}_{10,12}(\text{OH})_{7,88}$;

ан. 6 (1829) $(\text{Mg}_{5,39}\text{Ni}_{0,27}\text{Fe}_{0,08}^{2+}\text{Fe}_{0,19}^{3+}\text{Al}_{0,15}\text{Ca}_{0,02})_6$
 $\cdot (\text{Si}_{3,91}\text{Al}_{0,09})_4\text{O}_{10,15}(\text{OH})_{7,85}$;

ан. 7 (167) $(\text{Mg}_{4,70}\text{Ni}_{0,86}\text{Fe}_{0,02}^{2+}\text{Fe}_{0,19}^{3+}\text{Al}_{0,15})_5,98\text{Si}_4\text{O}_{10,38}$
 $\cdot (\text{OH})_{7,62}$;

ан. 4 (221) $\text{Mg}_{5,78}\text{Ni}_{0,03}\text{Fe}_{0,01}^{2+}\text{Fe}_{0,092}^{3+}\text{Ca}_{0,03}5,92\text{Si}_4\text{O}_{10,18}$
 $\cdot (\text{OH})_{7,82} + 0,59\text{H}_2\text{O}$.

При значительно больших содержаниях никеля (ан. 7, 10, 11 соответственно 23, 27, 32 и 28,60% NiO) состав сунгулита рассчитывается для ан. 7 лишь на смесь 7 Å серпентиновой и 10 Å трехслойной талькоподобных составляющих, а для ан. 10 и 11 — на преобладающую талькоподобную фазу с незначительной примесью 7 Å составляющей:

ан. 8 (149) $(\text{Mg}_{3,8}\text{Ni}_{1,5}\text{Fe}_{0,06}^{2+}\text{Fe}_{0,64}^{3+})_6\text{Si}_4\text{O}_{10,63}(\text{OH})_{7,37} +$
 $+ 1,66\text{H}_2\text{O}$ 49,24% и $(\text{Ni}_{1,5}\text{Mg}_{1,5})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 50,76%;

ан. 9 (70) $(\text{Ni}_{1,57}\text{Mg}_{1,43})_3(\text{Si}_{3,62}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,06}^{3+})_3,80\text{O}_{9,60}$
 $\cdot (\text{OH})_{2,60}$ — при избытке 0,19% NiO;

ан. 11 (2c) $(\text{Ni}_{1,84}\text{Mg}_{1,16})_3(\text{Si}_{3,71}\text{Fe}_{0,09}^{3+})_3,80\text{O}_{5,66}(\text{OH})_{2,34}$
при избытке 0,11% NiO

Это хорошо согласуется с рентгенографическими данными исследования образцов. В ан. 8 сохраняются сильные отражения 7 Å серпентинового минерала наряду с появлением слабых отражений 10 Å талькоподобного минерала, тогда как в ан. 9 и 10 линии 7 Å минерала имеют малую интенсивность наряду с сильными отражениями 10 Å фазы (см. табл. 1).

Для получения более однозначных данных о фазовом составе никелевых сунгулитов и распределении в них никеля в серпентиновой или талькоподобной составляющих обр. 149 и 167 соответственно с содержанием NiO 23,56 и 10,81% были исследованы на микрозонде "Камека". В 12 локальных участках обр. 149 определено количественное содержание Si, Al, Fe, Mg, Ni, Ca с последующим пересчетом на окислы. Наиболее типичные из этих анализов приведены в верхней части табл. 4 (дефицит суммы этих анализов принят за H₂O). В нижней части таблицы дан пересчет этих анализов на кристаллохимические формулы серпентиновой и талькоподобной составляющих. Как видно из табл. 4, данные микрозондового исследования подтверждают результаты фазового рентгеновского анализа обр. 149

Таблица 3

Химический состав сунгулитов и непуитов гипербазитовых массивов

Компо- ненты	Кольский массив		Сахаринский массив		Кольский массив
	Магниево-сунгулиты				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	46,62	41,93	42,40	42,10	42,30
TiO ₂	0,02	0,10	0,06	0,15	0,02
Al ₂ O ₃	1,20	0,73	Сл.	0,96	0,75
Fe ₂ O ₃	0,69	1,34	2,00	1,27	3,37
FeO	0,16	0,88	0,56	0,14	0,56
CaO	0,35	Сл.	Сл.	0,33	0,23
MgO	38,08	40,47	41,72	40,65	39,59
NiO	0,03	0,05	0,06	0,06	0,19
CoO	0,002	0,003	0,009	0,003	0,002
K ₂ O	Не обн.	0,03	Не опр.	Сл.	Не обн.
Na ₂ O	0,05	0,05	То же	0,10	0,02
П.п.п.	Не опр.	0,84	"	14,34	13,58
H ₂ O ⁺	8,64	13,56	12,32	14,14	8,52
H ₂ O ⁻	4,24	Не опр.	0,22	Не опр.	2,48
CO ₂	0,24	То же	0,28	То же	0,29
Сумма	100,322	99,983	99,629	100,103	100,612

1 - обр. 1307, скв. 1425; 2 - обр. 226, скв. 2480, глубина 85,6 м; 3 - обр. 105, скв. 1485, глубина 83 м; 4 - обр. 221, скв. 1057, глубина 54,4 м; 5 - обр. 2037, скв. 2611, глубина 100,2 м; 6 - обр. 1828, скв. 2593, глубина 57,7 м; 7 - обр. 167, скв. 2450, глубина 46,4 м; 8 - обр. 149, скв. 2539, глубина 52,5 м; 9 - обр. 70, скв. 6,1, глубина 42,5 м; 10 - обр. 260, скв. 691, глубина 42,5 м; 11 - обр. 2с, Савелькуль, Южный Урал (Романович и др., 1973); 12 - обр. 7116, Ковдор, Кольский полуостров (Петров, Токмаков, 1963); 13 - Сунгуль, Средний Урал (Соколов, 1925); 14 - обр. Глассе 1; 15 - обр. 2р (Витовская, Беркин, 1970); 16 - теоретический состав серпентина. Химические анализы 1-10 выполнены в Центральной химической лаборатории Уральского геологического управления.

Таблица 3 (окончание)

Компо- ненты	Кольский массив			Сахаринский массив	
	Никелевые сунгаиты				
	6	7	8	9	10
SiO ₂	40,74	40,90	44,96	45,45	43,78
TiO ₂	0,08	0,12	0,08	0,17	Не опр.
Al ₂ O ₃	1,53	1,30	Сл.	1,03	1,38
Fe ₂ O ₃	2,10	2,62	4,22	0,97	1,04
FeO	1,04	0,28	0,35	0,15	Не обн.
CaO	0,23	0,52	0,05	12,01	9,22
MgO	37,67	32,10	17,50	12,01	9,22
NiO	3,41	10,81	23,56	27,32	28,60
CoO	0,004	0,003	0,004	0,003	0,002
K ₂ O	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Na ₂ O	0,05	То же	То же	То же	То же
П.п.п.	13,52	Не опр.	0,25	2,54	14,74
H ₂ O ⁺	Не опр.	10,38	9,46	8,46	Не опр.
H ₂ O ⁻	То же	1,30	Не опр.	Не опр.	Не опр.
CO ₂	0,14	0,09	0,09	То же	То же
Сумма	100,514	100,423	100,524	98,113	99,052

и правомерность проведенного выше пересчета его химического анализа на серпентиновую и трехслойную (талькоподобную) составляющие. Микросондированием удалось выявить локальные участки размером в несколько микрон в поперечнике, сложенные с одной стороны почти целиком серпентиновой (см. табл. 4, ан. 1) и с другой — талькоподобной (см. табл. 4; ан. 8) фазами, а также области, где эти две составляющие находятся в смеси друг с другом (см. табл. 4, ан. 2-7). Никель при этом изоморфно замещает магний, как в серпентиновой, так и в талькоподобной фазах. Однако все же намечается некоторая тенденция накоплений никеля в талькоподобной фазе. Это, в частности, видно хотя бы из того, что количество его прямо, а магния обратно коррелируется с кремнеземом. Обратная картина

Литературные данные					
Магниево-сунгулиты			Непуиты		
11	12	13	14	15	16
41,21	43,82	42,25	32,36	37,55	43,48
Не опр.	0,03	Не опр.	Не опр.	0,004	-
4,00	0,29	3,04	0,69	0,61	-
1,08	0,24	1,77	Не опр.	0,19	-
Сл.	-	-	0,62	Не опр.	-
0,45	Не опр.	1,13	Сл.	0,21	-
35,65	39,54	36,37	3,00	12,50	43,48
Не опр.	Не опр.	Не опр.	50,70	36,00	-
То же	То же	То же	Не опр.	Не опр.	-
0,32	"	0,54	То же	То же	-
Не опр.	"	0,38	"	0,20	-
То же	"	Не опр.	"	Не опр.	-
13,27	12,87	11,32	12,31	11,52	13,04
4,46	3,23	2,65	Не опр.	1,34	-
Не опр.	Не опр.	1,35	То же	0,053	-
100,44	100,02	100,80	99,68	100,177	100,00

характерна для алюминия, т.е. при возникновении талькоподобной фазы количество алюминия в ней по сравнению с исходным сунгулитом резко уменьшается (фиг. 3). Что касается железа, то предпочтительность его связи с серпентиновой или талькоподобной фазами менее определена.

Для обр. 167, взятого из более нижнего горизонта коры выветривания и содержащего значительно меньше NiO (10,81%), по двум профилям были записаны кривые содержания тех же элементов, по которым можно наметить три типа соотношений основных окислов, слагающих этот образец (фиг. 4). В первом типе (профиль I, участок ГД, отчасти БВ) при сравнительно постоянном содержании кремнезема (около 42%) по профилю от Д к Г и от В к Б происходит

Таблица 4

Химические составы (в вес.%) микроучастков образца никелевого сунгу таллохимические формулы серпентиновой (а) и талькоподобной фаз (б)

Компоненты	1		2		3		4	
SiO ₂	39,90		43,42		44,17		42,36	
Al ₂ O ₃	0,69		0,46		1,27		0,16	
Fe ₂ O ₃	1,46		1,72		2,52		1,68	
MgO	25,35		21,08		17,72		6,22	
CaO	0,19		0,07		0,13		0,11	
NiO	19,89		26,03		26,71		37,01	
Сумма	87,48		92,78		92,52		87,54	
Дефицит суммы (H ₂ O)	12,52		7,22		7,48		12,46	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
Si	4,0	4,0	4	4	4	4	4	4
Al	0,10		0,08		0,25		0,08	
Fe	0,14		0,20		0,32		0,49	
Ca	0,03	6	0,01	6	0,02	6	0,04	6
Mg	4,11	1,5	3,56	1,5	3,12	1,5	2,72	1,12
Ni	1,62	1,5	2,15	1,5	2,29	1,5	2,67	2,88
(OH)	8	2	6,3	2	6,9	2	8	2
H ₂ O	0,67	0,5					2,0	2,0
Состав фаз	92	8	75	25	66	37	58	63

Примечание. Поскольку никель присутствует как в тальковой, так и в серпентиновой составляющих сунгулита (ан. 1, 8), он при пересчете смесей (ан. 2-7) отнесен к обеим фазам условно примерно в таких же количест-

увеличение содержания никеля и соответственное уменьшение магния. Количество алюминия остается сравнительно выдержанным. Эти участки профиля, видимо, характеризуют самое начало замещения магния на никель в магниевом сунгулите и появление собственно никелевого сунгулита. Второй тип (профиль II, участок ЖЗ) представлен сравнительно выдержанной по составу фазой никелевого сунгулита. Третий тип (профиль I, участок ВГ и профиль II, участок ЕЖ), видимо, отражает начало появления в никелевом сунгулите также никельсодержащей талькоподобной фазы (дальнейшее увеличение содержания никеля и уменьшение содержания магния

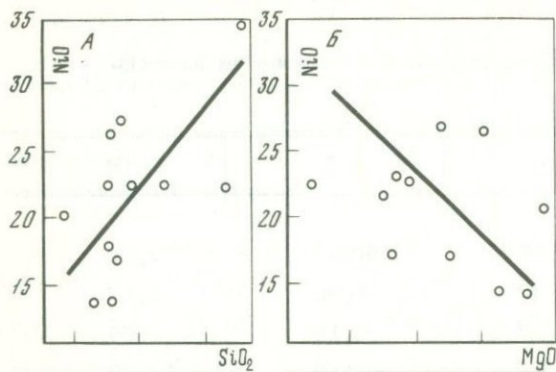
лита (149) в профилях микронзондирования и пересчет их на кри-

		5		6		7		8	
		46,18		47,69		50,47		52,34	
		0,71		0,32		0,92		0,16	
		2,44		2,27		2,10		2,16	
		18,77		15,28		15,39		13,26	
		0,10		0,16		0,12		0,12	
		17,67		22,07		19,57		21,41	
		85,87		87,79		86,82		89,45	
		14,13		12,71		13,18		10,55	
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	
	4	4	4	4	4	4			
	0,23		0,15		0,78		-	0,02	
	0,56		0,80		1,26		-	0,14	
	0,03	6,05	0,07	6	0,08	6	-	0,01	
	4,18		3,00		2,56		1,74	1,51	
	1,00		1,13		1,37		1,32	1,32	
	8		8		8		1,66	2	
	2,5		2,10		1,8		1,8	2	
	40		60		25		75	15	
								85	
								0	
								100	

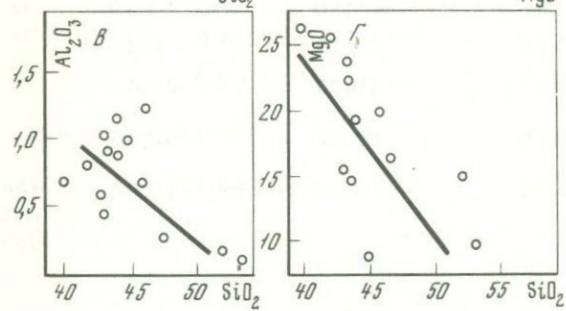
вах, как в серпентиновой (ан. 1) и талькоподобной (ан. 8) составляющих сунгулита.

сопровождаются здесь увеличением содержания кремнезема до 46-48%) и уменьшением содержания алюминия, что, как было показано выше, вообще характерно для талькоподобной фазы.

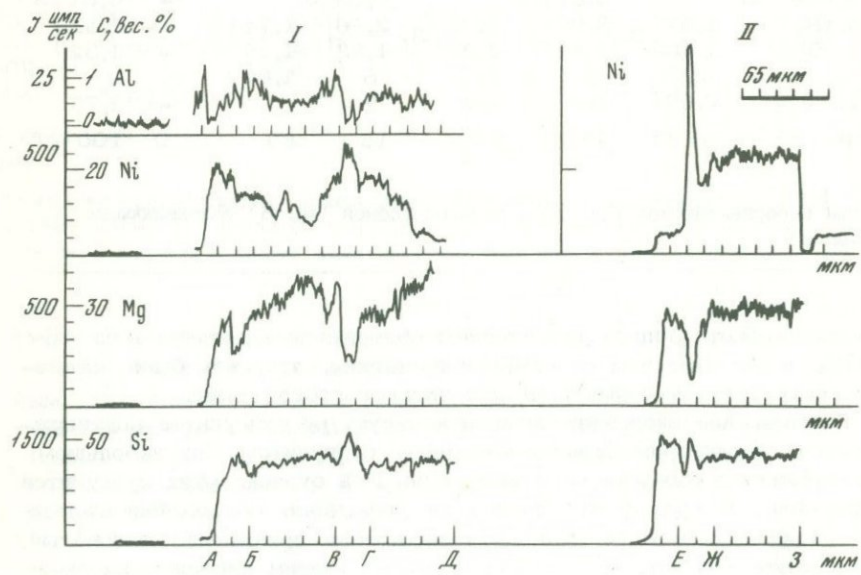
Изоморфное вхождение железа в структуру сунгулитов подтверждается характером окраски никелевых сунгулитов. При небольшом содержании в них железа и никеля до 10% окраска этих сунгулитов типичная для хромофора никеля. При увеличении содержания железа в никелевых сунгулитах до 4,2% окраска их принимает желтоватый, буроватый оттенок, что связано с возрастающим влиянием на окраску хромофора трехвалентного железа.



Фиг. 3. Зависимость содержаний элементов в никелевом сунгулите (обр. 149) по данным микронзондирования: А – NiO/SiO₂; Б – NiO/MgO; В – Al₂O₃/SiO₂; Г – MgO/SiO₂



Фиг. 4. Кривые изменения содержаний элементов в характерных участках профилей I и II электронного микронзондирования в никелевом сунгулите обр. 167 (см. текст)

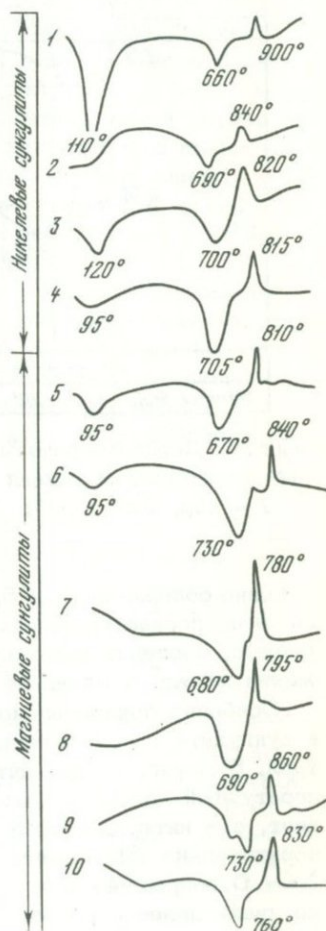


ДАнные ТЕРМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
И ИКС СУНГУЛИТОВ

Дифференциально-термические кривые нагревания исследованных магнезиальных сунгулитов типичны для сунгулитов вообще (Петров, Токоваков, 1963; Афанасьев, 1966). На них четко проявлены два пика: эндотермический с точкой перегиба при температурах от 670 до 760°; связанный с выделением кристаллизационной воды, и экзотермический с максимумами при температурах от 720 до 860°, обусловленный фазовыми превращениями. Помимо этих двух основных термических эффектов, для большинства образцов, как и в сунгулитах других месторождений, проявляется в общем небольшой и не во всех случаях четко фиксируемый эндотермический эффект с пиком около 95°-130°.

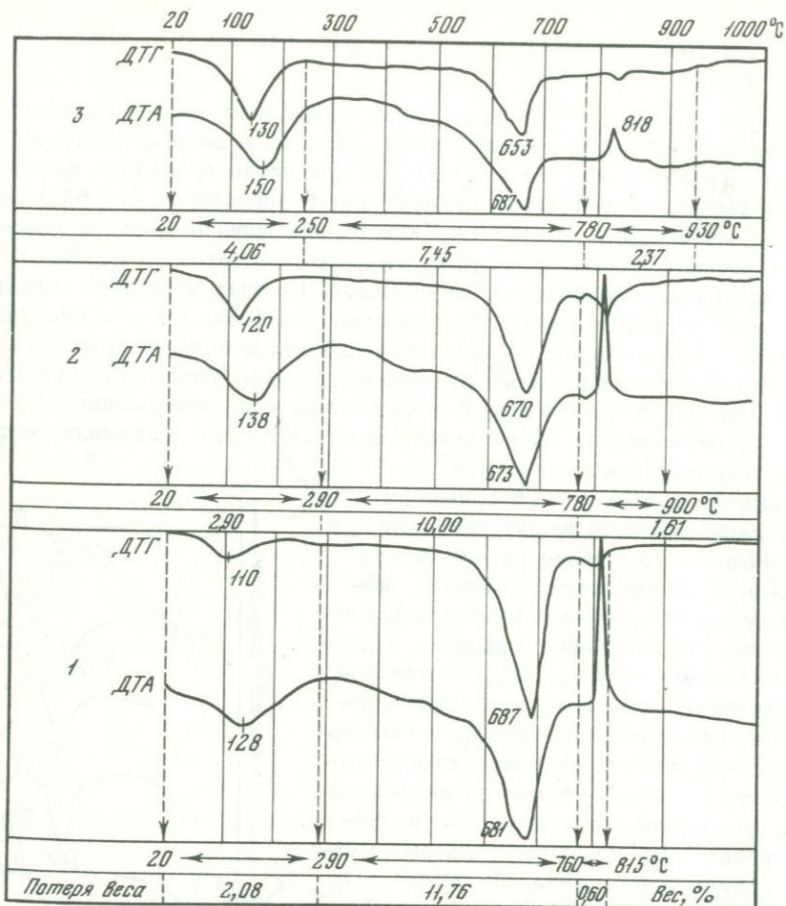
У никелевых сунгулитов Кольского массива, содержащих до 23% NiO, кривые нагревания несколько изменяются, но в принципе остаются серпентиновыми. На кривых ДТА никелевых сунгулитов по сравнению с магниевыми происходят небольшие смещения и изменения интенсивности термических эффектов. Величина низкотемпературного пика возрастает, происходит его некоторое смещение в сторону высоких температур, а интенсивность высокотемпературного эндоконтакта, наоборот, понижается, и сам эффект смещается в сторону низких температур. Последовательно уменьшается высота экзотермического пика и увеличивается температурный разрыв между проявлениями высокотемпературных эндо- и экзотермических эффектов (фиг. 5).

Для фиксации более точных изменений в характере кривых ДТА и потери веса сунгулитов при последовательном увеличении в них никеля были сняты при одинаковом режиме и при равных навесках проб три дериватограммы наиболее типичных сунгулитов Кольского массива (обр. 2, 7, 8), соответ-



Фиг. 5. Кривые нагревания (ДТА) магниевых и никелевых сунгулитов

1 - обр.43; 2 - обр.149; 3 - обр.167;
4 - обр. 1829; 5 - обр. 1307; 6 -
обр. 2037; 7 - обр. 266; 8 - обр. 105;
9 - обр.221; 10 - обр.266. Обр. 43,
221, 266 - Сахаринский массив, остальные - Кольский массив



Фиг. 6. Дериватограммы (кривые ДТГ и ДТА) сунгулитов с различным содержанием никеля (в вес.%)

1 - обр. 226 0,05; 2 - обр. 167 10,81; 3 - обр. 149 23,56 NiO

ственно содержащих 0,05, 10,81 и 23,56 вес. % NiO (см. табл. 3). На этих дериватограммах (фиг. 6) совершенно четко видны постепенные, последовательные изменения, вызванные увеличением содержания никеля в минерале.

Особенно показательной при этом оказалась связь потери веса в сунгулите с содержанием в нем никеля (табл. 5). Как видно из табл. 5 и фиг. 6, для интервала температур 90-170° (низкотемпературный эффект) потеря веса минерала пропорционально возрастает, а в интервале температур 590-710°, наоборот, строго пропорционально уменьшается с возрастанием содержания в сунгулите NiO. С возрастанием в минерале содержания никеля последовательно увеличивается разрыв между высокотемпературным эндозэффектом

и экзотермическим, а интенсивность последнего уменьшается. Также пропорционально с возрастанием в образцах NiO увеличивается потеря веса в области температур 710–910°. При этом сама потеря веса в этой области по мере возрастания содержания никеля сдвигается в область более высоких температур. У магниевого сунгулита она происходит в интервале температур 710–810°, а у крайнего никелевого члена (обр. 149) – в области 670–910°. Несколько менее закономерно увеличивается с возрастанием в сунгулите NiO потеря веса в области температур 150–590°.

Рассмотренные последовательные изменения кривых ДТА и потери веса исследованных сунгулитов, связанные с возрастанием в них никеля, свидетельствуют и о последовательном увеличении в никелевом сунгулите талькоподобной составляющей. Постепенное смещение высокотемпературного серпентинового эндотермического эффекта в область низких температур и уменьшение его интенсивности, а также падение интенсивности экзотермического пика в области 820–830° обусловлено последовательным уменьшением серпентиновой и увеличением талькоподобной составляющих. Сдвиг потери веса в область более высоких температур (с 810° в магневом сунгулите до 910° в никелевом сунгулите) и последовательное увеличение самой потери веса в этих интервалах температур вызвано увеличением в никелевом сунгулите количества талькоподобной фазы. По общему характеру кривые ДТА и потери веса исследованных образцов и особенно обр. 149, содержащего наибольшее количество никеля (23%), почти тождественны непуитам (Витовская, Берхин, 1970).

Об этом же свидетельствуют и данные ИКС исследования (табл. 6). Как видно из этой таблицы, ИК-спектры магневых и никелевых сунгулитов, а также непуитов очень близки и имеют типично лизардитовый характер. Своеобразие ИК-спектров никелевых сунгулитов и непуитов заключается в присутствии дополнительной полосы 3560 см^{-1} , появляющейся, однако, лишь при содержании NiO более 10%.

Таблица 5

Зависимость величины потери веса (в вес. %) сунгулита от содержания никеля (в %)

Номер образца и содержание в них NiO	Потери веса в интервалах температур (в °C)				
Обр. 226	1,32	2,42	9,46	1,05	0,30
0,05	90-150	150-600	600-710	710-810	810-900
Обр. 176	2,26	2,58	7,42	1,45	0,81
10,81	90-160	160-590	590-700	700-815	815-900
Обр. 149	3,73	3,05	3,38	3,38	0,33
23,56	90-170	170-590	590-670	670-910	910-1000

Таблица 6

ИК-спектры магниевых и никелевых сунгулитов, непуитов и талька

Но- мер образ- ца	Области								
	LiF					NaCl			
1	3695	3670	3630	3615	-	3400	1640	1470	-
	О.сн.	Ср.	О.сл.	О.сл.		Сл.	Сн.	Сн.	
2	3700	3675	3640	3610	-	3450	1650	1460	-
	О.сн.	Сн.	Ср.	О.сл.		Сл.	Сл.	Сл.	
3	3700	3665	3640	-	3560	-	1640	1460	-
	Сн.	Сл.	Сл.				Ср.	Сл.	
4	3700	3660	3640	-	3560	3400	1640	-	1210
	Сн.	Ср.	Ср.		О.сл.	Сн.	О.сн.	О.сл.	О.сл.
5	3700	3680	3635	3605	-	3400	1640	-	1200
	О.сн.	Ср.	Сл.	О.сл.		Сн.	Сн.		Ср.
6	3700	-	3635	-	-	3400	1650	-	1200
	О.сн.		Сл.			Сн.	Сн.		О.сл.
7*	-	-	3650	-	3560	3400	1640	(1450)	-
			3617						
8*	3680	-3670	3645	-3615	3560	3400	1640	(1460)	-
9*	-	3670	3655	-	-	-	-	-	-

1 - Mg-сунгулит, обр. 226, глубина 85,9 м, Кольский массив, Южный Урал; 2 - Ni-сунгулит (NiO - 10,81%), обр. 167, глубина 46 м, Кольский массив, Южный Урал; 3 - Ni-сунгулит (NiO - 23,56%), обр. 149, глубина 56 м, Кольский массив, Южный Урал; 4 - Ni-сунгулит, обр. 43, Сахаринский массив, Южный Урал; 5 - Mg-сунгулит, обр. 7041, Ковдор, Кольский полуостров (Петров, Ток-

ВЫВОДЫ

Рассмотренный выше фактический материал по условиям нахождения, особенностям состава и свойств магниевых и никелевых сунгулитов Кольского и Сахаринского ультраосновных массивов Урала кратко можно свести к следующим основным положениям.

Как и в ранее изученных случаях (Петров, Токмаков, 1963; Афанасьев, 1966), сунгулиты Кольского и Сахаринского массивов пространственно приурочены к нижним горизонтам древних кор выветривания и развиваются здесь преимущественно за счет изменения вермикулитизированных магнезиально-железистых слюд. Состав и свойства этих сунгулитов (магниевых) близки сунгулитам ранее известных месторождений, где они также образуются в условиях существенно магнезиальной среды.

Никелевые сунгулиты в свою очередь образованы за счет изменения магниевых в более высоких никеленосных горизонтах кор выветривания. Такое изменение состоит не только в изоморфном за-

пропускания										
NaCl					KBr					
1090	1060	960	840	-	-	612	465	440	415	
Ср.	1020	О.сн.	О.сл.			О.сн.	О.сл.	О.сн.	Сн.	
1095	964	964	-	668	650	610	465	440	415	
Ср.	1025	О.сн.		О.сл.	О.сл.	О.сн.	О.сл.	О.сн.	Ср.	
1100	1035	960	850	660	650	608	460	440	-	
О.сл.	О.сн.	О.сл.	Ср.	Ср.	Сн.	Сн.	О.сн.	О.сн.		
1170	1035		830	720	660	608	460	440	420	
О.сл.	О.сн.		О.сл.	Сл.	Ср.	О.сн.	О.сн.	Сн.	О.сл.	
1100	1035	960	-	-	-	610	460	425		
Ср.	О.сн.	О.сн.				Сн.	О.сн.	О.сн.		
1100	1030	950	830	770	-	610	465	435	415	
Сл.	О.сн.	О.сн.	О.сл.	О.сл.		Сн.	Сн.	О.сн.	О.сн.	
-	1000	980	-	670	-	-	470	-440	-	
1085	1020	950	-	655	-	625	470	-440	-	
-	1020	-	-	675	-	-	465	-450	-	

маков, 1963); 6 - Mg-сунгулит, обр. 6389, Падас-Тундра, Кольский полуостров (Петров, Токмаков, 1963); 7 - непуит (NiO - 48,78%), обр. 2195; 8 - непуит (NiO - 36,0%), обр. 2р; 9 - тальк (Витовская, Берхин, 1970). Принятые сокращения (интенсивность полос поглощения): о.сн. - очень сильная; сн. - сильная; ср. - средняя; сл. - слабая; о.сл. - очень слабая; * - данных нет.

мешении магния на никель в магниевом сунгулите, но и в преобразовании части сунгулита в никельсодержащую талькоподобную фазу.

Таким образом, никелевый сунгулит - это не минерал, а подобно керолитам (Дьяконов, 1963) и непуитам (Витовская, Берхин, 1970), смесь двух фаз - серпентиновой и талькоподобной. На рентгенограммах в основном четко фиксируется серпентиновая фаза, тогда как тальковая составляющая даже при содержании около 50% проявляется лишь слабыми отражениями 001 9,2 Å и 0,003 3,07 Å. Пересчетами химических анализов легко косвенно устанавливается наличие и оценивается соотношение двух фаз. Микронзондированием прямо удалось выявить локальные участки, отвечающие практически чистым серпентиновой и талькоподобной фазам, а также их смесям в разной пропорции. Эти же данные однозначно показали вхождение никеля как в серпентиновую, так и талькоподобную фазу при некотором относительном обогащении этим элементом последней.

Совершенство выполненных исследований позволяет считать, что никелевые сунгулиты Кольского массива тождественны непуитам.

Они имеют близкий состав, сходные рентгеновские картины и общую структурную характеристику — оба минерала в своей серпентиновой составляющей относятся к lizardиту с неупорядоченной структурой (структурный тип "А", по Б.Б. Звягину). Очевидно, в элювиальных толщах древних кор выветривания непутиты, хотя бы частично, образуются за счет никелизации магниевых сунгулитов. Таким образом, единственное намечающееся пока различие между никелевыми сунгулитами и типичными непутитами заключается в более никелевом составе последних.

Установление полного изоморфизма между магнием и никелем в ряду lizardит — непутит (Максимович, 1973) позволяет предполагать возможность обнаружения в элювиальных толщах никеленосных кор выветривания lizardита и галькоподобной фазы с полным замещением в них магния никелем.

В отличие от непутитов, никелевые керолиты определенно отличаются от никелевых сунгулитов худшей окристаллизованностью, менее четкой рентгеновской картиной, иным ИК-спектром и главное — принадлежностью к другому структурному типу серпентинов — хризотилу.

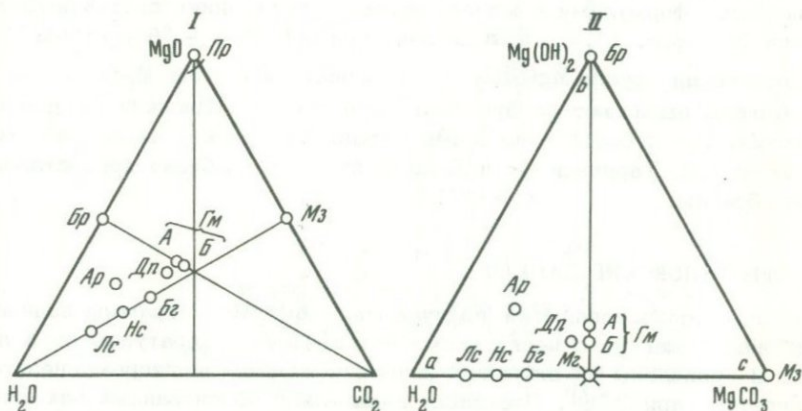
ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев А.П. Минералогия доледниковой коры выветривания Кольского полуострова и приуроченных к ней месторождений вермикулита. М.—Л., "Наука", 1966.
- Бородина К.Г., Вохмянина Н.Д. Особенности строения и состав коры выветривания Еловского участка Кольского массива гипербазитов на Северном Урале. — В кн.: Коры выветривания Урала. Изд-во Саратовского ун-та, 1969.
- Витовская И.В., Берхин С.А. Главнейшие минералы коры выветривания на ультраосновных породах Урала. — В кн.: Никеленосные коры Урала. "Наука", 1970.
- Домбровская Ж.В. Сунгулит из коры выветривания перидотитов в Прибайкалье. Изд-во АН СССР, 1970, 192, № 1.
- Дьяконов Ю.С. Рентгенометрическое исследование керолита. — Труды ВСЕГЕИ, нов. сер., 1963, 96, № 3.
- Звягин Б.Б. Исследование полиморфных разновидностей серпентиновых минералов методом дифракции электронов. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. "Наука", 1966.
- Максимович З.К. Изоморфная серия lizardит — непутит. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, вторая сер., 1973, ч. 102, вып. 2.
- Петров В.П., Токмаков П.П. Природа и генезис сунгулита. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1963, № 12.
- Романович И.Ф., Смирнова Т.А., Токмаков П.П. Савелькульское проявление сунгулита на Южном Урале. — Изв. высших учебных заведений, геология и разведка, 1973, № 3.
- Соколов Г.А. Сунгулит — новая структурная разновидность серпентина. — Изв. Научно-техн. кружка металлургов и химиков им. Н.Г. Толмачева при Ленингр. политехн. ин-те им. М.И. Калинина, 1925, вып. 1(2).

СТЕХИОМЕТРИЯ И КОНСТИТУЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ВОДНЫХ КАРБОНАТОВ МАГНИЯ

Водные карбонаты магния представляют интерес в нескольких аспектах. В чисто минералогическом плане они привлекают внимание как семейство солей с дискретными вариациями соотношений одного широко распространенного катиона (Mg) с двумя самыми обычными анионными компонентами – водой и CO_2 . В петрогенетическом отношении минералы этого семейства интересны как единственные экспериментально получаемые при стандартных условиях карбонаты магния, несомненно, имеющие важное значение для понимания генезиса широко распространенного в природе безводного карбоната – магнезита. Они также играют существенную роль в качестве конечных и промежуточных искусственных магнезиальных соединений. Эти минералы многократно, преимущественно фрагментарно, исследовались, в том числе и в последние годы, однако по поводу их состава и конституционных отношений сохраняются неясности (Смолин, Зиборова, 1976).

Принятые в минералогической литературе стехиометрии водных карбонатов магния представлены на диаграммах фиг. 1. Наиболее распространен из них в природе гидромагнезит, гораздо реже встре-



Фиг. 1. Диаграммы состава водных карбонатов магния

I – в системе $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$; II – в системе трех присутствующих в них минеральных групп abc (a – aqua, молекулярная H_2O , b – “бруситовая группа” $\text{Mg}(\text{OH})_2$, c – карбонатная группа MgCO_3); Ap – аргинит $1c \cdot 1b \cdot 3a$ ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Br – баррингтонит $1c \cdot 2a$ ($\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Br – брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $Гм$ – гидромагнезит; A и B – наиболее широко признанные альтернативные стехиометрии: $A - 3c \cdot 1b \cdot 3a$ $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $B - 4c \cdot 1b \cdot 4a$ $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $Дп$ – дипингит, предполагаемый теоретический состав $4c \cdot 1b \cdot 5a$ $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $Лс$ – лансфордит $1c \cdot 5a$ $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $Мг$ – моногидрокарбонат магния $1c \cdot 1a$ $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $Мз$ – магнезит MgCO_3 ; $Нс$ – несквегонит $1c \cdot 3a$ $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

чаются артинит и несквегонит, тогда как лансфордит описан из двух, а баррингтонит и дипингит описаны каждый лишь из одного проявления и в полной мере заслуживают удачного названия минералов-эфимеров (Чухров, 1973).

Авторы столкнулись с широким распространением гидромагнезита в древней и современной коре выветривания бруситовых месторождений Хингана (Смолин, 1970₂, 1972), где он главным образом явно замещает брусит. Собранный здесь коллекция и послужила основным материалом настоящего исследования. Кроме того, изучены природные несквегонит (Балей, Забайкалье) и артинит (Актоврак, Тува), а также осажденные в Крымском институте "Йодобром" гидромагнезиты и несквегониты. В работе авторы преимущественно опирались на два метода исследования вещества — ИК-спектроскопию и термогравиметрию, наиболее эффективные при исследовании конституционной природы соединений с существенной ролью H_2O и CO_2 . Оптические свойства и формы выделения изученных минералов обычны и далее не рассматриваются. После изложения полученных данных по ИК-спектроскопии и термогравиметрии обсуждаются вопросы стехиометрии и конституционных соотношений водных карбонатов магния, а в заключение — некоторые прикладные петрогенетические следствия. При рассмотрении стехиометрии, а по мере необходимости и ранее, состав водных карбонатов мы будем характеризовать в основном сокращенными формулами в молекулярных соотношениях составляющих их групп (см. фиг. 1); *a* — aqua, молекулярная H_2O , *b* — "бруситовая", гидроокисная группа $Mg(OH)_2$, *c* — карбонатная группа $MgCO_3$.

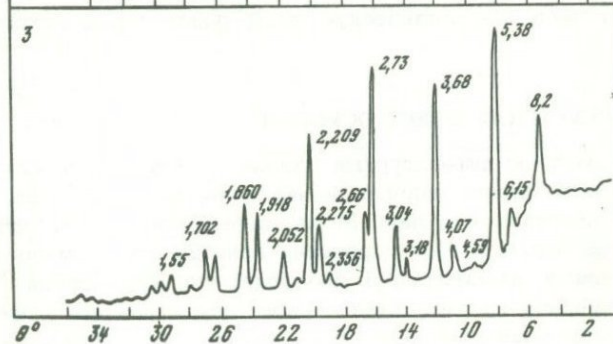
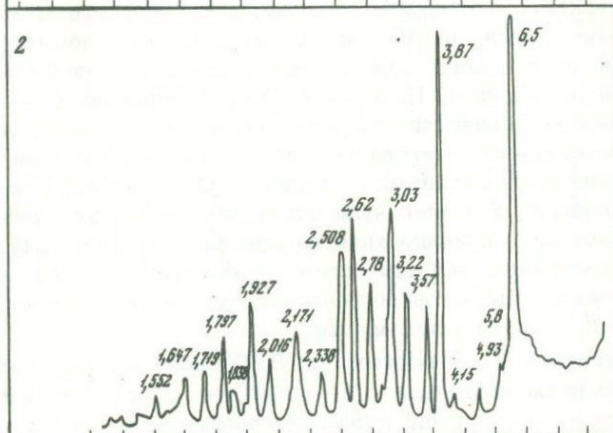
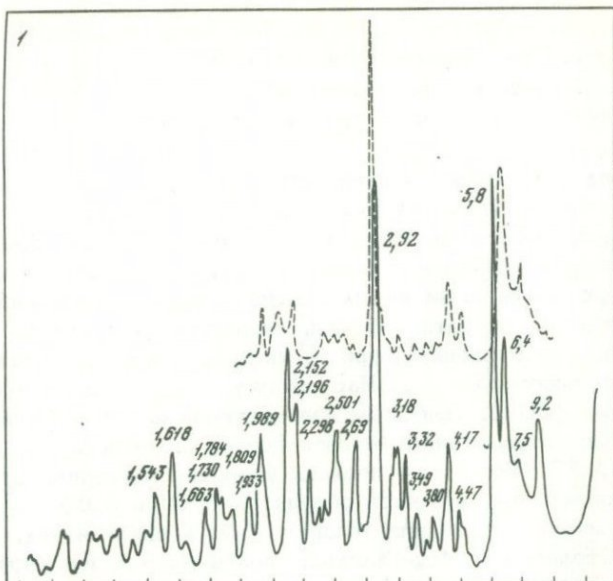
Авторы выражают особую благодарность Г.О. Пилюяну за ценные консультации и содействие в термогравиметрической части работы, а также Г.Н. Тарновскому и Б.А. Шойхету за любезно предоставленные образцы.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ

В табл. 1 сопоставляются полученные нами порошкограммы водных карбонатов магния с несколькими эталонными литературными, а на фиг. 2 приведены их дифрактограммы, в том числе гидромагнезита, прогретого при 320° . Поскольку каких-либо обоснованных заключений о сущности вариаций рентгенограмм получить пока не удалось, эти данные приводятся главным образом как дополнительная характеристика изученных образцов. Тем не менее следует отметить, что при незначимых вариациях ИК-спектров на рентгенограммах при общем сходстве проявляются некоторые значимые вариации в наборе, положении и интенсивностях рефлексов, особенно у гидромагнезитов.

Фиг. 2. Дифрактограммы водных карбонатов магния

1 — гидромагнезит, обр. 2506-72, Тарагайское месторождение брусита, Хинган (пунктир — то же, прогретый при 320° 10 мин); 2 — несквегонит, обр. 2-73, осажденный; 3 — артинит, обр. 45-74, Актовракское месторождение хризотил-асбеста, Тува



Это положение следует подчеркнуть, поскольку Рааде (Raade, 1970) также отмечал практическое тождество ИК-спектров дипингита и гидромагнезита, тогда как рентгенограмма дипингита (табл. 1, В) более значительно отличается от всех остальных гидромагнезитовых.

Из числа выделенных в литературе различий рентгенограмм несквегонита отметим упомянутую Липманном (Lippmann, 1973) спорадичность дублетности наиболее интенсивных рефлексов $6,46$ и $3,85 \text{ \AA}$, причина которой неизвестна этому автору. Отсутствуют такие дублеты, в частности, и на наших рентгенограммах несквегонита. Можно предположить, что эти дублеты, индексация которых нам неясна, обусловлены установленным при расшифровке кристаллической структуры несквегонита (Stephan, Mac Gillavry, 1972) двойникованием относительно (001). При этом количественные соотношения двух ориентировок по различиям интенсивностей двоянных рефлексов составляют $43:57$. Такого же порядка различия интенсивностей указаны Липманном и для дублетов рефлексов $6,46$ и $3,85 \text{ \AA}$. Таким образом, имеются основания полагать, что двойникование, рассматриваемое Стефеном и Мак-Гиллаври как неотъемлемое свойство кристаллической структуры несквегонита, в действительности проявляется далеко не всегда. В связи с этим можно вспомнить, что для гидромагнезита неоднократно указывались как ромбическая, так и моноклинная сингония. По мнению И.М. Голованова (1964), хосое погасание ромбического гидромагнезита обусловлено оптическим полисинтетическим двойникованием по ромбической призме (021), подобно бавенскому закону плагноклазов. Однако Стефен и Мак-Гиллаври специально подчеркнули отсутствие морфологических и оптических проявлений двойникования в изученных ими игольчатых кристаллах несквегонита, так что остается неясным, в какой мере можно сопоставлять ультратонкое рентгеновское и оптическое двойникования у водных карбонатов магния.

Диффрактограммы прогретых при 320° проб несквегонита и артинита крайне невыразительны и не приведены здесь, тогда как у гидромагнезита в этом случае диффрактограмма (см. фиг. 2, 1а) характеризует явно кристаллическую фазу, родственную исходному материалу.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Известные авторам литературные данные по ИК-спектроскопии водных карбонатов магния неполны и частично, как оказалось, ошибочны (так, в популярном атласе Менке перепутаны ИК-спектры артинита и гидромагнезита). Интерпретация природы полос предыдущими исследователями производилась без должного обоснования. С целью более достоверной идентификации полос, обусловленных колебаниями связей Н-содержащих и карбонатных групп, нами впервые получены ИК-спектры дейтерированных и прогретых при разных температурах проб трех водных карбонатов магния.

