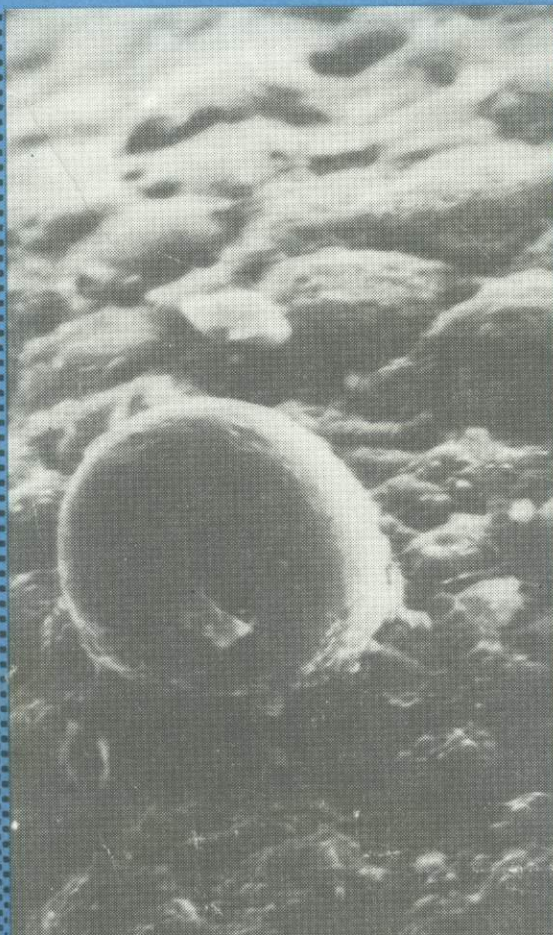


ПРИРОДНЫЕ СТЕКЛА-

**индикаторы
геологических
процессов**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АКАДЕМИЯ НАУК ЧССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

ПРИРОДНЫЕ
СТЕКЛА-
индикаторы
геологических
процессов

Ответственные редакторы
доктора геол.-минерал. наук
О.А. БОГАТИКОВ, А.М. БОРСУК



МОСКВА
"НАУКА"
1987



Авторы:

Н.А. Ашихмина, О.А. Богатиков, Ю.П. Диков, Д.И. Фрих-Хар, А. Цимбальникова,
Т. Земчик, М. Клечка, М. Кос, Й. Микеш, М. Паливцова, В. Цилек

Природные стекла — индикаторы геологических процессов. М.: Наука, 1987.

В монографии обобщены результаты исследований природных стекол различного генезиса, проведенных совместно советскими и чехословацкими учеными в рамках двустороннего сотрудничества АН СССР и АН ЧССР. Большое внимание уделено лунным стеклам. Приводится геологическая классификация природных стекол. Наряду с условиями залегания охарактеризованы на современном методическом уровне химизм, структура природных стекол. Показаны индикаторные возможности различных свойств стекол для расшифровки условий протекания геологических процессов на Земле и на Луне. Выявлены природные факторы стеклообразования.

Монография рассчитана на геологов, петрографов и минералогов.

Ил. 57, табл. 23, библиогр. 113 назв.

Рецензенты: *А.С. Марфунин, Е.В. Шарков*

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многовековую историю петрологии (Н.Л. Боуэн, Н.А. Заварицкий, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, В.С. Соболев, А.А. Маракушев), в ней до сих пор нет однозначных представлений о процессах, происходящих в магматическом расплаве и формирующих магматические породы. Бесспорно лишь то, что удается наблюдать непосредственно: жидкая магма изливается на поверхность либо внедряется в земную кору; конечным результатом всех происходящих в ней преобразований является горная порода, закристаллизованная в той или иной степени. Начальные и промежуточные процессы становления горной породы скрыты от прямого наблюдения. Представление о них можно получить экспериментальным и теоретическим моделированием, либо изучая саму породу, которая эти процессы "запоминает".

Физическое моделирование геологических, в том числе магматических, процессов весьма затруднено уже хотя бы потому, что время, в течение которого протекают эти процессы, по большей части несопоставимо со временем проведения эксперимента, кроме того, трудно имитировать динамику магмы, неизвестен также точный состав исходных магм. Поэтому главным носителем подобной информации по-прежнему остаются сами горные породы, в которых преобладающим компонентом является кристаллическая фаза. Изучение кристаллов горных пород и их соотношений с целью извлечения данных о характере промежуточных процессов, происходящих в магме, всегда представляло собой одну из важнейших задач петрографии.

В то же время кристаллы не единственные носители информации о процессах дифференциации магмы. Конечно, образование той или иной минеральной фазы в природном силикатном расплаве отражает определенную термодинамическую ступень развития всей системы в целом. Другие фазовые составляющие магматического вещества также претерпевают закономерное изменение в процессе его эволюции и могут использоваться как индикаторы дифференциации. К ним с полным основанием может быть отнесено стекло, которое в первом приближении отображает сам расплав в целом. Параметры стекла, так же как и параметры кристаллической фазы, определяются фациальными условиями становления магматических тел. Вместе с тем стекло наиболее полно характеризует магматический расплав. В отличие от главных породообразующих минералов в его силикатной матрице автономно распределены летучие компоненты и различного рода фазовые и внефазовые включения.