Таблица 1 (окончание)

Гидромагнезиты										Несквегониты						Артиниты												
250Б-72		13-69		8-69		1-73		А		Б		В		74752		2-73		Г		1-74		Д		Е		Ж		
d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,11	5	-	-	-	-	1,893	10	1,584	3	1,588	6	1,592	Сл.	-	-	
2,10	1	2,10	1	-	-	-	-	2,10	0,5	2,09	0,5	2,09	5	1,867	2	1,859	2	1,855	5	1,549	4	1,560	5	-	-	1,559	О.сл.	
2,05	2	2,05	1	2,05	3	2,06	2	2,02	0,5	2,03	0,5	2,02	20	-	-	-	-	1,848	10	1,520	4	1,528	7	1,527	О.сл.	-	-	
1,992	8	1,992	5	1,985	4	2,017	7	1,99	3	1,99	2	1,99	10	1,820	6	1,820	7	1,838	10	1,484	3	1,487	5	-	-	1,482	О.сл.	
1,958	1	-	-	-	-	1,950	3	1,97	0,5	1,966	0,5	1,96	10	1,793	1	1,793	1	1,800	18	1,469	1	-	-	-	-	-	-	
1,937	5	1,937	3	1,920	2	-	-	1,93	2	2,93	1	1,92	5	-	-	-	-	1,774	4	1,446	5	1,455	5	-	-	1,449	О.сл.	
1,903	1	1,900	1	-	-	-	-	1,91	1	1,90	0,5	1,90	5	1,744	4	1,741	1	1,728	6	1,420	1	-	-	-	-	-	-	
1,870	3	1,867	2	-	-	1,875	4	1,85	1	1,86	0,5	-	-	-	-	-	-	1,719	10	1,391	1	-	-	-	-	-	-	
1,838	3	1,838	2	1,835	1	1,838	1	-	-	1,84	0,5	-	-	1,704	1	-	-	1,697	4	1,371	2	1,375	4	1,366	О.сл.	1,371	Сл.	
1,820	2	1,820	1	-	-	-	-	1,81	1	1,82	0,5	-	-	-	-	-	-	1,684	3	1,360	1	1,353	6	-	-	-	-	
1,793	1	1,791	1	1,788	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,661	3	1,343	3	1,337	5	-	-	1,343	Ср.	
1,739	4	1,741	4	1,726	2	1,750	7	1,74	2	1,74	1	1,73	5	1,664	4	1,664	4	1,650	18	1,331	3	-	-	1,332	Сл.	1,330	Ср.	
1,687	1	1,678	1	-	-	1,687	1	1,67	0,5	1,67	0,5	1,68	5	1,640	1	-	-	1,634	6	-	-	1,308	3	-	-	1,300	О.сл.	
1,656	1	-	-	1,658	4	-	-	-	-	1,65	0,5	1,66	5	-	-	-	-	1,618	5	1,298	1	1,295	5	1,293	О.сл.	1,290	О.сл.	
1,638	1	1,634	1	-	-	1,634	7	1,64	4	-	-	1,64	5	1,604	1	1,600	1	-	-	1,283	3	1,279	1	-	-	1,278	О.сл.	
1,620	8	1,619	5	1,606	5	-	-	-	-	1,62	3	1,61	5	1,566	4	1,568	3	-	-	1,267	1	-	-	-	-	-	-	
1,580	5	-	-	-	-	1,584	8	1,58	0,5	1,58	0,5	-	-	1,530	2	1,518	2	-	-	1,247	2	1,256	7	1,252	О.сл.	1,252	Ср.	
1,565	3	1,568	4	1,563	4	-	-	1,56	2	1,564	1	-	-	1,469	3	1,472	2	-	-	1,224	1	1,225	6	1,223	О.сл.	1,221	Ср.	
1,551	1	-	-	-	-	1,545	1	-	-	-	-	-	-	1,442	3	1,445	2	-	-	1,214	3	-	-	-	-	-	-	
1,534	2	1,533	3	1,529	2	-	-	-	-	1,53	0,5	1,52	5	1,394	3	1,399	2	-	-	1,188	1	-	-	-	-	-	-	
1,504	2	1,515	2	1,491	2	1,509	2	-	-	1,50	0,5	-	-	1,369	1	-	-	-	-	1,177	2	1,178	2	1,177	О.сл.	1,172	Сл.	
1,466	2	1,470	2	1,463	2	1,465	3	-	-	1,477	0,5	-	-	1,351	1	1,352	1	-	-	1,163	1	1,159	3	-	-	1,153	Сл.	
1,446	2	1,445	2	-	-	-	-	-	-	1,448	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	1,151	2	1,143	4	-	-	-	-	
1,428	1	-	-	1,431	2	1,431	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,134	1	-	-	-	-	1,137	Сл.	
1,422	3	1,422	2	-	-	-	-	-	-	1,420	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	1,128	2	1,122	1	-	-	-	-	
1,403	1	1,403	1	1,405	2	1,410	4	-	-	1,407	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,396	3	1,397	2	-	-	-	-	-	-	1,396	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,383	1	1,378	1	-	-	-	-	-	-	1,385	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,366	2	1,365	2	1,370	2	1,371	1	-	-	1,367	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,345	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1,331	6	1,337	2	-	-	-	-	1,330	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,310	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,287	2	-	-	-	-	1,278	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1,263	2	-	-	-	-	1,257	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Цифровые номера - оригинальные образцы, буквенные индексы - литературные данные. Условия съемки: оригинальные образцы, а также Г, Д, Е - Fe -излучение, $D_K = 57,9$ мм, $d_{обр} = 0,6$ мм; Б - Cu -излучение, Ni -фильтр; В - Fe -излучение, $D_K = 22,9$ см, стандарт нитрат свинца.

Гидромагнезиты: 1-73 - осадочный, другие - из коры выветривания бруситовых месторождений Хингана, Хабаровский край (250Б-72 - Тарагайское, 13-69 и 8-69 - Южное); А - по работе Балцони и Юзеппетти (Balconi, Giuseppetti, 1959); Б - по работе Мардо (Murdoch, 1954); В - дилингит (Raade, 1970). В обр. А и Б все межплоскостные расстояния индцированы на основе ячейки $a = 18,54$; $b =$

$= 9,05$; $c = 8,42$ Å; $\theta = 90^\circ$. В порошкограмме Б, кроме указанных в таблице, имеются следующие слабые ($I = 0,5$) рефлексы: 1,237, 1,205, 1,176, 1,159, 1,113, 1,651, 1,021, 0,9060, 0,8975.

Несквегониты: 74752 - Балейское м-ние, Забайкалье; 2-73 - осадочный; Г - по работе Липманна (Lipmann, 1973).

Артиниты: 1-74 - Актоврацкое м-ние хризотил-асбеста, Тува; Д, Е, Ж - по работе В.П. Еремеева (1957) (Д - Актоврак, Е - Халилово, Ж - Баженово).

Таблица 1

Рентгенограммы водных карбонатов магния

Гидромагnezиты														Несквегониты						Аргиниты							
250В-72		13-69		8-69		1-73		А		Б		В		74752		2-73		Г		1-74		Д		Е		Ж	
d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l	d_a/n	l
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,2	30	7,84	2	7,73	3	7,25	4	8,56	9	-	-	-	-	-	-
9,75	9	9,65	9	9,75	10	9,84	8	9,30	5	9,18	4	10,6	100	6,79	10	6,79	10	6,61	94	-	-	8,22	5	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,89	10	-	-	-	-	6,46	88	7,28	2	-	-	-	-	-	-
7,28	2	7,32	5	-	-	7,32	1	-	-	-	-	7,37	10	6,30	1	-	-	-	-	6,12	7	-	-	-	-	-	-
6,48	9	6,48	9	6,55	3	6,48	9	6,46	5	6,44	4	6,34	60	-	-	6,06	2	6,07	12	-	-	5,86	5	-	-	-	-
5,93	10	5,90	10	5,96	10	5,90	10	5,84	10	5,79	10	5,86	90	5,08	2	5,03	3	4,93	8	5,47	10	5,36	9	5,30	Ср.	5,25	Сн.
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,52	5	4,30	3	4,36	3	4,14	6	5,01	1	-	-	-	-	-	-
4,58	4	4,58	5	4,74	3	4,60	3	4,60	0,5	4,58	0,5	-	-	3,90	10	3,95	10	3,88	100	4,78	2	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,49	2	4,47	2	4,45	20	-	-	-	-	3,85	96	4,57	1	4,50	4	4,57	Сн.	-	-
4,24	6	4,24	5	4,23	4	4,27	5	4,22	3	4,21	2	4,20	30	3,64	7	3,67	5	3,59	63	4,10	7	4,07	7	4,08	Сн.	3,83	Сл.
4,06	1	4,10	1	-	-	-	-	-	-	4,05	0,5	4,10	10	3,28	7	3,29	5	3,24	45	3,72	10	3,70	9	3,69	Сн.	3,54	Сн.
3,84	2	3,88	1	3,84	1	3,95	1	3,84	2	3,81	1	3,90	10	-	-	-	-	3,14	3	3,38	2	3,36	2	3,33	Сл.	3,33	Сл.
3,71	1	3,68	1	3,78	1	-	-	3,70	0,5	-	-	3,68	10	3,07	9	3,10	8	3,04	92	3,19	2	3,20	2	3,21	О.сл.	3,16	Сл.
3,54	3	3,49	1	3,48	1	3,59	1	3,53	2	3,50	1	3,49	10	-	-	-	-	2,99	10	3,04	8	3,05	8	2,92	О.сн.	2,89	Ср.
3,38	1	3,35	2	-	-	3,38	2	-	-	-	-	-	-	2,95	1	2,94	1	2,91	3	2,24	3	-	-	-	-	-	-
3,31	2	-	-	-	-	-	-	3,33	3	3,31	3	3,33	10	-	-	-	-	2,89	2	2,73	9	2,74	10	2,77	О.сн.	2,75	О.сн.
3,20	7	3,21	5	3,28	3	3,27	6	3,24	0,5	3,21	0,5	3,16	40	2,82	8	2,84	7	2,79	37	-	-	2,69	6	-	-	2,66	Сл.
3,09	1	3,09	1	3,03	5	-	-	3,10	0,5	3,09	0,5	3,07	40	2,68	8	2,68	9	2,63	45	2,59	1	2,55	1	2,51	Сл.	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,96	5	2,53	9	2,55	9	2,515	85	2,49	2	-	-	-	-	2,49	Сл.
2,90	10	2,89	10	2,89	5	2,95	10	2,92	10	2,90	9	2,93	40	-	-	2,45	1	2,475	4	2,42	3	2,44	6	2,44	О.сл.	2,44	О.сл.
2,83	1	-	-	-	-	-	-	-	-	2,84	0,5	2,84	30	-	-	-	-	2,40	3	2,29	5	2,28	7	2,30	Сл.	2,25	О.сл.
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,81	20	2,37	2	2,36	3	2,34	10	2,22	7	2,22	9	2,22	Сн.	2,21	О.сн.
2,79	1	-	-	2,73	1	2,74	4	2,80	1	2,78	0,5	2,78	20	-	-	-	-	2,315	8	2,12	3	2,14	5	2,16	Сн.	2,15	Сл.
2,68	7	2,69	4	-	-	-	-	2,69	4	2,69	3	-	-	-	-	-	-	2,205	4	2,05	7	2,07	8	2,06	Сл.	2,06	Сл.
2,63	1	-	-	2,62	1	-	-	-	-	2,63	0,5	-	-	2,198	5	2,198	5	2,185	6	1,99	1	-	-	-	-	-	-
2,57	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,175	29	1,920	9	1,934	8	1,921	Ср.	1,918	Ср.
2,51	6	2,52	5	-	-	2,54	4	2,50	4	2,50	3	2,53	50	-	-	-	-	2,165	10	1,867	7	1,875	8	1,871	Ср.	1,868	Ср.
2,46	1	-	-	2,47	2	-	-	-	-	-	-	2,50	5	2,148	2	-	-	2,135	4	1,834	2	-	-	-	-	-	-
2,40	1	-	-	-	-	2,40	5	2,40	1	2,42	0,5	2,41	10	-	-	-	-	2,125	5	1,798	2	-	-	-	-	-	-
2,37	2	2,37	1	2,37	2	-	-	-	-	-	-	2,36	5	2,043	5	2,046	4	2,023	34	1,744	5	1,747	7	1,741	Ср.	1,737	Ср.
2,34	1	-	-	-	-	-	-	2,34	2	2,35	0,5	2,34	5	-	-	-	-	2,010	5	1,712	6	1,716	7	-	-	-	-
2,29	6	2,30	4	2,29	2	2,32	2	2,32	3	2,30	3	2,25	20	-	-	-	-	1,941	3	1,685	1	-	-	-	-	-	-
2,21	7	2,22	5	2,21	4	2,24	5	2,20	2	2,20	1	2,21	20	1,949	7	1,955	8	1,927	80	1,644	5	1,655	4	1,624	Ср.	1,620	Сл.
2,15	9	2,16	7	2,13	2	2,17	7	2,157	6	2,15	5	2,17	50	1,917	1	1,920	1	1,914	4	1,615	1	-	-	-	-	-	-

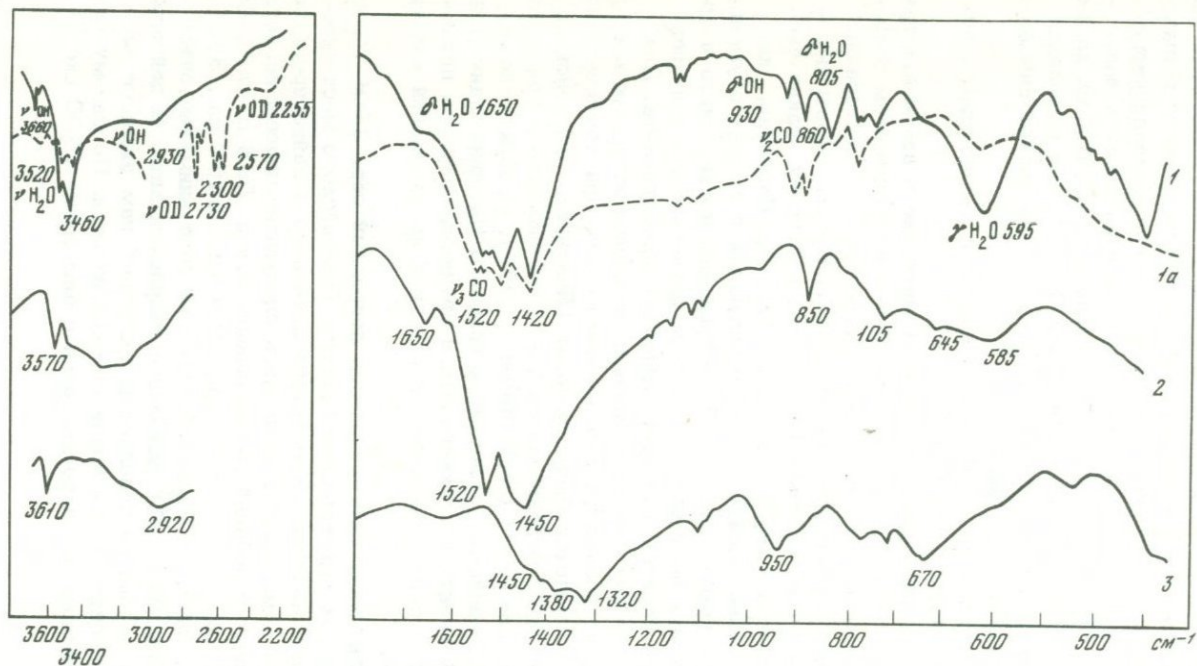
ИК-спектры снимались на приборе ИР-10 Карл Цейсс в диапазоне волновых чисел $400\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Препараты готовились по стандартной методике суспензированием порошка в бутиловом спирте с последующим осаждением на подложке из КВг. Для уменьшения рассеяния ИК-радиации от препарата, наиболее интенсивной в диапазоне $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, образцы покрывались пленкой вазелинового масла. Поскольку последнее сужает диапазон исследования валентных колебаний ОН-групп в силу собственных очень сильных характеристических полос в области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, для выявления полос водных карбонатов магния в этом интервале частот снимались специальные спектры без масла.

ИК-спектры прогретых проб снимались после выдерживания при заданной температуре в течение 10 мин.

Дейтерация производилась по обычной методике в автоклаве при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$ с выдержкой 3 ч и коэффициентом заполнения объема ампулы $2/3$. Изотопное замещение при дейтерации гидромагнетита было удовлетворительным, при этом полосы Н-содержащих связей сместились в ИК-спектре в сторону низких частот с коэффициентом сдвига около 1,3 (фиг. 3). Напротив, как при указанном выше режиме и при последующих попытках с уменьшением температуры вплоть до 50° дейтерацию несквегонита и артинита осуществить не удалось. Во всех случаях были получены разной четкости спектры дейтерированного гидромагнетита. Для несквегонита этот факт не представляет неожиданности, так как при кристаллизации из водных растворов вместо него при температурах выше $54,3^\circ\text{C}$ осаждается гидромагнетит (Янатьева, Рассонская, 1961). Также прямо фиксировалось такое превращение в присутствии паров воды при 100° (Dell, Weller, 1959). Превращение же артинита в гидромагнетит отмечается впервые. Интерпретацию природы полос ИК-спектров несквегонита и артинита пришлось проводить по аналогии с гидромагнетитом и исходя из изменений спектров при нагревании.

Гидромагнетит. Дейтерировался природный обр. 2506-72 из современных корок выветривания брусита Тарагайского месторождения. При сопоставлении ИК-спектров исходного и дейтерированного гидромагнетита (см. фиг. 3) выявились следующие полосы валентных и деформационных колебаний Н-содержащих групп: 595 о. сл.¹, 805 ср., 930 сл., 1120 о. сл., 1650 ср., 2930 сн., 3460 сл., 3520 ср., 3660 ср. см^{-1} . Особенно обращает на себя внимание очень интенсивная полоса 595 см^{-1} исходного гидромагнетита. В дейтерированном образце она не попадает в доступный нам диапазон частот и должна проявляться в более далекой области. По своему низкочастотному положению и по аналогии с бишофитом (600 см^{-1})

¹Здесь и в дальнейшем буквенными индексами характеризуются интенсивность и форма полос: о.сл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, сн. — сильная, ш. — широкая.

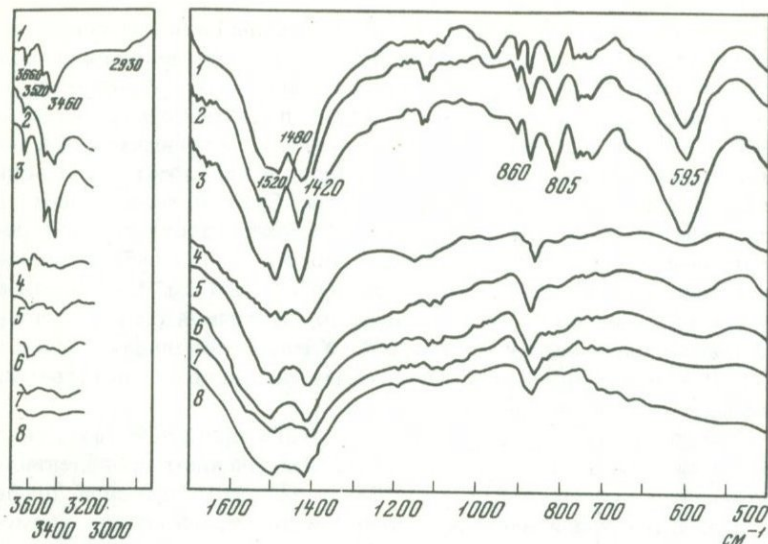


Фиг. 3. ИК-спектры водных карбонатов магния
 1 - гидромагnezит (обр. 25Ов-72, Тара-
 гайское месторождение брусита), 1а - то же,
 дейтерированный; 2 - несквегонит

(обр. 74752, Балейское месторождение, За-
 байкалье); 3 - аргинит (обр. 1-73, Актоврак-
 ское месторождение хризотил-асбеста, Тува)

эта полоса соответствует крутильным (γ) колебаниям молекул воды кристаллогидратного типа. Подобная природа молекулярной воды гидромагнезита подтверждается присутствием в его ИК-спектре и менее интенсивных, но достаточно четких полос деформационных колебаний (δ) H_2O 805 и 1120 см^{-1} , также сместившихся при действии. Аналогичные полосы наблюдались, в частности, в ИК-спектре чистого кристаллогидрата воды - льда. Судя по изменениям в ИК-спектрах прогретых проб, полоса 930 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям гидроксила, полоса 1650 см^{-1} отвечает деформационным, а полосы 2930, 3460 и 3520 см^{-1} - валентным колебаниям (ν) молекул воды, связанных различной силы водородной связью с окружающей структурой. Узкая интенсивная полоса 3660 см^{-1} по своему высокочастотному положению явно отвечает валентным колебаниям гидроксила.

В ИК-спектре гидромагнезита, прогретого при 130° (фиг. 4), не обнаружилось никаких изменений, за исключением проявления тонкой структуры полосы $\delta\text{H}_2\text{O} = 1650 \text{ см}^{-1}$. Этот интервал температур представлял для нас специальный интерес, поскольку термогравиметрические кривые (см. ниже) гидромагнезита свидетельствуют о существовании у него воды, обособленно выделяющейся с максимумом при 125°. В частности, в обр. 2506-72, для которого получены ИК-спектры прогретых проб, содержание этой воды составляет 5,01%. Отсутствие заметных изменений ИК-спектра при 130° свидетельствует о том, что вода (при 125°) не может быть структурной. Появление же в ИК-спектре при 130° тонкой структуры в области деформационных колебаний H_2O с учетом термогравиметрических данных позволяет предположить, что по аналогии с известными моделями структуры артинита и несквегонита (Jagodzinski, 1965; Stephan, Mac Gillavry, 1972) и у гидромагнезита (структура которого не расшифрована) существуют каналы, способные вмещать ассоциированные молекулы воды, которые, действуя Н-связями, вызывают дезориентацию кристаллогидратной воды в стенках полостей. При удалении ассоциированной канальной воды к 130° эффект дезориентации снимается и проявляется гонкая структура кристаллогидратной воды, более прочно связанной с общим каркасом минерала. При 200° ИК-спектр имеет такой же характер, как и при 130°, но в ИК-спектре препарата гидромагнезита, прогретого при 250°, резко ослабевают полосы кристаллогидратной воды, а при 280° от них сохраняются лишь слабые широкая полоса около 600 см^{-1} и дублет 3450-3520 см^{-1} . Одновременно уменьшается интенсивность ν 3660 см^{-1} и δ 930 см^{-1} гидроксила, при этом в ИК-спектре 280° присутствует уже новая полоса ν 3620 см^{-1} гидроксила. Окончательно кристаллогидратная вода удаляется к 350°, и при 380° в ИК-спектре проявляются лишь слабая полоса валентных колебаний гидроксила 3620 см^{-1} и карбонатные полосы - сохранившаяся без заметных изменений изначальная δ 860 см^{-1} и дублет валентных колебаний 1420-1480 см^{-1} . Поскольку карбонатные полосы явно отличаются от магнетитовых и



Фиг. 4. ИК-спектры проб гидромагнезита (ср. 250В-72), прогретых при

1 - исходный; 2 - 130; 3 - 200; 4 - 250; 5 - 280; 6 - 320; 7 - 350; 8 - 380°C

присутствует полоса νOH , можно говорить о возникновении при нагревании гидромагнезита в интервале 350–380° новой самостоятельной фазы - гидроксил-магнезита.

Резкость полос 3460, 3520 и 3660 см^{-1} побудила Уайта (White, 1971) интерпретировать их как отвечающие колебаниям гидроксильных, образующих водородные связи умеренной силы, в связи с чем этот автор предположил, что в гидромагнезите присутствует значительно больше гидроксильной воды, чем это вытекает из его формулы. Такому предположению противоречит как удаление полос 3460, 3520 см^{-1} при нагревании одновременно с полосами $\gamma\text{H}_2\text{O}$ кристаллогидратной воды (несколько раньше νOH 3660 см^{-1}), так и прямые пересчеты химанализов и дериватограмм на формулы.

Таким образом, проведенное ИК-спектроскопическое исследование позволяет уточнить представления о природе воды и поведении при нагревании гидромагнезита.

1. Обычно выделяемая (и учитываемая по пересчетам химических анализов) кристаллизационная молекулярная вода гидромагнезита имеет кристаллогидратную природу.

2. Наряду с относительно прочно связанной со структурой кристаллогидратной водой в гидромагнезите присутствует также неструктурная ассоциированная вода цеолитного типа.

3. В отличие от других водных минералов у гидромагнезита происходит при нагревании одновременное выделение кристаллогидратной

воды и гидроксиллов, что свидетельствует о совместной координации ими ионов магния.

4. При нагревании и обезвоживании гидромагнезита в интервале температур 350–380° существует новая кристаллическая фаза – гидроксил-магнезит со специфическим ИК-спектром. Превращение исходного гидромагнезита в эту фазу осуществляется постепенно (или в интервале 280–350° при кратких прогреваниях ОН-магнезит сосуществует с реликтами исходного гидромагнезита).

Несквегонит. Мы располагали природным образцом несквегонита из впервые описанного (Писарский, Конев, 1971) на территории СССР его проявления на Балейском руднике (Забайкалье), где он кристаллизовался из холодных минерализованных вод, поступающих из буровой скважины в подземные выработки, а также искусственно осажденным в Крымском институте "Йодобром" несквегонитом. ИК-спектры (и порошковые рентгенограммы) этих двух образцов практически идентичны.

В ИК-спектре несквегонита присутствует ряд преимущественно широких полос средней интенсивности, отвечающих валентным и деформационным колебаниям связей Н-содержащих и карбонатных групп: 585–645 ср., 705 ср., 800 о.сл., 850 сн., 960 о.сл., 1080–1090 о.сл., 1140 о.сл., 1185 о.сл., 1440 сн.ш., 1520 сн., 1620–1670 ср.ш. (1650), 3150 ср.ш., 3300 о. сн.ш., 3470 ср.ш., 3570 с. см⁻¹ (фиг. 3). Карбонатные полосы несквегонита и гидромагнезита близки по положению в ИК-спектрах, но полоса деформационных колебаний δCO 850 см⁻¹ у несквегонита интенсивнее, тогда как разрешенность триплета (1440–1520 см⁻¹) валентных колебаний хуже. В области крутильных колебаний молекул кристаллогидратной воды у несквегонита, в отличие от гидромагнезита, проявляется не одна, а две относительно слабо разрешенные полосы – 585 (близка к гидромагнезитовой) и 640 см⁻¹. Особый интерес представляли полосы 1650, 2380 и 3570 см⁻¹, поскольку они расценивались ранее как доказательство одновременного присутствия в несквегоните бикарбонатного иона и гидроксила. Это предположение, впервые выдвинутое еще Девисом (Davis, 1906), а затем поддержанное рядом исследователей (O'Ans, Gloss, 1938; Morandi, 1969; и др.), как справедливо отметил Липпманн (Lippmann, 1973), неправдоподобно с точки зрения химизма, поскольку ионы OH^- и HCO_3^- обычно вступают в реакцию друг с другом. Полоса 3570 см⁻¹, которая рассматривалась как признак присутствия в несквегоните гидроксиллов (Понизовский и др., 1968), исчезает при нагревании к температуре 150° и в действительности относится к валентным колебаниям обособленных молекул воды, не связанных со структурой минерала. Форма в виде узкого синглета малой полуширины (~50 см⁻¹) и высокочастотное положение полосы 3570 см⁻¹ позволяют предполагать незначительную полимеризацию воды этого типа по аналогии с димерами H_2O в азотной матрице (Юхневич, 1973), колебания ν_3 и ν_1 которых характеризуются полосами 3546 и 3691 см⁻¹. Такие слабоассоциированные моле-

куды H_2O могут размещаться в каналах и полостях кристаллической структуры несквегонита, что вполне допускает предложенная ее модель (Stephan, Mac Gillavry, 1972). Интересно отметить, что в отношении резкой полосы несквегонита 3570 см^{-1} Уайт совершенно правильно воздерживается от интерпретации в качестве гидроксильной, подчеркивая лишь ее отношение к водородной связи, не подвергаясь возмущениям, что совпадает с нашей интерпретацией.

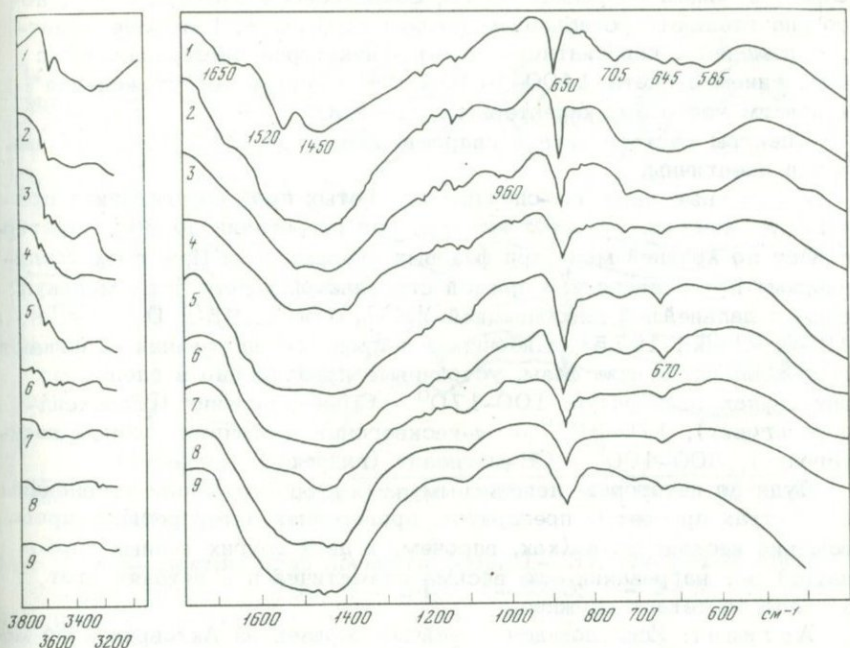
Полоса 1650 см^{-1} объединялась с карбонатными $1440\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ и признавалась критерием присутствия бикарбонатного иона (Halla, Hainski, 1965). Однако она удаляется при нагревании до 150° и в действительности отражает деформационные колебания H_2O .

Литовские авторы (Гасюнас и др., 1973) правильно интерпретировали молекулярно-водную природу полос 1650 и 3570 см^{-1} , но в предположении о наличии в несквегоните бикарбонатного иона опирались на присутствие в его ИК-спектре полосы 2380 см^{-1} . Однако в действительности появление этой полосы обусловлено неполной скомпенсированностью каналов прибора и отражает атмосферную CO_2 , в чем сразу же убеждает резкое возрастание ее интенсивности при продувании CO_2 в основной канал прибора.

Таким образом, ИК-спектроскопия подтверждает традиционное представление о несквегоните как о водном карбонате, в состав которого входит лишь молекулярная H_2O . Однако наряду с неэквивалентностью в его структуре позиций групп CO_3^{2-} , отражающейся в

несколько хуже проявленной, чем у гидромагнезита, расщепленности полосы их валентных колебаний, можно отметить также наличие по крайней мере двух структурно неравноценных разновидностей кристаллогидратной воды и присутствие, кроме того, неструктурной (канальной) молекулярной воды.

В ИК-спектре препарата несквегонита, прогретого при 100° (фиг. 5), уменьшилась интенсивность полосы деформационных колебаний $\delta\text{H}_2\text{O}$ 1650 см^{-1} и ранее четкой и обособленной полосы $\nu\text{H}_2\text{O}$ 3570 см^{-1} , а также перераспределились интенсивности полос 3300 и 3470 см^{-1} с усилением последней. Наряду с этим появился слабый, но четкий максимум 3620 см^{-1} , отвечающий валентным колебаниям иона OH . В области частот колебания групп CO_3 ($800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) произошло лишь некоторое выполаживание основной полосы νCO $1440\text{--}1520\text{ см}^{-1}$. К 150° полосы 1650 и 3570 см^{-1} практически исчезают, тогда как слабый максимум 3620 см^{-1} остается. Обособленное удаление полос 1650 и 3570 см^{-1} при столь низких температурах и позволяет выделять тип неструктурной воды в несквегоните. Вместе с тем появление полосы 3620 см^{-1} при сохранении широкой полосы $585\text{--}645\text{ см}^{-1}$ и общего характера карбонатных полос побуждает говорить о возникновении новой, очень близкой к исходному несквегониту, фазы, но содержащей гидроксил и лишенной молекул воды с высокой частотой валентных колебаний, т.е. слабо полимеризованных. Эту фазу уместно назвать гидроксил-несквегонитом, поскольку по ИК-спектро-



Фиг. 5. ИК-спектры проб несквегонита (обр. 74752), прогретых при

1 - исходный; 2 - 100; 3 - 150; 4 - 170; 5 - 190; 6 - 200; 7 - 280; 8 - 320; 9 - 380°C

скопической характеристике она не отождествима с гидромагнезитом (или артинитом). При 170°, судя по изменению интенсивности и формы полосы 585-645 см⁻¹, в ИК-спектре фиксируется потеря кристаллогидратной воды, а к 190 и 200° спектр минерала существенно меняется. В области дублета кристаллогидратной воды 585-645 см⁻¹ при 190° появляется новая четкая полоса 660 см⁻¹, сосуществующая с ослабленными исходными водными полосами, которые, однако, практически полностью исчезают при 200°, что сопровождается расширением полосы валентных колебаний карбонатных групп. Очевидно, в интервале 190 (возможно, даже 170°?) - 200° происходит превращение еще в одну фазу, в которой присутствуют гидроксил и кристаллогидратная вода нового типа. По характеру спектра этого новообразования можно говорить о своего рода "артинитизации" несквегонита. Действительно, у новой фазы (*α*-несквегонита) и артинита очень близки частоты γ -колебаний кристаллогидратной воды (660 и 670 см⁻¹) и валентных колебаний гидроксидов (3620 и 3610 см⁻¹). При этом и расширение основной полосы колебаний групп CO₃ *α*-несквегонита происходит в сторону низких частот, т.е. к интервалу ν C-O артинита (см. фиг. 2). ИК-спектр препаратов несквегонита, прогретых при 280-

380°, в общем сохраняет черты, свойственные ему при 200°, но со значительным ослаблением полосы 660 см⁻¹. Наиболее заметное изменение карбонатной полосы – некоторая дифференциация с появлением дублета 1400–1420 см⁻¹ и снятие ее "утяжеления" к низким частотам, характерного для 200°.

Спектры несквегонита и гидромагнезита при 320–350° практически идентичны.

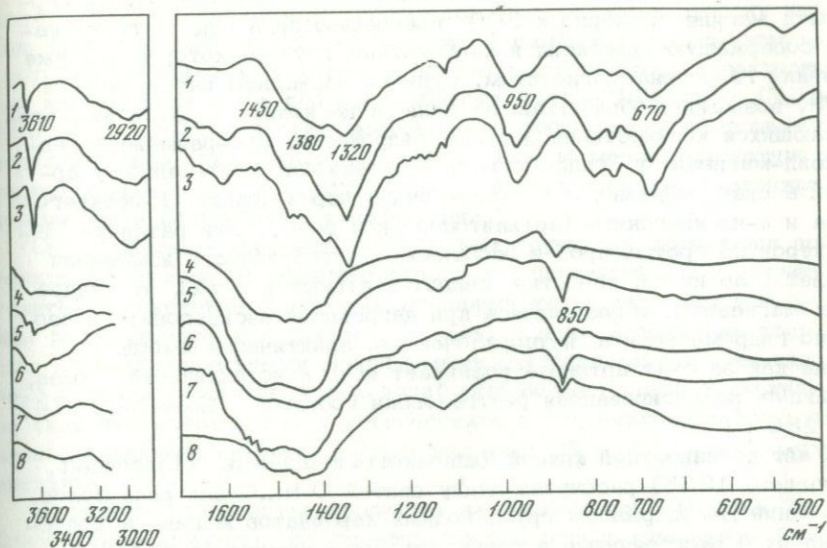
Полученные нами ИК-спектры прогретых проб несквегонита позволяют полагать, что этот минерал при нагревании до 380° претерпевает по крайней мере три фазовых превращения. При этом традиционные представления о прямой ступенчатой потере трех молекул воды с дальнейшей диссоциацией MgCO₃ (Beck, 1950; Dell, Weller, 1959; Hladki, 1975) ошибочны и в процессе нагревания возникают гидроксилсодержащие фазы, устойчивые приблизительно в следующих интервалах температур: 100–170° – OH-несквегонит (гидроксил-несквегонит), 170–300° – α-несквегонит (аргинитоподобный несквегонит), 300–400° – OH-магнезит (гидроксил-магнезит).

Судя по некоторым непонятным нами второстепенным изменениям в спектрах прогретых препаратов, приведенная интерпретация превращений несквегонита (как, впрочем, и двух других водных карбонатов) при нагревании еще весьма схематична и в деталях этот процесс протекает сложнее.

Аргинит. Исследовался музейный образец из Актоврацкого месторождения в Туве, очевидно, близкий к ранее охарактеризованному термически в литературе из этого проявления (Еремеев, 1957; Цветков и др., 1964). ИК-спектр артинита заметно отличается от гидромагнезитового и несквегонитового и содержит ряд различных по интенсивности полос поглощения (см. фиг. 3): 670 см., 720–780 см., 850 о.сл., 950 см., 1100–1120 о.сл., 1320–1380–1450 о.сл., 1600 см., 2920 см., 3610 см. Своеобразие спектра артинита заключается главным образом в следующем: 1) полосы валентных колебаний CO₃ 1320–1380–1450 см⁻¹ несколько смещены в сторону низких частот и хуже разрешены по сравнению со спектрами гидромагнезита и несквегонита; 2) крутильные колебания кристаллогидратной воды проявляются интенсивной широкой полосой 670 см⁻¹, располагающейся относительно высокочастотно по сравнению с γ H₂O гидромагнезита и несквегонита; 3) наряду с четкой полосой гидроксильных 3610 см⁻¹ присутствует также очень интенсивная полоса деформационных колебаний δOH 950 см⁻¹. Такого же рода полоса, характеризующая связи Me–OH, проявляется и в спектрах гидроокисей, в частности брусита (–1000 см⁻¹).

В ИК-спектрах прогретых проб артинита (фиг. 6) не обнаруживается изменений до температуры 240° включительно. Это подтверждает интерпретацию Госвами (Goswami, 1974) зафиксированного им рентгеновски превращения артинита при температуре 200° как полиморфного.

При 260° происходит очень резкое качественное изменение ИК-спектра, Исчезают полосы крутильных γ 670 см⁻¹ и валентных



Фиг. 6. ИК-спектры проб аргинита (обр. 1-73), прогретых при
 1 - исходный; 2 - 200; 3 - 240; 4 - 260; 5 - 280; 6 - 320;
 7 - 340; 8 - 400°C

ν 2920 см^{-1} колебаний кристаллогидратной воды, а также гидроксильные полосы δ 950 и ν 3610 см^{-1} . Однако гидроксилы из минерала не удаляются, так как появляется новая полоса ν OH 3620 см^{-1} . Происходит коренная перестройка системы эффектов карбонатных групп: полосы валентных колебаний связей C=O 1320-1380-1450 см^{-1} исходного аргинита резко смещаются в интервал частот 1420-1520 см^{-1} и появляется интенсивная полоса деформационных колебаний δ CO 850 см^{-1} . Эта последняя полоса иногда рассматривается как доказательство присутствия ионов HCO_3^- . Ошибочность этого утверждения и чисто карбонатная природа полосы 850 см^{-1} вытекают из того, что она не сдвигается при дейтерации. Примечательно, наконец, возникновение широкой полосы 3400 см^{-1} , вероятно, характеризующей молекулярную воду во вновь возникшем веществе скорее всего как деградационную. При 280-320° эта вода удаляется, а полосы валентных колебаний ν CO и ν OH становятся более четкими.

Таким образом, у аргинита при 260-280° в ИК-спектрах особенно наглядно фиксируется превращение в новую гидроксилсодержащую фазу, лишенную кристаллогидратной воды. Мимолетно появляющаяся новая молекулярная вода (ν 3400 см^{-1}), видимо, частично входит затем в новую структуру в виде гидроксильных. ИК-спектрографическая характеристика новой фазы, возникающей при нагревании аргинита, практически такая же, как и продуктов нагревания гидромагнезита и несквегонита при 300-320°.

В связи с этим естественно полагать, что все три водных карбоната магния примерно к 300° превращаются в одну и ту же фазу, содержащую гидроксил и карбонатные группы, которую мы уже назвали гидроксил-магнезитом. Судя по вариациям интенсивности νOH , возможно, образуются не одна, а несколько близких фаз, различающихся количественной ролью гидроксила. Превращение в гидроксил-магнезит у гидромагнезита происходит постепенно, у артинита скачкообразно, а у несквегонита через стадии OH -несквегонита и a -несквегонита (артинитоподобной фазы). Эти различия ИК-спектров прогретых проб и особенно скачкообразность изменения связей у артинита, вероятно, свидетельствуют и о том, что гидроксил-магнезиты, образующиеся при нагревании несквегонита и особенно гидромагнезита, неупорядоченные, практически аморфные, тогда как за счет артинита возникает явно кристаллическая фаза, очевидно, зафиксированная рентгеновски Госвами (Goswami, 1974) при 280° .

Уайт по известной кривой Липпенкотта и Шредера (Lippencott, Schroeder, 1955) рассчитал длину связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ для ряда полос колебаний H -содержащих групп водных карбонатов магния и сопоставил их с расстояниями в структуре Ягодзинского (в см^{-1} ; в скобках расстояния в Å) для артинита: гидромагнезит - 3658 (3,22), 3525 (2,97), 3463 (2,90), 3240 (2,77), 3010 (2,70), 2940 (2,68); несквегонит - 3658 (3,03), 3430 (2,87), 3270 (2,78), 3140 (2,73), 2930 (2,68); артинит - 3610 (3,10), 3230 (2,76), 3020 (2,69). Расстояние, соответствующее полосе 3610 см^{-1} артинита $3,10 \text{ Å}$, близко к межпочечной связи структуры Ягодзинского $3,06 \text{ OH}(1) - \text{O}(1)$. В этом соответствии Уайт увидел подтверждение данными ИК-спектроскопии структуры Ягодзинского. Однако в структуре Ягодзинского цепочки октаэдров $\text{Mg}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}$ с общими ребрами и присоединенными к ним статистически перемежающимися группами CO_3^{2-} и молекулами H_2O соединяются друг с другом в поперечном направлении водородными связями противоположащих молекул H_2O и групп CO_3^{2-} . Отсюда следует, что полоса 3610 см^{-1} якобы должна соответствовать валентным колебаниям молекул H_2O . Однако, судя по ИК-спектрам прогретых проб, она относится в действительности к гидроксилам. Следует заметить, что по поводу структуры Ягодзинского в свете наших данных по ИК-спектроскопии артинита возникают и другие сомнения. Так, в ближайшем окружении ионов магния, по Ягодзинскому, находятся гидроксилы и молекулы H_2O . Однако по ИК-спектрам прогретых проб дольше удерживаются в минерале, а затем совместно удаляются гидроксилы и карбонатные группы. Это позволяет полагать, что именно эти анионы (а не H_2O) должны быть теснее связаны с ионом магния.

Совместным удалением групп OH^{-1} и CO_3^{2-} артинит напоминает "кислые" карбонаты гораздо в большей мере, чем несквегонит. Об этом же могла бы свидетельствовать и растянутость (более 100 см^{-1})

полосы νCO с максимумом поглощения, смещенным в сторону низких частот (1320 см^{-1}), что связано с сильным возмущением ее протонами. Однако в ИК-спектре артинита отсутствуют характерные для кислых карбонатов полосы в области $2200\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ (Nakamoto et al., 1955), а стехиометрические соотношения компонентов исключают его бикарбонатную природу. Тем не менее ощущающиеся тесные связи протонов и карбонатных групп в структуре артинита нуждаются в дальнейшем осмыслении.

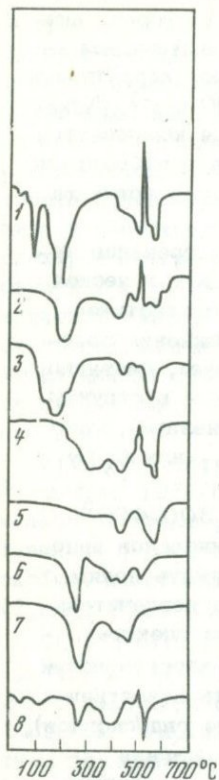
Однопорционное удаление карбонатных групп при нагревании артинита (в отличие от трехпорционного у гидромагнезита и несквегонита) согласуется с данными Ягодзинского об их статистическом распределении в структуре. В связи с этим осложнение полосы νCO дополнительными максимумами свидетельствует, очевидно, не о наличии неравноценных позиций карбонатных групп в структуре (как это имеет место у несквегонита и гидромагнезита), а о низкой локальной симметрии треугольника CO_3^{2-} (C_{2v} или C_s) у артинита.

В отличие от сходства продуктов нагревания при $300\text{--}400^\circ$ (гидроксил-магнезит), ИК-спектры трех исходных минералов явно различаются и столь характеристичны, что могут служить целям диагностики (это особенно ценно, если учесть крайне незначительное количество вещества, необходимого для получения спектра). При несомненных различиях ИК-спектроскопических характеристик следует отметить, что, несмотря на большую близость качественного состава гидромагнезита и артинита (присутствие гидроксидов), намечаются два структурных типа водных карбонатов магния — гидромагнезитовый (в который входит и несквегонит) и артинитовый, отличающиеся друг от друга положением полос, отвечающих колебаниям связей С-О и кристаллогидратной воды.

ТЕРМОГРАФИЯ

Приводившиеся в литературе дифференциальные кривые нагревания водных карбонатов магния несколько варьируют (фиг. 7), а интерпретации природы термических эффектов различны. Остановимся вначале на кривых ДТА лансфордита и дипингита.

Кривая ДТА лансфордита, впервые приведенная Бекком (Beck, 1950), очень сходна с ДТА несквегонита. Поскольку известно (Genth, 1888), что лансфордит легко теряет при комнатной температуре две молекулы воды, превращаясь, иногда псевдоморфно, в несквегонит, А.И. Цветков и его сотрудники (1964) предположили, что Бек, несмотря на предосторожности (образец хранился в керосине), фактически получил кривую несквегонита. Поэтому мы приводим здесь ДТА свежесаженного лансфордита (Янатьева, Рассонская, 1961), полученную при нагревании от температуры ниже 0° с предварительным охлаждением блока и пробирки пирометра Курнакова "сухим льдом" (эффект при 100° на ДТА лансфордита и связан с выкипанием раствора). Как можно видеть, кривая ДТА



Фиг. 7. Дифференциальные кривые нагревания водных карбонатов магния по литературным данным
 1 – лансфордит свежесажженный (Янатьева, Россонская, 1961); 2 – нескегонит, Пенсильвания, США (Beck, 1950); 3 – нескегонит (Hladky, 1975); 4 – гидромагнезит, Актюврак, Тува (Еремеев, 1957); 5 – гидромагнезит, Кургашикан, Узбекистан (Голованов, 1964); 6 – артинит, Невада, США (Beck, 1950); 7 – артинит, Актюврак, Тува (Еремеев, 1957); 8 – дипингит, Дипингдал, Норвегия (Raade, 1970)

(фиг. 7, 1) лансфордита в этом случае (если не учитывать эффект при 100°) отличается от нескегонитовой слабым эндотермическим эффектом при 25° , который, по мнению О.К. Янатьевой и И.С. Рассонской, обусловлен удалением двух молекул H_2O с превращением лансфордита в нескегонит. Количественно этот эффект не оценивался, специального изучения продукта после 25° не производилось. Поэтому не исключено, что второе слабое плечо на кривой ДТА до 100° также отвечает потере второй порции воды. В такой интерпретации несколько смущает малая величина пиков ниже 100° , так что вопрос этот еще нуждается в дальнейшем изучении.

Кривая ДТА дипингита (фиг. 7, 8), снятая на навеске 5,6 мг, очень чувствительным термоанализатором Дюпон 900, наиболее близка к гидромагнезитовой, но отличается от них наличием эндотермических эффектов при 265 , 125 и 55° (Raade, 1970). Рааде следующим образом интерпретирует эффекты ДТА дипингита: 55° – потеря гигроскопической влаги, 125° – потеря дополнительной (дипингитовой) молекулы кристаллизационной воды, 265° – оставшаяся кристаллизационная вода (гидромагнезитовая), 375° – гидроксилы, 510° – CO_2 . Однако сопоставление приведенного им химического анализа и потери веса по кривой ТГ (в которых, правда, заметно различаются сумма $(CO_2 + H_2O)$ анализа = 59,0% и потеря веса = 55,7%) показывает, что после 320° (п.в. 36%, CO_2 анализа 36,3%) могла удаляться только CO_2 . Следовательно, гидроксилы у дипингита выделялись совместно с кристаллизационной водой при температуре ниже 320° , т.е. по гидромагнезитовому типу, как это вытекает из приведенных выше данных ИК-спектроскопии прогретых проб и будет показано далее на нашем термографическом материале.

Для всех водных карбонатов магния, кроме артинита, характерен экзотермический эффект около 500° , который чаще всего связывают с кристаллизацией периклаза или магнезита. Однако в ряде слу-

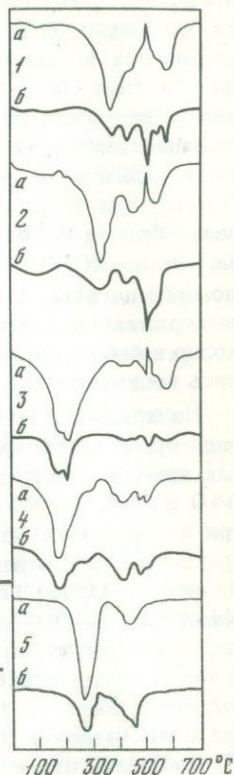
Фиг. 8. Типичные кривые ДТА (а) и ДТГ (б) дериватограмм изученных водных карбонатов магния

1-2 - гидромагнезиты, бруситовые месторождения Хингана (1 - обр. 643-69, Центральное; 2 - обр. 2506-72, Тарагайское); 3-4 - несквегониты 3 - обр. 74752. Балейское месторождение, Забайкалье; 4 - обр. 2-73 осадочный; 5 - артинит (обр. 45-74, Актоврак, Тува)

чаев этот эффект у несквегонита (фиг. 7, 3) и гидромагнезита (фиг. 7, 5) отсутствует. У несквегонита также главный эндотермический эффект при 170-200° иногда в той или иной мере осложнен плечами, тогда как у артинита такое осложнение проявляется у второго эндотермического эффекта (фиг. 7, 6), и в таких случаях его кривая в этой части становится ближе к гидромагнезитовой. Эти вариации отчасти проявляются при изменениях режима съемки термических кривых и отражают реальные различия поведения при нагревании одних и тех же образцов, но иногда фиксируют перерождения водных карбонатов магния, произошедшие в них до анализа.

Рассмотрим теперь детальнее дериватограммы гидромагнезита, несквегонита и артинита на оригинальном материале. Исследования производились на дериватографе системы Паулик, Эрдей со скоростью нагревания 5 и 10°/мин с эталоном Al₂O₃.

Гидромагнезит. На кривых нагревания гидромагнезита обычно отмечают два общих эндотермических эффекта - в интервале от 170-200 до 380-400° с минимумом при 320-340° и в интервале от 380-400 до 600°. В пределах второго эндоефекта неизменно проявляются перегибы и обычно также интенсивный экзотермический эффект около 510° (фиг. 8, 1, 2). Однако на дериватограммах исследованных нами образцов в разной мере, но отчетливо проявляется еще один эндотермический эффект в низкотемпературной области (до 200°) с пиком у 125°. Этот эффект, отмеченный Рааде как специфически дипингитовый, в действительности вообще свойственен гидромагнезитам. Природа его становится ясной из сопоставления с ИК-спектрами прогретых проб гидромагнезита. На них в интервале температур до 200° фиксируются лишь слабые изменения полосы деформационных колебаний воды 1650 см⁻¹. Поэтому потерю веса с пиком при 125° следует связывать с удалением неструктурной воды, которую, однако, нельзя рассматривать как гигроскопическую влагу или как поверхностно-адсорбционную,



поскольку самостоятельный эффект выделения последней проявляется на кривых ДТГ недостаточно высушенных после кипячения и выдержанных во влажном (над CuSO_4) эксикаторе образцов гидромагнезита ниже 100° (этот же эффект, очевидно, зафиксирован и Рааде у дипингита при 55°). Вода при 125° по пересчетам дериватограмм иногда находится в простых кратных соотношениях с другими термически активными группами, напоминая этим цеолитную. Правда, она не столь легко регенерируется, как типичная цеолитная. Образец с содержанием воды (пик 125°) 5,01 вес.% был нагрет до 200° , а затем выдержан на воздухе 12 ч. При повторном его нагревании потеря веса до 200° отсутствовала. Однако после выдерживания во влажном эксикаторе в течение 23 дней образцов, исходно не обнаруживавших заметной потери веса до 200° , они насыщались неструктурной водой, содержание которой достигало 6,4%.

На кривых ДТГ гораздо более четко, чем на ДТА, видно, что эндотермический эффект гидромагнезита $400\text{--}600^\circ$ распадается, как правило, на три (фиг. 8, 1) – от $380\text{--}400$ до 460° , $460\text{--}540$ и $540\text{--}600^\circ$. На кривых ДТА такое расчленение именно на три подчиненных эффекта затушевывается экзотермическим пиком при 510° . В традиционной интерпретации термограмм (например, Яхонтова, 1952; Голованов, 1964; Raade, 1970) эндотермический эффект $200\text{--}400^\circ$ связывают с удалением кристаллизационной воды, эндотермику, предшествующую экзотермическому пику, – с выделением гидроксидов, а последующую – с разложением карбонатной составляющей. Однако А.И. Цветков и его сотрудники (1964) при сопоставлении химических анализов и потерь веса по кривой ТТ показали, что к началу экзотермического эффекта, помимо всей воды, выделяется также значительная часть CO_2 . Рассмотренные выше ИК-спектры прогретых проб гидромагнезита прямо свидетельствуют о том, что в интервале температур $200\text{--}400^\circ$ совместно удаляются кристаллогидратная и гидроксильная воды, так что эффект в интервале $400\text{--}460^\circ$ (и далее) обусловлен выделением CO_2 . Порционное, в отличие от воды, выделение CO_2 у гидромагнезита вкуче с расщеплением полосы валентных колебаний $\text{C}\text{--}\text{O}$ в ИК-спектрах на триплет, очевидно, обусловлено распределением карбонатных групп по трем структурно неэквивалентным позициям структуры.

Таким образом, наше исследование позволяет дополнить термографические данные по гидромагнезиту следующими положениями: 1) у гидромагнезита, помимо эндотермического эффекта в интервале $200\text{--}400^\circ$, обычно отмечаемого в качестве первого, часто проявляется также эндотермика и потеря веса (до 6,4%) в интервале до 200° с пиком при 125° , обусловленная удалением неструктурной воды цеолитного типа; 2) второй эндотермический эффект ($200\text{--}400^\circ$) обусловлен выделением не одной кристаллизационной воды, как это обычно считается, а совместным удалением кристаллогидратной воды и гидроксидов; 3) выделение CO_2 практически всегда происходит в три порции, при этом экзотермический эффект приходится примерно на середину второй порции.

Несквегонит. У несквегонита наиболее интенсивный эндотермический эффект проявляется при меньших температурах, чем у гидромагнезита и аргинита, в интервале от 120 до 350–370° с пиком около 200°, часто раздвоенным (165–180)–(210–230)°. При больших температурах имеется второй ступенчатый эндотермический эффект, оканчивающийся при 600–650° и в некоторых случаях сопровождающийся экзотермическим пиком при 510–520°. Заметные различия второго эндотермического эффекта кривых ДТА проявились и у исследованных нами образцов, имеющих практически идентичные ИК–спектры и порошковые диаграммы. У балейского образца (фиг. 8, 3) наблюдался экзотермический пик при 520°, а на кривой ДТГ явно обособились три порции второй эндотермики, тогда как у осажденного несквегонита (фиг. 8, 4) экзотермический эффект отсутствует, а третья составляющая сложной эндотермики представлена слабым перегибом. В последнее время такого рода различия кривых нагревания были предметом специального исследования Хладки (Hladki, 1975), который у несквегонитов с идентичными рентгенограммами уверенно выделил два типа кривых – с экзотермическим эффектом и без него. Известная зависимость экзотермического пика водных карбонатов магния от давления CO_2 (Сулейманов, 1955; Dell, Weller, 1959) позволяет полагать, что в нашем случае эта вариация обусловлена размерами частиц препарата. Крупнокристаллический балейский несквегонит измельчался до 0,2 мм, тогда как осажденный несквегонит представлен тончайшими (до 10 мк) частицами. Очевидно, затрудненность диффузии CO_2 из более крупных частиц и создавала дополнительное давление CO_2 в самом препарате балейского несквегонита, обуславливая проявление экзотермической реакции.

Главный эндотермический эффект с раздвоенным пиком при 200° Бек (Beck, 1950) связывал с выделением двух молекул воды, тогда как следующая заметная эндотермика 380–475° с пиком при 425° обусловлена, по мнению этого автора, удалением третьей молекулы воды. Дифференциальные потери веса балейского образца свидетельствуют, что практически вся вода несквегонита в действительности выделяется к 350–370°, т.е. в интервале первого главного эндотермического эффекта. Об этом же говорят и ИК–спектры прогретых проб несквегонита, в которых при 300° сохраняются практически лишь полосы групп CO_3^{2-} и новообразованного гидроксила. Соотношения потерь веса балейского образца до и после 350° при интерпретации низкотемпературной части как H_2O , а высокотемпературной как CO_2 почти соответствуют принятой стехиометрии $1с \cdot 3а$. Легкие несоответствия могут быть связаны с новообразованием гидроксидов, которые должны вытеснять эквивалентное количество CO_2 , признаки чего видны в некотором выполаживании ИК–спектра в области 1400–1500 см^{-1} у пробы несквегонита, прогретой при 100°. Прямые доказательства этого получены О.К. Янатьевой и И.С. Рассонской (1961) с помощью газовольюметрической бюретки Цуринова, обнаруживших, что при 165° у несквегонита на-

ряду с H_2O (-17%) выделяется CO_2 (-2,5%), тогда как при 210° выделяется только вода (-16%). Делл и Уеллер (Dell, Weller, 1959) установили потерю 3,5% CO_2 при выдерживании несквегонита при 100° в течение 16 ч. Еще более ранние данные Девиса (Davis, 1906) о выделении CO_2 совместно с третьей молекулой воды при нагревании осажденного несквегонита (в связи с чем этот исследователь и предположил присутствие бикарбонатного иона в несквегоните) в свете ИК-спектроскопических характеристик прогретых проб, очевидно, следует увязывать с диссоциацией промежуточного гидроксил-магнезита, осуществлявшейся по артинитовому типу (т.е. совместно с CO_2 , см. ниже). Возможно, Девис также имел дело с исходно частично переродившимся в основной карбонат несквегонитом, у которого гидроксилы могут выделяться совместно с CO_2 . Расщепление главного эффекта на два с пиками при $165-180^\circ$ и около 210° в свете данных по ИК-спектроскопии прогретых проб несквегонита следует объяснять не просто ступенчатым выделением двух молекул воды, а связывать с переходом первой промежуточной фазы ОН-несквегонита во вторую - α -несквегонит.

Осажденные несквегониты отличаются от балеЙского присутствием гидроксильной группы, что, очевидно, следует связывать с их тонкодисперсностью, обусловившей относительно легкую перерождаемость в основной карбонат магния, отмечавшуюся и ранее (D'Ans, Gloss, 1938). Эти явления "старения" и причины отсутствия или проявления экзотермики при 510° обсуждаются детальнее ниже. Таким образом, в существующие интерпретации природы термических эффектов несквегонита наши исследования позволяют внести следующие дополнения: 1) вся вода несквегонита (кристаллогидратная) выделяется при обычном термическом анализе при первом главном эндотермическом эффекте (до $350-380^\circ$); 2) вместе с тем в интервале $100-170^\circ$ выделяется некоторое количество CO_2 , замещаемой новообразованным гидроксидом ОН-несквегонита; 3) расщепление главного эффекта (с пиками при $165-180$ и $210-230^\circ$) связано не с прямым ступенчатым выделением двух молекул воды, как это считается обычно, а с фазовым переходом ОН-несквегонита в α -несквегонит (артинитоподобный несквегонит); 4) в интервале от $350-380$ до $600-650^\circ$ выделяется практически одна CO_2 с более или менее четким разделением по трем порциям (и небольшое количество новообразованных при нагревании гидроксидов).

Артинит. Дериватограмма Актоврацкого артинита (см. фиг. 8, 5) аналогична ранее опубликованной (Еремеев, 1957) кривой ДТА этого минерала из того же месторождения. Она состоит из двух эндотермических эффектов, ясно отличающихся по положению от несквегонитовых и гидромагнезитовых. Первый из них начинается при $150-170^\circ$, достигает пика при 260° и заканчивается (ДТГ) около $340-380^\circ$. Второй эффект непосредственно следует за первым, достигает пика у 450° и заканчивается около $570-600^\circ$. Для актоврацкого артинита природа двух эндотермических эффектов одно-

значно интерпретирована А.И. Цветковым и его сотрудниками (1964). При сопоставлении химанализа и кривой потери веса ТГ они установили, что первый эффект соответствует удалению молекулярной воды, а потеря веса при второй эндотермике в точности совпадает с суммой гидроксильной воды и CO_2 химанализа. Эта интерпретация полностью подтверждается нашими данными ИК-спектроскопии.

Осложнения второго эффекта у невадского образца (см. рис. 7, 6), сближающие его с гидромагнезитом, видимо, нельзя трактовать как результат присутствия механической примеси гидромагнезита, поскольку в такого рода смесях обособленно проявляются на термограммах эффекты обоих минералов (см. фиг. 10, 2, 3). Вместе с тем и химанализ невадского артинита свидетельствует о стехиометрии, близкой к теоретической: $1c \cdot 1b \cdot 2,8a$ (см. табл. 6, ан. 6), тогда как в тексте Бек приводит для него, видимо, ошибочно, другую формулу: $1c \cdot 1b \cdot 2a$ (Beck, 1950).

Таким образом, наши данные подтверждают интерпретацию природы термических эффектов артинита, предложенную А.И. Цветковым и его сотрудниками в случае наличия двух простых эндотермических эффектов: $160\text{--}350^\circ$ с пиком у 260° — выделение кристаллогидратной воды, $350\text{--}580^\circ$ с пиком у 450° — совместное выделение гидроксидов и CO_2 . Природа же осложнений второго эффекта нуждается в дальнейшем изучении. Косвенная их интерпретация Бекком, в частности потеря гидроксидов в интервале $385\text{--}470^\circ$, представляется наиболее вероятной.

Наметившаяся в ИК-спектрографических характеристиках относительная близость несквегонита и гидромагнезита в известной мере подтверждается и часто проявляющимся сходством высокотемпературной части их термограмм с трехпорционным выделением CO_2 и экзотермическим эффектом около 500° .

Вопрос же об интерпретациях количественных термогравиметрических данных по водным карбонатам магния удобнее обсуждать после рассмотрения материалов по их перерождениям, вносящих коррективы в приведенные выше качественные интерпретации природы термических эффектов "свежих" образцов.

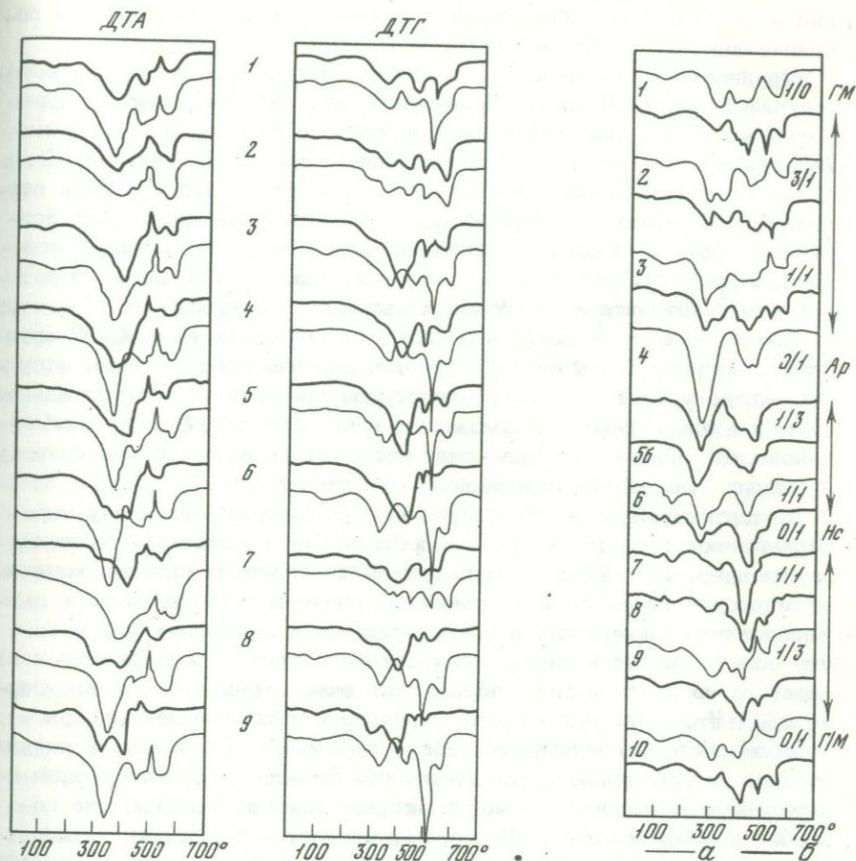
МАТЕРИАЛЫ ПО ПРЕВРАЩЕНИЯМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ

Превращения водных карбонатов магния в основном обсуждались в специальной литературе в связи с их нагреванием. В популярных же руководствах упоминается обычно лишь установленное еще в прошлом веке в естественных условиях превращение лансфордита в несквегонит при температуре 32° (Genth, Penfield, 1890). Менее известны данные Д'Анса и Глосса (D'Ans, Gloss, 1938) о самопроизвольном переходе при комнатной температуре на воздухе и даже под водой несквегонита в основной карбонат типа артинита со стехиометрией $1c \cdot 1b \cdot 4a$. Эти исследователи также установили, что

новообразованная "артинитовая" фаза в термостате в открытом сосуде превращалась в "хорошо окристаллизованный магнезит". Реакция при 65° заканчивалась через 7 недель, а при 55° — через 4 месяца. Неполное превращение в магнезит установлено также при 34° в течение 208 суток.

Мы обнаружили самопроизвольные перерождения водных карбонатов магния при длительном хранении в сухом помещении по резкому изменению дериватограмм гидромагнезита и несквегонита. В связи с этим были проделаны опыты с кипячением, выдерживанием в сухом и мокром эксикаторах, нагреванием в разных атмосферах (на воздухе, в токе азота и CO_2), сняты дериватограммы искусственных смесей минералов. Результаты всех этих манипуляций излагаются в настоящем разделе.

Старение гидромагнезита в комнатных условиях. На фиг. 9 сопоставляются кривые ДТА и ДТГ дериватограмм десяти образцов гидромагнезита, снятых после разных периодов комнатного хранения. Как можно видеть, изменения кривых ДТГ гидромагнезита заключаются в уменьшении двух высокотемпературных эффектов выделения CO_2 и в некотором смещении в сторону меньших температур с одновременным появлением двух новых эффектов потери веса: 1) с пиком около 400° , как бы объединяющего первый эффект выделения CO_2 (с пиком около 425°) и эффект потери воды гидромагнезита (с пиком около 360°), и 2) совершенно нового эффекта с пиком у 300° . Эти изменения соответственно проявляются и на кривых ДТА, на которых также видно последовательное уменьшение по мере перерождения интенсивности экзотермического эффекта и смещение его в сторону меньших температур. Пары кривых на фиг. 9 расположены примерно в порядке усиления перерождения. При сопоставлении всех кривых видно, что перерождение — это процесс, осуществляющийся в комнатных условиях годами. Так, дериватограммы, снятые через 14 месяцев хранения (кривая 1) качественно не изменились. Качественные изменения ДТГ проявились заметно лишь через 2–3 года. Сопоставление кривых позволяет полагать, что главным фактором перерождения была пониженная влажность среды. Так, в исходной ДТГ (кривая 2), снятой после четырехлетнего хранения в относительно влажном помещении, наблюдалось лишь слабое смещение эффектов в сторону низких температур и появилось только небольшое плечо у 300° . С другой стороны, остальные пары кривых (кроме 7) фиксируют гораздо более заметное перерождение после примерно трехлетнего хранения в сухом помещении термической лаборатории. Интересно отметить, что перерождение проявляется в одинаковых условиях хранения (кривые 3–6) с различной скоростью у разных образцов. Наблюдаются даже вариации в направленности этого процесса. Образцы кривых 2 и 7 до снятия исходных дериватограмм хранились в относительно влажном помещении соответственно примерно 4 и 3 года, но у 2 появился слабый эффект около 300° , а у 7 — эндотермика около 400° , которая окончательно оформилась после дальнейшего хране-



Фиг. 9. Изменения кривых ДТА и ДТГ гидромагнезитов после длительного хранения в сухом помещении

Нижние кривые - первоначальные, верхние - повторные (в скобках - даты съемки первоначальной и повторной дериватограмм); 1 - обр. 250б-72 (22.2.73 - 22.2.74); 2 - обр. 364а-69 (23.10.73 - 22.4.74); 3 - обр. 5-69 (5.11.70 - 6.2.74); 4 - обр. 8-69 (5.11.70 - 5.2.74); 5 - обр. 7-69 (6.11.70 - 6.2.74); 6 - обр. 13-69 (4.11.70 - 5.2.74); 7 - обр. 285ж-69 (16.2.72 - 19.4.74); 8 - обр. 455-69 (13.8-70 - 22.4.74); 9 - обр. 446б-69 (26.10.70 - 18.4.74)

Фиг. 10. Кривые ДТА (а) и ДТГ (б) дериватограмм механических смесей гидромагнезита (Гм, обр. 1-73), аргинита (Ар, обр. 45-73) и несквегонита (Нс, обр. 2-73) в различных соотношениях (в вес.%)

1 - 100 Гм; 2 - 75 Гм, 25 Ар; 3 - 50 Гм, 50 Ар; 4 - 100 Ар; 5 - 75 Ар, 25 Нс; 6 - 50 Ар, 50 Нс; 7 - 100 Нс; 8 - 50 Нс, 50 Гм; 9 - 25 Нс, 75 Гм; 10 - 100 Гм

ния в термической лаборатории в течение 26 месяцев, причем дополнительно проявился и эффект у 300° .

Трудности в оценке природы этого явно фиксируемого дериватограммами превращения заключаются в том, что ИК-спектры переродившихся и свежих образцов практически идентичны, а на рентгенограммах фиксируются лишь крайне небольшие изменения. Сами же по себе дериватограммы наводят на мысль о той или иной степени "артинитизации" гидромагнезитов. Действительно, вновь возникшие эффекты похожи на интеграционные артинита и гидромагнезита. Эффект у 300° можно трактовать как усреднение эндоэффектов 260° артинита и 360° гидромагнезита, а эффект 400° как интеграцию того же эндоэффекта 360° гидромагнезита и 460° артинита. Уменьшение интенсивности экзотермического эффекта, отсутствующего у артинита, также позволяет предполагать перерождение в эту или близкую фазу. Возможному предположению о появлении механической примеси противоречат полученные дериватограммы искусственных смесей гидромагнезита и артинита (фиг.10, 1-4), у которых отсутствуют эффекты у 300 и 400° , наблюдающиеся у переродившегося гидромагнезита, а проявляются собственные эффекты двух минералов. Невольно напрашивается аналогия интеграционных термических эффектов и усредненных рентгеновских рефлексов смешанных минералов, а следовательно, и предположение о том, что если в процессе перерождения и не возникает совершенно новая фаза, то по крайней мере образуются очень тонкие смеси на уровне элементов кристаллической структуры (типа смешанных кристаллов). Большая чувствительность термического анализа к тонким смесям по сравнению с рентгеновским известна, например, применительно к девейлитам (сметит-серпентиновым смесям), на порошкограммах которых монтмориллонитоидный компонент начинает фиксироваться лишь при содержании более 75%, судя по химическому анализу и термике (Faust, Fahey, 1962).

Для оценки распределения летучих по интервалам дифференциальных потерь на дериватограммах переродившихся гидромагнезитов были произведены параллельные прямые химические определения H_2O и CO_2 . В табл. 2 сопоставляются потери веса исходных и изменившихся образцов. Обратим внимание на количественные соотношения потери веса до 390° , соответствующей всей воде свежих образцов гидромагнезита, и в интервале $390-600^{\circ}$, в котором у свежего гидромагнезита удаляется CO_2 . У переродившихся образцов потеря в первом интервале на 1-3% меньше по сравнению с прямым определением H_2O , а во втором интервале - больше на 2-4% по сравнению с прямым определением CO_2 . Это означает, что у переродившихся образцов часть воды выделяется совместно с CO_2 в пределах вновь возникшего эффекта при 400° . Таким образом, в результате старения у гидромагнезита появляется артинитовый тип поведения воды при нагревании, что опять-таки можно трактовать как признак артинитизации.

При старении гидромагнезитов несколько возросла общая потеря веса при заметном увеличении содержания воды, что возможно при увеличении доли кристаллогидратной воды. И эти соотношения говорят в общем об изменении состава в сторону артинита. Изменение стехиометрии образцов, показанное в последней колонке, удобнее обсудить при общем рассмотрении этого вопроса ниже.

Вариации состава летучих гидромагнезита в эксикаторах. Для выяснения роли влажности в процессе перерождения три образца, изменившихся в разной мере, были выдержаны 3-4 недели в сухом и влажном эксикаторе, а образец осажденного гидромагнезита подвергли кипячениям разной продолжительности. В табл. 2 видно, что после выдерживания во влажном эксикаторе (над CuSO_4) у относительно слабо переродившегося обр. 250в-72 содержания воды по ДТГ (п.в. до 390°) и в прямом химическом определении стали практически одинаковыми, тогда как после сухого (CaCl_2) эксикатора эти расхождения возросли по сравнению с состоянием до опыта. Аналогичная картина устанавливается и для обр. 8-69. Эти данные прямо свидетельствуют о том, что именно сухая среда приводит к выделению воды (гидроксильной) совместно с CO_2 при нагревании, т.е. к поведению "артинитового" типа.

Гидролиз гидромагнезита при кипячении. Поскольку влажная среда стабилизирует гидромагнезитовый тип гидроксильной воды, опыты по кипячению не сопровождалась прямыми определениями летучих и их содержания определялись лишь по дериватограммам. В табл. 3 видно, что при кратковременном (10 мин.) кипячении возрастает относительная доля кристаллогидратной воды, а при более длительных — увеличивается доля гидроксидов, тогда как содержание неструктурной воды последовательно уменьшалось во всей серии кипячения. Таким образом, в процессе кипячения происходил гидролиз, но не с относительным увеличением кристаллогидратной воды, как это имело место при старении в комнатных условиях, а с возрастанием доли гидроксила, о чем свидетельствует также и последовательное уменьшение общей потери веса.

Старение несквегонита и артинита в комнатных условиях. На фиг. 11 приведены серии дериватограмм артинита и несквегонита, снятые после разных периодов хранения, а в табл. 4 — вариации их потерь веса. Как можно видеть на фиг. 11, у артинита дериватограмма (одна растертая проба) за 1,5 года качественно практически не изменилась, но наблюдается последовательное уменьшение общей потери веса за счет уменьшения дифференциальной потери веса первого эндозффекта при неизменности или даже слабом уменьшении потери веса во втором эндозффекте, что свидетельствует об увеличении относительной доли гидроксильной группы. Это устанавливается и при пересчете на формулы, несмотря на неоднородные изменения стехиометрических коэффициентов групп. У наиболее близкого по соотношению a, b, c к идеальной стехиометрии $1c \cdot 1b \cdot 3a$ артинита (обр. 1-74) отношение вычисленных содержаний CO_2 к гидроксильной воде равно 1/1, а их сумма практически совпадает с ве-

Таблица 2

Изменения дифференциальных потерь веса и содержания летучих гидромагнезита

Номер образца	Номер ДТГ*	Состояние** образца	Дата анализа	Дифференциальные потери веса гидромагнезита			H ₂ O	
				0-200°	200-390°	390-600°	ТГ	
1-73	Дд-1812	Исходный	6.11.73	4,18	14,63	35,47	18,81	
	Дд-1968	Старение	14.5.74	4,69	14,06	36,75	18,75	
	Дд-4112	"	12.2.76	3,44	11,56	40,31	15,00	
2506-72	Дд-1502	Исходный	22.2.73	0,55	17,57	35,69	18,12	
	Дд-1905	Старение	22.3.74	0,63	18,15	37,15	18,78	
	Дд-1986	В.э.(22)	27.5.74	2,04	17,71	36,36	19,75	
	Дд-1964	С.э.(33)	12.5.74	0,31	17,79	37,76	18,10	
8-63	Дд-528	Исходный	5.11.70	0,55	16,48	35,43	17,03	
	Дд-3613	Старение	6.3.74	0,46	15,78	37,47	16,23	
	Дд-1983	В.э.(23)	27.5.74	4,39	15,99	35,52	20,38	
	Дд-1965	С.э.(23)	12.5.74	-	15,94	37,82	15,94	
13-69	Дд-527	Исходный	4.11.70	0,72	14,42	35,33	16,58	
	Дд-1906	Старение	25.3.74	0,62	14,50	31,18	16,99	
	Дд-1951	В.э.(24)	25.4.74	6,39	13,48	29,78	21,44	
	Дд-1952	С.э.(24)	25.4.74	0,31	14,86	31,25	16,88	

Примечание. *Д-4112, обр. 1-73 снята в токе CO₂ на тарелочках, остальные ДТГ получены в тигле на воздухе.

**В.э. и С.э. - соответственно влажный эксикатор (над CuSO₄) и сухой эксикатор (над CaCl₂), в скобках - выдержка в сутках.

личной потери веса во втором эндотермическом эффекте, как это и характерно для артинита. У наиболее гидроксильзовавшегося образца (Д-4110), судя по сопоставлению прямых химических определений CO₂ и H₂O с дифференциальными потерями веса, во втором эндотермическом эффекте также выделяются практически равные молекулярные количества CO₂ и гидроксидов, тогда как остальная часть гидроксильной воды (избыток *b* над *c* 2,4 вес.%) удаляется совместно с кристаллогидратной водой. Это соотношение требует проверки и объяснения, так как противоречит обычно наблюдающейся тенденции к усилению артинитового типа поведения по мере увеличения относительной доли группы *b*. Не исключено, что артиниты с избыточной (против *b=c*) группой *b* представляют некоторый самостоятельный конституционный тип. Тенденция к гидроксильзации у артинита при старении напоминает указанные Д'Ансом и Глоссом аналогичные изменения состава несквегонита.

Однако перерождение осажденного несквегонита произошло в нашем случае не в направлении, подчеркнутом Д'Ансом и Глоссом, а в сторону гидромагнезита, что наиболее убедительно подтверждается изменением его ИК-спектров (фиг. 12). После 7 месяцев хранения на дериватограмме несквегонита (см. фиг. 11, Б) практи-

при старении и выдержке в эксикаторах (в вес. %)

Содержание летучих компонентов***					Формула <i>abc</i> в эквиваленте к <i>1b</i>	
H ₂ O		CO ₂		Σ п.в.		
хим.	ТГ	хим.	ТГ			
-	35,47	-	-	54,28	-	2,33 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·1,33 <i>a</i> ·0,66 ⁰ _{<i>a</i>}
23,72	36,75	31,78	-	55,50	54,10	2,0 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·1,80 <i>a</i> ·0,70 ⁰ _{<i>a</i>}
-	40,31	32,35	-	55,32	-	2 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·2 <i>a</i> ·0,5 ⁰ _{<i>a</i>}
-	37,00	-	-	55,13	-	3,10 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·2,7 <i>a</i> ·0,10 ⁰ _{<i>a</i>}
19,84	38,50	36,21	-	57,28	56,25	3,50 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·4,0 <i>a</i> ·0,16 ⁰ _{<i>a</i>}
20,00	37,61	36,98	-	57,36	57,30	3,75 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·3,75 <i>a</i> ·0,5 ⁰ _{<i>a</i>}
19,84	39,17	36,01	-	57,27	56,44	3,0 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·3,0 <i>a</i>
-	37,76	-	-	54,79	-	3,40 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·2,80 <i>a</i> ·0,13 ⁰ _{<i>a</i>}
19,18	39,77	35,69	-	56,00	56,66	2,75 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·3,00 <i>a</i> ·0,10 ⁰ _{<i>a</i>}
20,57	37,83	33,17	-	58,21	56,93	5,16 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·4,66 <i>a</i> ·1,50 ⁰ _{<i>a</i>}
19,02	40,16	36,88	-	56,10	55,94	3,33 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·3,50 <i>a</i>
-	37,97	-	-	54,55	-	5,0 <i>c</i> ·5,0 <i>a</i> ·0,25 ⁰ _{<i>a</i>}
18,63	34,05	31,37	-	51,04	50,81	4,0 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·5·0,2 ⁰ _{<i>a</i>}
-	33,38	-	-	54,03	-	6,0 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·5,5 <i>a</i> ·3,0 ⁰ _{<i>a</i>}
19,58	34,06	31,82	-	50,94	51,40	3,6 <i>c</i> ·1 <i>b</i> ·3,9 <i>a</i>

*** Помимо потерь веса гидромагнезита, учтены также H₂O серпентина (обр. 13-39 - 1,7%) и CO₂ кальцита (в вес. %: 2506-72 1,3; 8-69 2,3; 13-69 2,8), а при расчетах формул вычиталось общее содержание этих примесей.

чески исчезла высокотемпературная часть второго главного эндотермического эффекта, что похоже на появление у гидромагнезита при перерождении нового эффекта около 400°. Вместе с тем намечавшееся у исходного несквегонита плечо около 300° обособилось в четкий эффект с пиком у 320°. Исходный главный эндотермический эффект с пиком у 160° резко уменьшился и у него появилось плечо около 120°. В дальнейшем в течение 18 месяцев общая форма кривых и дифференциальные потери почти не изменились (Дд-2023, Дд-2025, Д-4104 в табл. 4), что свидетельствует о достижении некоторого стационарного состояния. Можно лишь обратить внимание на появление четкого плеча у 480° в конце этого периода. Этот эффект обусловлен проявлением гидромагнезитового типа порционности выделения CO₂ и детальнее обсуждается в следующем разделе. В целом в процессе старения несквегонитов происходило уменьшение общей потери веса преимущественно в связи с удалением кристаллогидратной воды и увеличением доли гидроксидов за счет карбонатной группы. Сопоставление дифференциальных потерь веса переродившихся несквегонитов (Д-4104 и ДД-2424, см. табл. 4) и параллельных прямых определений CO₂ и H₂O показывает, что гидроксиды при съемке на воздухе грубо примерно поровну выделяются

Таблица 3

Изменения дифференциальных потерь веса и соотношений летучих

Период кипячения	Номер ДТГ	Потери веса		
		0-200° 0 _a	200-390° a + b	390-600° c
Исходный	Дд 2014	4,69	13,84	36,47
10 мин.	Дд 2011	2,34	14,94	37,03
2 ч.	Дд 2012	2,44	15,06	35,94
4 ч.	Дд 2013	1,09	15,61	35,60

до и после 350° (т.е. соответственно с H₂O и CO₂). Таким образом, переродившийся несквегонит, судя по ДТГ, несколько подобен не свежему, а также переродившемуся гидромагнезиту. Они, видимо, при старении стремятся к структурному состоянию типа гидромагнезита (по ИКС) с некоторыми чертами артинита (по ДТГ). Сопоставление с дериватограммами механических смесей несквегонита с артинитом и гидромагнезитом (см. фиг. 10, 5-10) также не позволяет отождествить с ними переродившийся несквегонит. И в этом случае интеграционные эффекты у механических смесей отсутствуют, а проявляются обособленно эффекты входящих в них фаз, что особенно хорошо видно в серии артинит - несквегонит. Несколько хуже это заметно у серии несквегонит-гидромагнезит вследствие близости положения главных эффектов. В этом случае механический характер смесей наиболее проявляется в кривых ДТА, у которых устойчиво сохраняется петля первой порции выделения CO₂ гидромагнезита.

Вариации дериватограмм при нагревании в разных атмосферах и природа экзотермического эффекта. К числу вопросов, издавна дебатующихся в литературе по термографии водных карбонатов магния, относится природа экзотермического эффекта около 500° у несквегонита и гидромагнезита. В наиболее распространенной интерпретации его связывают с кристаллизацией периклаза, действительно неоднократно зафиксированного рентгеновски в продуктах нагревания после экзотермики. Однако высказывались также представления о кристаллизации магнезита за счет той или иной реакции, а в последнее время Хладки (Hladky, 1975) привел данные, побудившие его увязать экзотермику с разрушением промежуточной фазы окси-магнезита MgO·2MgCO₃. Представление А.В. Казакова и других (1957) о кристаллизации магнезита в результате реакции разложения "основного бикарбоната магния" MgOH·HCO₃ = MgCO₃ + H₂O, остающегося после удаления из несквегонита двух молекул воды, неприемлемо даже независимо от того, возникает или не возникает при нагревании несквегонита подобное соединение, поскольку к 500° в продуктах его нагревания явно отсутствует вода.

По этому же соображению можно сразу отвергнуть и предположе-

компонентов гидромагнезита (обр. 1-73) при кипячении (в вес.%)

Σ	Вычисл. ОН	Формула в эквиваленте к 1b
54,31	5,26	2,89c·1b·1,84a·0,45 ⁰ _a
53,44	6,10	2,42c·1b·1,47a·0,40 ⁰ _a
52,30	6,74	2,17c·1b·1,32a·0,16 ⁰ _a

ние А.С. Сулейманова (1955) о кристаллизации при 500° магнезита в результате реакции CO₂ с гидроокисью магния, получившейся при предыдущих реакциях. Кроме того, как это уже отмечали А.И. Цветков и др. (1964), мнению Сулейманова противоречит и неизменное отсутствие хотя бы мимолетней прибавки в весе в процессе нагревания водных карбонатов магния, что неизбежно должно бы наблюдаться в случае поглощения продуктами нагревания CO₂. Представляется, однако, что при интерпретации природы экзотермического эффекта нельзя отказаться от существенной роли кристаллизации магнезита, поскольку тот же Сулейманов показал зависимость этого эффекта от давления CO₂, установив его исчезновение при нагревании гидромагнезита в вакууме.

В обстоятельном исследовании термического разложения несквегонита Делл и Уеллер (Dell, Weller, 1959) установили, что при длительных прогреваниях на воздухе (с выдерживанием при заданной температуре по 16 ч.) уже к 400° несквегонит превращался в MgO с небольшим содержанием адсорбционной воды. Однако при таких же прогреваниях в атмосфере CO₂ к 400° на рентгенограммах появляются неясные линии магнезита, а окончательное разложение происходит при 570°. При обычном термическом анализе продукт нагревания при 490° был почти рентгеноаморфным с неясными линиями гидромагнезита (?) и периклаза, а при 515° (после экзотермического пика) наблюдались четкие линии магнезита и периклаза. На кривой ДТА несквегонита, полученной в токе CO₂, Делл и Уеллер отметили уменьшение эндопика при 450°, который они связывали с диссоциацией аморфного карбоната магния, и заметное увеличение экзотермического эффекта, обусловленного кристаллизацией магнезита.