В соответствии с современными представлениями о магматическом процессе при кристаллизации отделяется остаточный расплав, структурно-химические параметры которого меняются в процессе кристаллообразования. Отвечающие этому расплаву остаточные стекла, таким образом, могут характеризовать состояние системы в течение всего периода ее кристаллизации и наряду с кристаллической фазой представляют необходимый и важный объект изучения для решения вопросов, связанных с кристаллизационной дифференциацией расплава.

Кристаллизационное фракционирование не единственный механизм дифференциации магмы. В докристаллизационный период основная роль принадлежала

механизмам дифференциации, не связанным с фракционированием кристаллов, и в некоторых случаях они могут определять ход эволюции расплава. Предкристаллизационные процессы наиболее полно характеризуют стекла, и в этом заключается их главное значение для петрологических исследований. Значение стекол тем более велико, что они несут информацию не только об особенностях химизма магмы в докристаллизационную стадию. Их структурно-химические свойства зависят, как это показано для многих стеклообразных систем, и от термической предыстории. Поэтому стекла могут быть использованы для расшифровки геодинамического режима магматических процессов.

Значение стекол как носителей петрологической информации многократно повышается при их совместном изучении с сингенетическими кристаллическими фазами. В неполнокристаллических стекловатых породах подобное сопоставление дает возможность оценить время проявления и роль различных процессов в дифференциации магмы, а также фиксирует отдельные стадии этих процессов. В соответствии с этим определяется и роль стекловатых пород при решении указанных выше петрологических задач. Конечно, изучая стекловатые породы, мы получаем информацию, относящуюся в первую очередь непосредственно к процессам их формирования. Однако стекловатые породы обычно тесно ассоциируют с полнокристаллическими образованиями. Поэтому некоторые закономерности образования стекловатых пород могут иметь более общее петрологическое значение, охватывая и условия становления кристаллических пород.

Другая геологическая задача, требующая для своего решения изучения магматических стекол, связана с исследованием магматизма на начальных этапах развития Земли. Известно, что древнейшие горные породы на Земле в значительной степени изменены более молодыми процессами. Для "реставрации" ранних магматических процессов в настоящее время широко привлекается сравнительный материал по Луне. Правомочность привлечения этих данных обусловлена, с одной стороны, принципиальным подобием химизма Луны и Земли, с другой — кайнотипностью лунных пород. Вместе с тем лунное вещество в отличие от вещества земной коры в значительной степени представлено стеклом. Поэтому всестороннее исследование лунных стекол имеет принципиальное значение для познания ранних процессов дифференциации Земли.

Стекла и стекловатые породы широко распространены среди разновозрастных магматических образований различного происхождения. Большая часть из них связана с эндогенным магматизмом и представляет собой изверженные горные породы. Однако в последнее время удалось также доказать возможность образования магмы и при взрывных импактных процессах. Среди продуктов остывания такой магмы развиты преимущественно стекла и стекловатые породы.

Изучение импактных образований возможно лишь на основе специального исследования стекол. Импактные образования представляют собой, по-видимому, существенный фактор дифференциации Земли, особенно на ранних этапах ее развития. Импактные породы образуют специальные ассоциации (формации), отличающиеся и соответствующим набором связанных с ними полезных ископаемых. Идентификация этих ассоциаций на основе лишь геологических характеристик затруднена.

Целенаправленное исследование импактных стекол открывает перспективы в изучении и других "особых" рубежей в истории Земли. Например, широко обсуждаемой сейчас проблемой является резкая стратиграфическая граница между меловым и третичным периодами. Эта граница повсюду характеризуется принципиальной сменной формационного набора осадочных пород, животного мира и др. Предлагаются различные объяснения этих явлений, и одно из них предполагает, что граница обусловлена падением в океан крупнейшего метеорита, в результате чего испарилось несколько кубических километров воды и

резко изменился климат. Это предположение находит подтверждение в находках повышенного количества метеоритных сидерофильных элементов и платиноидов в осадочных породах соответствующего возраста. К группе импактных стеклообразных пород относится и основная масса тектитов. Главная их составляющая — стекла.

Наконец, стекла представляют собой также и непосредственный объект разработки. Они используются в промышленности для получения наполнителей, специальных теплоизоляционных материалов, как строительный материал. Выбор оптимальной технологии зависит от наших знаний структурно-химических параметров стекол. Из стекол могут извлекаться цезий и другие полезные компоненты. Стекловатые породы определяют поверхностные и приповерхностные условия становления эндогенной магмы, в которых формируются специфические виды месторождений полезных ископаемых (А.И. Смирнов, В.Н. Котляр, М.А. Фаворская). Поэтому изучение стекловатых пород необходимо в связи с прогнозными исследованиями на месторождения вулканогенных полезных ископаемых.