Хладки (Hladky, 1975) также связывает увеличение экзопика несквегонита с повышением давления CO₂, подтвердив это серией термограмм, в которых по мере увеличения скорости нагревания (и следовательно, относительной задержки в удалении CO₂ из препарата) последовательно увеличивалась экзотермика. По его данным, при 300° продукт нагревания несквегонита рентгеноаморфен,

но при дальнейшем нагревании рентгеновски фиксируется какой-либо один из двух типов превращений. При отсутствии экзотермического эффекта к окончанию выделения первой порции CO_2 (470°) появляются слабые рефлексы (200) и (220) периклаза. В тех же случаях, когда в дальнейшем проявляется экзотермика, при той же температуре 470° рентген фиксирует новообразованную кубическую фазу — по его предположению, оксимагнезит $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCO}_3$, а при 480° (после экзотермики) рентгеновски устанавливается хорошо окристаллизованный магнезит. Экзотермика, по мнению Хладки, связана с разрушением структуры оксимагнезита. К 600° и при такой последовательности превращений появляется периклаз. В материалах Хладки интересны данные об оксимагнезите, который неоднократно ранее предполагался как промежуточный продукт разложения магнезита (Цветков и др., 1964), что в дальнейшем, правда, неизменно опровергали другие исследователи. Однако его предположение о том, что разрушение этой фазы сопровождается экзотермическим эффектом, видимо, ошибочно, так как любые процессы разложения обычно эндотермичны.

Таким образом, из всех этих данных, учитывая зависимость экзотермики от давления CO_2 , в качестве единственно вероятной причины интенсивного экзотермического эффекта следует признать кристаллизацию магнезита. Наиболее интересны указания Делла и Уеллера о совместной кристаллизации в момент экзотермики магнезита и периклаза, причем слабые линии периклаза появляются непосредственно перед экзотермикой. Нам представляется, что в зависимости от вариаций исходной структуры водного карбоната и режима нагревания может осуществляться тот или иной путь термических превращений.

Некоторые дополнительные данные по этому вопросу вытекают из рассмотрения дериватограмм водных карбонатов магния, снятых нами в различной атмосфере.

Отметим прежде всего, что явно различаются даже дериватограммы, снятые на воздухе с помещением препарата тонким слоем на открытых тарелочках и в тиглях с крышкой (фиг. 13). Очевидно, в этом случае сказывается возможность облегченного удаления обоих летучих компонентов при нагревании на открытых тарелочках. У гидромагнезита на дериватограмме, снятой на тарелочках (фиг. 13, 2), по сравнению с тигельной (фиг. 13, 1) явно уменьшился экзотермический пик у 515° , который к тому же перестал сопровождаться усилением потери веса, все эндотермические эффекты сместились в сторону меньших температур, и у них появились

Фиг. 11. Изменения ДТА (1) ДТГ (2) и кривых потери веса ТГ (3) артинита (А — обр. 45-73) и несквегонита (Б — обр. 2-73) после разных периодов хранения

а — 30.7.74 (Дд 2024); б — 18.3.75 (Дд 2207); в — 30.1.76 (Дд 4110); г — 10.12.73 (Дд 1813); д — 26.7.74 (Дд 2023); е — 27.1.76 (Дд 4104)

Таблица 4

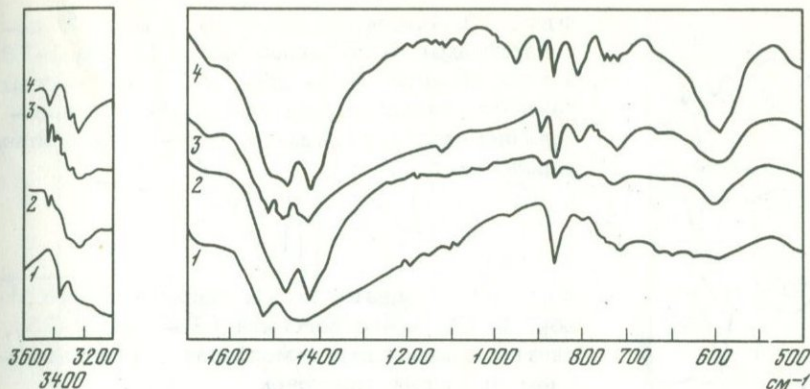
Вариации потерь веса и соотношений термически активных групп образцов несквегонита и артинита

Номер образца	Номер ДТГ	Дата анализа	Потери веса, %				Формула в эквиваленте к 1с
			0-350°	350-650°	650-1000°	Σ	
Несквегониты							
357-74	Дд-2206	18.3.75	38,93	32,36	-	71,29	1с·3,11а
74752	Д-3609	4.3.74	38,79	31,04	-	69,83	1с·0,06b·2,99а
2-73	Д-1813а	11.12.73	36,23	29,36	1,17	66,76	1с·0,18b·2,82а
	Дд-2023	26.7.74	24,47	35,57	1,43	61,44	1с·0,16b·1,56а (1с·0,28b·1,85а)*
	Дд-2205	17.3.75	25,00	34,64	1,79	61,43	1с·0,14b·1,62а (1с·0,27b·1,96а)*
	Д-4104	27.1.76	24,29	35,36	1,43	61,08	1с·0,15b·1,53а (1с·0,27b·1,87а)*
	Д-4115	4.2.76	23,84	35,36	0,71	59,20	1с·0,28b·1,5а**
46-74	Дд-2053	27.8.74	29,77	36,72	0,71	67,20	1с·2,13а**
	Дд-2424	11.3.76	24,43	35,66	0,46	60,55	1с·0,24b·1,6а**
Артинит							
1-74	Д-3608	4.3.74	28,25	30,30	-	58,55	1а·1,16b·3,33а
	Дд-2024	30.8.74	29,03	29,03	1,36	59,42	1с·1,25b·3,75а
	Дд-2207	18.3.75	27,19	28,12	1,25	56,56	1с·1,75b·3,75а
45-74	Д-4110	30.1.76	25,71	29,29	0,71	55,71	1с·1,50b·3,00а**
	Д-4114	4.2.76	25,89	29,82	1,43	57,14	1с·1,38b·3,32а

* Формулы несквегонита 2-73, приведенные второй строкой в скобках, рассчитаны с отнесением группы *b* к интервалу > 350°. Истинное соотношение *abc* может быть промежуточным, но, вероятно, ближе к формулам первой строки, рассчитанным с отнесением *b* к интервалу < 350°. Граница двух выделенных интервалов разложения несквегонита и артинита в действительности несколько смещается от 340 до 380° (и до 440° в токе CO₂ у Д-4115) и

здесь указана около 350° обобщенно. В интервале 650-1000° разлагается примесь безводного карбоната, вероятнее всего CaCO₃ (принят при пересчетах).

** Пересчет формул основан на прямых химических определениях: 2-73 Д-4115 CO₂ 34,96, H₂O 24,25%; 46-74 Дд-2053 CO₂ 35,80, H₂O 30,58, п.п.п. 66,37; 46-74 Дд-2424 CO₂ 34,62, H₂O 24,71%; 45-74 Д-4110 CO₂ 21,41, H₂O 34,39%.



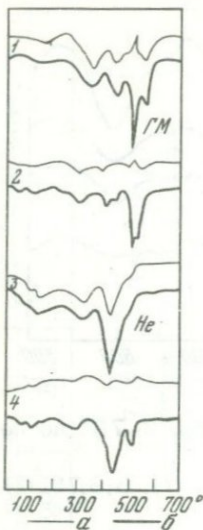
Фиг. 12. Изменение ИК-спектров несквегонита (обр. 2-73) после разных периодов хранения

1-3 - спектры несквегонита, снятые: 10.12.73 (1), 5.3.75 (2), 29.1.76 (3); 4 - ИК-спектр гидромагнезита

дополнительные перегибы. Примерно такие же изменения произошли и в аналогичной паре дериватограмм несквегонита (фиг. 13, 3, 4).

Сопоставим детальнее дериватограммы тех же образцов, снятых на тарелочках в разных атмосферах - в азоте, на воздухе и в токе CO_2 (фиг. 14). Для оценки распределения летучих по интервалам дифференциальной потери веса были химически определены содержания CO_2 . Оба образца оказались заметно переродившимися (в несквегоните, в частности, содержание гидроксильной воды составило 3,92%). Гидроксилы гидромагнезита выделялись на воздухе совместно с CO_2 в эффекте около 400° и выше, т.е. по артинитовому типу. У гидромагнезита в этом эффекте проявляется на всех трех ДТГ перегиб 4, наиболее четкий в токе CO_2 и сместившийся в этом случае к 450° по сравнению с 420° на двух других ДТГ. Величина потери веса в интервале 3-4 примерно одинакова на всех трех ДТГ, уменьшается с увеличением давления CO_2 (7,9 - 7,2%) и соизмерима с содержанием гидроксильной воды (6,7%), определенным пересчетом. Потеря веса при относительно низкой температуре, до перегиба 3, на всех ДТГ также примерно одинакова и соответствует количеству кристаллогидратной и неструктурной воды, хотя не исключено, что в атмосфере азота и на воздухе совместно с водой все-таки выделялось незначительное количество CO_2 , поскольку в токе CO_2 потеря веса в интервале 1-3 меньше на 1,3-1,6%, чем в двух других случаях. В целом очевидно, что вся или почти вся CO_2 выделяется при температуре выше перегиба 4.

Гидромагнезит обр. 1-73 и в свежем состоянии отличался плохой разрешенностью порций CO_2 на дериватограммах, отвечающих формулам с двумя молекулами с, а в момент рассматриваемого опыта его стехиометрия по пересчету ДТГ с учетом химически определенной



Фиг. 13. Изменения ДТА (а) и ДТГ (б) дериватограмм гидромагнезита (1, 2 - обр. 1-73) и нескегонита (3, 4 - обр. 2-73) при разных режимах съемки на воздухе (1, 3 - с использованием тигля с крышкой; 2, 4 - на открытых тарелочках)

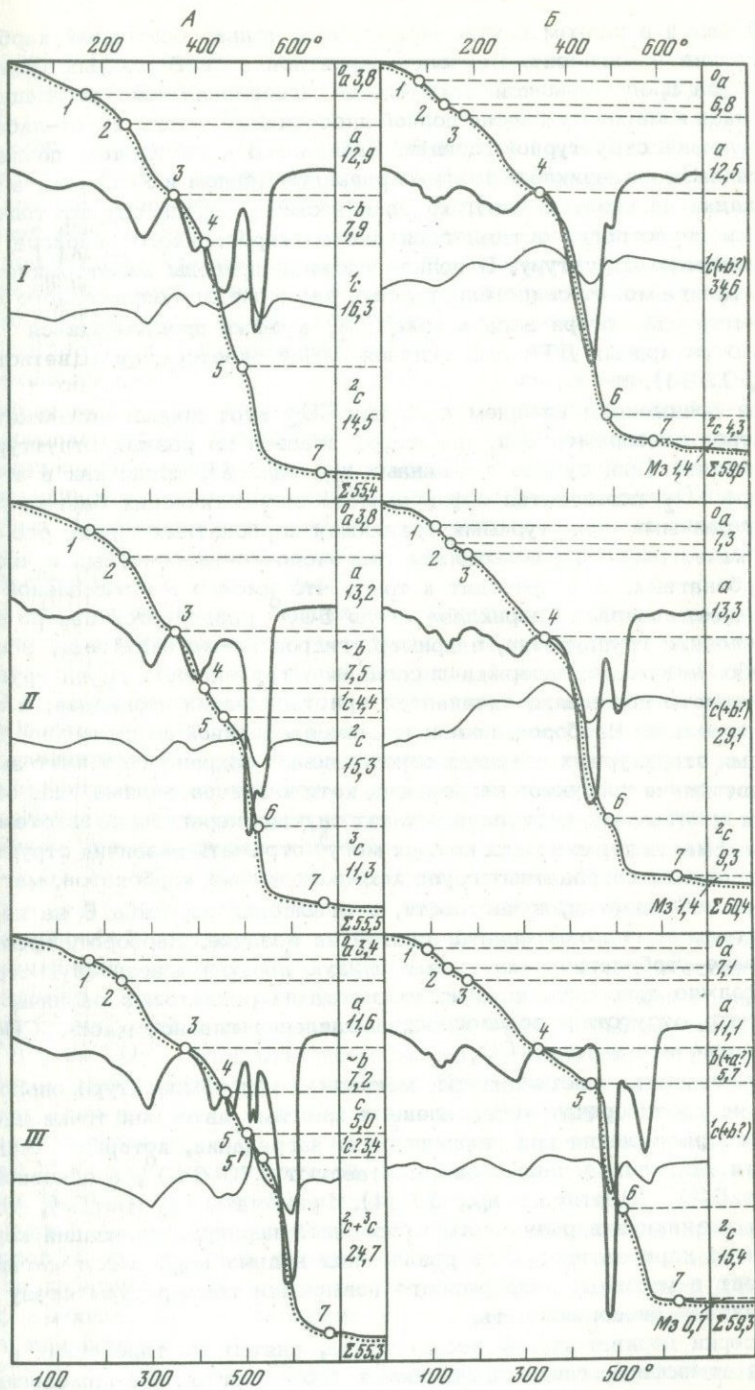
Фиг. 14. Дериватограммы гидромагнезита (А - обр. 1-73) и нескегонита (Б - обр. 2-73), снятые в различных атмосферах с использованием открытых тарелочек

Обозначения кривых ДТА, ДТГ и ТГ - те же, что и на фиг. 11

I - в атмосфере азота; II - на воздухе; III - в токе CO_2

CO_2 была $2c \cdot 1b \cdot 2a \cdot 0,5^0 a$. В связи с этим обращает на себя внимание в азоте CO_2 выделилась в две примерно равные порции (интервалы 4-5, 5-7). Однако на воздухе первая порция CO_2 (4-5) стала гораздо меньше и осталась практически такой же в токе CO_2 . Заметим при этом, что перегиб 6, проявляющийся только на воздухе, также можно трактовать как делящий после небольшой первой порции (4-5) CO_2 примерно на две равные части. На воздухе и в токе CO_2 интервал 3-5, отвечающий выделению гидроксидов и некоторой части CO_2 , очевидно, отражает диссоциацию гидроксил-магнезитовой группы, которая в этом случае должна характеризоваться преобладанием OH над CO_2 с молекулярным соотношением порядка 2:1, если сюда отнести также потерю веса 5-5' на ДТГ, сопряженную с экзотермикой. Логично полагать, что кристаллизация магнетита должна осуществляться в устойчивой пока части карбонатного каркаса и выделяющееся при этом тепло должно "докончить" уже разлагающуюся группу.

Экзотермический эффект у гидромагнезита в азоте и на воздухе очень слаб и четко проявляется лишь в токе CO_2 , только в этом случае сопровождаясь резким усилением потери веса, слегка приостанавливающейся в момент окончания выделения тепла. В данном случае экзотермика явно приурочена к окончанию диссоциации определенной группы с участием первой порции CO_2 , обычно же на дериватограммах гидромагнезита экзотермика проявляется примерно в середине второй порции CO_2 , что имеет место для слабых экзотермических эффектов в азоте и на воздухе. Некоторое относительное ускорение его проявления в общей последовательности процесса разложения гидромагнезита при повышенном давлении CO_2 логично связывать с кристаллизацией фазы, в состав которой входит CO_2 .



Такой фазой в данном случае может быть только безводный карбонат магния — магнезит. Наиболее вероятной в свете данных Делла и Уеллера представляется совместная мгновенная кристаллизация периклаза и магнезита после полной диссоциации группы какой-либо определенной структурной позиции. Начинаться такой процесс должен с кристаллизации периклаза (зафиксированной Деллом и Уеллером, а также Хладки до экзотермики), которая в свою очередь служит толчком для перестройки оставшегося чисто карбонатного каркаса в магнезитовую структуру. В пользу сложной природы экзотермического эффекта может свидетельствовать расщепление сопряженного с ним интервала потери веса в токе CO_2 , а также проявляющиеся нередко на кривых ДТА расщепления самой экзотермики (Цветков и др., 1964).

При пониженном внешнем давлении CO_2 этот компонент может удалаться одновременно до некоторой степени из разных структурных позиций (или субфаз смешанных кристаллов), тогда как в атмосфере CO_2 повышается эффективность энергетических барьеров между разными структурными позициями карбонатных групп, особенно качественно различающихся гидроксильно-карбонатных и чисто карбонатных. Это приводит к тому, что именно к оптимальной точке кристаллизации периклаза около 500° разлагается нацело лишь определенная группировка, например, гидроксил-магнезитовая, и в условиях некоторой задержки диссоциации карбонатных групп другого структурного положения начинается кристаллизация периклаза, а затем магнезита. Наоборот, возникновение рассеянной аморфной MgO в разных структурных позициях обуславливает сохранение общего аморфного состояния продуктов нагревания, хотя частично, видимо, вяло образуются кристаллиты периклаза. В таких случаях перегибы высокотемпературной части термических кривых могут отражать различия структурных положений карбонатных групп исходных водных карбонатов, магния, как это наблюдается, в частности, в отношении перегиба 6 на дериватограмме гидромагнезита, снятой на воздухе. Наоборот, преобразование карбонатного каркаса в единую новую магнезитовую структуру должно приводить к уничтожению таких реликтовых различий (например, отсутствие порционности выделения главной массы CO_2 гидромагнезита в точке CO_2).

Возможности кристаллизации магнезита при температуре около 500° не противоречат установленные многими авторами точки начала его разложения при динамическом нагревании, которые в зависимости от условий наблюдений составляют $470\text{--}640^\circ$, в основном больше 500° (Цветков и др., 1964). Примечательно поэтому, что только возникнув в результате мгновенной перикристаллизации карбонатного каркаса продуктов разложения водных карбонатов магния, магнезит в условиях непрерывного повышения температуры сразу же начинает диссоциировать.

В серии дериватограмм несквегонита, снятых на тарелочках в разной атмосфере, также проявляются вполне наглядные изменения, объяснимые с точки зрения вариаций давления CO_2 . Наиболее зна-

чительное качественное изменение дериватограмм – обособления в токе CO_2 в пределах главного интервала потери веса (4–6) эффекта 4–5 с пиком около 400° , потеря веса в котором (5,7%) грубо соизмерима с величиной гидроксильной воды (3,92%) по пересчету с использованием химически определенного содержания CO_2 . Однако при распределении типов воды по интервалам дифференциальных потерь веса приходится предполагать, что небольшая часть гидроксиллов (0,4%) выделяется в токе CO_2 совместно с диссоциацией карбонатных групп в интервале 5–6, а в интервале 4–5 должна, помимо гидроксиллов, выделяться также кристаллогидратная вода (около 2,3%). Таким образом, эффект 4–5 по совместному выделению кристаллогидратной и гидроксильной воды подобен эффекту $200\text{--}400^\circ$ свежего гидромагнезита, и это позволяет вспомнить, что ИК-спектр переродившегося несквегонита обр 2–73 приобрел черты сходства именно с гидромагнезитом. Многочисленные перегибы в интервале выделения воды у переродившихся несквегонитов, с различной четкостью проявившиеся на кривых ДТГ, снятых в разных условиях (фиг. 13, 14), свидетельствуют о существовании в них не менее 4–5 структурных типов воды.

В отличие от опытов Хладки, нам не удалось добиться проявления четкого экзотермического эффекта у несквегонита увеличением давления CO_2 . При этом произошло лишь смещение перегиба 6 из 480 к 510° , классической точке этой экзотермики, а сам перегиб стал более четким. Эти соотношения объяснимы с точки зрения разной разрешенности эффектов диссоциации карбонатных групп различных структурных позиций при изменении давления CO_2 . Формула переродившегося несквегонита обр. 2–73 по пересчету ДТГ с использованием прямого химического определения CO_2 в эквиваленте к $1b - 3,6c \cdot 1b \cdot 5,5a$. Высокотемпературное плечо эффекта выделения CO_2 в азоте крайне нечетко, а на воздухе потеря веса в последнем интервале 6–7 соответствует $1c$; в последнем случае относительная облегченность удаления CO_2 обусловила, по-видимому, обособленную диссоциацию лишь наиболее прочно связанной карбонатной группы одной структурной позиции, составляющей одну минимальную единицу. В токе CO_2 , препятствующем диссоциации карбонатных групп, в главном первом интервале выделения CO_2 (5–6) потеря веса соответствует ровно $2c$, а в последнем (6–7) – $1,6c$. Очевидно, повышенное давление CO_2 в этом случае допускало обособленное удаление CO_2 лишь из структурной позиции с наименьшей энергией связи, а толчком к диссоциации оставшейся части карбонатных групп послужила слабая экзотермика (очевидно, периклазовая), проявление которой можно видеть в незначительном усилении потери веса сразу же за перегибом 6, совпадающем с выпуклостью на кривой ДТА. Так, наиболее логично интерпретируется смещение перегиба 6 именно к температуре 515° .

Отсутствие резкого экзотермического эффекта можно объяснить вероятной смешаннокристаллическостью исследованного в этом случае несквегонита. Интенсивной кристаллизации магнезита, в частности,

могли препятствовать неравномерно рассеянные выделения аморфной MgO или кристаллитов периклаза, поскольку в интервале 5–6 по пересчету наряду с CO_2 выделялись необособленно и гидроксиды. Хладки же проводил свои опыты с несквегонитом, у которого последовательно разлагались отдельные группы.

Таким образом, качественные вариации дериватограмм, снятых в разных атмосферах, видимо, обусловлены тремя причинами: 1) разрешением эффектов выделения одного и того же летучего компонента при уменьшении его внешнего давления (сюда относятся осложнения низкотемпературных водных эффектов гидромагнезита на ДТГ, полученной на тарелочках, по сравнению с тигельной); 2) разрешением эффектов слитного выделения двух летучих компонентов при увеличении внешнего давления одного из компонентов (проявление гидроксильно-водного эффекта 4–5 на ДТГ в токе CO_2); 3) уничтожением самой физической основы эффекта в результате иного пути превращений при другом режиме (исчезновение перегиба 6 на ДТГ гидромагнезита в токе CO_2 , вызванное кристаллизацией магнезита). Возникновение перегиба 4 на всех ДТГ гидромагнезита, снятых на тарелочках, обусловлено проявлением как первого, так и второго из перечисленных выше факторов.

Количественные изменения дифференциальных потерь веса обусловлены смещением к низким и высоким температурам эффектов выделения летучих в зависимости от внешнего их давления, что особенно заметно по смещению в сторону больших температур потери CO_2 по мере увеличения ее внешнего давления.

Усиление диссоциации карбонатных групп в момент проявления экзотермического эффекта при нагревании на воздухе в тиглях с крышкой иногда бывает столь резким, что происходят выбросы вещества, так что Д'Анс даже назвал несквегонит слабым взрывчатым веществом. Вместе с тем экзотермика в атмосфере CO_2 , хотя четкая, но не такая резкая, а сопровождающее ее разложение уже не носит столь "взрывного" характера. Видимо, такие "взрывы" возможны лишь до некоторого давления CO_2 , после превышения которого бурная диссоциация карбонатных групп несколько подавляется. Неизменное отсутствие экзотермического эффекта у артинита, вероятно, следует объяснить иначе, чем отсутствие или ослабление его у гидромагнезита и несквегонита, а именно превращением всего остаточного продукта сначала в гидроксил-магнезит, а затем непосредственно в конечный периклаз, минуя стадию аморфного карбонатного каркаса, который мог бы перекристаллизоваться в магнезитовую структуру. В связи с этим следует заметить, что при термическом разложении брусита $Mg(OH)_2$ никогда не наблюдается экзотермического эффекта, а при диссоциации магнезита он проявляется лишь иногда и только слабо. Очевидно, кристаллизация периклаза осуществляется относительно вяло. Поэтому экзотермические эффекты при нагревании водных карбонатов магнезия вероятнее связывать преимущественно с кристаллизацией магнезита, которая протекает, видимо, лишь при благоприятном структурном состоянии продуктов нагревания

водных карбонатов магния, а именно при наличии в них однородных масс аморфного карбоната, лишенного включений MgO .

В только что рассмотренной серии дериватограмм экзотермический эффект неизменно проявлялся около $510-515^\circ$. Таково же его положение и на ДТГ свежих гидромагнезитов и несквегонитов, полученных на воздухе с использованием тиглей. Однако на дериватограммах переродившихся гидромагнезитов, снятых в обычном режиме и на том же приборе, экзотермика систематически смещается в сторону низких температур до 470° , что явно увязывается со смещением такого же порядка высокотемпературной порции CO_2 , перекристаллизацией которой в магнезит и обусловлен экзотермический эффект. Причина же разложения высокотемпературной порции CO_2 при меньших температурах обусловлена уменьшением ее относительного количества. Подобные соотношения давно известны для некоторых механических смесей минералов.

СХЕМА СООТНОШЕНИЙ КОНСТИТУЦИОННЫХ ТИПОВ

Изложенные выше материалы по ИК-спектроскопии, поведению при нагревании и превращениям водных карбонатов магния можно теперь суммировать в предварительной схеме соотношений их конституционных типов (фиг. 15). Основу ее составляют четко определенные рентгеновскими, ИК-спектрографическими и термографическими характеристиками три главных конечных конституционных типа, устойчивых при стандартных условиях и встречаемых в природе, — несквегонит, гидромагнезит и артинит. Кроме того, в схему включены промежуточные и высокотемпературные водосодержащие и безводные фазы, а также конечный продукт диссоциации — периклаз. Условными линиями показаны прямо зафиксированные нами и предполагаемые превращения фаз при стандартных условиях и при нагревании во влажной и сухой среде. По признаку близости ИК-характеристик связей $C-O$ и кристаллогидратной воды, а также сходству поведения при относительно повышенных температурах (выше $\sim 350^\circ$) несквегонит и гидромагнезит объединены в один надтип (НГ), в котором по различиям ИК-спектров определенно разграничиваются два эти типа (Н и Г). В каждом из типов по особенностям ДТГ выделены еще промежуточные фазы с подчиненными признаками смежного типа. К типу А, кроме артинита, отнесена высокотемпературная промежуточная фаза, образующаяся при нагревании несквегонита. И, наконец, выделен структурный тип высокотемпературного гидроксил-магнезита (бМ), а также показаны безводные высокотемпературные фазы — оксимагнезит (оМ), магнезит (М) и периклаз (П).

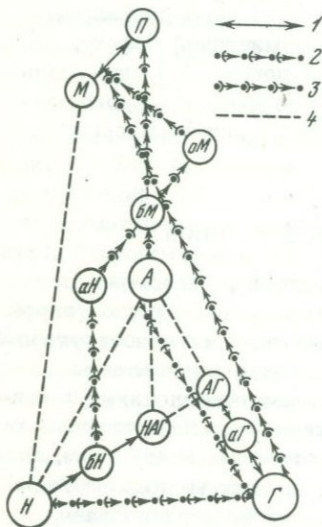
Установленная обратимая серия фаз Г-аГ-АГ представлена "свежими" и переродившимися гидромагнезитами:

Г — главный конечный тип гидромагнезита с типичными для него дериватограммой и поведением гидроксидов, удаляющихся практически лишь совместно с кристаллогидратной водой;

aГ – слабо артинизированный гидромагнетит, сохраняющий типичную форму кривой ДТГ, но с частично артинитовым поведением гидроксидов, удаляющихся как совместно с кристаллогидратной водой, так и с CO_2 ;

АГ – смешаннокристаллическая фаза, у которой на кривой ДТГ проявляются интеграционные (артинит-гидромагнетитовые) эффекты с пиками у 300 и 400° .

Промежуточные фазы, образующиеся при старении и нагревании несквегонитов (*H*):



Фиг. 15. Схема соотношений конституционных типов водных карбонатов магния и продуктов их нагревания (пояснения буквенных символов в тексте)

1–3 – установленные превращения: 1 – в стандартных условиях (с установленной и неустановленной обратимостью), 2 – при нагревании во влажной среде, 3 – при нагревании на воздухе; 4 – предполагаемые превращения

НАГ – фаза, установленная пока лишь как продукт старения несквегонита; характеризуется частично “артинитовым” способом удаления гидроксидов и сложными эффектами потери кристаллогидратной воды в диапазоне ее удаления из всех трех главных конечных конституционных типов; очевидно, представляет собой смешаннокристаллическое образование с участием компонентов трех конечных конституционных типов;

оН – слабогидроксидизированный несквегонит; образуется как при старении в комнатных условиях, так и на первых этапах нагревания (100 – 170°) в сухой среде;

аН – артинитоподобный несквегонит с артинитовым типом ИКС, существующий при нагревании в сухой среде примерно в интервале 170 – 300° ;

оМ – оксимагнетит, фаза, зафиксированная Хладки при нагревании несквегонита в интервале 460 – 470° – непосредственно перед экзотермическим пиком. Выделением этой фазы послужила специфическая порошокграмма (см. ниже табл. 9), характеризующая объемноцентрированную кубическую структуру и ИК-спектр с интенсивной, осложненной плечом, полосой в интервале частот 1400 – 1650 см^{-1} , слабой полосой около 1100 и более интенсивной у 860 см^{-1} .

Такие же полосы присутствуют и в ИК-спектрах гидроксил-магнезита, в которых, кроме того, имеется гидроксильная полоса 3610 см^{-1} . Это свидетельствует как о близком структурном родстве гидроксил-магнезита и фазы Хладки, так и об отсутствии в последней гидроксильной группы. Таким образом, пресловутый оксимагнетит, многократно ошибочно предполагавшийся в качестве промежуточного продукта разложения магнезита, видимо, действительно реализуется, но лишь как промежуточная фаза диссоциации несквегонита. Возникает он, однако, не всегда, что зависит от способа разложения несквегонита, как это отмечает и сам Хладки.

Общие высокотемпературные фазы всех водных карбонатов магнезия:

6M – гидроксил-магнезит, общий H-содержащий продукт нагревания всех водных карбонатов магнезия с гидромагнезитовым типом связей С-О и гидроксидом, устойчивый выше $- 300$;

M – средний карбонат магнезия, рентгеновски идентичный магнезиту;

П – периклаз, MgO , конечный безводный продукт разложения при нагревании всех водных карбонатов магнезия (как, впрочем, магнезита, брусита, магнезиального компонента доломита и т.п.).

На схеме зафиксированы установленные нами старение несквегонита (серия *H-6H-НАГ*) и гидромагнезита (серия *Г-аГ-АГ*), прямое превращение в гидроксил-магнезит артинита и гидромагнезита при нагревании в сухой среде и превращение в него несквегонита через промежуточные фазы (серия *H-6H-аH-6M*), прямое превращение при нагревании в водной среде в гидромагнезит артинита и несквегонита. Вероятно и прямое превращение несквегонита в моногидрат (безгидроксильный гидромагнезит) в естественных условиях. Д'Анс и Глосс (D'Ans, Gloss, 1938) отмечали также прямое самопроизвольное превращение несквегонита в артинитовую фазу состава $\text{Ic} \cdot 1\text{b} \cdot 4\text{a}$, а Делл и Уеллер – его превращение в атмосфере CO_2 при 400° (16 ч) в магнезит. Не исключена и возможность превращений *НАГ-А* и *АГ-А*. Превращения гидроксил-магнезита при дальнейшем повышении температуры, видимо, могут осуществляться несколькими путями: 1) артинитовым, *6M-П*; 2) специфическим несквегонитовым, *6M-оМ-М-П*; 3) гидромагнезитовым, *6M-П-М-П*.

СТЕХИОМЕТРИЯ

До настоящего времени состав наиболее распространенного в природе водного карбоната магнезия – гидромагнезита – предмет непрерывной дискуссии. Этот вопрос имеет не только минералогический, но и прямой промышленный интерес, поскольку осажденный гидромагнезит в некоторых технологических схемах гидрохимического получения окиси магнезия (в том числе отечественных) играет роль промежуточного соединения, и в зависимости от его состава регулируются параметры процесса, оценивается расход реагентов и выход конечного продукта. Причины разногласий по поводу состава гидромагне-

зита отчасти связаны с большой близостью химических составов, отвечающих двум наиболее широко признанным формулам минерала со стехиометриями $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3с.1б.3а) и $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4с.1б.4а) (табл. 5). Разница в содержании воды в них составляет всего лишь 0,46 вес. %. Следует к тому же учесть, что количественное определение воды относится к числу наименее точных в аналитической химии. Осложнения вносились и тем, что до наших исследований было неизвестно присутствие в гидромагнезите переменных количеств неструктурной воды, выделяющейся частично после 100° и относимой при химическом анализе к типу кристаллизационной. Если учесть все эти обстоятельства, то существующая неопределенность покажется даже довольно удовлетворительным состоянием вопроса. Более того, как это установлено нами, действительно реально существуют гидромагнезиты, отвечающие обеим альтернативным стехиометриям. Для того чтобы показать преимущество и назревшую уместность излагаемых ниже положений, отметим также, что для гидромагнезита приводились и формулы с дробными коэффициентами, например, $3,5 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ (Гинзбург, Рукавишникова, 1951), а для искусственно осажденных основных карбонатов магния указывались составы 3с.1б.4а (фирма Мерк, США), 4с.1б.5а и 4с.1б.на (реактивы, фирма Эмил Грюн, США), 3с.1б.2а (Walter-Levy, 1937). Правда, Рааде (Raade, 1970), отмечая почти неизменное отсутствие рентгеновских данных для этих искусственных продуктов, ставит под сомнение реальное существование большинства из них. Однако наряду с указанными выше данными описание дипингита 4с.1б.5а (Raade, 1970) и баррингтонита 1с.2а (Nashar, 1965) как новых минералов упорно наводит на мысль о необходимости какой-то четкой общей концепции по поводу вариаций состава и конституционных соотношений в семействе водных карбонатов магния.

В дальнейшем обсуждении мы используем заимствованные из литературы и собственные данные по химическому составу, но в большей мере будем опираться на пересчеты наших дериватограмм, полученных на одних и тех же установках при одинаковом режиме съемки. Достоинства дериватограмм в качестве основы для установления формулы водных карбонатов магния заключаются в следующем: 1) все группы (миналы), входящие в состав водных карбонатов магния — MgCO_3 (с), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b) и H_2O (а), — термически активны, при этом неструктурная вода гидромагнезита (0_a) отчетливо обособляется на ДТГ и не мешает определению количественных соотношений кристаллогидратной воды (а), бруситовой (b) и карбонатной (с) групп; 2) на дериватограммах обособленно количественно фиксируются и обычные минералы-примеси (серпентин, безводные карбонаты), которые элементарным пересчетом обоснованно исключаются из суммарного количества вещества образца; 3) порционное выделение CO_2 в гидромагнезите непосредственно представляет эквивалент для пересчета, по которому фиксируется реальное количественное распределение карбонатных групп по трем неравноценным

Таблица 5

Теоретический состав главных стехиометрических типов водных карбонатов магния

Минерал	Стехиометрия <i>abc</i>	Химический состав, вес.%				
		MgO	CO ₂	H ₂ O		
				всего	в том числе	
					<i>a</i>	<i>b</i>
Безгидроксильные гидраты						
Лансфордит	<i>1c · 5a</i>	23,12	29,23	51,65	51,65	-
Несквегонит	<i>1c · 3a</i>	29,14	31,80	39,06	39,06	-
Баррингтонит	<i>1c · 2a</i>	33,50	36,57	29,93	29,94	-
Моногидрат	<i>1c · 1a</i>	39,40	43,00	17,60	17,60	-
Близкие к моногидрату гидроксильные формы (гидромагнезиты)						
Гидропентамагнезит	<i>5c · 1b · 6a</i>	41,14	37,42	21,44	18,38	3,06
	<i>5c · 1b · 5a</i>	42,44	38,60	18,96	15,80	3,16
Гидротетрамагнезит	<i>4c · 1b · 4a</i>	43,10	37,64	19,26	15,4	3,85
Гидротримагнезит	<i>3c · 1b · 3a</i>	44,14	36,14	19,72	14,79	4,93
Гидродимагнезит	<i>2c · 1b · 2a</i>	45,99	33,54	20,56	13,70	6,85
	<i>2c · 1b · 1a</i>	49,37	35,93	14,70	7,35	7,35
Гидроксильные полигидраты						
Артинит	<i>2c · 1b · 4a</i>	40,45	29,43	30,12	24,10	6,02
	<i>1c · 1b · 4a</i>	37,55	20,50	41,95	33,56	8,39
	<i>1c · 1b · 3a</i>	45,13	24,63	30,24	20,16	10,08
	<i>2c · 3b · 6a</i>	32,59	23,72	43,69	29,13	14,56

Примечание. В группах 1 и 2 типы расположены в порядке увеличения содержания MgO в группе 3 - по мере увеличения гидроксильности.

Из числа установленных соотношений *abc* приведены лишь главные и предельные.

позициям в структуре минерала, тогда как при пересчете химического анализа устанавливается лишь суммарное количество группы *c*.

Конечно, наиболее надежно формула устанавливается при совместном использовании точного химического анализа и дериватограммы. Приближенно стехиометрический тип достовернее устанавливается по дериватограмме, и при будущих исследованиях водных карбонатов магния следует обязательно химические анализы подкреплять термogrавиметрическими данными.

Систематические ошибки пересчетов ДТГ. Ошибки пересчетов дериватограмм определяются, с одной стороны, приборными причинами (точность, случайные ошибки прибора, неопределенность положения границ эффектов,) с другой стороны, несоответствиями принятой интерпретации и реальной природы эффектов. Выше уже рассматривались несоответствия последнего рода у переродившихся образцов, разлагающихся одновременно по артинитовому и гидромагнезитовому типу. Для исключения таких несоответствий необходим контроль дериватограмм хотя бы химическими определениями CO_2 и H_2O (даже одной CO_2). Однако у относительно свежих образцов гидромагнезита, анализируемых в течение года после взятия в природе, такие расхождения, видимо, отсутствуют. Во всяком случае выполненный через 8 месяцев полный химический анализ (см. табл. 6, а, 2) и пересчет параллельно снятой дериватограммы гидромагнезита несмотря на значительное количество примесей, показали удивительную сходимость в содержаниях летучих $\pm 0,0n$ вес. %. Конечно, возможны также случаи перерождения водных карбонатов магния и в природных условиях (аридный климат и т.д.). Признаком перерождения при пересчетах дериватограмм, очевидно, может прежде всего служить отсутствие простых кратных соотношений миналов *авс*. Аналогичным образом присутствие неучтенных термически инертных примесей, например, кварца, сразу же приведет при пересчете к непропорциональному завышению коэффициента величины *b* гидромагнезита.

Из приборных причин ошибок наиболее очевидна точность, определяющаяся чувствительностью и величиной анализируемой навески. При навеске порядка 300–400 мг (обычно использовавшейся нами) и чувствительности кривой ТГ дериватограммы в четверть деления шкалы точность составляет около $\pm 0,1\%$. Пределы случайных приборных ошибок, очевидно, должны устанавливаться конкретно для каждой установки. В нашем случае они специально оценены по 11 дериватограммам проб, полученных квартованием образца осажденного гидромагнезита. Реально расхождения суммарной и дифференциальных потерь веса колебались в основном около величины точности. Формально для полученных цифр было установлено нормальное распределение и среднеквдратичная ошибка $S = 0,27$ вес. %. Следовательно, случайная ошибка прибора формально не должна превышать 0,5 вес. %. Эта величина соответствует разнице содержаний воды в двух наиболее известных стехиометриях гидромагнезита, но уже в 3 раза меньше разницы в них содержания CO_2 . Фактически же выявленная разница в содержаниях летучих оказалась гораздо больше.

Перегибы кривой ДТГ, как правило, не создавали неопределенности в положении границы эффектов более, чем в пределах удвоенной чувствительности. Остались неясности в связи с известным положением о взаимном перекрывании эффектов, неравноценном в случае разного наклона двух ветвей кривой от места ее перегиба. Специальной проверки этого положения мы не проводили. Однако хорошая сходимость содержаний летучих по пересчетам ДТГ и прямым химическим определениям в случае правильной интерпретации природы эффектов позволяет пренебречь этим положением, во всяком случае при пересчетах по кривым с четкими перегибами между отдельными эффектами. Таким образом, в случае соответствия реальной и принятой природы термических эффектов ошибка в определении содержаний летучих в настоящем исследовании практически не превышает 0,1–0,2 вес.% (формально 0,5 вес.%). Этой ошибкой определяются пределы допустимо пренебрегаемых отклонений в стехиометрических коэффициентах. Так, для формулы гидромагнезита с меньшей весовой величиной единицы коэффициента $4c \cdot 1b \cdot 4a$ (в случае ее установления по CO_2) 0,1–0,2 вес.% соответствуют примерно 0,01–0,02 единицы коэффициента, а 0,2% H_2O при выведении формулы артинита по величине гидроксильной воды, принимаемой за единицу, составит 0,03–0,04 единицы коэффициента. Присутствие примесей будет несколько увеличивать эти пределы. Таким образом, учитывая формальную случайную ошибку, мы можем грубо принять допустимое округление единиц коэффициента порядка 0,1.

Вариации стехиометрии гидромагнезитов. В табл. 6 приведены 28 химических анализов гидромагнезитов, в том числе два оригинальных (2,3), а в табл. 7 результаты пересчетов дериватограмм 18 свежих наших образцов. Большинство из приведенных химических анализов ранее были сопоставлены И.М. Головановым (1964), который пришел к выводу, что в целом в них обнаруживается тяготение к величине молекулярных отношений $4MgO : 3CO_2 : 4H_2O$, а следовательно, стехиометрия гидромагнезита $3c \cdot 1b \cdot 3a$. Действительно, четыре анализа (17,18,24,25) практически отвечают этой стехиометрии, а еще девять тяготеют к ней. Однако остальные пятнадцать явно отклоняются от этого соотношения. Значительный разброс в величинах коэффициентов группы *a* можно отчасти связывать с тем, что в пересчетах химических анализов к кристаллизационной воде приходится относить и неструктурную воду (небольшие количества H_2O , показанные в нескольких анализах и соответствующие лишь части неструктурной воды, для единообразия при пересчетах присоединялись к H_2O). Поэтому более показательно соотношение групп *c* и *b*. Как можно видеть, в эквиваленте к $1b$ коэффициенты *c* колеблются от 2,26 до 5,0. Нет никаких оснований отметить эти явно значимые вариации стехиометрии.

Рааде предложил для дипингита, который он описал как новый минерал семейства водных карбонатов магния (Raade, 1970), стехиометрию $4c \cdot 1b \cdot 5a$, т.е. с дополнительной молекулой воды по

Таблица 6

Химический состав гидромагнезитов (в вес.%, мол. колич.)

Компоненты	1		2		3	
MgO	38,3	0,9499	39,34	0,9757	39,50	0,9797
CO ₂	36,3	0,8248	35,02	0,8025	37,39	0,8496
H ₂ O ⁺	22,7	1,2566	16,11	0,8942	20,04	1,1123
H ₂ O ⁻			1,79	0,0994		
CaC	0,2	0,0050	4,19	0,0747	2,18	0,0389
Сумма	99,5		100,11		99,41	
Формула	4c-0,66b-5,5a		4,5c-1b-4,3a-0,8a ⁰		5,0c-1b-6,0a	

Таблица 6 (продолжение)

Компоненты	7		8		9	
MgO	42,24	1,0476	42,30	1,0491	42,41	1,0518
CO ₂	35,20	0,7998	36,74	0,8348	36,82	0,8266
H ₂ O ⁺	15,68	0,8703			18,52	1,0279
			20,10	1,1157		
H ₂ O ⁻	0,32	0,0178			He обн.	-
CaO	0,52	0,0093	He опр.	-	-	-
Сумма	99,82		99,14		98,60	
Формула	3,0c-1b-2,5a		3,9c-1b-4,2a		4,33c-1b-4,33a	

Таблица 6 (продолжение)

Компоненты	13		14		15	
MgO	43,11	1,0691	43,16	1,0703	43,16	1,0704
CO ₂	37,09	0,8427	38,26	0,9693	37,10	0,8430
H ₂ O ⁺	19,73	1,0951	18,78	1,0424	19,65	1,0907
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,93		100,20		99,91	
Формула	3,75c-1b-4,0a		4,25c-1b-4,25a		3,75c-1b-3,75a	

Примечание. Формулы пересчитаны в эквиваленте к 1b после исключения кальцита в анализах, где указан CaC; в оригинальных анализах 2 и 3 исключен также серпентин по SiO₂, в остальных случаях в связи с неясностью природы примесей поправки на силикатные компоненты не вносились. В сумму включены также компоненты, определявшиеся не во всех анализах

4		5		6	
41,44	1,0278	42,09	1,0439	42,20	1,0465
36,51	0,8296	36,02	0,8184	36,90	0,8384
19,60	1,0879	20,18	1,1201	20,26	1,1246
0,17	0,0094	-	-	-	-
1,74	0,0310	1,20	0,0214	He обн.	-
99,68		100,09		99,54	
3,5c-1b-3,75a		3,25c-1b-3,50a		4,0c-1b-4,5a	

10		11		12	
42,66	1,0580	43,02	1,0669	43,09	1,0687
37,12	0,8434	34,30	0,7793	36,48	0,8289
19,80	1,0646			20,06	1,1135
		19,68	1,0923		
0,22	0,0122			-	-
0,16	0,0029	2,20	0,0392	0,15	0,0027
99,58		99,20		99,78	
4,0c-1b-4,0a		2,25c-1b-2,33a		3,4c-1b-3,6a	

16		17		18	
43,34	1,0749	43,35	1,0751	43,36	1,0754
38,50	0,8748	35,86	0,8148	36,31	0,8250
18,37	1,0197	20,15	1,1184	19,26	1,06910
He обн.	-	0,08	0,0044	0,14	0,0078
-	-	0,99	0,0177	0,76	0,0136
100,39		100,70		100,31	
4,33c-1b-4,0a		3,0c-1b-3,0a		3,0c-1b-3,0a	

и не помещенные в таблицу, а показанные в пояснениях к образцам ниже.

1. Дипингит, Дипингдал, Снарум, Норвегия (Raade, 1970); кроме того, опр. Fe₂O₃сум 0,2, нерастворимый остаток 2,0, п.г.п. 58,8. Содержания летучих в анализе и параллельных определениях ТГ заметно расходятся, с использованием ТГ формула более обычна: 4c-1b-3,33a-1,0a⁰ (см. текст).

Таблица 6 (продолжение)

Компоненты	19		20	
MgO	43,52	1,0794	43,62	1,0818
CO ₂	36,72	0,8343	36,70	0,8338
H ₂ O ⁺	19,53	1,0840	17,81	0,9886
H ₂ O ⁻	-	-	0,34	0,0189
CaO	-	-	1,42	0,0253
Сумма	99,77		100,25	
Формула	3,40c·1b·3,40a		3,0c·1b·2,66a	

Таблица 6 (окончание)

Компоненты	24		25	
MgO	44,09	1,0935	44,13	1,0945
CO ₂	36,44	0,8280	39,42	0,8957
H ₂ O ⁺	20,08	1,1146	16,31	0,9053
H ₂ O ⁻	-	-	-	-
CaC	0,92	0,0164	0,19	0,0034
Сумма	101,53		100,35	
Формула	3,0c·1b·3,0a		3,0c·1b·3,0a	

2. Из древней коры выветривания по бруситу (обр. 455-69), Южное месторождение брусита, Хабаровский край; кроме того, опред. SiO₂ 3,60, Al₂O₃ 0,015, Fe₂O₃ 0,05; TiO₂ не обн., FeO не обн., MnO сл., Na₂O 0,00, K₂O 0,00, примеси серпентина (8,31%) и кальцита (7,48%) исключены из пересчета на формулу. 3. Из древней коры выветривания по бруситу (обр. 2166-74у), Кульдурское месторождение брусита, Хабаровский край; кроме того, опред. SiO₂ 0,20, R₂O₃ 0,10, уд. вес 2,218. 4. Порошковатый, Халилово, Урал (Киселев, 1937); кроме того, опред. Fe₂O₃ - 0,03, нерастворимый остаток 0,19. 5. Кристаллический в коре выветривания доломитов, Кургашинокан, Узбекистан (Голованов, 1964); кроме того, опред. SiO₂ 0,00, уд. вес 2,22-2,25. 6. Чешуйчатый и игольчатый из жилки в серпентините, Актотракское месторождение хризотил-асбеста, Тува (Еремеев, 1957); кроме того, опред. SiO₂ сл., Al₂O₃ 0,18. 7. Плотный, Шуран, Узбекистан (Козлова, 1956). 8. Кристаллический, Техас, США (Киселев, 1937). 9. Кристаллический, Де Хобокен, Калифорния (Caillege, 1943); кроме того, опред. SiO₂ 0,57, R₂O₃ 0,27, нер. ост. 1,39. 10. Сплошной, р. Малка, Кавказ (Сердюченко, 1949); кроме того, опред. SiO₂ 0,15, R₂O₃ 0,08, SO₃ 0,01. 11. Из коры выветривания серпентинизированных доломитов, м-ние хризотил-асбеста Сурен, Узбекистан (по Ю.П. Бабаянцу). 12. Тонкоигольчатый, Баженово, Урал (Черный, 1930); кроме того, опред. FeC 0,07. 13. Кристаллический, Сербия,

21		22		23	
43,71	1,0841	43,96	1,0903	44,02	1,0918
37,03	0,8413	36,0	0,8180	35,71	0,8114
17,79	0,9864	19,68	1,0924	19,74	1,0940
0,10	0,0018	He опр.	-	0,10	0,0018
100,60		100,00		100,46	
3,4c·1b·3,0a		3,0c·1b·3,0a		2,9c·1b·2,9a	

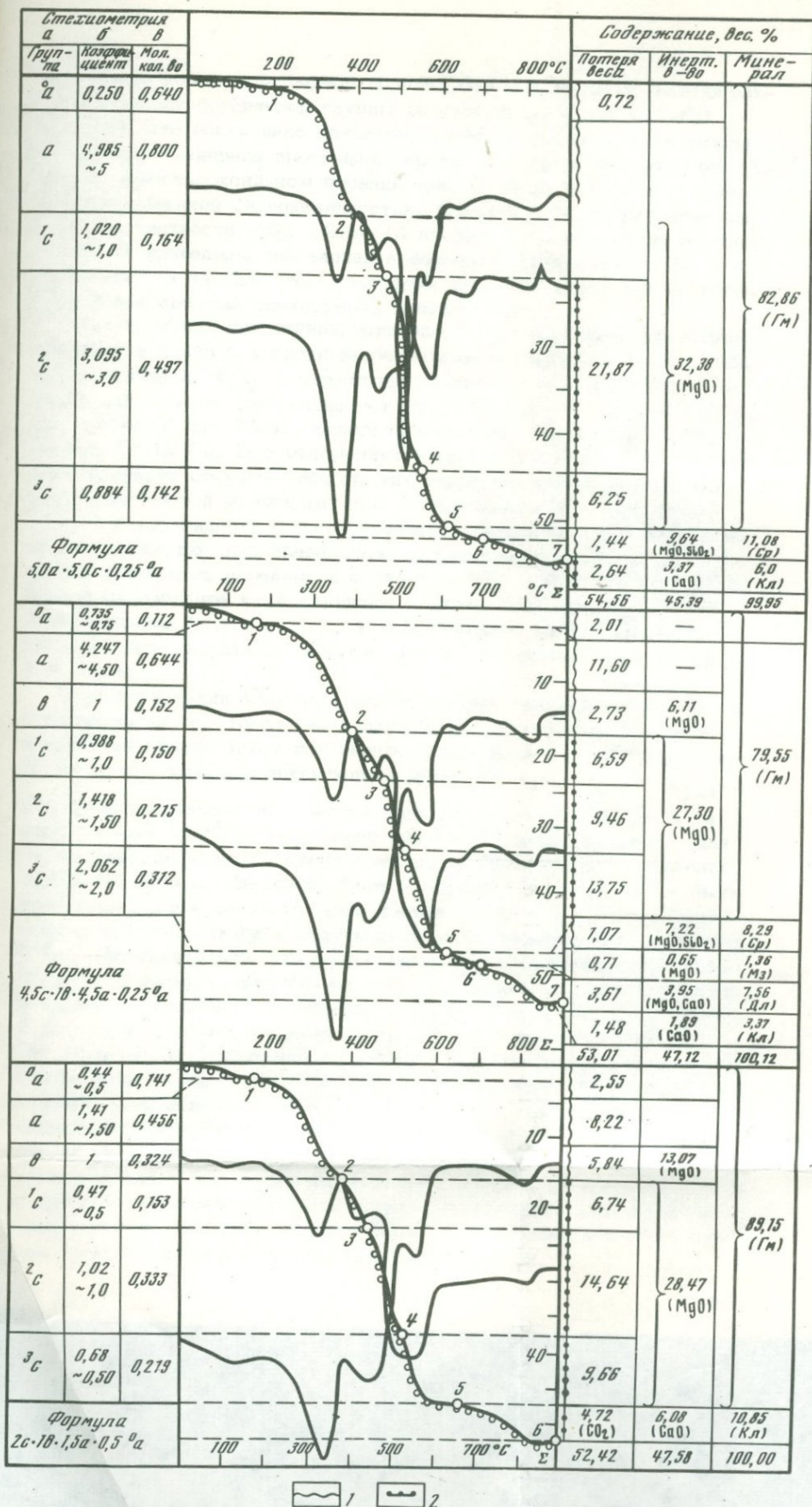
26		27		28	
44,16	1,0952	44,20	1,0962	44,39	1,1009
35,16	0,7989	37,15	0,8441	36,96	0,8388
20,30	1,1268	18,37	1,1096	18,25	1,0307
-	-	-	-	0,32	
0,20	0,0036	0,29	0,0052	He опр.	-
99,87		100,25		99,92	
2,66c·1b·2,75a		3,25c·1b·3,0a		3,2c·1b·2,9a	

ФНРЮ (Meixner, 1937). 14. Из урочища Крокодил, р. Малка, Кавказ (Цветков и др., 1964). 15. Кристаллический, Эмарезе, Пьемонт (Fenoglio, 1936). 16. Из урочища Крокодил, р. Малка, Кавказ (Цветков и др., 1964). 17. Кристаллический, р. Харангон, Таджикистан (Смолянинов, 1933); кроме того, опред. SiO₂ 0,16, Fe₂O₃ - 0,05, нер. ост. 0,06. 18. Мелкокристаллический, Чечет-Лахран, р. Малка, Кавказ (Яхонтова, 1952); кроме того, опред. нер. ост. 0,48. 19. Кристаллический, Пенсильвания (Fenoglio, 1936). 20. Мелкокристаллический, Гедмыш, р. Малка, Кавказ (Яхонтова, 1952); кроме того, опред. Fe₂O₃ 0,13, нерастворимый остаток 0,26. 21. Плотный, Карибострас, Британская Колумбия, Канада (Киселев, 1937); кроме того, опред. Al₂O₃ 0,02, Fe₂O₃ - 0,04, нер. ост. 1,91. 22. Из Негропонта, Италия (Киселев, 1937); кроме того, опред. нерастворимый остаток 0,36. 23. Из Краубата, Стейрмарке, Норвегия (Киселев, 1937); кроме того, опред. нерастворимый остаток 0,36. 24. Мелкокристаллический, Орта-Лахран, р. Малка, Кавказ (Яхонтова, 1952); кроме того, опред. нер. ост. 0,06. 25. Сплошной, Баженово, Урал (Черных, 1930); кроме того, опред. FeO 0,30. 26. Кристаллический, Аламеда, Калифорния (Rogers, 1923); кроме того, опред. нерастворимый остаток 0,05. 27. Гроздьевидный, Баженово, Урал (Черных, 1930); кроме того, опред. FeO 0,13, MnO 0,11. 28. Крупночешуйчатый, с поверхности, в серпентинизированных доломитах, м-ние Западный Кансай, Узбекистан (Попов, 1959).

сравнению с формулой гидромагнезита $4c \cdot 1b \cdot 4a$. Однако пересчет химического анализа дает формулу $4c \cdot 0,66 b \cdot 5,5a$, расхождения которой с теоретической формулой Рааде превышает допустимо пренебрегаемые количества компонентов ($MgO - 1,1, CO_2 - 1,1, H_2O 1,0$ вес.%). В материалах Рааде имеется еще одна неясность. Потеря веса по кривой ТГ дипингита выше 320° совпадает с CO_2 химанализа, при этом распределение ее по двум порциям отвечает действительно стехиометрии с $4c(1c_3$ и $2^{-3}c_1)$. Но потеря веса ниже 320° (20,0%) меньше, чем H_2O химанализа (22,7%) на 2,7%. Пересчет ТГ дает уже иную формулу: $4c \cdot 1b \cdot 3,33a \cdot 1^0a$, т.е. очень близкую по валовым соотношениям abc к типичной стехиометрии $4c \cdot 1b \cdot 4a$. В общем дипингит Рааде по химизму нельзя рассматривать как самостоятельный вид. Обе формулы его (по химанализу и ТГ) попадают в поле состава гидромагнезитов, намечающееся по нашим данным. Неструктурная вода (125°), которую Рааде рассматривал как специфическую особенность состава дипингита, присутствует практически во всех гидромагнезитах, а эффект потери веса у 260° , установленный Рааде как у дипингита, так и у эталонного гидромагнезита, очевидно, соответствует отмеченному нами эффекту у 300° , свойственному переродившимся гидромагнезитам (см. фиг. 9). ИК-спектры дипингита и гидромагнезита идентичны. Неясным остается лишь отличие рентгенограммы. В связи с этим следует отметить, что попытки Рааде проиндифицировать ее оказались безуспешными.

В формулах, рассчитанных по дериватограммам (табл. 7) по способу, иллюстрируемому примерами на фиг. 16, видно, что пределы вариаций стехиометрии в изученных образцах совпадают с намечающимися по химическим анализам. Однако при этом выявляются дополнительные общие и частные особенности кратных соотношений групп abc .

Отметим прежде всего, что по ДТГ четко выделяется неструктурная вода ($0a$), количество которой колеблется по отношению к b от 0,2 до 2,66 (как правило, не более 1). Обособление $0a$ позволяет достовернее рассматривать количественные соотношения между структурными группами, по которым так же, как и по химанализам, гидроксильность минерала явно варьирует, а не постоянна, как это обычно постулируется. Отношение b/c меняется от 1/2 до 0, и два образца представляют собой моногидраты, в которых отсутствует группа b (в частности, обр. 13-69 на фиг. 16). Они логически завершают серию составов с последовательно уменьшающейся ролью гидроксидов. Помимо формул, близких к ранее дебатированным стехиометриям $3c \cdot 1b \cdot 3a$ и $4c \cdot 1b \cdot 4a$, которые можно назвать гидроди- и гидротетрамагнезитами, в большем количестве вычислены составы с соотношениями карбонатной и бруситовой групп, близкими к $2c \cdot 1b$ и $5c \cdot 1b$, которые соответственно можно назвать гидроди- и гидропентамагнезитами. Помимо общих вариаций отношения b/c , по ДТГ выявляются и соотношения гидроксильной группы со структурными подгруппами c . Все формулы в табл. 7 вычислены в эквиваленте к $1b$, при этом оказалось, что в половине случаев мо-



Фиг. 16. Пересчеты дериватогрaмм гидромагнезитов с определением содержания минералов-примесей и формул abc

a - обр. 13-69 (Дд 527), б - обр. 455-69 (Д 2079), в - обр. 329в-74 (Дд 2310); обозначения кривых ДТА, ДТГ, ТГ - те же, что и на фиг. 11; справа условно обозначены интервалы выделения: 1 - H₂O; 2 - CO₂; Гм - гидромагнезит, Дл - доломит; Кл - кальцит; Мз - магнезит; Ср - серпентин. Обр. 455-69 пересчитан с использованием полного химанализа (табл. 6, ан. 2)

лекулярные количества первой порции CO_2 (1c) в пределах ошибки равны количеству бруситовой группы (в частности, в ан. 455-69, фиг. 16), что объективно свидетельствует о реальных проявлениях в структуре минерала простейших кратных соотношений миналов. Однако в малогидроксильном образце (ан. 3) $b/{}^1c = 1/3$, а у образцов с повышенной гидроксильностью, близких к гидродомагнетитам, $b > {}^1c$ (в частности, обр. 329в-74 на фиг. 16). Для таких случаев в табл. 7 приведены два варианта формул в эквиваленте к $1b$ и в эквиваленте к $1c$. При этом во втором варианте пересчета проявляются более простые соотношения в подгруппах c .

Если вариации гидроксильности еще могут вызывать некоторые сомнения в связи с косвенным расчетным ее определением, то общее соотношение CO_2 и структурной воды ($a + b$) прямо фиксируется дериватографом: оно варьирует от $1/1$ (табл. 7, ан. 1, 3, 18) до $3/4$ (табл. 7, ан. 7, 8). Последняя величина соответствует стехиометрии $3c \cdot 1b \cdot 3a$. В соотношениях структурных групп abc намечаются вариации стехиометрии свежих гидродомагнетитов в пределах: безгидроксильный моногидрат $c-a$ - гидроксильные моногидраты $c = a + b$ и моногидраты с дополнительным гидроксидом. В общем виде стехиометрию двух предельных гидроксильных серий можно отразить формулами $nc \cdot mb \cdot na$ и $nc \cdot mb \cdot (n - m)a$, в которых при пересчете в эквиваленте к $1b$ величины n могут быть равны 2 и более и практически близки к 2, 3, 4 и 5. Частный случай безгидроксильного моногидрата $nc \cdot na$, т.е. $1c \cdot 1a$ объединяет две параллельные серии.

В распределении CO_2 по порциям обычно наименьшее количество приходится на 1c , тогда как в двух более высокотемпературных подгруппах присутствует или равное, или большее количество CO_2 . В целом эти вариации заключены в пределах ${}^1c_1 - {}^2c_{1-3} - {}^3c_{1-3}$. При этом наибольшее количество приходится обычно на 2c и в ряде случаев ${}^1c = {}^3c$. Чаше всего для 2c и в меньшей мере для 3c не удается получить целочисленных коэффициентов в пределах ошибки пересчета. Однако дробные коэффициенты легко могут быть представлены как результат смешивания в простых кратных отношениях конечных типов с целочисленными коэффициентами подгрупп $1+{}^3c$. Примечательно, что нецелочисленность коэффициентов групп 0a , a и b удается аналогичным образом увязать с отдельными конечными типами, различающимися распределением CO_2 по порциям. В некоторых случаях (например, ан. 15) оба варианта формулы (на $1b$ и на 1c) совершенно идеально укладываются каждая в свою конструкцию смеси с отклонениями меньше ошибки (в сотых долях единицы коэффициента). Приведенные в табл. 7 гипотетические стехиометрические конструкции опираются на реально фиксируемые вариации распределения CO_2 по трем неравноценным позициям в структуре, в связи с чем выявляющиеся простые кратные соотношения их с другими группами, очевидно, следует расценивать как объективное свидетельство в пользу существования таких смесей конечных типов с простейшими соотношениями главных групп.

Таблица 7

Вариации стехиометрии у "свежих" образцов гидромагнезитов. по пересчетам дериватограмм

№ п/п	Номер образца, ДТГ дата ДТГ	Общая формула и доля (в мол. %) групп abc	Вероятное распределение по группам abc целочисленных стехиометрических членов						
			Доли членов	0_a	a	b	1_c	2_c	3_c
1	13-69 Дд 527 4.11.70	$5,0c \cdot 5,0a \cdot 0,25^0_a$ 48,9 48,7 2,4 50,0 50,0 -	1/4	1	5	-	1	3	1
			3/4	-	5	-	1	3	1
			Σ	1/4	5		1	3	1
			5						
2	7а-69 Дд 530 6.11.70	$4,66c \cdot 4,33a \cdot 0,33^0_a$ 50,0 46,5 3,5 51,9 48,1 -	1/3	1	5	-	1	2	1
			2/3	-	4	-	1	3	1
			Σ	1/3	4	1/3		1	2 2/3
			4 2/3						
3	5-69 Дд 529 5.11.70	$4,50c \cdot 0,33b \cdot 4,17a \cdot 0,33^0_a$ 48,2 3,5 44,8 3,5 50,0 3,7 46,3 -	1/3	1	4	1	1	2	1
			1/6	-	5	-	1	2	1
			1/2	-	4	-	1	3	1
			Σ	1/3	4	1/6	1/3	1	2 1/2
			4 1/2						
4	455-69 Д 2079 3.8.70	$4,5c \cdot 1,0b \cdot 4,25a \cdot 0,75^0_a$ 42,8 9,6 40,6 7,0 46,0 10,3 43,7 -	1/4	-	5	1	1	3	2
			3/4	1	4	1	1	1	2
			Σ	4/5	4	1/4	1	1	1 1/2
			4 1/2						
5	4466-69 Д 2146 26.10.70	$4,66c \cdot 1,0b \cdot 4,66a \cdot 0,66^0_a$ 42,4 9,1 42,4 6,0 45,1 9,7 45,1 -	1/3	-	4	1	1	2	1
			2/3	1	5	1	1	3	1
			Σ	2/3	4	2/3	1	1	2 2/3
			4 2/3						
6	643г-69 Д 2146 26.10.70	$4,16 \cdot 1b \cdot 3,33a \cdot 0,33^0_a$ 47,2 11,3 37,8 3,7 49,0 11,8 39,2 -	1/6	1	4	1	2	1	2
			1/6	1	4	1	1	1	2
			2/3	-	3	1	1	2	1
			Σ	1/3	3	1/3	1	1 1/6	1 2/3
			4 1/6						
7	47-74 Дд 2054 27.8.74	$4,33c \cdot 1,0b \cdot 4,66a \cdot 2,66^0_a$ 34,2 7,9 36,8 21,0 43,3 10,0 46,6 -	1/3	2	4	1	1	2	2
			2/3	3	5	1	1	2	1
			Σ	2 2/3	4	2/3	1	1	2
			4 1/3						
8	2506-72 Дд 1501 22.2.73	$4,0c \cdot 1,0b \cdot 4,25a \cdot 0,75^0_a$ 40,0 10,0 42,5 7,5 43,2 10,8 45,9 -	1/4	-	5	1	1	3	
			3/4	1	4	1	1	3	
			Σ	3/4	4	1/4	1	1	3
			4						
9	2166-74у Дд 2344 31.10.75	$3,66c \cdot 1b \cdot 3,33a \cdot 1,0^0_a$ 40,2 11,1 36,9 11,8 45,6 12,6 41,8 -	1/3	1	4	1	1	1	1
			2/3	1	3	1	1	2	1
			Σ	1	3	1/3	1	1	1 2/3
			3 2/3						
10	Формула по 215в-74 Дд 2309 10.9.75	$1-3_c \cdot 4,0c \cdot 1b \cdot 4,0a \cdot 1,0^0_a$ $4,0c \cdot 1,0b \cdot 3,84a \cdot 1,16^0_a$ 40,0 10,0 38,4 11,6 45,2 11,3 43,4 -	Конечный член с:				1	2	1
			1/6	2	3	1	2	1	1
			5/6	1	4	1	1	2	1
			Σ	1 1/6	3	5/6	1	1 1/6	1 5/6
			4						
11	364а-69 Дд 1766 23.10.73	$5,0c \cdot 1,33b \cdot 4,0a \cdot 0,33^0_a$ 46,9 12,5 37,5 3,1 48,4 12,9 38,7 -	1/3	1	4	2	1	2	2
			2/3	-	4	1	1	1	3
			Σ	1/3	4	1 1/3	1	1 1/3	2 2/3
			5						

Таблица 7 (продолжение)

№ п/п	Номер образца, ДТГ, дата ДТГ	Общая формула и доля (в мол. %) групп abc	Вероятное распределение по группам abc целочисленных стехиометрических членов						
			Доли членов	0 _a	a	b	1 _c	2 _c	3 _c
12	8-69 Дд 528	3,33c·1b· 2,66a·0,33 ⁰ _a 46,0 13,9 38,4 1,7	1/3	1	2	1	2	1	1
			2/3	-	3	1	-	2	1
			Σ	1/3	2 2/3	1	2/3	1 2/3	1
Формула по 1-2 _c 4,33c·1,33b·3,66a·0,16 ⁰ _a			1/3	1	3	2	1	2	2
			2/3	-	4	1	1	2	1
			Σ	?	3 2/3	1 1/3	1	2	1 1/3
13	250в-72 Дд 1502 22.2.72	3,125c·1b· 2,75a·0,125 ⁰ _a 44,6 14,3 39,4 1,7 45,4 14,6 40,0 -	1/8	1	2	1	-	4	-
			1/8	-	2	1	-	3	-
			3/4	-	3	1	1	1	1
			Σ		2 3/4	1	3/4	1 5/8	3/4
Формула по 1-3 _c 4,33c·1,33b·3,66a·0,33 ⁰ _a			1/3	1	3	2	1	3	1
			2/3	-	4	1	1	2	1
			Σ		3 2/3	1 1/3	1	2 1/3	1
14	2166-74а Дд 2294 27.8.75	(3,25c·1,0b·2,66a·1,16 ⁰ _a) 4,0 1,25b·3,25a·1,50 ⁰ _a 40,0 12,5 32,5 15,0 47,1 14,7 38,2 -	1/4	-	4	2	1	2	1
			3/4	2	3	1	1	2	1
			Σ	1 1/2	3 1/4	1 1/4	1	2	1
Формула по 1-3 _c 5,0c·1,66b·3,66a·0,66 ⁰ _a			1/3	2	3	1	1	3	1
			2/3	-	4	2	1	2	2
			Σ	2/3	2 2/3	1 2/3	1	2 1/3	1 2/3
15	285ж-69 Дд 1092 16.2.72	3,0c·1b· 2,2a· 0,4 ⁰ _a 45,5 15,1 33,3 6,0 48,4 16,1 35,4 -	1/5	-	3	1	1	1	1
			2/5	1	2	1	1	1	1
			2/5	-	2	1	-	2	1
			Σ	2/5	2 1/5	1	3/5	1 2/5	1
Формула по 1-3 _c 5,0c·1,66b·3,66a·0,66 ⁰ _a			1/3	2	3	1	1	3	1
			2/3	-	4	2	1	2	2
			Σ	2/3	2 2/3	1 2/3	1	2 1/3	1 2/3
16	214в-74 Дд 2293 26.8.75	2,66c·1b· 2,0a· 0,66 ⁰ _a 42,2 15,8 32,6 9,4 46,6 17,4 36,0 -	1/3	-	2	1	-	2	-
			2/3	1	2	1	1	1	1
			Σ	2/3	2	1	2/3	1 1/3	2/3
Формула по 1-3 _c 3,66c·1,33b·3,0a·0,66 ⁰ _a			1/3	-	3	2	1	1	1
			2/3	-	3	1	1	2	1
			Σ	2/3	3	1 1/3	1	1 2/3	1
17	329в-74 Дд 2310 10.9.75	2,0c·1b· 1,5a· 0,5 ⁰ _a 43,3 20,0 28,0 8,7 47,5 21,8 30,7 -	1/2	1	2	1	1	-	1
			1/2	-	1	1	-	2	-
			Σ	1/2	1 1/2	1	1/2	1	1/2
Формула по 1-3 _c 5,0c·2,33b·3,33a·1,0 ⁰ _a			1/3	1	4	3	1	3	1
			2/3	1	3	2	1	2	2
			Σ	1	3 1/3	2 1/3	1	2 1/3	1 2/3

Таблица 7 (окончание)

№ п/п	Номер образца, ДТГ, дата ДТГ	Общая формула и доля (в мол. %) групп <i>abc</i>	Вероятное распределение по группам <i>abc</i> целочисленных стехиометрических членов						
			Доли членов	0_a	a	b	1_c	2_c	3_c
18	1-73	$2,5c \cdot 1b \cdot 1,5a \cdot 0,75^0 a$	1/4	-	1	1	-	1	1
	Дд 1812	43,6 17,7 25,2 13,5	1/4	1	1	1	1	1	-
	6.12.73	50,4 20,5 29,1 -	1/2	1	2	1	1	1	1
			Σ	3/4	1 1/2	1	3/4	1 1/2	3/4
Формула по $1-3_c$				$3,0c \cdot 1,25b \cdot 1,75a \cdot 1,0^0 a$					
			1/4	1	1	2	1	2	-
			3/4	1	2	1	1	1	1
			Σ	1	1 3/4	1 1/4	1	1 1/4	3/4

Примечание. Образцы расположены в порядке увеличения доли *b*. Коэффициенты в формулах округлялись не более чем на 0,1 единицы, молярные доли групп рассчитаны для неокругленных коэффициентов. Все формулы рассчитаны в эквиваленте к $1b^1$ но в семи случаях, в связи с меньшей величиной единицы группы *c* приводится второй вариант в эквиваленте к простейшему общему делителю группы *c*. Обр. 455-69, 2166-74у пересчитаны с параллельными полными анализами (табл. 6, ан. 2,3), обр. 47-74 - с параллельным химическим определением CO_2 , H_2C , п.п.

Обр. 47-74 и 1-73 - искусственно осажденные в Крымском институте "Йодобром", остальные из коры выветривания бруситовых месторождений Хингана. 7а-69 - Южное м-ние (по ДТГ исключена примесь кальцита 4,8, серпентина 6,2%); 5-69 - там же (исключена примесь кальцита 1,2, серпентина 4,7%); 329в-74 - Кульдурское м-ние (исключена примесь кальцита 10,9%); 13-69 - Южное м-ние (исключена примесь кальцита 6,4, серпентина 11,7%); 250в-72 - Тарагайское м-ние, современ-

ная корка выветривания ча брусите (исключена примесь кальцита 3:1%); 455-69 - Центральное м-ние (исключена примесь кальцита 9,0, серпентина 8,4%); 4466-69 - там же (исключена примесь доломита 24,7, кальцита 2,8%); 47-74 - осажденный (исключена примесь кальцита 2,9%); 2506-72 - Тарагайское месторождение, современная корка выветривания на брусите (исключена примесь серпентина 8,8, доломита 14,6%); 2166-74у - Кульдурское м-ние (исключена примесь кальцита 8,2%); 8-69 - Южное м-ние (исключена примесь кальцита 5,3%); 215в-74 - Кульдурское м-ние (исключена примесь серпентина 10,2, доломита 8,5%); 364а-69 - Южное м-ние (исключена примесь серпентина - 11,1, магнезита 3,7, кальцита 9,3%); 2166-74а - Кульдурское м-ние (исключена примесь доломита - 17,0%); 285ж-71 - Савкинское м-ние (исключена примесь серпентина 13,6, доломита 7,7%); 214в-74 - Кульдурское м-ние исключена примесь магнезита 2,3, кальцита 11,0%); 1-73 - чистый осажденный.

Вариации стехиометрии артинита и нескевегонита в доступных химических анализах природных образцов (табл. 8) уже, чем у гидромагнезита. БалеЙский нескевегонит (ан. 1) практически отвечает теоретической стехиометрии $1c \cdot 3a$, к которой близок и средний состав ($1c \cdot 0,06b \cdot 3,2a$) трех природных образцов нескевегонита (ан. 2), приведенный А.В. Казаковым и др. (1957). В имеющихся семи анализах артинитов молекулярное отношение к группе с двух других миналов колеблется в пределах: группа $b \cdot 0,61-1,36$; группа $a \cdot 2,14-3,66$. Лишь ан. 5 (Малка) практически отвечает теоретической стехиометрии $1c \cdot 1b \cdot 3a$. Ан. 3 - единственный с пониженной ролью группы b . Этот состав смещен в сторону безгидроксильного моногидрата. Остальные характеризуются слегка повышенной гидроксильностью и карбонатностью, по сравнению со стехиометрией $1c \cdot 1b \cdot 3a$, в общем варьируя в сторону гидромагнезита. Какие-либо данные о механических примесях гидромагнезита в характеристиках всех этих анализов отсутствуют.

Вариации стехиометрии при перерождении, приведенные в таблицах 2-4, уместно теперь рассмотреть на тругольной диаграмме состава abc (фиг. 17), поскольку они охватывают практически все интервалы колебаний состава водных карбонатов магнезия. Наиболее наглядно изменение состава гидромагнезита при кипячении, вначале несколько обогатившегося кристаллогидратной водой, а при более длительных кипячениях последовательно гидроксидизировавшегося. Важно отметить, что состав при этом смещается примерно по линии $a + b = c [nc \cdot mb \cdot (n - m)a]$.

Как можно видеть, общая черта самопроизвольного изменения состава гидромагнезитов при старении в комнатных условиях - декарбонатизация. При этом состав наиболее гидроксильного обр. 1-73, обогатившись кристаллогидратной водой, сместился на линию $a=c$ и в структурной части стал точно соответствовать гидродимагнезиту ($2c \cdot 1b \cdot 2a$). Значительная часть гидроксидов (см. табл. 2) у него выделялась при нагревании совместно с CO_2 , хотя форма кривой ДТТ качественно не изменилась, т.е. в результате старения в данном случае произошло превращение фазы конституционного типа Γ в тип $a\Gamma$. Наоборот, состав безгидроксильного моногидрата 13-69 сместился прямо по линии $a=b+c$, т.е. только гидроксидизировался, и попал в точку $4c \cdot 1b \cdot 5a$ (теоретический состав дипингита по Рааде). Форма кривой ДТТ в этом случае резко изменилась, свидетельствуя о превращении в конституционный тип $A\Gamma$. В направлении к этой же точке, но с обогащением кристаллогидратной водой (некоторой дегидроксидизацией), сместились составы обр. 250б-72 (переход $\Gamma \rightarrow a\Gamma$) и 8-69 (переход $\Gamma \rightarrow A\Gamma$). Таким образом, изменения состава гидромагнезитов при старении при разной направленности стремились к одной точке. Очевидно, в комнатных условиях наиболее устойчив был состав серии $a=b+c$ и, вероятнее всего, именно $4c \cdot 1b \cdot 5a$. При последующем выдерживании в эксикаторах составы гидромагнезитов также изменились по-разному, хотя за одним исключением все несколько карбонатизировались. Кроме того,

Таблица 8

Химический состав несквегонита и артинита (в вес.%, мол. колич.)

Компоненты	Несквегонит			
	1		2	
MgO	28,22	0,6999	29,22	0,7247
CO ₂	31,80	0,7225	30,22	0,6866
H ₂ O ⁺	38,10	2,1148	40,32	2,2380
CaO	0,87	0,0155	Не опр.	-
Сумма	100,03		99,76	
Формула	1с·3,02а		1с·0,06б·3,20а	

Таблица 8 (окончание)

Компоненты	Артиниты			
	6		7	
MgO	41,81	1,0369	41,85	1,0379
CO ₂	22,82	0,5185	22,45	0,5101
H ₂ O ⁺	35,46	1,9682	31,92	1,8500
CaO	Не опр.	-	0,45	0,0080
Сумма	100,09		99,55	
Формула	1с·1,00б·2,80а		1с·1,09б·2,60а	

Примечание. Формулы пересчитаны в эквиваленте к 1 с после исключения примеси кальцита (в ан. 1 и 6 - алюмогидрокальцита и глинистого минерала). В сумму включены компоненты, определявшие не во всех анализах и не помещенные в таблицу, а показанные в пояснениях к образцам ниже:

1 - несквегонит, Балейское месторождение, Забайкалье (Писарский, Конев, 1971); кроме того, опред. SiO₂ 0,10, Al₂O₃ 0,80, FeO 0,14, Na₂O 0,01, K₂O 0,01, S 0,01, F 0,01, Li₂O 0,001,

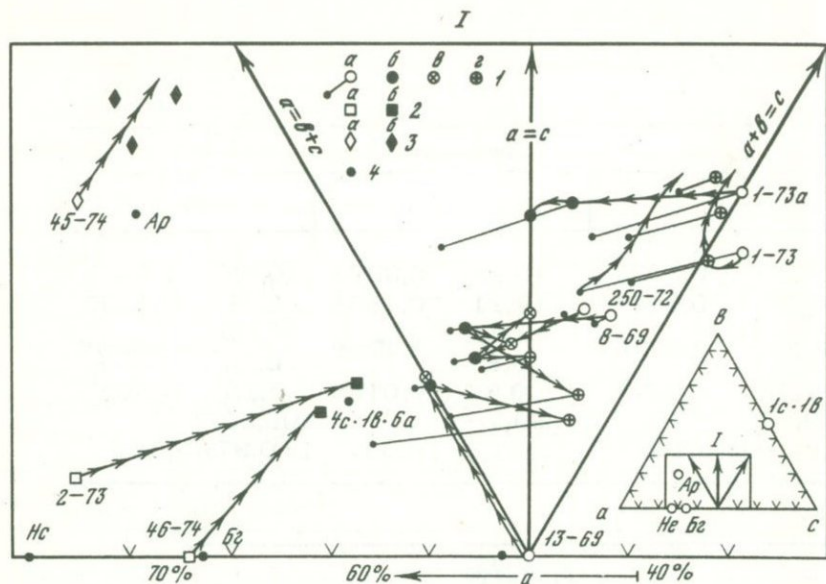
общей чертой изменений при этом опыте была относительно повышенная гидроксильность и меньшая карбонатность составов после сухого эксикатора (тип аГ) по сравнению с пробами, выдержанными во влажном эксикаторе (тип Г). Обр. 13-69 в сухом эксикаторе практически только лишился небольшого количества неструктурной воды, и, таким образом, в этом случае стабилизировался некоторый конечный стехиометрический тип с простейшими соотношениями струк-

	Артиниты					
	3		4		5	
	39,40	0,9772	40,29	0,9993	40,55	1,0057
	28,36	0,6444	19,21	0,4365	22,58	0,5130
	30,07	1,6691	38,32	2,1768	37,09	2,0665
	2,10	0,0374	0,85	0,0155	0,14	0,0027
	99,93		0,87		0,15	
	1с·0,61б·2,14а		99,7		100,62	
			1с·1,36б·3,66а		1с·0,97б·3,08а	

	Артиниты			
	8		9	
	42,41	1,0418	43,42	1,0744
	22,17	0,4937	21,85	0,4965
	35,38	1,9638	34,32	1,9050
	0,19	0,0034	Не опр.	-
	100,15		99,49	
	1с·1,12б·2,88а		1с·1,16б·2,68а	

Pb₂O 0,0006. 2 - несквегонит, среднее из трех анализов природных образцов (по Генту и Пенфильду, из работы Казаков и др., 1957). 3 - артинит, Актотрак (обр. 9) (Пинус и др., 1955). 4 - артинит, Халилово, Урал (Киселев, 1937), кроме того, опред. Fe₂O₃ 0,03. 5 - артинит, Малка, Северный Кавказ (Яхонтова, 1952), кроме того, опред. нерастворимый остаток - 0,09. 6 - артинит, Невада, США (Веск, 1950). 7 - артинит, Актотрак (обр. 10) (Еремеев, 1957). 8 - артинит, Баженово, Урал (Черных, 1930). 9 - артинит Эмарезе, Италия (Bumatelli, 1903).

турных групп. Состав обр. 2506-72 с качественно не изменившейся при старении дериватограммой (тип аГ) сместился прямо на регулярную линию а=с (тип аГ в сухом и тип Г в мокром эксикаторах). И лишь у обр. 8-69 с качественно измененной дериватограммой (тип АГ) и составом, не отвечающим простым кратным соотношениям групп, обе пробы после эксикаторов не имели каких-либо правильных стехиометрических соотношений, но после сухого



Фиг. 17. Диаграмма abc вариаций состава водных карбонатов магнезита при старении, выдержке в эксикаторах и кипячении (к табл. 2, 3, 4) и фрагмент диаграммы (I), соответствующий основной части фигуры. Номера у исходных образцов: 1-73 - гидролиз гидромагнезита в серии кипячений возрастающей продолжительности (к табл. 3); 1-73а - старение; 250б-72, 8-69, 13г-69 - старение и выдержка в эксикаторах гидромагнезитов (к табл. 2); 2-73, 46-74 - старение несквегонита и баррингтонита; 45-74 - старение артинита. Линиями со стрелками показана последовательность превращений

I - гидромагнезиты (крупный кружок - состав структурной части, точка, соединенная с ним, - общий состав с учетом 0a неструктурной воды, присоединяемой к a); 2 - несквегониты; 3 - артинит (a - исходный образец, b - самопроизвольно переродившийся, θ - после сухого эксикатора, i - после влажного эксикатора); 4 - фигуративные точки теоретических составов

эксикатора относились к типу $a\Gamma$, а после мокрого к типу Γ . Таким образом, рассмотренные вариации состава гидромагнезитов при перерождениях позволяют полагать, что три серии ($a=b+c$, $a=c$ и $a+b=c$) действительно определяют главнейшие черты их стехиометрии.

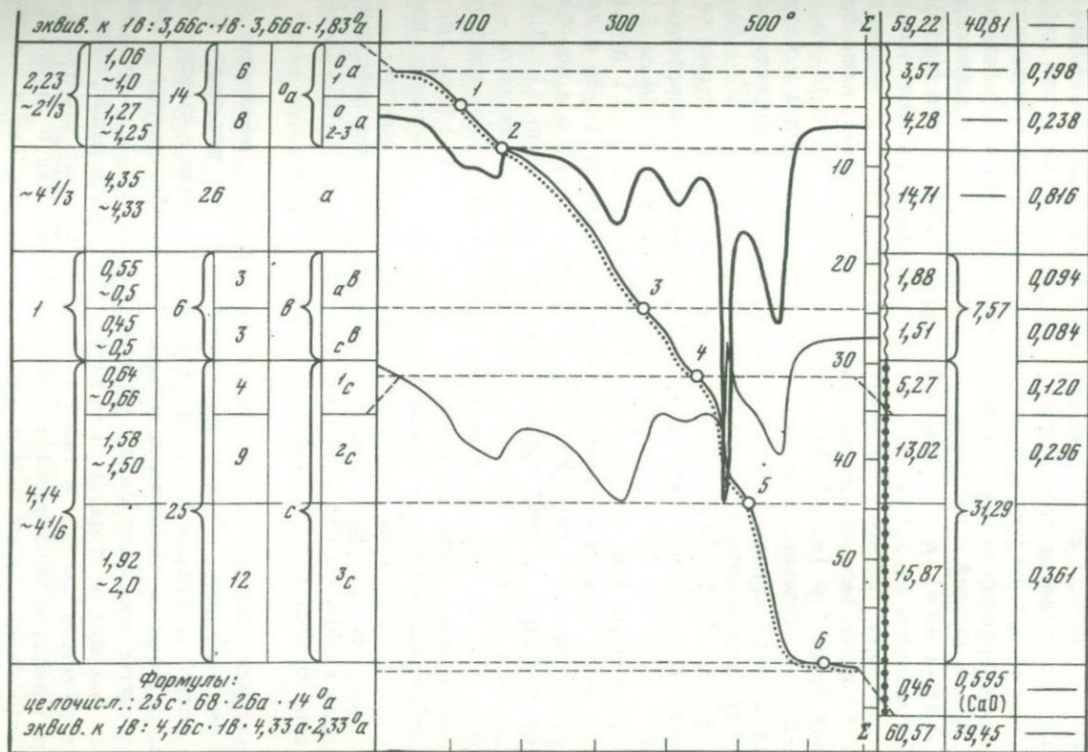
Составы двух осажденных несквегонитов при старении сместились в направлении к точке $4c \cdot 1b \cdot 5a$, отличающейся по валовой стехиометрии от $4c \cdot 1b \cdot 5a$, к которой смешались при старении гидромагнезиты, лишь одной дополнительной молекулой воды. Эти соотношения подтверждают родство несквегонитов и гидромагнезитов, так же как преимущественная чистая гидроксильзация артинита при старении показывает обособленность и своеобразие этой фазы по

сравнению с другими водными карбонатами магния. Серия составов состарившегося артинита имеет иной характер, нежели серия составов природных образцов, хотя в целом поле составов артинитов логично укладывается на диаграмме (см. ниже фиг. 19) в довольно узкий сектор преимущественной декарбонатизации безгидроксильного моногидрата.

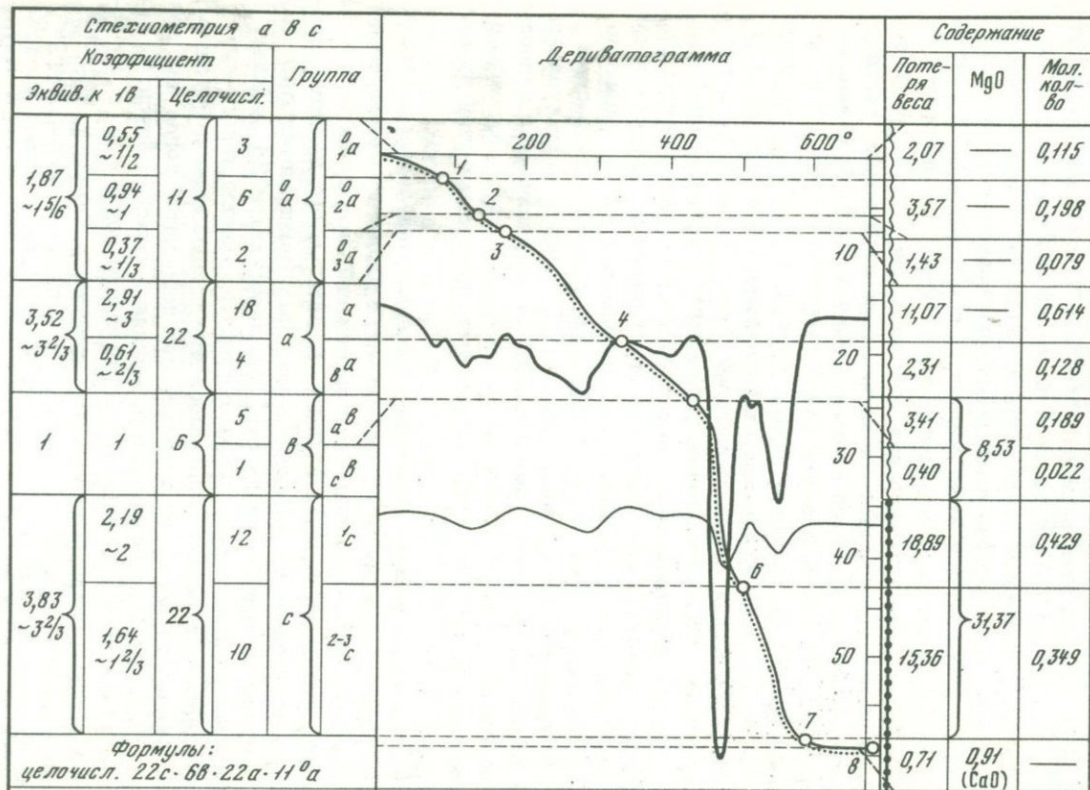
При тщательном рассмотрении дифференциальных потерь веса в дериватограммах переродившихся несквегонитов в сопоставлении с содержаниями компонентов в минальных группах и с учетом химических определений CO_2 и H_2O также выявляются кратные соотношения групп. Оба состава наиболее близки к простейшей кратности групп $4c \cdot 1b \cdot 6a$, но точнее рассчитанные суммарные формулы с дробными коэффициентами удается представить как смеси гидромагнезитов с небольшим количеством безгидроксильных полигидратов (фиг. 18). Интересно при этом отметить, что в обр. 2-73 в исходном состоянии, близком к теоретическому составу несквегонита ($1c \cdot 0,2b \cdot 2,8a$), безгидроксильная составляющая после перерождения также может быть представлена как несквегонитовая, тогда как у обр. 46-74 с исходной стехиометрией $1c \cdot 2,128a$, очень близкой к теоретической формуле баррингтонита ($1c \cdot 2a$), и с формулой после перерождения $4,16c \cdot 1b \cdot 4,33a \cdot 2,33^0a$, структурную часть можно трактовать как гидротетрамагнезит ($4c \cdot 1b \cdot 4a$) с небольшой примесью баррингтонитовой составляющей ($1c \cdot 2a = 0,16c \cdot 0,33a$). Однако усложненную картину дифференциальных потерь веса у переродившихся несквегонитов, как уже отмечалось, не удастся трактовать как результат диссоциации механических смесей водных карбонатов магния, и намечающиеся простые кратные соотношения дифференциальных потерь веса в первых пяти-семи низкотемпературных интервалах кривых ДТГ следует рассматривать скорее всего как признак сложной смешанокристаллической природы перерождающихся водных карбонатов магния, в которых закономерно сочетаются не менее пяти и может быть до восьми структурных типов воды.

Вариации стехиометрии осажденных водных карбонатов магния

целесообразно рассмотреть на материале большого систематического исследования системы карбонатных равновесий, предпринятого А.В.Казанковым и его сотрудниками (1957). В этой работе имеются многочисленные химические анализы донных фаз (воздушно-сухих), изученных преимущественно оптически. Мы пересчитали 34 анализа, для которых указывалось, что они состоят из одного какого-либо водного карбоната магния (или смеси его с кальцитом и бруситом). Примесь кальцита легко исключается при пересчете, тогда как при расчете формулы водного карбоната магния в смеси с бруситом можно лишь определить молекулярные соотношения групп a и c , но остается неясным, какая доля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ входит в группу b водного карбоната магния, а какая в брусит. Из четырех анализов смесей водных карбонатов магния с бруситом наибольший интерес представлял состав 78/5 (MgO 57,52, CO_2 14,64, H_2O 27,84, сумма



200 200 400 400 600° Σ ~~~~~ 1 2



Фиг. 18. Пересчеты дериватограмм переродившихся несквегонитов (смешанокристаллических фаз типа НАГ) на стехиометрические формулы abc с учетом химических определений CO_2 и H_2O (к табл. 4)
 a — обр. 2-73 Д 415) в токе CO_2 ;
 b — обр. 46-74 (Дд 2424); обозначения кривых ДТА, ДТГ, Тг те же, что и на фиг. 11; справа условно обозначены интервалы выделения:
 1 — H_2O ; 2 — CO_2

100,00), для которого авторы указали смесь брусита и аргинита. Это единственное известное нам указание на получение аргинита в осадке противоречит безуспешным попыткам его осаждения другими авторами (Янатьева, Рассонская, 1961). Однако элементарный пересчет анализа показывает, что в данном случае в водном карбонате магния молекулярное отношение $c:a = 1,356 \sim 1,33$ или в целых числах - 3:4, т.е. гидромагнезитового типа и может соответствовать скорее всего гидромагнезиту серии $a=b+c$, например, с формулой $3c \cdot 1b \cdot 4a^1$. Поскольку никаких аргументов в пользу аргинитовой природы водного карбоната магния в данном случае не приводилось, остается предполагать, что здесь имеет место заблуждение, основанное на произвольном отнесении большего количества $Mg(OH)_2$ к водному карбонату магния, а не к бруситу. В остальных трех случаях смесей с бруситом содержание CO_2 было незначительным (0,89-1,43%), а отношение $c:a$ (избыточная против $Mg(OH)_2$ вода) колебалось от 2,5 до 11,0, т.е. в пределах ошибки могло соответствовать любому полигидрату от баррингтонита до лансфордита.

Из 9 донных фаз, определенных как гидромагнезиты, лишь одна отвечает серии $c=a$ ($4c \cdot 1b \cdot 4a$), две - серии $a=b+c$ ($3c \cdot 1b \cdot 4a$, $4c \cdot 1b \cdot 5a$), а остальные еще больше обогащены группой a и частично несколько произвольно могут отображаться как гидropентамагнезиты с дополнительной неструктурной водой ($5c \cdot 1b \cdot 5a \cdot 1^0a$; $5c \cdot 1b \cdot 5a \cdot 1,28^0a$); $5c \cdot 1b \cdot 5a \cdot 1,68^0a$), но логичнее все - как смеси гидротетрамагнезита $4c \cdot 1b \cdot 4a$ с безгидроксильными полигидратами $1c \cdot 2a$, $1c \cdot 3a$, $2c \cdot 3a$, $1c \cdot 5a$, доля которых колеблется от 1/4 до 2/3.

Из 17 донных фаз, определенных как несквегониты, 11 действительно очень близки к теоретической стехиометрии $1c \cdot 3a$ с коэффициентом a от 2,84 до 3,24. Одна фаза (как примесь к преобладающему кальциту) в этой группе близка к лансфордиту ($1c \cdot 5,33a$), еще одна фаза идеально отвечает стехиометрии баррингтонита - $1c \cdot 2a$ (опыт 18). В остальных четырех фазах по пересчету присутствуют небольшие количества группы b (от 0,04 до 0,14 на $1c$) и их можно представить как смеси полигидратов (лансфордита, несквегонита и баррингтонита) с малыми долями гидромагнезита.

Наконец, из трех фаз, названных лансфордитом, две действительно близки к нему по стехиометрии ($1c \cdot 4,90a$ и $1c \cdot 0,02b \cdot 5,12a$), но третья отвечает эмпирической формуле $1c \cdot 6,5a$.

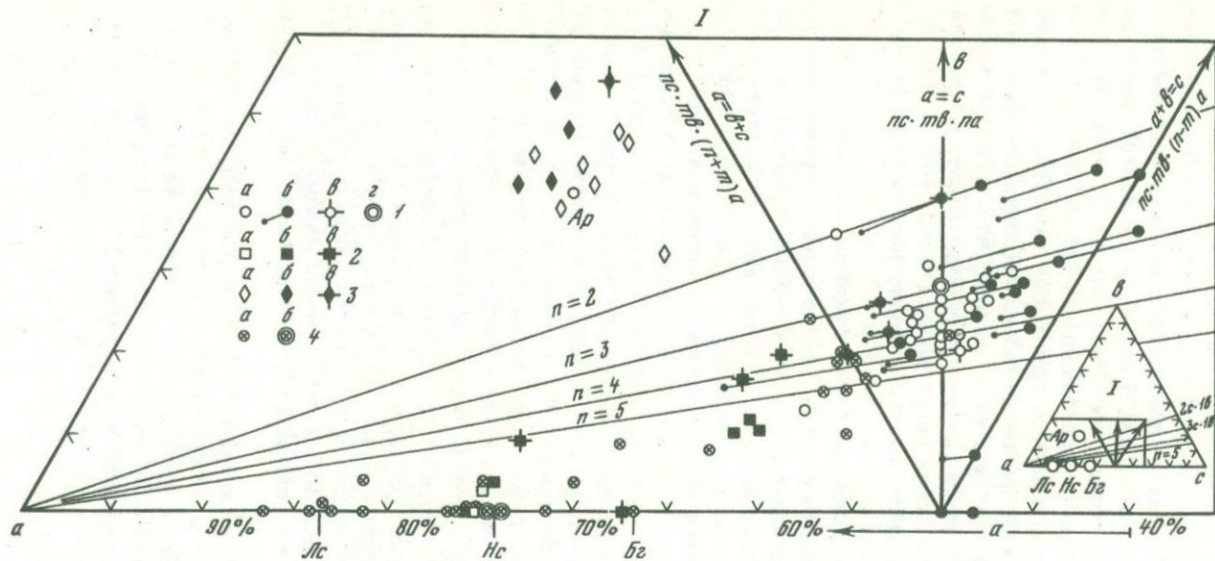
¹ В оригинале приводится формула $1c \cdot 1b \cdot 1,5a$, т.е. отношение $c:a$ ошибочно занижено - вместо фактического $\sim 3:4$ показано 2:3. Количество же группы b водного карбоната магния в смеси с бруситом пересчетом установить нельзя. Эту ошибку следует особо подчеркнуть, поскольку фаза со стехиометрией $1c \cdot 1b \cdot 1,5a$ явно далеко выходит за пределы намечающегося пока в целом поля водных карбонатов магния, и такое утверждение может послужить распространению необоснованных представлений как о пределах вариаций стехиометрии водных карбонатов магния, так и о кристаллизации аргинита из водных растворов.

Таким образом, наиболее существенно, что среди осажженных безгидроксильных полигидратов обнаруживаются фазы со стехиометрией баррингтонита ($1c \cdot 2a$) и более водные, нежели лансфордит (до $1c \cdot 6,5a$ в мономинеральном осадке; еще более водные составы до $1c \cdot 11a$ вычислены для малых примесей водных карбонатов магния к бруситу и в пределах ошибки могут соответствовать любому обычному полигидрату). Интересны соотношения в донных фазах, определенных как гидромагнезиты. Количество примесей безгидроксильных полигидратов в них по пересчету таково ($1/4-2/3$), что присутствие их в качестве самостоятельных фаз не могло быть пропущено¹. В связи с этим имеются основания полагать, что в данном случае так же, как и при перерождениях, возникали смешано-кристаллические монофазы. Заметим, наконец, что, судя по пересчетам, в смесях с гидромагнезитом могут участвовать безгидроксильные полигидратные компоненты разных типов (от $2c \cdot 3a$ до $1c \cdot 9a$ (?)) и, во всяком случае, типа известных $1c \cdot 2a$, $1c \cdot 3a$, $1c \cdot 5a$.

Общие вариации стехиометрии водных карбонатов магния. На диаграмме фиг. 19 нанесены фигуративные точки, отражающие все обсуждавшиеся выше химические и термогравиметрические анализы (за исключением гидромагнезитов, подвергшихся искусственным воздействиям - кипячению и выдержкам в эксикаторах). Как можно видеть, практически все точки структурной части природных гидромагнезитов тяготеют к основанию ac в пределах поля, ограниченного линиями $a=b+c$ ($1c \cdot 1a - 1b \cdot 1a$), $a+b=c$ ($1c \cdot 1a - 1b \cdot 1c$) и $2c \cdot 1b - a$. Главная их масса в этом поле лежит между линиями $3c \cdot 1b - a$ и $5c \cdot 1b - a$, располагаясь примерно в равном количестве по обе стороны от биссектрисы $a=c$ ($1c \cdot 1a - b$), т.е. среди них преобладают гидротри-, гидротетра- и гидропентамагнезиты или их смеси. Природные и осажженные полигидраты и близкие к ним мало-гидроксильные фазы, в том числе переродившиеся и донные фазы Казакова, непосредственно смыкаются с главным полем гидромагнезитов и образуют совместно с ним единую полосу, чем подчеркивается их структурная близость. Можно отметить большую гидроксильность переродившихся в сухих условиях полигидратов по сравнению со свежесажденными смешанными фазами Казакова². Поле точек артинитов (в основном более гидроксильных по сравне-

¹ В практике изучения осажженных водных карбонатов магния, начиная с работ Казакова с соавторами вплоть до контроля в промышленном производстве, используются четкие морфологические различия облика кристаллов: толстотаблитчатого (моноклинные комбинации призм и пирамид) у лансфордита, игольчатого у несквегонита и чешуйчато-хлопьевидного у гидромагнезита.

² Из последних интересна, в частности, точка, соответствующая смеси $1/2 \ 4c \cdot 1b \cdot 4a - 1/2 \ 2c \cdot 3a$, безгидроксильная составляющая которой отвечает в свою очередь смеси 1:1 баррингтонита и моногидрата.

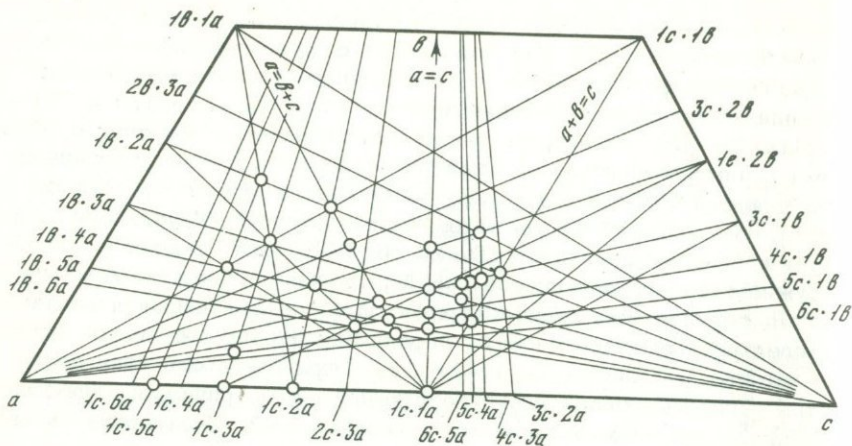


Фиг. 19. Диаграмма *abc* вариаций состава водных карбонатов магния по 103 анализам (65 химических: 37 природных минералов, табл. 6, 8, в том числе два оригинальных с ДТГ; 28 донных фаз из работы А.В. Казакова и др. (1957); 38 термогравиметрических, табл. 4, 7, в том числе 9 с параллельным химическим определением H_2O , CO_2 , п.п.п.). На врезке в треугольнике *abc* выделен фрагмент диаграммы, соответствующий основной фигуре

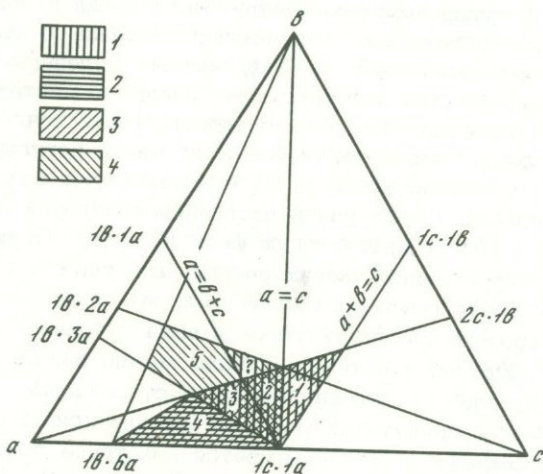
I – гидромагнезиты (жирный кружок – состав структурной части, гочка, соединенная с ним – общий состав с учетом $^{\circ}a$ неструктурной воды, присоединяемой к *a*); 2 – несквегониты; 3 – артиниты; 4 – осажденные мономинеральные донные фазы водных карбонатов магния по пересчетам анализов Казакова; *a* – химический анализ; *b* – пересчет дериватограммы; *c* – химанализ и пересчет ДТГ, *i* – два и более анализов

нию с $1c \cdot 1b \cdot 3a$) в целом также протягивается к главному полю гидромагнезитов, хотя и не смыкается с ним, как смешанные полигидраты. Все фигуративные точки артинитов располагаются лишь в пределах сектора между линиями $a = b + c (1b \cdot 1a - 1c \cdot 1a)$ и $1b \cdot 4a - 1c \cdot 1a$. Составы безгидроксильных полигидратов, совместно с близкими к ним смешанными фазами располагаются в поле, ограниченном линиями $a = b + c$ и $2c \cdot 1b - a$. За симметричную по отношению к последней линию $1b \cdot 2a - c$ не выходят в сторону "бруситовой" вершины и составы артинитов. Таким образом, чисто эмпирически обнаруживается ограниченность полей различных водных карбонатов магнезия регулярными стехиометрическими соотношениями и вполне определенно намечается общая ограниченность их состава со стороны вершины c (линией $1c \cdot 1b - 1c \cdot 1a$), ограниченность поля артинитов и гидромагнезитов соответственно симметричными линиями $1b \cdot 2a - c$ и $2c \cdot 1b - a$, тогда как границы полей, обращенные к вершине a и стороне ab , менее определены.

Соотношения стехиометрической системы и конституционных типов водных карбонатов магнезия. На фиг. 20 приведен треугольник abc с сеткой регулярных стехиометрических линий и показана система точек в их пересечениях, отвечающих составам с кратными соотношениями минеральных групп. В этой системе выделены простейшие стехиометрии, которым соответствуют реальные составы в рассмотренных нами анализах. Как можно видеть, такие точки располагаются, как правило, на пересечении большего числа регулярных линий по сравнению с узлами, которым не соответствуют реальные анализы в нашем материале. Среди узлов последней категории следует отметить точку $1c \cdot 1b \cdot 4a$, артинитовую фазу Д'Анса и Глосса, располагающуюся на пересечении многих регулярных линий и по аналогии с реальными простейшими соотношениями, выявившимися в нашем материале, вероятно, реализующуюся в виде конечного стехиометрического типа. Учитывая артинит Д'Анса, можно предварительно ограничить артинитовое поле в направлении к стороне ab линией $1c \cdot 4a - b$, хотя в связи с присутствием среди безгидроксильных фаз Казакова составов, близких к $1c \cdot 6a$, имеется некоторое основание ограничивать артинитовое поле с этой стороны и линией $1c \cdot 6a - b$. Точкой $1c \cdot 6a$ ограничим и серию безгидроксильных полигидратов на стороне ac . Границы области составов полигидратов и близких к ним смешанных малогидроксильных фаз можно условно ограничить регулярной линией $1c \cdot 6a - 2c \cdot 1b \cdot 5a$. Различной штриховкой и номерами выделим на ограниченном таким образом поле составов области составов различных структурных типов, по нашим данным ИКС и ДТГ (фиг. 21). Поля 1-4 - составы несквегонит-гидромагнезитового структурного надтипа (НГ) с близким характером связей C-O. При этом ИК-спектры в полях 1, 2 совершенно идентичны гидромагнезитовому, в поле 3 близки к нему (см. фиг. 12) и лишь в поле 4, вероятно, близки или идентичны несквегонитовому. Поле 5 отвечает собственно артинитовому структурному типу как по ИКС, так и по ДТГ. В поле 1 у всех изученных составов обнаружены лишь



Фиг. 20. Стехиометрическая система водных карбонатов магния



Фиг. 21. Стехиометрические поля конституционных водных карбонатов магния с выделенными областями проявления особенностей главных структурных типов

1 - гидромагнетита (Γ); 2 - несквегонита (H); 3 - надтипа $H\Gamma$; 4 - артинита (A)

чисто гидромагнетитовые ИК-спектроскопические и термогравиметрические характеристики (тип Γ). В поле 2, включая и классическую стехиометрическую линию $a = c$ у ИК-гидромагнетитовых фаз, в разной мере проявляются артинитовые черты в термическом поведении (типы $a\Gamma$ и $A\Gamma$). В поле 3 у ИК-гидромагнетитовых фаз на дериватограммах одновременно проявляются сложные эффекты в диапазоне удаления кристаллогидратной воды всех трех главных конститу-

ционных типов — гидромагнетита, артинита и несквегонита (тип НАГ) с потерей гидроксиллов частично по гидромагнетитовому, а частично по артинитовому типу. Очевидно, это поле составов смешанокристаллических фаз, образованных компонентами всех трех структурных типов. Поле 4 предположительно отвечает смешанным гидромагнетит-несквегонитовым фазам (тип $6H$), поскольку гидроксиллы и CO_2 у них выделяются по гидромагнетитовому типу. И, наконец, на основании ac располагаются полигидраты несквегонитового структурного типа (H), смыкаясь в точке $1c \cdot 1a$ с гидромагнетитами.

Приведенное разграничение структурных типов в стехиометрической сетке, безусловно, имеет предварительный характер в связи с ограниченностью охарактеризованных ИКС и ДТГ точек как внутри, так и по границам выделенных полей.

В несквегонит-гидромагнетитовом поле большинство точек с простейшими стехиометриями располагается на регулярных линиях максимальной изменчивости содержания молекулярной воды, исходящих из вершины a (см. фиг. 19, 20). Однако полоса с наибольшей плотностью фигуративных точек тяготеет к регулярной линии $1c \cdot 2a - 2c \cdot 1b$, круче наклоненной к основанию ac . Эта линия проходит через ряд точек с простейшими стехиометриями. В целом тенденция распределения фигуративных точек фиксирует вариацию состава $H_2O \rightleftharpoons CO_2 + OH$, т.е. гидратацию — дегидратацию с участием гидроксиллов. Вместе с тем в полях гидромагнетита и артинита прослеживаются серии точек на регулярных линиях максимальной изменчивости содержания CO_2 , исходящих из вершины c , особенно по линии $1b \cdot 3a - c$, на которой располагается и идеальная стехиометрия артинита $1c \cdot 1b \cdot 3a$. В этом случае также намечаются линии максимальной плотности фигуративных точек, круче наклоненные к основанию ac , в частности, линия $2c \cdot 1a - 1b \cdot 2a$, симметричная по отношению к аналогичного значения линии в несквегонит-гидромагнетитовом поле. Эта тенденция распределения фигуративных точек фиксирует вариацию состава $CO_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$, т.е. карбонизации-декарбонизации с участием гидроксиллов.

При несквегонит-гидромагнетитовой вариации состава по мере дегидратации остающаяся кристаллогидратная вода становится прочнее связанной (удаляется при относительно больших температурах), и с ней тесно ассоциируются гидроксиллы (удаляясь совместно). Таким образом, этот конституционный надтип характеризуется повышенной гидролизованностью ионов Mg , в связи с чем понятной становится кристаллизация этих фаз из водных растворов и относительная устойчивость во влажной среде со степенью гидроксильности, прямо определяющейся температурой (опыты с кипячением).

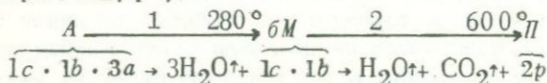
В гидромагнетит-артинитовой вариации состава по мере декарбонизации кристаллогидратная вода становится слабее связанной (удаляется при относительно меньших температурах) и гидроксиллы менее тесно с ней ассоциируются (удаляясь с ней порознь). Таким образом, артинитовый структурный тип характеризуется пониженной гидрализованностью ионов Mg , что увязывается с относительной

устойчивостью артинита в сухой среде. Так можно в конституционном аспекте интерпретировать непонятную иначе относительно повышенную гидратированность артинитов по сравнению с гидромагнезитами.

Главные конституционные и стехиометрические вариации при нагревании. После того как выделены стехиометрические поля составов конституционных типов, на диаграмме *abc* легко намечаются траектории изменения состава водных карбонатов магния при нагревании. Высокотемпературные их превращения сопровождаются образованием MgO , и следовательно, в целом поведение при нагревании необходимо рассматривать в четырехкомпонентной системе *a-b-c-p* (периклаз). Поскольку, однако, высокотемпературные продукты лишены кристаллогидратной воды, они относятся к своей трехкомпонентной подсистеме *b-c-p*, которую можно наглядно объединить с диаграммой *abc* (фиг. 22).

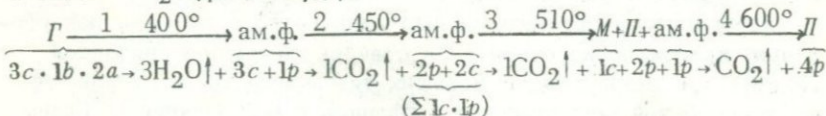
Рассмотрим два предельные, артинитовый и гидромагнезитовый, а также установленные промежуточные случаи диссоциации водных карбонатов магния на диаграмме и в стехиометрических реакциях. Верхняя строка в приводимых ниже схемах разложения — конституционные типы, нижняя — сбалансированные реакции в стехиометрических отношениях.

Артинит имеет наиболее простой способ разложения с прямым удалением кристаллогидратной воды, а затем — гидроксидов и CO_2 (см. фиг. 22, I):

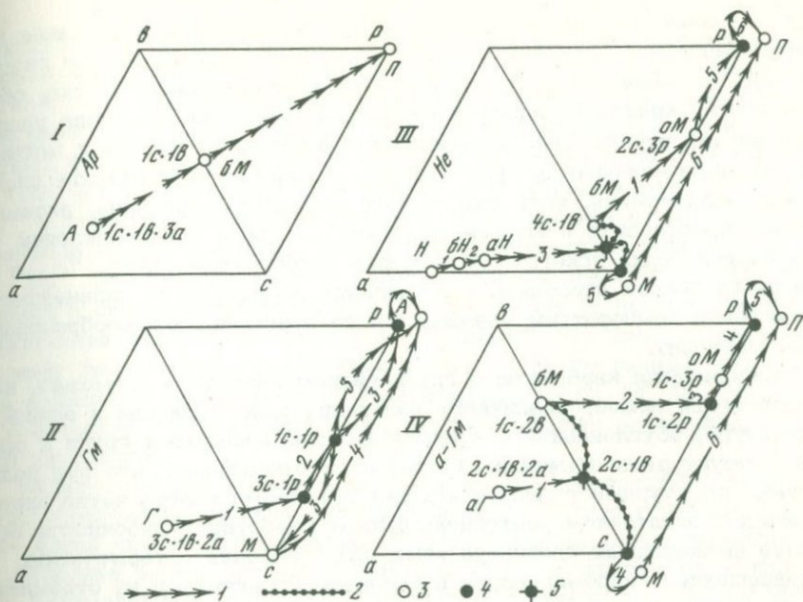


Эти две стадии диссоциации соответствуют двум эндотермическим эффектам, устойчиво проявляющимся у артинита. Первый эффект с удалением одной кристаллогидратной воды на диаграмме отображается движением по прямой линии *a-lc · lb*, т.е. по линии максимальной вариации *a*, проходящей через точку состава артинита $lc \cdot lb \cdot 3a$. Равное содержание карбонатных ионов и групп OH в гидроксил-магнезите, возникающем при утрате артинитом всей кристаллогидратной воды, позволяет предполагать и примерно равноценное их положение в новообразованной структуре. С этим в свою очередь можно связывать совместное удаление OH и CO_2 при дальнейшем нагревании и непосредственную кристаллизацию конечного продукта — периклаза.

Гидромагнезит типа Γ имеет другой предельный путь диссоциации с утратой вначале кристаллогидратной воды и гидроксидов, а затем CO_2 (фиг. 22, II):



(Не исключена возможность слабой кристаллизации периклаза и до экзотермики 510° .)



Фиг. 22. Изменения состава и фазовые превращения водных карбонатов магния при нагревании. На отдельных диаграммах отображены превращения, соответствующие стехиометрическим схемам диссоциаций, приведенным в тексте (цифры у линий – этапы схем превращений): I – артинит; II – гидротримагнетит; III – несквегонит (Балей); IV – а-гидромагнетит (в токе CO_2 , см. фиг. 14).

1–2 – превращения: 1 – с потерей летучих, 2 – распад без потери летучих; 3–4 – фазы: 3 – кристаллические, 4 – аморфные; 5 – валовый состав продукта нагревания перед распадом

В связи с совместным удалением кристаллогидратной и гидроксильной воды к концу первого этапа термического разложения гидромагнетита ($200-400^\circ$) возникает остаточный рентгеноаморфный карбонатный продукт с примесью MgO , количество которой пропорционально доле b . На диаграмме фиг. 22 эта реакция отображается линией превращения 1, без промежуточных состояний достигающей стороны bc высокотемпературного треугольника bcp . На втором этапе разложения диссоциирует карбонатная составляющая $1c$, которая была наиболее тесно связана с гидроксидными и обычно точно равная b , т.е. $b + 1c$ совместно отвечают гидроксил-магнетиту, образующемуся при разложении артинита, но диссоциируют раздельно. Продукт реакции 2 (этап 2), по имеющимся данным, рентгеноаморфен. С дальнейшим повышением температуры, при реакции 3, параллельно с разложением $2c$ происходит перекристаллизация в магнетит оставшегося рентгеноаморфного карбонатного каркаса третьей структурной позиции $3c$ и кристаллизация в периклаз аморфной

MgO, возникшей при диссоциации $b+^1c$ на этапах 1 и 2. Такая интерпретация последовательности превращений при разложении гидромагнезита вытекает из приуроченности экзотермического пика, обусловленного кристаллизацией магнезита, к середине интервала удаления второй порции CO_2 и появления рефлексов периклаза и магнезита на рентгенограммах продуктов нагревания гидромагнезита лишь после экзотермики, хотя слабая кристаллизация периклаза, видимо, может происходить и раньше, на этапе 2. Тепло кристаллизации магнезита резко ускоряет разложение карбонатных групп 2c , а после их полной диссоциации в условиях непрерывного дальнейшего повышения температуры разлагается до периклаза и новообразованный магнезит.

Диссоциация карбонатных групп гидромагнезита — возможно, наиболее яркий пример различного поведения одного минала в единой структуре, обусловленного приуроченностью минальных групп к разным структурным позициям. Сособенно примечательно, что эти реликтовые структурные различия исходного гидромагнезита четко проявляются в остаточном рентгеноаморфном веществе. Ошибочность всех ранее высказанных противоречивых представлений о термических превращениях гидромагнезита в основном проистекает из стремления претерпевавшее последовательные переходы. На самом же деле на этапе 3 в рентгеноаморфном остаточном веществе одновременно осуществляются сразу три превращения: разложение 2c до аморфной MgO, кристаллизация в периклаз магнезии, возникающей на первых двух этапах за счет $b+^1c$, и кристаллизация 3c в магнезит.

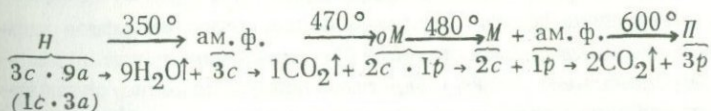
Тесная связь структурных и стехиометрических факторов особенно четко проявляется на примере разложения гидротримгнезита $3c \cdot 1b \cdot 2a$. Действительно, этап 3 осуществляется после диссоциации летучих, связанных ровно с половиной ионов магния, при этом две равные половины остального карбонатного вещества обнаруживают каждая свое поведение.

В рассмотренном несколько идеализированном процессе термического разложения гидромагнезита нет места для промежуточных гидроксильных фаз. Однако, судя по ИК-спектрам прогретых проб гидромагнезита, удаление гидроксидов даже в общем эффекте с H_2O завершается несколько позже потери кристаллогидратной воды. Валовый состав рентгеноаморфного остаточного продукта после удаления всей кристаллогидратной воды и части гидроксидов располагается внутри треугольника bcp , и, помимо карбонатного каркаса с реликтовыми структурными особенностями, в нем присутствуют в тесной, очевидно неупорядоченной, ассоциации с группами 1c гидроксильные группы и MgO. Гидроксил-магнезит как обособленная фаза при разложении гидромагнезита по существу не возникает, и в ИК-спектрах фиксируются лишь разрозненные его узелки, однако с таким же типом связей, как и у апоартинитовой фазы $бМ$.

Несквегонит, по наиболее распространенному мнению, при нагревании на воздухе теряет молекулярную воду, после чего разла-

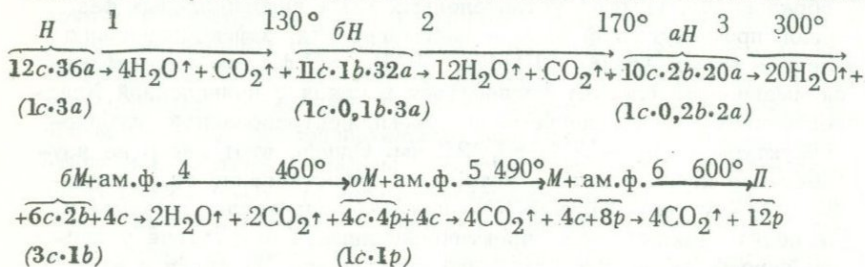
гается карбонатная составляющая. Эту точку зрения, в частности, разделяли Делл и Уеллер (Dell, Weller, 1959), которые также полагали, что при диссоциации несквегонита возникает одна промежуточная фаза — моногидрат $1c \cdot 1a$. Однако получить устойчивый моногидрат из несквегонита на воздухе при $100-150^\circ$ они не смогли, и лишь при выдерживании в *n*-пропанол в закрытой системе при 97° в течение двух дней возникла фаза со специфической рентгенограммой, состав которой по термогравиметрическим данным был $1c \cdot 1a$. Видимо, моногидрат легче возникает при стандартных условиях в серии гидромагнезитов. Природу воды на первых стадиях разложения несквегонита Деллу и Уеллеру трудно было оценить (поскольку они не прибегали к ИК-спектроскопии, по данным которой мы выделили промежуточные OH-содержащие фазы $6H$, aH , $6M$), а количества гидроксильной воды на грани ошибки ее определения при химанализе.

Видимо, наиболее типично для разложения несквегонита на воздухе образование, помимо установленных нами гидроксильных фаз, еще одной промежуточной фазы — оксимагнезита, зафиксированного в последнее время Хладки (Hladky, 1975). С фактом идентификации оксимагнезита следует согласиться в связи с приведенной Хладки специфической рентгенограммой объемноцентрированной кубической структуры с $a_0 = 0,848 \pm 0,022$ нм. Однако этот автор не изучал поведение несквегонита в интервале существования гидроксильных фаз. Между тем различия ИК-спектров гидроксил-магнезита и оксимагнезита заключаются практически лишь в отсутствие у последнего полосы валентных колебаний гидроксидов. В связи с этим очевидно близкое структурное родство этих фаз и наиболее вероятно непосредственное преобразование гидроксил-магнезита в оксимагнезит. В трактовке диссоциации несквегонита Хладки допустил и прямые ошибки, вследствие чего, в частности, неверно определил стехиометрию оксимагнезита. Эти ошибки совершенно очевидны при рассмотрении материалов самого автора. Предложенную им упрощенную интерпретацию можно отобразить следующей схемой:



Хладки связал экзотермический пик при 475° с обрушением структуры оксимагнезита. Однако, помимо того, что реакции распада вообще эндотермичны, этому предположению противоречит и резкое усиление потери веса в момент экзотермики, тогда как при распаде $2c \cdot 1p \rightarrow 2c + 1p$ явно не должно происходить никакого удаления CO_2 . Таким образом, здесь имеет место заблуждение, обычное при трактовке термограмм водных карбонатов магнезия, с предположением о превращениях их как единого целого, тогда как в действительности распад произошел раньше и к моменту разложения оксимагнезита присутствовал рентгеноаморфный остаточный карбонат, который и

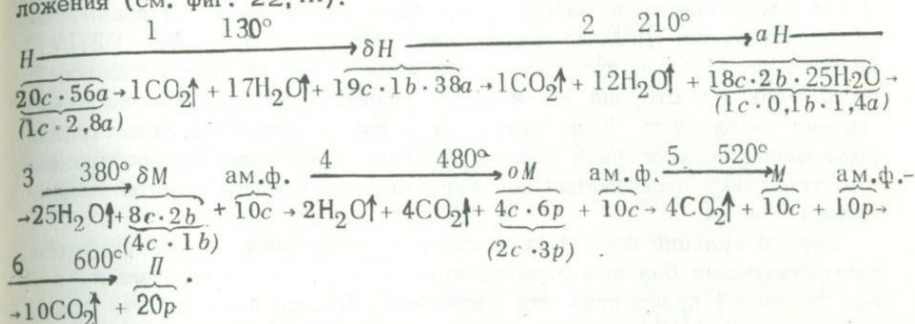
кристаллизовался в магнезит, ускорив выделившимся теплом разложение оксимагнезита. Свою трактовку Хладки попытался подтвердить разбивкой кривой ТГ на три равных интервала потери воды (по 13,02%), соответствующие каждый одной молекуле H_2O , а далее — на три интервала потери CO_2 (по 10,6%), соответствующие каждый $1/3 CO_2$. Такая механическая разбивка интервалов потери веса естественно не совпала с перегибами кривых ДТА и ТГ: часть третьей молекулы воды попала в эффект после 350° , а в первом выделенном интервале потери CO_2 на кривой ДТА наблюдается четкий перегиб. Оба эти несоответствия предложенной схеме разложения свидетельствуют о том, что в интервале $350-470^\circ$ происходило не удаление одной порции CO_2 , как утверждает Хладки, а диссоциация гидроксильных и карбонатных групп. В общем несколько условно приняв стехиометрию bH и aH и учитывая потери веса по фактическим интервалам на приведенной Хладки термограмме, описанный им случай диссоциации несквегонита можно свести к схеме



После удаления кристаллогидратной воды с последовательным образованием промежуточных фаз bH и aH к 300° остаточный продукт распадается на гидроксил-магнезитовую фазу $3c \cdot 1b$, включающую карбонатные группы $1c$, $2c$ и новообразованные за счет $1c$ гидроксильные группы, и аморфную карбонатную фазу с участием лишь групп $3c$. Удаление в реакции 4 гидроксидов и наиболее тесно связанной с ними CO_2 (из бывшей позиции $1c$) приводит к кристаллизации оксимагнезита $1c \cdot 1p$. Сразу вслед за этим аморфное карбонатное вещество реликтовых позиций $3c$ кристаллизуется в магнезит, что обуславливает резкое параллельное разложение оксимагнезита. На последнем, шестом, этапе разлагается новообразованный магнезит и возникает конечный периклаз. Хладки рентгеновски зафиксировал периклаз лишь в конце процесса, и, следовательно, аморфная карбонатная фаза практически не диссоциировала на этапе 4, а на этапе 5 не кристаллизовалась в периклаз аморфная MgO .

Оксимагнезит, вероятно, возникает и при диссоциации балеяско-го несквегонита, что, к сожалению, нами не было зафиксировано рентгеновски. Тем не менее общее сходство кривых нагревания позволяет привести для балеяского образца близкую схему разложения, отличающуюся лишь количественно. В отличие от приведенной выше интерпретации кривой нагревания Хладки, где стехиометрические со-

отношения первых промежуточных фаз приняты условно, в схеме разложения балецкого несквегонита точнее учтены стехиометрические соотношения вещества в исходном образце и в продуктах его разложения (см. фиг. 22, III):



Из сопоставления схем разложения несквегонита Хладки и балецкого вытекает, что стехиометрия оксимагнетитов (как и гидроксил-магнетитов, за счет которых они возникают) дискретно варьирует и не может отвечать соотношению $2c \cdot 1p$, постулированному Хладки. В действительности для оксимагнетитов характерна большая доля p , начиная с $1c \cdot 1p$. Единственный внешний фактор, с которым можно сейчас связывать количественные различия состава фаз, возникших при нагревании несквегонита в двух рассмотренных случаях, — это P_{CO_2} определяющее скорость нагревания и размерами частиц препарата (поскольку в обоих случаях нагревание производилось на воздухе). Дериватограмма крупнокристаллического балецкого несквегонита получена на препарате, измельченном до $-0,2$ мм, и такие относительно крупные размеры частиц, очевидно, обуславливали отставание диффузии CO_2 от прогрева (играла, видимо, роль и съемка в тигле с крышкой, в котором воздушная среда обогащалась CO_2). В связи с этим можно полагать, что P_{CO_2} при разложении балецкого несквегонита было несколько больше, чем в опыте Хладки. Следовательно, доля в остаточном продукте промежуточного магнетита, большая у балецкого образца ($1/2$) по сравнению с несквегонитом Хладки ($1/3$), оказывается прямо пропорциональной P_{CO_2} . Количественные различия фаз означают, однако, качественно отличные предпосылки их кристаллизации. При большом P_{CO_2} в распаде балецкого образца проявилась тенденция к установлению наипростейшего стехиометрического соотношения MgO 1:1 между гидроксилмагнетитом и аморфной карбонатной фазой. При этом последняя структурно гомогенизировалась и в ней в дальнейшем не проявляли себя реликтовые особенности позиций карбонатных групп исходной решетки, тогда как при разложении несквегонита Хладки распад регулировался исходной структурой и в аморфный карбонат обособились лишь группы $3c$.

Другие известные вариации способов разложения несквегонита также увязываются с P_{CO_2} . Так, в результате длительного (16 ч.) выдерживания в атмосфере $^2\text{CO}_2$ при температуре 400° Делл и Уел-

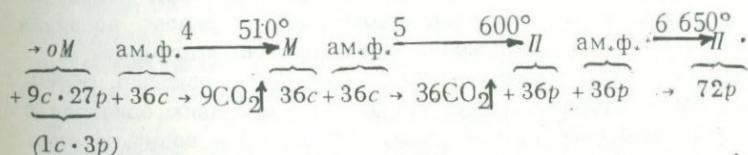
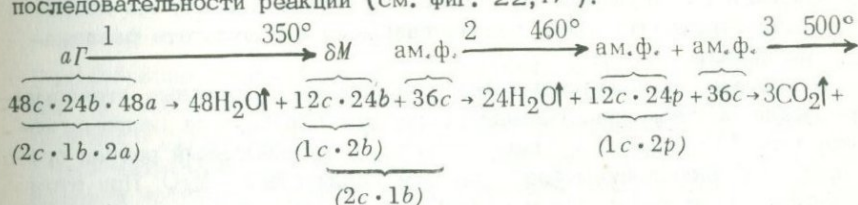
лер установили превращение несквегонита в магнезит. Правда, в их опыте не контролировался состав при меньших выдержках. Эти данные позволяют предполагать, что при высоком P_{CO_2} прямое превращение несквегонита в магнезит все-таки возможно и при динамическом нагревании. Действительно, как можно видеть на фиг. 22, III, низкотемпературные промежуточные фазы bH и aH располагаются очень близко к стороне ac и для смещения к ней траектории разложения необходимо повышение P_{CO_2} . Эта графическая иллюстрация разложения несквегонита делает понятной и наиболее распространенную трактовку диссоциации несквегонита как простой утраты молекулярной воды.

Другой крайний случай диссоциации несквегонита иллюстрируется термограммами без экзотермического эффекта, а следовательно, и без ощутимой кристаллизации магнезита. Хладки показал, что при относительно медленном нагревании на воздухе (и, следовательно, пониженном P_{CO_2}) экзопик (проявляющийся при быстром нагреве) исчезает и уже при 470° происходит слабая кристаллизация периклаза. Таким образом, намечается определенная серия способов разложения несквегонита в условиях динамического нагревания при последовательном уменьшении P_{CO_2} . Наиболее просто его диссоциация, видимо, осуществляется при самых высоких P_{CO_2} с прямой утратой молекулярной воды и кристаллизацией магнезита, разлагающегося затем до периклаза. По мере понижения P_{CO_2} появляются (и доля их возрастает) промежуточные гидроксильные и возникающие за счет них оксимагнезитовые фазы наряду с остаточным аморфным карбонатом, доля которого уменьшается с понижением P_{CO_2} и который затем кристаллизуется в магнезит. Наконец, при самых низких P_{CO_2} новообразованные гидроксильные фазы диссоциируют неупорядоченно с разложением карбонатных групп в разных структурных позициях, что приводит к появлению рассеянных кристаллитов периклаза при относительно низких температурах и предотвращает кристаллизацию оксимагнезитов и магнезита. Аморфные карбонатные продукты нагревания в разной мере сохраняют реликтовые структурные особенности исходного несквегонита. Частично эта особенность диссоциации начинает проявляться еще в интервале условий, допускающих кристаллизацию оксимагнезита и магнезита. В серии способов разложения несквегонита по мере уменьшения P_{CO_2} последовательно уменьшается качественно и количественно роль карбонатных фаз и устойчивость карбонатных групп.

Промежуточная фаза aH с артинитоподобным ИК-спектром по составу близка малогидроксильным гидромагнезитам серии $a=b+c$, для которой (правда, при большей доле $b : 4c \cdot 1b \cdot 5a$) установлен гидромагнезитовый тип ИК-спектра. Возможно, это различие свидетельствует о проявлениях различий конституции одинаковых или однотипных составов в зависимости от температуры, т.е. о соотношениях полиморфного характера. Не все еще ясно и с термическими превращениями несквегонита. Мы предполагаем, что диссоциация фазы aH иногда осуществляется по способу, близкому к гидромагнези-

товому, т.е. с удалением вначале ($k \sim 350^\circ$) кристаллогидратной воды и гидроксидов, после чего происходит последовательное разложение трех типов карбонатных групп. В пользу этого предположения свидетельствует плечо ($280-350^\circ$) на высокотемпературной ветви первого главного эндотермического эффекта кривых нагревания нексвегонита, сходство ИК-спектров проб нексвегонита и гидромагнезита, прогретых при 300° , и высокотемпературных частей кривых нагревания. Этот способ, однако, уверенно с контролем химическим анализом пока не зафиксирован. Не всегда бывает также ясно, в какой мере гидроксильная группа нексвегонита благоприобретена при нагревании, а в какой — присутствовала в исходном образце. Сомнения такого рода можно окончательно устранить лишь при полном химическом и структурном контроле (ДТГ, ИКС, рентген, газовый хроматограф).

Гидромагнезит типа $a\Gamma$ (слабо "артинитизированный") при нагревании в токе CO_2 (обр. 2506-72) характеризуется четко обособленным эффектом разложения гидроксил-магнезита с преобладанием OH над CO_2 в отношении 2/1, тогда как при меньших температурах удаляется одна кристаллогидратная вода, а при больших — сразу после экзотермического эффекта происходит однопорционное выделение CO_2 . Этот процесс интерпретируется следующей схемой последовательности реакций (см. фиг. 22, IV):



Первый этап разложения отображается на диаграмме фиг. 22 линией максимальной вариации a , достигающей стороны bc в фигуративной точке $2c \cdot 1b$. В остаточном продукте такого простого стехиометрического состава в условиях повышенного давления CO_2 , очевидно, происходит распад с обособлением гомогенной аморфной карбонатной фазы с нарушенными реликтовыми структурными особенностями карбонатных групп и кристаллической гидроксил-магнезитовой фазы с пониженной долей карбонатных групп $1c \cdot 2b$ (что также можно связывать с повышенным P_{CO_2}). В пользу этой интерпретации свидетельствует не только само по себе обособленное термическое проявление гидроксил-магнезитовой группы, но и общее по отношению к ней поведение остального карбонатного каркаса, перекристаллизующегося в целом в магнезит, тогда как при разложении гидромагнезита типа Γ магнезит кристаллизуется лишь за счет

карбонатных групп $3c$ при одновременном разложении $2c$. Разложение гидроксил-магнезита $1c \cdot 2b$ в свою очередь осуществляется ступенчато, о чем свидетельствуют четкие перегибы кривой ДТГ (см. фиг. 14, III). Наиболее резкий перегиб, по существу разделяющий самостоятельные интервалы потери веса у 500° , фиксирует, очевидно, образование кристаллического оксимагнезита состава $1c \cdot 3p$. Однако менее резкий перегиб у 460° , разделяющий эффекты довольно обособленного удаления гидроксидов и CO_2 в соотношении 2:1, фиксирует появление еще одной промежуточной оксимагнезитовой фазы, вероятно, аморфной. Таким образом, на этапе 1 после прямой потери кристаллогидратной H_2O от аморфного карбоната обособляется кристаллический гидроксил-магнезит $1c \cdot 2b$, а на этапе 2, после удаления гидроксидов, возникает аморфный оксимагнезит $1c \cdot 2p$, который после утраты небольшой порции CO_2 , кристаллизуется на этапе 3 в оксимагнезит $1c \cdot 3p$. Все это время аморфная карбонатная фаза в условиях повышенного P_{CO_2} практически не диссоциирует и при достижении оптимальной температуры кристаллизации магнезита 510° резко преобразуется в эту фазу на этапе 4, а выделившееся при этом тепло приводит к ускоренному разложению кристаллического оксимагнезита. В процессе диссоциации магнезита на этапе 5, аморфная MgO , возникшая при разложении оксимагнезитовой фазы, превращается в периклаз. И, наконец, на этапе 6 в эту же конечную фазу переходит и MgO , образовавшаяся в результате разложения магнезита.

В составе промежуточных фаз проявляются интересные стехиометрические соотношения. Прежде всего, как и в случаях гидромагнезита типа G и балецкого нексвегонита, первоначальный распад происходит с обособлением фаз с равным количеством MgO . При этом зависимость от распределения карбонатных групп по трем позициям исходной структуры не проявляется; аналогичным образом не видна такая зависимость и при разложении аморфного оксимагнезита в кристаллический. Таким образом, повышенное P_{CO_2} , видимо, обуславливало, с одной стороны, структурную гомогенизацию однородной по составу аморфной карбонатной фазы, а с другой — возникновение упорядоченных промежуточных неоднородных по составу фаз βM и αM . Кристаллизацию магнезита также следует расценивать как проявление упорядочивающей роли P_{CO_2} (но уже в случае гомогенного субстрата), которая особенно наглядно видна при сопоставлении с разложением того же образца в атмосфере азота и на воздухе (см. фиг. 14). При пониженном P_{CO_2} совместно с кристаллогидратной водой выделяются небольшие количества CO_2 , т.е. диссоциация происходит несколько неупорядоченно, и это препятствует кристаллизации промежуточных фаз и обособлению гомогенных аморфных продуктов, а также способствует сохранению псевдоморфного карбонатного каркаса с реликтовыми особенностями разных структурных позиций, нечетко проявляющихся в обособлении порций CO_2 в разных сочетаниях в зависимости от вариаций P_{CO_2} . Таким образом, и на примере диссоциации гидромагнезита типа aI' видны проявляющиеся

у одного и того же образца вариации способов разложения, обусловленные величиной P_{CO_2} .

Смешаннокристаллическая фаза типа НАГ при нагревании в токе CO_2 (см. фиг. 14) к 320° теряет несколько разновидностей кристаллогидратной воды, вслед за чем на ДТГ обособляется в интервале $320-440^\circ$ эффект выделения гидроксидов с небольшой частью кристаллогидратной воды примерно в соотношении $b/a = 3/2$, тогда как незначительная часть гидроксидов теряется при более высокой температуре совместно с CO_2 . На воздухе и в токе азота, т.е. при пониженном P_{CO_2} , этот эффект никак не проявляется, и гидроксиды примерно поровну удаляются совместно с кристаллогидратной водой и CO_2 . Эти соотношения свидетельствуют о том, что нерезкий эффект совместного выделения OH и H_2O отражает не образование промежуточной фазы, а лишь удаление относительно прочно связанных водных компонентов из аморфного карбонатного каркаса. Последний далее разлагается с образованием аморфной MgO , которая лишь частично кристаллизуется в периклаз на воздухе в момент окончания диссоциации карбонатных групп определенного типа, что говорит о сохранении их реликтовых структурных различий. При меньшем P_{CO_2} в точке азота признаки кристаллизации периклаза до полного разложения вообще отсутствуют.

* * *

Разнообразие термического поведения водных карбонатов магния в рассмотренных примерах определяется взаимодействием внешних (P_{CO_2} , скорость нагревания) и внутренних (структурно-стехиометрических) факторов. Так, наиболее простой способ разложения артинита с резкой кристаллизацией лишь одной промежуточной фазы $6M$ находится в видимой связи с неупорядоченностью распределения в исходной структуре карбонатных групп и наипростейшим их соотношением с гидроксильными группами 1:1. Наоборот, наибольшая упорядоченность тех же карбонатных групп у гидромагнезита типа Γ , у которого четко проявляется их распределение по трем структурным позициям, обуславливает фактическое отсутствие кристаллизации промежуточных гидроксид- и оксимгнезитов и сохранность реликтовых структурных особенностей у аморфного карбонатного каркаса, т.е. упорядочение исходной фазы определяет неупорядоченный способ разложения. Еще более неупорядоченно диссоциируют смешаннокристаллические фазы, которые с точки зрения присутствия многих структурных групп можно в общем виде рассматривать как наиболее упорядоченные образования.

Увеличение P_{CO_2} упорядочивает процессы диссоциации, усиливая роль энергетических различий связей в водно-карбонатных и чисто карбонатных группировках и способствуя тем самым их обособлению в самостоятельные фазы. Выражаясь фигурально, давление CO_2 действует на водные карбонаты магния как соковыжималка, сквозь сито которой при повышении температуры водные и малокарбонатные компоненты отделяются от остаточного карбонатного

каркаса. Главная причина неупорядоченного разложения — удаление CO_2 при пониженном P_{CO_2} одновременно из разных позиций структуры и возникновение рассеянных пустот и включений MgO , которые и препятствуют перестройке реликтового каркаса в новую структуру. Наличие такого рентгеноаморфного каркаса, предполагаемого по данным термографии и ИК-спектроскопии, подтверждается и определениями удельной поверхности продуктов нагревания. Изменения этого параметра показали, что все термические превращения несквегонита до кристаллизации периклаза и магнезита осуществляются практически псевдоморфно (Dell, Weller, 1959). Кристаллизация промежуточных фаз, таким образом, относится к числу топотаксических превращений. Делл и Уеллер полагали, что задержка кристаллизации аморфного карбоната в магнезит при динамическом нагревании обусловлена затрудненностью диффузии крупных ионов CO_3^{2-} в сухих условиях. Однако этому противоречит уже сам по себе "взрывной" характер образования магнезита и его возникновение лишь за счет определенной части каркаса при одновременной диссоциации другой его части, что свидетельствует о резко доминирующей роли структурно-стехиометрических факторов перекристаллизации. Таким образом, кристаллизацию магнезита (и оксимагнезита), осуществляющуюся практически мгновенно, следует рассматривать как простую перегруппировку связей без заметной диффузии ионов.

К превращениям такого же рода относится и перекристаллизация артинита в гидроксил-магнезит, поскольку, судя по ИК-спектрам прогретых проб, оно происходит скачкообразно. Это вполне увязывается с наипростейшим соотношением 1:1 карбонатных и гидроксильных групп во всех точках структуры после удаления кристаллогидратной воды. Заметную диффузию можно предполагать лишь при кристаллизации гидроксил-магнезитовых фаз со стехиометрией, отличающейся от наипростейшей, и возникающих лишь за счет части остаточного вещества в качестве продукта распада. Такие фазы кристаллизуются в присутствии воды (удаляющейся кристаллогидратной) при нагревании несквегонита и α -гидромагнезита, но практически не возникают в продуктах нагревания гидромагнезита типа Γ , у которого при обезвоживании нацело совместно удаляются кристаллогидратная вода и гидроксилы. С таким особо "сухим" состоянием гидромагнезитов типа Γ увязывается и наиболее устойчивое сохранение в аморфном карбонатном веществе реликтовых особенностей исходной структуры.

К ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКОМУ ЗНАЧЕНИЮ ВОДНЫХ КАРБОНАТОВ МАГНИЯ

Проблема кристаллизации широко распространенных магнезиальных карбонатов, магнезита и доломита при гипергенезе представляет геологическую загадку. Эти минералы, несомненно, возникали в современных и древних осадках, а также в коре выветривания, что соответствует их термохимическим и термодинамическим параметрам,

позволяющим признавать стабильность этих фаз в стандартных условиях. Однако все опыты по искусственному их осаждению при обычных температурах остаются безуспешными и вместо них кристаллизуются карбонаты магния. В попытках общего решения этого противоречия одни исследователи отдают предпочтение экспериментальным, другие — теоретическим параметрам. Так, Лангмюр (Langmuir, 1965), избрав первую альтернативу, считает магнезит относительно высокотемпературной фазой. Из резко колеблющихся экспериментальных определений растворимости магнезита (произведение растворимости $K_{SM} = [Mg^{+2}] \cdot [CO_3^{2-}]$ от 10^{-7} до 10^{-10}) этот исследователь предпочел наиболее близкие к предполагаемой им величине растворимости несквегонита $K_{SN} = 10^{-30}$. Исходя из этих отношений Лангмюр выделил поля магнезита и несквегонита и принял наименьшую температуру (около 60°) экспериментального синтеза магнезита в качестве точки перехода в равновесии несквегонит-магнезит, признав последний высокотемпературной фазой. Таким образом, этот автор отказался от вычисленной им же по термохимическим данным теоретической величины растворимости магнезита $K_{SM} = 10^{-8,1}$ (близкой к аналогичному параметру кальцита, совпадающему при теоретическом расчете и экспериментальном определении, $K_{SC} = 10^{-8,34}$) и от экспериментально определенного рядом исследователей произведения растворимости несквегонита порядка $K_{SN} = 10^{-5}$. В соответствии с последней величиной водные карбонаты магния должны быть резко метастабильными по отношению к магнезиту в стандартных условиях. Липманн (Lippmann, 1973) полагает, что в связи с очень широким разбросом экспериментальных данных определение по ним произведения растворимости магнезита невозможно и следует исходить из величины этого параметра, вычисленной термохимически. Такого же рода предостережения высказаны и А.В. Казаковым, в работе которого с соавторами длительность опытов по изучению соотношений фаз с растворами составляла от двух месяцев до года, и лишь после таких периодов достоверно устанавливалось равновесие. В отечественной литературе в противовес концепции Лангмюра утвердилось представление А.В. Казакова о метастабильности водных карбонатов магния по отношению к магнезиту в стандартных условиях и были довольно детально изучены их метастабильные равновесия с участием также карбоната кальция и брусита (Казаков и др., 1957; Янатьева, Рассонская, 1961). Однако сама по себе причина их предпочтительной метастабильной кристаллизации получила, насколько известно авторам, некоторое толкование лишь в недавней работе Липманна (Lippmann, 1973), который считает, что прямой кристаллизации стабильных магнезита и доломита из растворов при стандартных условиях препятствует кинетический барьер дегидратации иона магния, Липманн пришел к выводу, что вследствие кинетического барьера дегидратации ионов магния магнезит при 25° должен кристаллизоваться из водных растворов в 10^{10} раз медленнее кальцита. Главную роль в этом барьере играют последние молекулы воды, гидратирующие ион магния. Они в конечном счете

и входят в структуру водных карбонатов магния, кристаллизующихся вместо магнезита. В случае резко повышенных концентраций CO_2 в растворе и при увеличении температуры ионы CO_3^{2-} способны вытеснять последние гидратирующие магниевые молекулы воды и кристаллизуется магнезит (при 60° за 36 суток в открытой системе - совместно с гидромагнезитом, при 150° в закрытой системе за 100 часов - один магнезит; Казаков и др., 1957) особенно легко при температурах порядка 200° (Marc, Simek, 1913; Jantsch, Zemek, 1949).

В своих выкладках Липманн в известной мере отождествляет растворы и водные карбонаты магния или во всяком случае усматривает между ними некий постепенный переход. В связи с этим уместно вспомнить о более водных, чем лансфордит, воздушно-сухих донных фазах Казакова, возможно, прямо представляющих такие переходные продукты. Вместе с тем, оценивая вариации состава гидромагнезита, выходящие за пределы двух наиболее принятых его формул, Липманн, помимо разупорядочения кристаллов, предполагает преимущественно поверхностную адсорбцию в тонкозернистом осадке. Установленные нами вариации стехиометрии гидромагнезита не оставляют места для сомнений в существовании дискретных изменений его стехиометрии, очевидно, обусловленных более фундаментально, чем полагает Липманн, внутренней кристаллической структурой.

В настоящее время положение Липманна о барьере дегидратации представляется наиболее приемлемым объяснением неудач в опытах прямого осаждения магнезита при стандартных условиях из водных растворов с любыми концентрациями Mg и CO_2 . Это положение можно распространить и на природные объекты. Вторым, помимо повышенной температуры, главным фактором кристаллизации магнезита из растворов в экспериментах, выступает высокая концентрация CO_2 . С точки зрения приближения к природным условиям интересен равновесный опыт Казакова при 60° с раствором суспензия $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$ (200 мг/л MgO), в котором концентрация CO_2 повышалась до 380 мг/л (17,3 мг-экв/л) продувкой атмосферного воздуха в течение 36 суток. В этом случае в донной фазе наряду с гидромагнезитом присутствовал магнезит. Учитывая фактор времени, эти данные вполне можно экстраполировать в область стандартных температур и реальных концентраций CO_2 в природных поверхностных водах. Так, в иловых водах оз. Эльтон, равновесных с осадком магнезит + CaCO_3 , установлена концентрация CO_2 до 10 мг-экв/л (Фейгельсон, Шлезингер, 1933), а в илах (доломит + CaCO_3) Балхаша - до 12,3 мг/л (Страхов, 1945). Таким образом, существующие экспериментальные данные и толкования позволяют с наибольшей вероятностью считать, что магнезит в осадочном цикле кристаллизуется за счет водных карбонатов магния в процессе их диагенеза при повышенных концентрациях CO_2 в иловых водах. Прямые свидетельства в пользу этого установлены во временных прибрежных лагунах Южной Австралии, где гидромагнезитовые илы в результате притока грунтовых вод, резко обогащенных щелочным карбонатом и

бикарбонатным ионом, перерождались в магнезит (Alderman, 1965). Древним аналогом незавершенного процесса такого рода предположительно может служить гидромагнезит-магнезитовое месторождение Этлин в магнезиально-карбонатной толще Британской Колумбии (подробные описания которого, к сожалению, авторам были недоступны). При далеко зашедшем эпигенезе и тем более метаморфизме всякие реликты былого присутствия гидромагнезита могут совершенно утрачиваться. В таких случаях в формах выделений магнезита можно констатировать лишь признаки их возникновения при седиментации и диагенезе. Такие признаки, в частности, вариации тонкой послышной вкрапленности сгустков пелитоморфного магнезита в доломитах, седиментационные и диагенетические формы брекчий пелитоморфного магнезита, в изобилии наблюдались авторами на магнезитовых месторождениях Хингана, приуроченных к рифейской толще, претерпевшей лишь слабые региональные изменения не выше ступени аспидных сланцев. На месторождениях кристаллического магнезита в толщах, подвергшихся более интенсивному метаморфизму, дается обычно только в общем констатировать стратиформность магнезитов и до-складчатый их возраст.

Безгидроксильные полигидраты — лансфордит, несквегонит и баррингтонит встречаются в естественных условиях как натечные образования в прохладной среде и описаны в основном как продукты кристаллизации из современных минерализованных вод в подземных горных выработках и пещерах. О.К. Янатьева и И.С. Рассонская (1961) экспериментально установили преимущественную устойчивую кристаллизацию несквегонита из растворов при пониженных по сравнению с гидромагнезитом температурах.

Гидромагнезит (и артинит) описаны в литературе преимущественно из проявлений в гипербазитах, где их иногда рассматривали как гипогенные образования. Однако при детальном наблюдении установлена приуроченность гидромагнезита к нижним горизонтам древних кор выветривания (Линзбург, Рукавишникова, 1951), причем, помимо описаний жилков выполнения, приведены наблюдения о его образовании за счет брусита с последующим замещением магнезитом (Сердюченко, 1949). На хинганских месторождениях брусита, детально изученных нами, гидромагнезит, за исключением нескольких неясных случаев, неизменно замещает брусит. Наиболее очевидна его гипергенная природа при новообразовании пленок толщиной до нескольких миллиметров на свежих поверхностях глыб брусита в карьере в течение периодов не более 1–2 лет. При таком сугубо современном процессе никаких признаков превращения гидромагнезита в другие карбонаты пока заметить не удалось. Иная картина наблюдается здесь в мощной древней (палеогеновой) коре выветривания. Гидромагнезит неизменно приурочен к самой нижней в площадной коре и внешней по отношению к осевым плоскостям тел линейной коры зоне независимо от современного рельефа и локального базиса стока грунтовых вод. В одних случаях выдержанная гидромагнезитовая малопористая зонка мощностью 1–2 см, в которой частично сохраняются признаки

псевдоморфного развития гидромагнезита по бруситу, резко сменяется грубокавернозными утратившими микропризнаки псевдоморфности кальцит-девейлитовыми породами с примесью магнезита, количество которого последовательно уменьшается в сторону от гидромагнезитовой зонки. В случаях, когда гидромагнезитовая зона сменяется доломитово-девейлитовыми породами, ее мощность заметно возрастает, так что удается наблюдать штокверки доломит-девейлитовых жил в существенно гидромагнезитовых, в основном псевдоморфных, апобруситовых зонах мощностью до 4-5 м. Различия этих двух типов профиля коры выветривания обусловлены режимом инфильтрации, поскольку CaO и SiO_2 присутствуют в брусититах в крайне незначительных количествах и, несомненно, привносились сверху в результате растворения при выветривании крупных масс былого исходного субстрата. Очевидно, при интенсивной инфильтрации гидромагнезит превращался в магнезит, который затем преимущественно замещался парой минералов (кальцитом и девейлитом), в составе которых доминировали привносимые элементы (CaO , SiO_2). При замедленной инфильтрации возрастала мощность "псевдоморфной" гидромагнезитовой зоны, а в следующих вверх по профилю зонах карбонатный минерал был представлен не "реликтовым" магнезитом, в который перешел гидромагнезит, а реакционным кальцево-магнезиальным доломитом. Некоторые вариации режима замещения гидромагнезитовой зоны проявляются и в видимом ее отсутствии с замещением брусита непосредственно магнезитом. Маломощным выдержанным гидромагнезитовым зонкам предшествуют соизмеримой ширины зонки белого матового брусита, в которых развиваются безводные карбонаты, в основном доломит, возникающий иногда явно за счет реакции пленок остаточного (гипогенного) кальцита с бруситовыми агрегатами. Очевидно, эта карбонатизация протекает до тех пор, пока валовое соотношение $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ в брусите не станет примерно таким же, как в гидромагнезите. В ряде случаев в шлифах наблюдались прожилки гидромагнезита в брусите с оторочками доломита. Заметим, что жилки аргинита в серпентините на Актювракском месторождении хризотил-асбеста в Туве оторочены по зальбандам доломитом (Еремеев, 1957). Видимо, для образования водных карбонатов магнезия необходима определенная степень карбонатности и при меньшей карбонатности кристаллизуется вначале более сродственный карбонатному иону доломит. В этих соотношениях можно усматривать проявление барьера дегидратации ионов магнезия, но уже не для случая кристаллизации из водного раствора, а для твердой среды при превращении чисто водного брусита в карбонатно-водный гидромагнезит.

В справочной минералогической литературе существует утверждение о самопроизвольном перерождении при стандартных условиях водных карбонатов магнезия в магнезит (Бетехтин, 1950). Авторам известны, однако, лишь данные Д'Анса и Глосса (D'Ans, Gloss, 1938) о перерождении несквегонита в магнезит при длительном выдерживании при повышенных температурах 65-35° (последний опыт

требует проверки). Такая информация в популярных руководствах, обычное исчезновение гидромагнезита при диагенезе магнезиально-карбонатных илов, да и описанные нами перерождения водных карбонатов магнезия могут создать впечатление о чрезвычайной их неустойчивости. Однако широкое распространение гидромагнезита в зональном профиле древней коры выветривания бруситовых месторождений Хингана позволяет утверждать, что по крайней мере этот представитель семейства может существовать десятки миллионов лет и сам по себе фактор времени не обуславливает его превращения в стабильный магнезит, так что преодоление кинетического барьера дегидратации гидромагнезита возможно лишь активизированными карбонатными ионами при воздействии растворов с высокой их концентрацией и (или) повышенных температур. В связи с последним фактором следует еще раз подчеркнуть, что на бруситовых месторождениях Хингана гидромагнезит развит лишь в коре выветривания, а достаточно широко проявившаяся гистерогенная карбонатизация брусита при регрессивном метаморфизме в полном соответствии с обычными экспериментальными данными о кристаллизации при повышенных температурах безводных карбонатов неизменно приводит к образованию магнезита и доломита. Среди гистерогенных карбонатов в бруситах наряду с яснокристаллическими выделениями реакционного доломита на контакте брусита и кальцита и замещающего брусит магнезита существует еще одна интересная форма выделений последнего. В коллоидных бруситах неизменно присутствует колеблющаяся по тонкой ритмической полосчатости от практического отсутствия до первых процентов примесь мельчайших (типа кристаллозоля) выделений магнезита, сообщающих бруситу белую матовую или цветные коллоидные окраски по механизму светорассеяния Тиндаля. Четкое совмещение распределения этой примеси с гипогенной текстурой брусититов свидетельствует о ее сингенетичности бруситу. Можно полагать, что такой тонкий магнезит представляет собой продукт распада не выявленных пока существенно гидроксильных фаз водных карбонатов магнезия, тяготеющих на диаграмме abc к вершине b . Предположение о существовании таких форм при высоких температурах в условиях высокого давления CO_2 подтверждается в наших экспериментальных материалах обособлением при нагревании гидромагнезита ($a\Gamma$) в токе CO_2 гидроксил-магнезитовой фазы $1c \cdot 2b$, более близкой по составу к бруситу, чем возникающая при нагревании артинита на воздухе ($1c \cdot 1b$). Таким образом, имеются основания полагать, что в высокотемпературных условиях в области составов системы abc , тяготеющей к бруситу, реализуется некоторая серия дискретных фаз, подобная охарактеризованной в настоящей статье для поля, прилегающего на диаграмме abc к вершине a и стороне ac .

Заслуживает обсуждения приуроченность тонкого, вероятно, экссолюционного магнезита к коллоидным и, по нашему мнению, истинно метакolloидным образованиям, возможность интерпретации которых выявляется из сопоставления экспериментально установленных термических полей устойчивости фаз системы $a-b-c-p$ и реальных со-

отношений их в природе. При динамическом нагревании карбонатов магния в различной атмосфере, в том числе в токе азота, их гидроксильные группы (а также и мономинеральный брусит) разлагаются до MgO ранее 500° , тогда как магнезит только кристаллизуется при 510° , разлагаясь к 600° и более высоким температурам. Таким образом, магнезит выступает как более высокотемпературная фаза по отношению к бруситу. Однако при гистерогенезе в природе периклаз неизменно подвергается не карбонатизации, а гидратации, и практически всегда наблюдаются псевдоморфозы брусита по периклазу. Экспериментально без каких-либо осложнений установлено обратимое равновесие периклаз-магнезит в атмосфере CO_2 (Goldsmith et al., 1962), однако для равновесия периклаз-брусит в атмосфере паров воды многократно отмечались несоответствия процессов разложения брусита и гидратации периклаза (Bowen, Tuttle, 1949; Лебедев, 1952; Roy, Roy, 1957; McDonald, 1955). Равновесное давление паров воды при дегидратации брусита гораздо выше (300 бар при 530° , 570 бар при 570°), чем при гидратации периклаза (200 бар при 530° и 490 бар при 570°) (Fyfe, 1958). Кеннеди (Kennedy, 1956) объяснял эти различия более крупными размерами кристаллов брусита при дегидратации. Однако расхождения столь велики, что такое объяснение кажется неубедительным. Вместе с тем Йодер (Yoder, 1952) показал, что в присутствии паров воды в закрытой системе периклаз можно получить, и то с большим трудом, только при температуре 650° . Делл и Уеллер (Dell, Weller, 1959) установили, что при атмосферном давлении так называемая активная магнезия (полученная в результате разложения брусита или карбонатов магния при медленном прогревании на воздухе) содержит заметное количество поглощенной воды, которая полностью не удаляется даже при 800° при нагревании в вакууме. Они подтвердили установленные ранее (Fricke, Luke, 1935) факты избыточной энергии решетки активной магнезии, проявляющейся, в частности, в аномально высокой теплоте ее растворения в соляной кислоте, и увеличение межплоскостных расстояний (420) и (422) по сравнению с периклазом на $0,4\%$ (350°) — $0,1\%$ (700°). Это, по их мнению, связано с упругими деформациями решетки, обусловленными вхождением остаточных ионов гидроксила. Указания Йодера и только что упомянутые данные, публиковавшиеся не в геологической литературе, не учитываются экспериментаторами-петрологами при рассмотрении равновесия периклаз-брусит, а они свидетельствуют все о той же гидрофильности магния, подчеркнутой Липманном. В экспериментально-петрологических работах очень невятно объяснен контроль структурного состояния фаз при равновесии. Можно предположить, что если при атмосферном давлении в присутствии паров воды в решетку периклаза входит лишь небольшое количество OH , то при высоких P H_2O между кристаллическими бруситом и периклазом в довольно широком диапазоне понижающейся температуры вещество находится в состоянии магнезиогидрогеля, чем объясняются резко пониженные величины давления паров воды брусита при гидратации периклаза.

Существование коллоидов при высоких температурах установлено еще в начале века (Веймарн, 1906) и, видимо, незаслуженно забывается при оценке несоответствий в интерпретациях превращений с позиций термодинамических соотношений одних лишь кристаллических фаз¹.

В природе гидратация периклаза в карбонатных толщах происходит при взаимодействии с флюидом, в состав которого наряду с водой входит и CO_2 . Это обуславливает возникновение магнезиогидрогелей с подчиненным количеством карбонатных ионов, распределяющихся неравномерно по обычному механизму ритмического распределения примесей при их диффузии в гелях (Смолин, 1973). В процессе гистерогенеза при понижении температуры в таких системах возникают малокарбонатные гидроксил-магнезиты (карбонат-бруситовые фазы), за счет которых при достижении верхней термической границы поля устойчивости брусита, так же как и в чисто водных магнезиальных полосках, кристаллизуется волокнистый (тоже типичный признак метаколлоидности!) брусит, тогда как сбрасываемые карбонатные ионы входят в состав тонкого экссолюционного магнезита. Присутствие волокнистого (метаколлоидного) брусита как в чистых, так и с примесью экссолюционного магнезита полосках колломорфных бруситов побуждает воздерживаться от признания совершенной кристаллической природы карбонат-бруситовых фаз; возможно, магнезит в этом случае отделяется от магнезиогидрогеля при достижении верхней границы термической устойчивости магнезита, а позднее во всем объеме происходит общая кристаллизация волокнистого брусита.

Высокотемпературные карбонат-бруситовые фазы близки по валовому составу к равновесным донным фазам Казакова, осажденным при 20° в поле низких концентраций CO_2 и состоящим из брусита

¹ В опытах по гидротермальному синтезу Шлёмер (Schloemer, 1952) получил две кривые фазовых переходов с повышением температуры несквегонита в магнезит (250° при 1 атм и 75° при 2500 атм) и магнезита в брусит (350° при 1 атм и 250° при 3000 атм). Эти соотношения с относительной высокотемпературностью брусита к магнезиту, установленные лишь в частном интервале величин $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{CO_2} , неправильно толкуются Хсу (1971) как общие поля вероятной стабильности фаз. В действительности в зависимости от соотношений $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ во всем интервале температур от 20° до 350° устойчивы как брусит, так и магнезит. Несомненно ошибочно и утверждение Шлёмера об устойчивости несквегонита до 250° при 1 атм, и это ставит под сомнение надежность контроля структурного состояния фаз вообще в этих опытах. Тем не менее данные Шлёмера могут свидетельствовать о термическом разрыве в проявляющихся гидрофильности магния или повышении активности CO_2 в интервале $200-350^\circ$.

с подчиненными количествами безгидроксильных карбонат-полигидратов и гидромагнезита. Для этих осадков авторы не отмечали гелевых свойств. Аналогичным образом и у естественных водных карбонатов магния не наблюдается признаков метаколлоидной природы (хотя вопрос этот нуждается в уточнении). Поэтому можно предположить, что коллоидные свойства гидроокиси магния специфически проявляются преимущественно при высоких температурах.

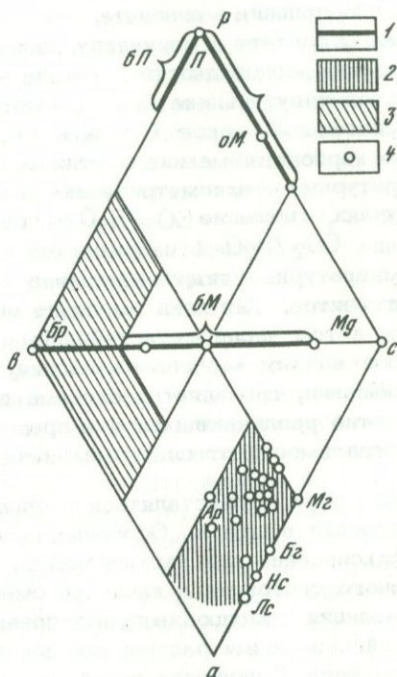
Соотношения фаз системы $a-b-c-p$ в природе объясняются с учетом вариаций P_{CO_2}/P_{H_2O} с точки зрения концепции об истинной

стабильности во всем диапазоне температур от стандартных до точки плавления MgO при 2800° только трех фаз — магнезита, брусита и периклаза. Как экспериментально показали А.В. Казаков и его сотрудники, кристаллизация брусита при стандартных условиях возможна лишь из водных растворов, в газовых фазах над которыми по крайней мере втрое меньше содержание CO_2 , чем в атмосферном воздухе. При больших содержаниях CO_2 в газовой фазе вместо брусита в атмосферных условиях должен кристаллизоваться магнезит, но вследствие кинетического барьера дегидратации ионов магния возникают метастабильные водные карбонаты магния, при низких температурах — безгидроксильные карбонатные полигидраты, а при стандартных — наиболее устойчивые гидромагнезиты. Однако, за редкими случаями консервации, гидромагнезит в присутствии CO_2 в конечном счете превращается в приповерхностной обстановке в магнезит (а парагенезис гидромагнезит + $CaCO_3$ или растворенный Ca — в доломит). Таким образом, в сферу термодинамических условий прогрессивного метаморфизма в природе практически всегда попадают лишь безводные карбонаты, дальнейшая судьба которых определяется соотношениями общего давления флюида и температуры, а также P_{CO_2}/P_{H_2O} . При региональном метаморфизме во всех известных случаях эти карбонаты сохраняются, очевидно, в связи с тем, что нарастание $P_{фл}$ (в том числе P_{CO_2}) неизменно происходит скорее, чем максимальной температуры. Такие же соотношения проявляются и в относительно глубоководной фации контактного метаморфизма (мусковитовых роговиков). В среднеглубинной контактно-метаморфической фации роговообманковых роговиков в некоторых случаях, очевидно, в поле PT стабильности брусита при пониженном P_{CO_2} магнезиальные карбонаты иногда разлагаются с образованием автоморфного пластинчатого брусита (Сатка, Бакал на Урале; Смолин, 1957). Только в гипабиссальной обстановке в контактово-метаморфических фациях пироксеновых и монтичеллитовых роговиков за счет магнезиальных карбонатов образуется стабильный периклаз. При понижении температуры лишь крайне редко в условиях наименьшей глубинности сохраняются реликты периклаза, а при значительных давлениях флюидов в полной мере проявляется гидрофильность магнезии, и вначале, возможно, возникают слаборазупорядоченные гидроксил-

содержащие периклазовые фазы типа установленных Деллом и Уеллсом, а затем (при дальнейшем понижении температуры) образуются магнезиогидрогели, неясная пока область вариаций состава которых, вероятнее всего, располагается на диаграмме (см. фиг. 23) уже в пределах треугольника *abc* близ вершины *b* (в основном по стороне *bc*). Дальнейшее понижение температуры сопровождается уже рассмотренными явлениями распада магнезиогидрогелей с обособлением экссоллюционного магнезита и кристаллизацией волокнистого (метакolloидного), а затем автоморфного пластинчатого брусита. Проявляющаяся более поздняя гистерогенная рекарбонатизация брусита

фиг. 23. Общая схема вариаций состава конечных и промежуточных фаз в системе *a-b-c-p*

1 - интервалы регулярных стехиометрических серий с установленными кристаллическими промежуточными фазами; 2 - поле составов водных карбонатов магния; 3 - предполагаемая область составов магнезиогидрогелей; 4 - составы установленных фаз. Обозначения кристаллических фаз: *Ар* - аргинит; *Ег* - баррингтонит; *Мг* - моногидрат-карбонат; *Бр* - брусит; *Лс* - лансфордит; *Мз* - магнезит; *Нс* - нескегонит; *Пр* - периклаз; *бП* - гидроксилсодержащие периклазы; *оМ* - оксимагнезиты; *бМ* - гидроксил-магнезиты



может быть связана с увеличением активности CO_2 или с разрывом гидрофильных свойств магния в некотором интервале температур. Такая рекарбонатизация проявляется отнюдь не столь полно и равномерно как гидратация периклаза, но иногда приводит к практически полной редоломитизации пенкатитов (брусит-кальцитовых мраморов с соотношениями $\text{Mg}/\text{Ca}=1/1$) в пределах прослоев мощностью в метры и столь же интенсивному и полному развитию магнезита по волокнистому бруситу. Вариации интенсивности гистерогенной рекарбонатизации брусита в пределах одного контактового ореола позволяют предполагать, что они обусловлены локальными колебаниями величины отношения $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ при гистерогенезе, обусловленными, возможно, неравномерной проницаемостью пород для газовой фазы.

Сохранность в природе промежуточных метастабильных высокотемпературных фаз, выявляющихся экспериментально и существующих в узких диапазонах температур, маловероятна. Однако в бруситах в центре псевдоморфоз волокнистого брусита по периклазу или по отдельным полоскам колломорфных агрегатов встречается оптически неактивное вещество, видимо, магнезисгидрозолевой природы.

На диаграмме фиг. 23 схематически показаны области составов с зафиксированными с той или иной степенью достоверности кристаллическими фазами системы $a-b-c-p$, с эмпирически установленными и несколько экстраполированными их полями. Наиболее очевидно обособление магнезита, тогда как к двум остальным стабильным фазам, бруситу и периклазу, примыкают близкие по составу нестабильные разновидности с участием летучих других крайних компонентов треугольника bcp (неупорядоченные гидроксилсодержащие периклазы bl , оксимагнезиты om , гидроксил-магнезиты bm). Водные карбонаты магния в этих соотношениях выступают как низкотемпературные стехиометрические аналоги гидроксил-магнезитов. В обоих случаях отношение CO_2/H_2O не превышает 1. Именно по регулярной линии $CO_2/H_2O=1$ наблюдается наименьший разрыв составов низкотемпературных гидромагнезитов и высокотемпературных гидроксил-магнезитов. Так пока выглядит общая картина вариаций состава фаз, в том числе метастабильных, в системе $a-b-c-p$. В поле составов водных карбонатов магния, как это показано в настоящем сообщении, проявляется система дискретных вариаций состава фаз, заметно различающихся и в пределах отдельных структурных типов. В зависимости от слабых вариаций P_{CO_2}/P_{H_2O} в этом семей-

стве могут осуществляться превращения из одного структурного состояния в другое. Особенно наглядно такое превращение было зафиксировано для несквегонитов, быстро изменившихся до стационарного состояния в качестве смешаннокристаллической фазы $HA\Gamma$. Тенденция самопроизвольных превращений и данные изучения равновесий с водными растворами позволяют считать, что гидромагнезиты типа Γ наиболее устойчивы в стандартных условиях, особенно при повышенной влажности среды, а степень их гидроксильности пропорциональна температуре. Безгидроксильные карбонатные полигидраты устойчивы в прохладной влажной среде и при пониженном P_{CO_2} . Наконец, артиниты, вероятнее всего, фиксируют специфические случаи декарбонатизации гидромагнезитов в сухой среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не останавливаясь на частных фактах и второстепенных выводах, сформулируем в заключение лишь наиболее общие принципиальные положения, вытекающие из настоящей работы.

Обобщение оригинальных и литературных материалов по составу водных карбонатов магния показало, что помимо ранее известных

минералов, в этом семействе существуют другие промежуточные и предельные фазы, и в целом вариации их стехиометрии отображаются не несколькими точками, а единым полем существенно водных составов с $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 > 1$ и OH/CO_2 от 0 до 1. Изменения состава фаз в этом поле проявляются прерывисто, что, собственно, намечалось и ранее в серии безгидроксильных карбонатных полигидратов магния, отличающихся друг от друга простыми кратными долями (молекулами) воды. Выявившиеся дополнительно к ранее известным дискретные вариации стехиометрии водных карбонатов магния позволяют рассматривать их как ярко выраженное семейство дальтонинов. Даже фазы, промежуточные по составу между простейшими стехиометрическими типами, представляют, как правило, в свою очередь не случайные, а простые кратные смеси смежных типов, очевидно, отвечающие относительно стационарным конституционным состояниям. Взаимная связь конституционных состояний и состава проявляется в намечающихся стехиометрических сериях и частных полях фаз с определенными структурными характеристиками. Между главными вполне специфическими структурными типами несквегонита, гидромагнезита и артинита существуют промежуточные конституционные состояния, в основном, видимо, упорядоченные и неупорядоченные смешаннокристаллические образования, в которых, по термогравиметрическим данным, количество структурно различающихся типов воды может достигать пяти и даже восьми.

Самая характерная конституционная особенность упорядоченных безгидроксильных полигидратов типа несквегонита и гидромагнезитов (гидроксильных фаз, близких к карбонатному моногидрату) — наличие в их кристаллической структуре трех неравноценных позиций карбонатных групп. В третьем главном конституционном типе — артините, структурные различия карбонатных групп, по данным ИКС и ДТГ, практически отсутствуют. Артинит, таким образом, выступает по отношению к полигидратам и гидромагнезитам как менее упорядоченная предельная фаза семейства. Это согласуется с положением Ягодзинского (Jagodzinski, 1965) о статистическом распределении карбонатных групп в структуре артинита.

Структурные различия карбонатных групп несквегонита и гидромагнезита — вероятно, наиболее яркий пример проявления у минералов различий энергии связи одного и того же аниона с одним катионом в рамках единой кристаллической структуры. Они столь существенны, что сохраняются при частичной или даже полной потере воды в псевдоморфных рентгеновски неактивных продуктах, возникающих при нагревании несквегонита и гидромагнезита. Наиболее четко такие различия проявляются в обособленном выделении при нагревании трех порций CO_2 в простых кратных количественных отношениях ($^1c_1 - ^2c_1 - ^3c_1$). Этим, однако, не ограничивается автономность карбонатных групп разного структурного положения. Одновременно с диссоциацией одного их вида при нагревании может происходить кристаллизация одной или даже двух фаз за счет карбонатных групп остальных структурных позиций. Вместе с тем

энергетические пороги между структурными позициями при динамическом нагревании могут стираться при изменении P_{CO_2} и, как это показано нами, карбонатные группы трех видов в различных сочетаниях друг с другом и с гидроксильными группами комбинируются в те или иные промежуточные фазы — гидроксил-магнезит, окси-магнезит, магнезит. Последний при динамическом нагревании обычно кристаллизуется мгновенно с бурным высвобождением тепла, резко ускоряющего разложение карбонатных групп ранее возникших промежуточных фаз или реликтового аморфного карбонатного каркаса позиций 2c .

Фазовым соотношениям системы $MgO-CO_2-H_2O$, важнейшей для магнезиально-карбонатных и других магнезиальных пород, посвящена обширная литература, в которой высказаны самые противоречивые представления. Частично эти противоречия обусловлены недоучетом роли отношения P_{CO_2}/P_{H_2O} . Так, экспериментальные данные Шлёмера (Schloemer, 1952) об устойчивости брусита при больших температурах по сравнению с магнезитом, справедливы лишь для частных значений P_{CO_2}/P_{H_2O} , были истолкованы К. Дж. Хсу (1971) как общие соотношения термодинамических полей стабильности двух фаз. Это явно не соответствует устойчивости магнезита при нагревании на воздухе до значительно более высоких температур по сравнению с бруситом и равновесной кристаллизации брусита из водных растворов при стандартных PT в поле низких концентраций CO_2 (Казаков и др., 1957). Для системы $MgO-CO_2-H_2O$ понятие о PT -полях стабильности в значительной мере лишено смысла вне конкретного значения P_{CO_2}/P_{H_2O} . В частности, это утверждение справедливо и по отношению к водным карбонатам магния, которые одни исследователи считают стабильными, другие метастабильными при стандартных условиях. В пользу последнего могут отчасти свидетельствовать установленные нами самопроизвольные, частично обратимые перерождения гидромагнезита и несквегонита в пределах поля составов водных карбонатов магния, обусловленные небольшими различиями влажности воздуха при длительном комнатном хранении и резко ускоряющиеся при выдержках в сухом и влажном эксикаторах. Однако при фиксированных условиях, включая P_{CO_2}/P_{H_2O} , водные карбонаты магния соответствующего типа не претерпевают превращений. Во всяком случае одного фактора времени явно недостаточно для превращения гидромагнезита, считающегося рядом авторов метастабильным, в стабильный магнезит, о чем свидетельствует сохранность гидромагнезита в зональном профиле коры выветривания в течение десятков миллионов лет. В общем диапазоне вариаций PT и P_{CO_2}/P_{H_2O} наиболее устойчивы в системе $MgO-CO_2-H_2O$ три конечные фазы — низкотемпературные брусит и магнезит и высокотемпературный периклаз. Однако правильная интерпретация их соотношений, видимо, невозможна без учета менее устойчивых промежуточных фаз, которые при стандартных условиях, в частности, представлены водными карбонатами магния. Последние неизменно осаждаются из водных растворов вместо магнезита при стандарт-

ных условиях и превращаются в магнезит при диагенезе в присутствии иловых вод лишь с высокой концентрацией CO_2 . Такова же причина возникновения зональности в древней коре выветривания бруситов, замещающихся вначале гидромагнезитом, который в следующей вверх по разрезу зоне в свою очередь сменяется магнезитом. Аналогичным образом и при высоких температурах в присутствии флюидной фазы с участием H_2O и CO_2 , вероятно, в широком диапазоне давлений реализуются промежуточные фазы, выявленные при нагревании водных карбонатов магния, — гидроксилсодержащие периклазы и гидроксил-магнезиты. Однако главная причина многократно (Bowen, Tuttle, 1949; Лебедев, 1952; McDonald, 1955; Kennedy, 1956; Roy, Roy, 1957; Fyfe, 1958) установленных экспериментально несоответствий прогрессивного и обратного превращений равновесия периклаз-брусит заключается, по нашему предположению, в образовании при гидратации периклаза не только мало гидроксильных промежуточных кристаллических фаз, но в основном магнезиогидрогелей, признаки проявления которых видны в метакolloидных структурах и текстурах агрегатов волокнистого брусита, замещающего периклаз в природе.

Неизменное осаждение водных карбонатов магния из растворов в стандартных условиях в последнее время объясняли кинетическим барьером дегидратации иона магния, предотвращающим кристаллизацию истинно стабильного магнезита (Lippmann, 1973). Однако сам этот барьер обусловлен фундаментальными свойствами магния как химического элемента, к числу которых относится и повышенная гидрофильность, проявляющаяся, в частности, в высокой растворимости ионов магния в воде. Очевидна повышенная гидрофильность магния и при сопоставлении распространения в природе фаз двух главных карбонатобразующих систем $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, поскольку в последней практически отсутствуют естественные аналоги брусита и водных карбонатов магния. Именно с этим свойством магния и можно связывать предпочтительную гидратацию, а не карбонатизацию периклаза в природе, несмотря на более высокотемпературное положение верхней границы устойчивости магнезита по сравнению с бруситом. Мы предполагаем, что такие термические соотношения верхних пределов устойчивости кристаллических структур гидроокиси и карбоната магния, несомненные при атмосферных условиях, сохраняются и при высоких давлениях. Поэтому вне поля устойчивости брусита в присутствии флюида с участием H_2O и CO_2 в силу гидрофильности магния образуются промежуточные гидроксилсодержащие периклазы, переходящие вначале не в кристаллический брусит (неустойчивый еще при таких температурах), а в магнезиогидрогель, который позднее, при дальнейшем понижении температуры до верхнего термического предела брусита, кристаллизуется в эту фазу.

Практически всегда проявляющееся в разной мере гистерогенное замещение брусита безводными карбонатами на регрессивной ветви контактового метаморфизма (Смолин, 1960, 1970, 1972) в связи

с существованием водных карбонатов магния при стандартных условиях отражает некоторый экстремум карбонатизированности фаз системы $MgO-CO_2-H_2O$ в общем интервале температур петрогенеза. Этот перелом пока можно трактовать двояко как проявление либо максимума активности CO_2 , независимого от данной системы, либо минимума гидрофильности магния, присущего лишь данной системе.

Многие из выдвинутых в настоящем сообщении положений нуждаются в дальнейшем обосновании. К их числу относится прежде всего уточнение предельных и промежуточных конституционных и стехиометрических состояний, трудности установления которых ясны уже в связи с незначительностью вариаций одних и тех химических компонентов. Конституционные различия промежуточных фаз и продуктов их нагревания часто не удается фиксировать только одним методом. Так, обезвоженные продукты нагревания несквегонита и гидромагнезита рентгеноаморфны и наличие кристаллической структуры у них устанавливается лишь ИК-спектроскопией и термогравиметрией. И наоборот, у водно-карбонатных фаз с одинаковыми ИК-спектроскопическими характеристиками выявляются слабые отличия в рентгенограммах и четкие в термическом поведении. Значимые различия рентгенограмм при одинаковых ИК-спектрах пока лишь в общем виде можно объяснить количественными вариациями качественно однотипных малых структурных элементов. Эти методические разночтения нуждаются в исчерпывающем истолковании.

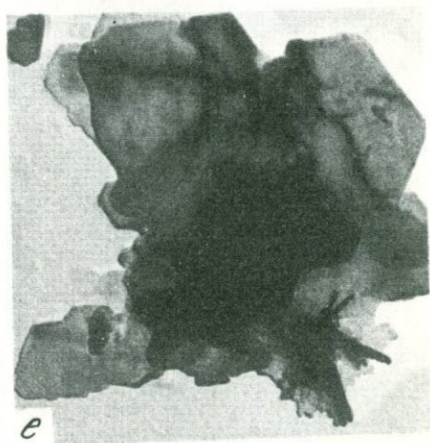
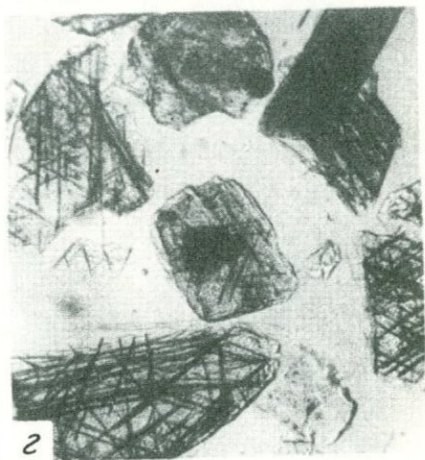
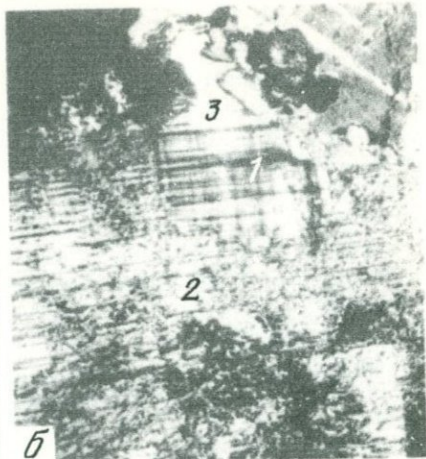
Несомненно, целесообразно дальнейшее изучение семейства водных карбонатов магния в различных аспектах, поскольку получаемая при этом информация способствует решению как относительно частных вопросов соотношения фаз важной петрогенной системы $MgO-CO_2-H_2O$ в целом, так и кардинальных проблем конституционного механизма дискретных вариаций состава и структурной неоднородности минералов вообще. Уже полученные ограниченные данные показывают, что даже в простой системе из одного катиона и двух обыкновенных анионных компонентов возникает широкая гамма конституционных переходов с разной степенью упорядочения. Семейство водных карбонатов магния — благодарная модель для экспериментального изучения всех этих вопросов в связи с простым составом и легкой возможностью синтеза фаз при стандартных условиях. Однако повышение эффективности таких исследований зависит от продуманного использования комплекса прецизионных методик, позволяющего достоверно фиксировать слабые вариации как состава, так и конституции вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Вейнмарн П.П. Коллоидное состояние как общее свойство материи. — Журн. Русс. физ.-хим. о-ва, 1906, 38.
Бетехтин А.Г. Минералогия. М., Геолтеиздат, 1950.
Гасюнас К.В., Каминскас А.Ю., Капачаускас И.М., Валужене Б.А., Кичас П.В. К вопросу о природе воды в несквегоните. — Журн. неорган. химии, 1973, 18, вып. 9.

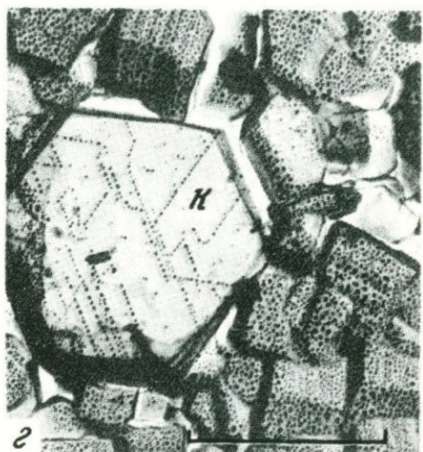
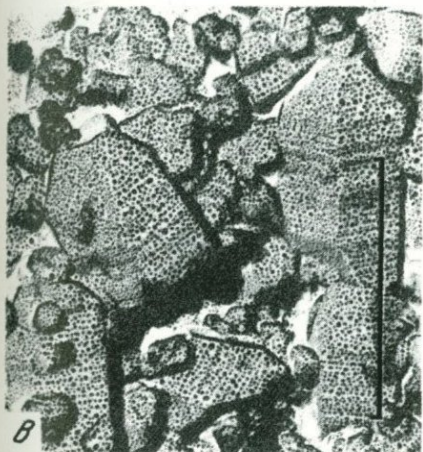
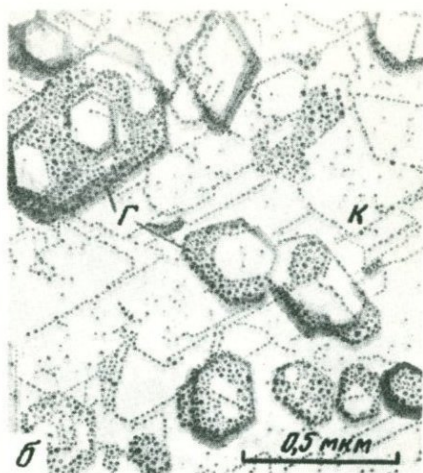
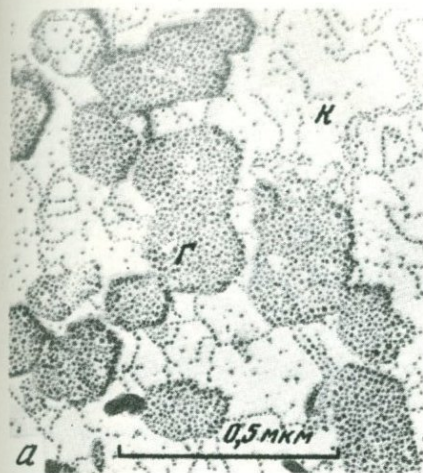
- Гинзбург И.И., Рукавишникова И.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Голованов И.М. О гидромагнезите. - В кн.: Вопросы минералогии и геохимии. Ташкент, ФАН, 1964.
- Еремеев В.П. О гидромагнезиальных минералах в Актотракском гипербазитовом массиве. - Труды Ин-та геол. рудн. местор., петр., минер. и геохим. АН СССР, 1957, вып. 10.
- Казаков А.В., Тихомирова М.М., Плотникова В.И. Система карбонатных равновесий (доломит, магнезит). - Труды ИПН АН СССР, 1957, вып. 152, геол. сер., № 64.
- Киселев А.И. Минералогия Халиловских месторождений хромшпинелидов, магнезиальных карбонатов и никелевых руд на Южном Урале. - Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1937, 2, вып. 1.
- Козлова О.Н. О гидромагнезите из Шурана. - ДАН УзССР, 1956, № 12.
- Лебедев В.И. О равновесии брусит-периклаз-вода под давлением. - ДАН СССР, 1952, 86, № 1.
- Пинус Г.В., Кузнецов В.А., Волохов И.М. Гипербазиты Тувы. - Труды Тувинской компл. экспед., 1955, вып. 2.
- Писарский Б.И., Конев А.А. О находке несквегонита в Забайкалье. - ДАН СССР, 1971, 200, № 6.
- Понизовский А.М., Болдырев А.И., Аров Р.И. Исследование структуры некоторых карбонатов магния методом ИКС. - Журн. неорган. химии, 1968, 13.
- Попов В.С. О брусите и гидромагнезите хребта Окуртау (Юго-западный Карамазар). - Зап. Узб. отд. Всесоюз. минер. о-ва, 1959, вып. 13.
- Сердюченко Д.П. О гидромагнезите. - ДАН СССР, 1949, 68, № 3.
- Смолин П.П. Бруситовый мрамор Сатки. - Труды Ин-та геол. рудн. местор., петр., минер. и геохим. АН СССР, 1957, вып. 17.
- Смолин П.П. Контактные процессы послеюрских интрузий Алдана. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 38.
- Смолин П.П. Структурная эволюция и условия формирования бруситов в метамагнезиально-карбонатных породах. - ДАН СССР, 1970 1, 193, № 4.
- Смолин П.П. Карбонатно-девейлитовый профиль коры выветривания бруситовых месторождений Хингана. - В кн.: Автореф. ИГЕМ АН СССР за 1969 г. "Наука", 1970г.
- Смолин П.П. Эволюция и минеральные фации глубинности контактно-метамагнезиальных пород Хингана, Хабаровский край. - В кн.: Петрология, МГК, XXXIV сес., докл. сов. геол. "Наука", 1972.
- Смолин П.П. Цветные бруситы и офикальциты - новые поделочные материалы Дальнего Востока. - В кн.: Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое. "Наука", 1973.
- Смолин П.П., Зиборова Т.А. Типы воды, стехиометрия и конституционные соотношения гидромагнезита и других водных карбонатов магния. - ДАН СССР, 1976, 226, № 4.
- Смолянинов Н.А. К минералогии и геологии Варзоба. - Труды Тадж.-Пам. экспед., вып. 34. Изд-во АН СССР, 1933.
- Страхов Н.М. Доломитовые осадки озера Балхаш и их значение для познания процесса доломитообразования. - Сб. геология, 1945, № 4.
- Сулейманов А.С. Природа экзотермического эффекта у карбонатов магния. - Труды совещания по термографии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Фейгельсон И.Б., Шлезингер Н.А. К познанию Эльтонского озера. - Уч. зап. Саратовского ун-та, 1933, 10, вып. 2.

- Хсу К. Дж. Химизм доломитообразования. — В кн.: Карбонатные породы, т. 2. Физико-химическая характеристика и методы исследования. "Мир", 1971.
- Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ минералов. "Наука", 1964.
- Черных В.В. К минералогии Баженовского асбестового месторождения. — В кн.: Материалы по общей и прикладной геологии. Л., Изд-во Геол. Ком., 1930, вып. 151.
- Чухров Ф.В. Минеры-эфемеры. — Природа, 1973, № 9.
- Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. "Наука", 1973.
- Янатьева О.К., Рассонская И.С. Исследование метастабильных равновесий и твердых фаз в системе $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—H}_2\text{O}$. — Журн. неорган. химии., 1961, VI, вып. 6.
- Яхонтова Л.К. О водных карбонатах Малкинского эмеэвикового массива на Кавказе. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1952, 81, вып. 1.
- Alderman A.R. Dolomitic sediments and their environment in the South-East of South Australia. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, 25.
- Balconi M., Giuseppetti G. Sull'idromagnesite della grotta De su Marmo (Sardagna). — Studi Ric. st. Min. Petr. Univ. Pavia, 1959, 1.
- Beck C.W. Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. — Am. Mineral., 1950, 35, N 11-12.
- Bowen N.L., Tuttle O.J. The System $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Bull. Geol. Soc. Am., 1949, 60.
- Brugnatelli L. Hydromagnesit und Artinit von Amarese (Aostatal). — Rendiconti R. Instituto Lombardo di sci. l. lett, 1903, 36.
- Caillere S. Contribution a l'etude de l'hydromagnesite, l'hydrodolomite et La giorgiosite. — Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr., 1943, 66, N 1, 6, 55-70.
- D'Ans J., Gloss G. Ueber das $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, über basische Carbonate, neue Doppelverbindungen des Magnesiumcarbonats und über basische Magnesiumsulfate. Kali, verwandte Salze, Erdöl u. Teer, 1938, 32, H. 15.
- Davis W.A. Study of base carbonates. — J. Soc. Chem. Ind., 1906, 25, N 16.
- Dell R.M., Weller S.W. The thermal decomposition of nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and magnesium ammonium carbonate $\text{MgCO}_3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — Trans. Faraday Soc., 1959, 55, N 12, p. 2203-2220.
- Faust G.I., Fahey J. The serpentinegroup minerals. — Geol. Surv. prof. paper, 1962, 384-A.
- Fenoglio M. Ricerche sull'idromagnesite. — Mineral. abstracts, 1936, 6, N 10.
- Fricke, Lüke Z. Elektrochem, 1935, 41, 174.
- Fyfe W.S. A further attempt to determine the vapor pressure of brucite. — Am. Journ. Sci., 1958, 256, 729.
- Genth F.A. Lansfordit ein neues Mineral. — Zs. Kryst., 1888, 14.
- Genth F.A., Penfield S.L. Über Lansfordit, Nesquehonit und Pseudomorphosen von Nesquehonit nach Lansfordit. — Zs. Kryst., 1890, 17, 561.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A. Studies in the System $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3\text{—FeCO}_3$. — J. Geol., 1962, 70.
- Goswami K.N. X-ray study of changes of the structure of artinite on heat treatment. — Indian J. Pure and Appl. Phys., 1974, 12, N 10.
- Halla F., Hainski Z. Monatsh Chem., 1965, 96, 75.
- Hladky G. $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCO}_3$ an intermediate product of the thermal decomposition of nesquehonite. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1975, N 3.
- agodzinski H. Kristallstruktur und fehlognung des artinitis $\text{Mg}_2[\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — Tsch. Mineral. Petr. Mitt., 1965, N 10.



К статье Л.С. Сонкиной, Н.И. Чайковской, Т.Г. Возиановой
Фиг. 3. Взаимоотношения минералов в коре выветривания

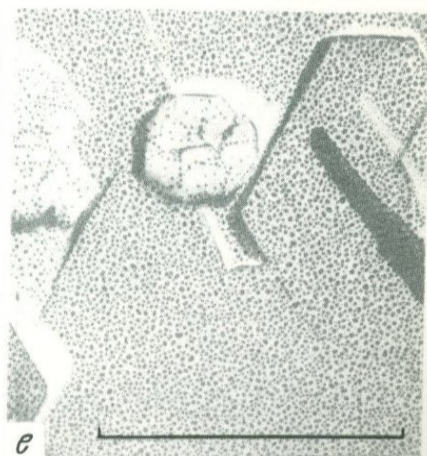
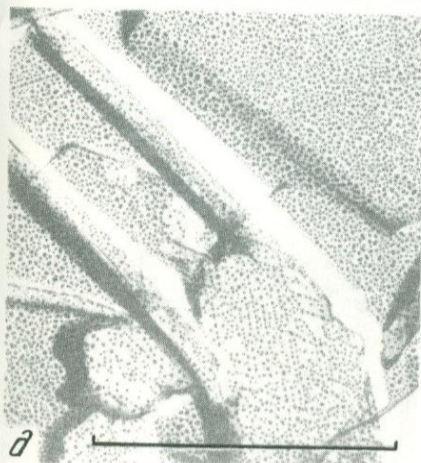
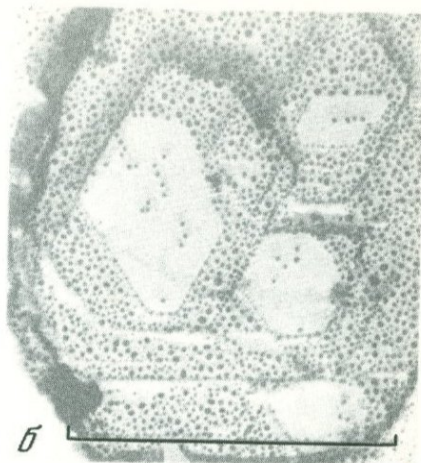
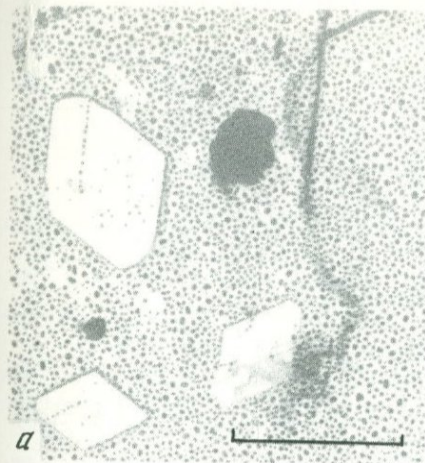
a - каолинит-монтмориллонитовый агрегат по плагиоклазу (2) и кварц (1) в выветрелом мигматите промежуточной зоны, увел. 30, без анал., скв. 2505; *b* - мигматит зоны дезинтеграции с выветрелым плагиоклазом (2), свежим микроклином (1) и кварцем (3), увел. 30, ник. скрещены, скв. 2510; *в* - кристаллы каолинита из псевдоморфоз по плагиоклазу в промежуточной зоне, электронный микроскоп, увел. 30 000, скв. 2510; *г* - чешуйки каолинита с иголочками рутила, иммерсионный препарат, увел. 200, без анал.; *д* - каолинит (1) с лейкоксеноподобным веществом (2) и анатазом (3), увел. 100, без анал.; *e* - срастания кристаллов каолинита со звездчато-игольчатыми выделениями рудных окислов в подзоне щелочных каолинов, электронный микроскоп, увел. 30 000, скв. 2510



К статье В.С. Знаменского, Н.Д. Самогиной

Фиг. 7. Электронные микрофотографии поверхностей излома образцов пород из зоны гиббситизации подрудных глин (*a-d*) и из нижнего горизонта слоистого боксита (*e*)

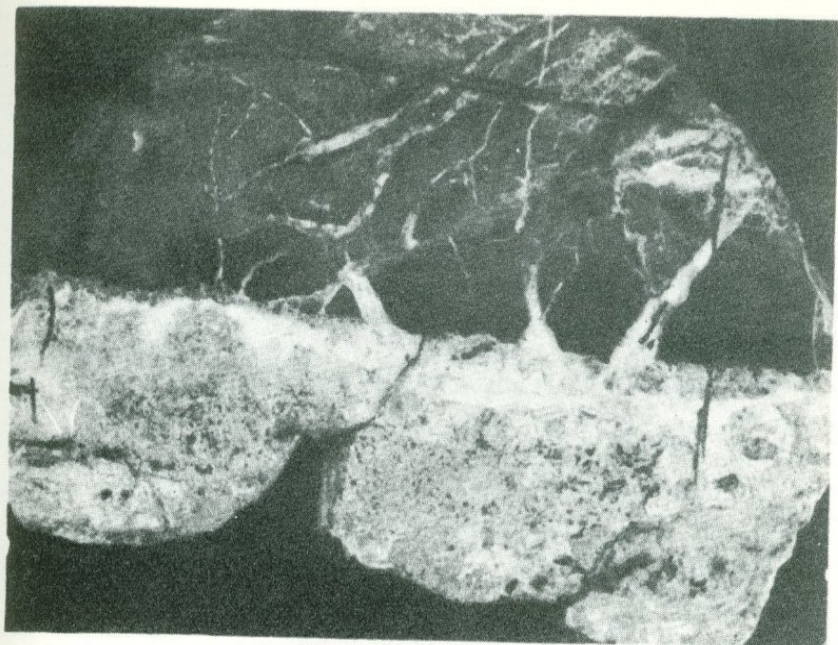
a - гиббситизированная каолинитовая глина (обр. 1117-2); *Г* - гиббсит, *К* - каолинит. Кристаллы гиббсита нарастают на поверхность каолинита ориентированно (эпитаксиальный рост); *б* - гиббситизированная глина (обр. 1118). Развитие вторичного каолинита (*К*) на кристаллах новообразованного гиббсита (*Г*); *в* - гиббситовая порода из верхней части зоны гиббситизации (обр. 1135). Видны следы спайности столбчатых кристаллов гиббсита; *г* - кристалл каолинита (*К*) в гиббситовой породе из зоны гиббситизации (обр. 1134); *д* - мозаично-фрагментарные ориентированные сростки каолинита и гиббсита из верхней части зоны гиббситизации (обр. 1119); *е* - изогнутые пластинчатые кристаллы гиббсита из тонкослоистого хемогенно-осадочного боксита (обр. 1073).



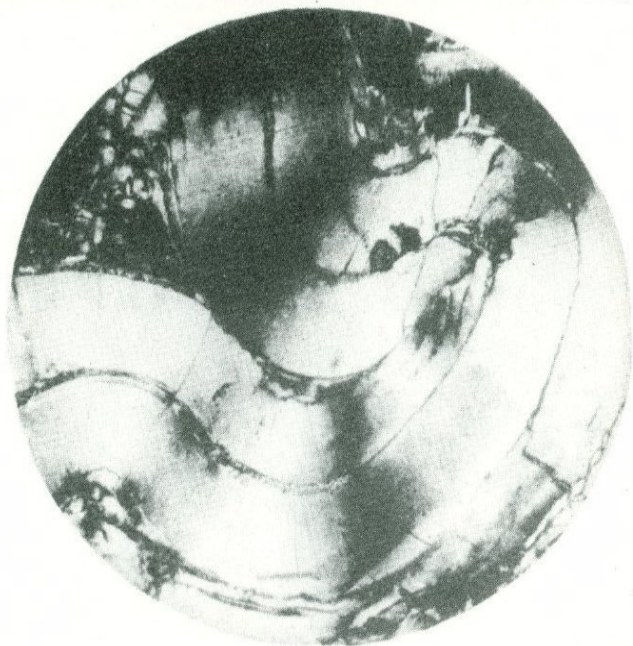
К статье В.С. Знаменского, Н.Д. Самотоина

Фиг. 9. Электронные микрофотографии поверхностей излома образцов пород из зон каолинизации (*а, б*) и галлуазитизации (*в-е*) бокситов

а - разноориентированные зародыши каолинита на поверхности кристалла гиббсита в осветленном боксите (обр. 1128-1); *б* - образование зародышей каолинита на разных плоскостях спайности кристалла гиббсита в осветленном боксите (обр. 1128-1); *в* - красный боксит с галлуазитом на границе с зоной осветления, (обр. 950-1); *г* - "войлок" трубочек галлуазита в осветленном боксите, видны неправильные зерна гиббсита (обр. 950-2); *д* - ромбические и трубчатые кристаллы галлуазита на поверхности кристалла гиббсита в осветленном боксите (обр. 950-2); *е* - "горообразный" кристалл галлуазита на поверхности кристалла гиббсита в осветленном боксите (обр. 950-2)

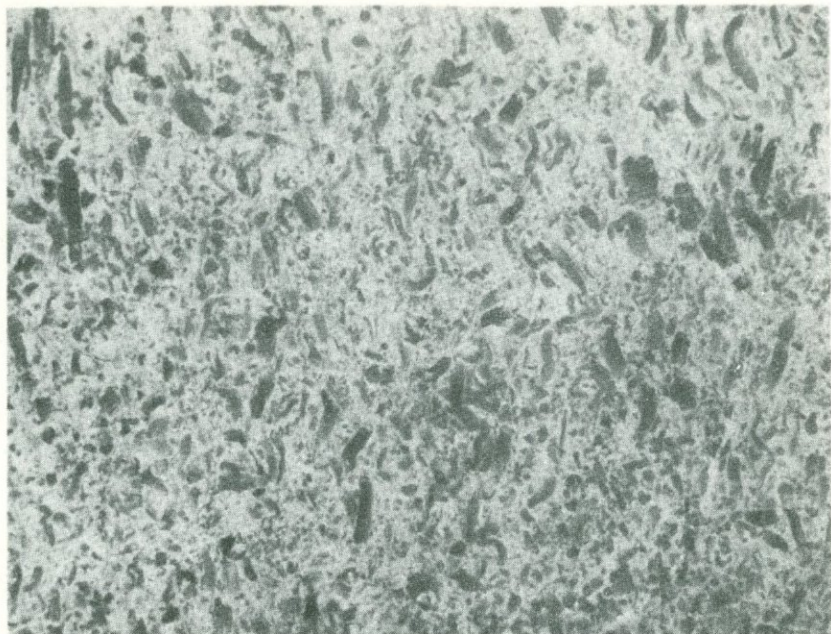


a



b

К статье К.Г. Бородиной, Н.Ф. Вохмяниной, П.П. Токмакова, Н.В. Тро-
новой
Фиг. 1. Формы выделений сунгулитов
a - прожилок никелевого сунгулита в выветрелом серпентините с
участками кальцита по контакту, нар. вел., обр.167, глубина 46,4 м,



б



в

Фиг. 1 (окончание подписи)

Кольский массив, Средний Урал; *б* - червеобразные обособления сунгулита, увел. 6 (штуф), Кольский массив; *в, г* - червеобразные выделения сунгулита, увел. 120, ник. скрещ. (*в* - Кольский массив, глубина 45,2 м, *г* - Сахаринский массив, глубина 30,8 м)

- Jantsch G., Zemek F. Die Darstellung von synthetischen kristallinen Magnesit. – Radex Rundschau, 1949, 3.
- Kennedy G.C. The brucite-periclase equilibrium. – Am. Journ. Sci., 1956, 254, 567.
- Langmuir D. Stability of carbonates in system $MgO-CO_2-H_2O$. – J. Geol., 1965, 73.
- Lippencott E.R., Schroeder R. Onedimensional model of the hydrogen bond. – J. Chem. Phys., 1955, 23.
- Lippmann F. Sedimentary carbonate minerals. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1973.
- McDonald G.J.F. Gibbs free energy of water of elevated temperatures and pressures with applications to the brucite – periclase equilibrium. – J. Geol., 1955, 63, 244.
- Marc R., Simek A. Über die thermische Dissoziation des Magnesium-karbonats. – Z. Anorg. Chem., 1913, 82.
- Meixner H. Artinit, pyroaurit und hydromagnesit aus Südserben. – Zbl. Min., 1937, 5, N 12.
- Morandi N. La dissociazione termica dell'idromagnesite e della nesquehonite. – Mineral. Petrogr. Acta, 1969, 15, 93–108.
- Murdoch J. Unit cell of hydromagnesite. – Am. Mineral., 1954, 39, N 1–2.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. Stretching frequencies as a function of distance in hydrogen bonds. – J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77.
- Nashar B. Barringtonite – a new hydrous magnesium carbonate from Barrington Tops, New South Wales, Australia. – Miner. Mag., 1965, 34.
- Raade G. Dypingite, a new hydrous basic carbonate of magnesium from Norway. – Am. Miner., 1970, 55, N 9110.
- Rogers A.F. Crystallography of hydromagnesite. – Am. Journ. Sci., 1923, 5, N 6.
- Roy D.M., Roy R. A re-determination of equilibrium in the System $MgO-H_2O$ and comments on earlier work. – Am. Journ. Sci., 1957, 255.
- Schloemer H. Hydrothermale Untersuchungen über des System $CaO-MgO-CO_2-H_2O$. – Neues Jahrb. Miner., Abh., 1952.
- Stephan G., Mac Gillavry C. The crystal structure of Nesquehonite $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. – Acta Cryst. "B", 1972, 28, N 4.
- Walter-Lévy L. Carbonates basiques de magnesium. – An. Chim. (Paris), 1937, 7.
- White W.B. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals. – Am. Miner., 56, 1971, N 1–2.
- Yoder H.S. The $MgO-Al_2O_3-H_2O$ system and related metamorphic facies. – Am. Journ. Sci., 1952, 569.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ	9
<i>В.Л. Петров.</i> Современные проблемы учения о коре выветривания	-
<i>Ю.А. Бурмин.</i> Элювиальные россыпи неметаллических полезных ископаемых	39
<i>О.А. Глижо.</i> Роль современной ландшафтно-геохимической обстановки и древних кор выветривания при составлении карт категорий трудности опоискования	51
КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ПОРОД И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ	63
<i>Л.С. Сонкин, Н.И. Чайковская, Т.Г. Возианова.</i> Вариации профиля коры выветривания Велико-Гадоминещкого месторождения каолина	-
<i>В.А. Файзуллин.</i> Наложенная блоковая тектоника как фактор сохранности мезозойской коры выветривания и щелочные каолины Кокчетавской глыбы	72
<i>А.И. Шевелев.</i> К вопросу о механизме маршаллитизации	84
ПРОБЛЕМЫ СООТНОШЕНИЯ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ	93
<i>Б.В. Шибистов.</i> К генезису латеритных бокситов (на примере месторождений Центральной и Юго-Западной Гвинеи)	-
<i>В.С. Знаменский, Н.Д. Самохин.</i> Взаимоотношения гиббсита с каолинитом и галлуазитом в осадочных бокситах Салаира и Казахстана	108
<i>С.Ф. Ильин.</i> О генетической связи коры выветривания и осадочных бокситов Тихвинских месторождений	131
МИНЕРАЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД	147
<i>Я.П. Самсонов, В.В. Менчинский.</i> О геолого-структурных особенностях и условиях формирования месторождения хризопраза Сарыкулболды (Центральный Казахстан)	-
<i>П.В. Осипов, Е.Ф. Климовицкая.</i> Условия формирования хризопраза на месторождении Сарыкулболды в Центральном Казахстане	153
<i>П.П. Токмаков, З.В. Врублевская, Б.Б. Звягин.</i> Гипергенные лизардиты и антигорит коры выветривания	165
<i>К.Г. Бородина, Н.Ф. Возмянина, П.П. Токмаков, Н.В. Тронева.</i> О никелевых сунгулитах в корах выветривания гипербазитов Урала	189
<i>П.П. Смолин, Т.А. Зиборова.</i> Стехиометрия и конституционные соотношения водных карбонатов магния	217

УДК 551.311.231; 553, 492:48

Современные проблемы учения о коре выветривания. Петров В.П. - В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Показано, что древняя кора выветривания является важнейшим геологическим образованием, отражающим глобальные процессы в геологической истории. С древними корами выветривания связаны многие полезные ископаемые (каолин, никелевые руды, бокситы, вермикулит и т.д.). Рассмотрение материалов, появившихся в последние годы, позволяет автору вновь прийти к выводу о том, что древняя кора выветривания представляет собой реликт мощной почвы, формировавшейся в эпохи длительного тектонического покоя и пенепленизации.

Библ. 35. назв.

УДК 551.311.231; 553,068,5

Элювиальные россыпи неметаллических полезных ископаемых. Бурмин Ю.А. - В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Показано, что переход твердых горных пород в рыхлые породы элювия, сложенные в значительной степени глинистыми минералами, позволяет с большой экономической выгодой извлекать отсюда много различных акцессорных минералов - полезных ископаемых.

К числу минералов, извлечение которых целесообразно из элювиальных россыпей, относятся алмазы, бариты, апатиты и другие фосфаты, кварц, кианит и корунд, драгоценные камни (пироп, топаз, Зерилл и т.д.) и др.

Илл. 1, библ. 5 назв.

УДК 551.311.231; 550.8:528,94

Роль современной ландшафтно-геохимической обстановки и древних кор выветривания при составлении карт категории трудностей опоскования. Глико О.А. - В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Отмечается, что коры выветривания сильно затрудняют проведение геохимических поисков и особенно оценку аномалий, поскольку верхние горизонты коры обычно сильно выщелочены.

Эта особенность реликтов древних кор выветривания, равно как и наличие продуктов их перемива, должна учитываться в процессе целенаправленных геохимических поисковых работ.

Библ. 29 назв.

УДК 553,612; 551,311.231

Вариации профиля коры выветривания Велико-Гадоминецкого месторождения каолина. Сонкин Л.С., Чайковская Н.И., Возианова Т.Г. - В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Морфология и характер руд крупнейшего каолинового месторождения во многом определяется природой материнских пород. В трещиноватом и неоднородном субстрате возникали благоприятные условия для более глубокого проникновения фронта выветривания и более быстрой каолинизации. В нижних зонах выветривания однородных пород отмечается монтмориллонит. Минералы титана (лейкоксеновый анатаз, рутил) и железа (гетит и гидрогетит) дают более прочные сростания с каолинитом в условиях интенсивного водообмена.

Илл. 3, табл. 4, библ. 5 назв.

УДК 551.311.231; 553.612

Наложенная блоковая тектоника как фактор сохранности мезозойской коры выветривания и щелочные каолины Кокчетавской глыбы, Файзуллин В.А. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Площадная кора выветривания и приуроченные к ней промышленные месторождения каолина сохраняются только в блоках, опущенных при тектонических движениях, имевших место после образования коры. В сильно размытых поднятых блоках сохраняются только линейные коры, с которыми практически не связаны месторождения каолина. Сохранившиеся в опущенном Елтайском блоке щелочные каолины являются ценным комплексным сырьем и, кроме каолина, могут дать микроклиновый и кварцевый концентрат.

Илл. 6, табл. 1, библ. 6 назв.

УДК 551.311.231; 553.57

К вопросу о механизме маршаллитизации. Шевелев А.И. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Отмечается большая роль гидравлического расклинивающего эффекта, вызывающего интенсивное механическое разрушение выветривающихся пород, и большое значение в этом процессе поверхностно активных веществ.

Этому процессу особенно интенсивно подвергаются кварциты, образующиеся при выветривании карбонатных (доломитовых) пород.

Табл. 1, библ. 16 назв.

УДК 553.492.1

К генезису латеритных бокситов (на примере месторождений Центральной и Юго-Западной Гвинеи). Шибистов Б.В. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Проведя детальное полевое исследование этого крупнейшего в Африке бокситоносного горизонта, автор приходит к выводу, что гвинейские латерит-бокситы нельзя рассматривать как пример элювиального бокситообразования. Формирование их вполне укладывается в схему, по которой развиваются бокситы любого осадочного профиля. Наличие тра-

вертиноподобных бокситов говорит об участии в этом процессе химического осаждения.

Формирование латеритных бокситов — длительный процесс, захватывающий эоцен, миоцен и, видимо, часть плиоцена.

Илл. 2, библ. 29 назв.

УДК 553.492.1; 553.612

Взаимоотношения гиббсита с каолинитом и галлуазитом в осадочных бокситах Салаира и Казахстана. Знаменский В.С., Самотоин Н.Д. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Описаны взаимоотношения бокситов с каолиновыми глинами и изучены минеральные и химические изменения в зонах контактов. В подошвах бокситов подстилающие глины гиббситизированы, а в кровле бокситы каолинизированы или галлуазитизированы. Показаны взаимоотношения гиббсита с каолиновыми минералами на электронных микрофотографиях декорированных золотом поверхностей сколов образцов. Установлены эпитаксические взаимоотношения указанных минералов.

Илл. 9, табл. 6, библ. 17 назв.

УДК 553.492.1

О генетической связи коры выветривания и осадочных бокситов Тихвинских месторождений. Ильин С.Ф. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Детальное изучение распределения микроэлементов по бокситовым залежам и в окрестных древних корах выветривания позволяет утверждать, что бокситы Тихвинских месторождений образовались за счет девонских глинистых пород. Алюминий обнаружил значительную подвижность в греллах рудного пласта. Удалось показать, что формирование бокситов происходило в условиях периодического осушения и обводнения осадка в верхних частях овражной сети.

Илл. 5, табл. 4, библ. 14 назв.

УДК 551.311.231; 552.321.8; 553.8

О геолого-структурных особенностях и условиях формирования месторождения хризопраза Сарыкулбоды (Центральный Казахстан). Самсонов Я.П., Менчинский В.В. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Рассмотрение условий залегания хризопраза позволило авторам сделать вывод о приуроченности этого минерала к нижним горизонтам коры выветривания гипербазитов силифицированного профиля. Благоприятствует образованию минерала повышенное содержание никеля в материнских породах.

Библ. 6 назв.

УДК 551.311.236; 552.321.8; 553.8

Условия формирования хризопраза на месторождении Сарыкулболды в Центральном Казахстане. Осипов П.В., Климовицкая Е.Ф. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Авторы возражают против существующих представлений о том, что месторождение хризопраза возникло в результате гипергенных процессов. Основанием для этого вывода авторам служат гомогенизация включений в рудных минералах при относительно высоких температурах (до 220–240 °С) и иной состав микроэлементов, чем материнских пород.

Образование хризопраза авторы связывают с наложенными на регион гидротермальными процессами.

Илл. 1, табл. 3, библ. 8 назв.

УДК 551.311.231; 553.677

Гипергенные лизардиты и антигорит коры выветривания. Токмаков П.П., Врублевская З.В., Звягин Б.Б. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Структурное изучение сунгулитов в корях выветривания показало, что все три главных минерала серпентиновой группы (хризотил, лизардит и антигорит) образуются не только в гипогенных условиях, но и в процессе гипергенеза.

Все упорядоченные лизардиты, вероятнее всего, гипогенные, гипергенные — неупорядоченные.

Илл. 4, табл. 8, библ. 23 назв.

УДК 551.311.231; 553.48

О никелевых сунгулитах в корях выветривания гипербазитов Урала. Бородин К.Г., Вохмянина Н.Ф., Токмаков П.П., Тропева Н.В. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Сунгулиты Кольского и Сахалинского массивов приурочены к нижним горизонтам древних кор выветривания и развиваются за счет изменения магнетитово-железистых слюд. Никелевый сунгулит является смесью двух фаз серпентиновой и талькоподобной, которые удалось выявить при микросондировании. Никель присутствует в обеих фазах, но обогащена им тальковая фаза.

Илл. 6, табл. 6, библ. 10 назв.

УДК 551.311.231

Стехиометрия и конституционные соотношения водных карбонатов магния. Смолин П.П., Зиборова Т.А. — В кн.: Неметаллические полезные ископаемые коры выветривания. М., "Наука", 1977.

Преимущественно методами ИКС и ДТГ уточнена дальтонидная природа семейства водных карбонатов магния, установлены пределы дискретных вариаций стехиометрии, взаимопревращения с образованием промежуточных фаз и высокотемпературные их аналоги (гидроксил- и оксимгнезиты, гидроксил-периклазы), образованием которых объясняются несоответствия взаимопревращений конечных фаз системы $MgO-H_2O-CO_2$ - периклаза, брусита и магнезита. На примере коры выветривания бруситов Хингана показана роль водных карбонатов магния как первичных гипергенных фаз этой системы.

Илл. 23, табл. 8, библи. 73 назв.

**НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛЕЗНЫЕ
ИСКОПАЕМЫЕ
КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ**

Утверждено к печати
Научным советом по рудообразованию

Редактор *С.Ю. Давтян*
Редактор издательства *О.А. Харнас*
Художественный редактор *И.К. Капралова*
Технический редактор *Г.П. Каренина*

Подписано к печати 19/Х – 77 г. Т – 18602
Усл.печ. л. 20,0 + 1,0 вкл. Уч.-изд. л. 23,6
Формат 60 x 90 1/16 Бумага офсетная № 1
Тираж 850 экз. Тип. зак. 824
Цена 2 р. 40 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука"
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул, д. 94^а
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2 р. 40 к.

2251