Вещество природных стекол находится в своеобразном и наименее исследованном состоянии — стеклообразном. Это состояние вещества, особенно в последнее время, стало объектом пристального изучения и фундаментальных и прикладных наук. Исследование природных стекол может оказаться полезным для обоих направлений прежде всего потому, что природные стекла зачастую формируются при условиях, которые невозможно осуществить экспериментально.

В 1981 г. в рамках двустороннего сотрудничества АН СССР и АН ЧССР была определена тема "Сравнительное комплексное исследование лунных и земных стекол эндогенного и экзогенного происхождения". Привлечение к исследованию специалистов различного профиля позволило изучить природные стекла разносторонне — от их геологической позиции до тонких структурно-химических характеристик. Наряду с земными при этом активно исследовались лунные стекла. Результаты проведенных работ обобщены в предлагаемой монографии.

Глава I

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СТЕКОЛ

В работе принята классификация стекол на геологической основе — по условиям их нахождения в природе (рис. 1). В соответствии с этим и определены фации стекол. Данные об условиях нахождения стекол в природе представляются важнейшими в их характеристике. Разные категории стекол изучены в этом отношении с различной полнотой. Так, многовековой геологический опыт показывает, что земные изверженные магматические стекла, составляющие главную массу известных нам стекол, встречаются в различной фациальной обстановке, которая, как правило, может быть однозначно определена по ряду геологических признаков. При этом большая часть изверженных стекол связана с вулканическими породами, интрузивные стекла относительно редки.

К категории "криптовзрывных" мы относим стекла, морфологические особенности и структурно-текстурные признаки которых свидетельствуют об образовании их при взрыве расплавленного или застывшего силикатного вещества, а геологическая позиция не позволяет в то же время однозначно интерпретировать их как вулканические образования.

В эту группу попадают стекловатые породы, образующиеся за счет расплавов ударного генезиса и получившие наименование "импактиты", а также тектиты — небольшие стеклянные тела неясного генезиса, рассеянные по поверхности некоторых районов Земли.

В отношении многих геологических структур, где обнаружены подобные стекла, до сих пор не выработаны единые представления о самой природе (эндогенной или экзогенной) источника взрыва.

Еще меньше данных о геологической позиции, а стало быть, и условиях образования лунных стекол, которые, к сожалению, слишком мало наблюдались в естественном залегании.

Вполне объяснимая диспропорция в полноте геологических данных о различных видах стекол может быть в какой-то степени компенсирована лишь высокой степенью изученности их вещественных характеристик. В соответствии с этим лунным стеклам в настоящей работе уделено особое внимание. Стекла являются существенным компонентом лунного грунта. Они встречаются в виде осколков, образуют сферическое уплотненное гантелевидные выделения, а также шлаки, корочки и пленки, покрывающие внутренние поверхности кратеров малых размеров (диаметром ~1 м). Широкое развитие стекол на поверхности Луны, особенно в материковой области, отмечалось и американскими астронавтами. Несомненно, что стекла на Луне имеют значительно более широкое распространение, чем на Земле.

В соответствии с принимаемой большинством исследователей концепцией о метеоритном происхождении лунных кратеров, генезис лунных стекол обычно определяется как импактный. Предполагается при этом, что стекла возникают вследствие аморфизации вещества при шоковых давлениях, а также при застывании расплавов, образовавшихся при взрыве пород.

Таким образом, рассмотренная группа стекол характеризует расплавы, воз-

Земные стекла						Лунные стекла						
Изверженные			Крипто-взрывные			Изверженные		Криптовзрывные				
Вулканические			Импактиты					Импактиты				
Наземные вулканические	Подводные вулканические	Интрузивные	Стекла плавления	Диалектовые	Конденсационные	Тектиты	Фульгуриты	Вулканические	Интрузивные	Стекла плавления	Конденсационные	Диалектовые

Р и с. 1. Геологическая классификация природных стекол

Площадь прямоугольников приблизительно отвечает относительной распространенности видов стекол на Земле и Луне

никающие при воздействии метеоритного вещества и "загрязненные" этим веществом. Они отличались высокой начальной температурой (в стеклах — пористость при отсутствии фаз, содержащих летучие, дендритовая форма кристаллов), практически не перемещались в пространстве (в стеклах — изометричная форма пор и железо-никелевых включений, наличие градиентов концентраций компонентов в зоне контакта с реликтами исходной породы), образовывали быстро застывавшие обособления малых объемов (в стеклах — изометричная форма пор, дендритовая раскристаллизация).

На Луне шире, чем на Земле, должны быть представлены конденсационные стекла. Предполагается, что в отсутствие атмосферы испаряющиеся компоненты силикатных расплавов (особенно высокотемпературных импактных) могут вновь конденсироваться на поверхности планеты в аморфном стеклообразном состоянии. Роль этого процесса могла быть особенно значительной при формировании небесных тел из протопланетного облака.

В то же время высказываются предположения о вулканическом происхождении некоторых лунных стекол. В частности, к подобной категории относятся так называемые "зеленые" и "оранжевые" стекла ультраосновного состава, собранные соответственно экспедициями "Аполлона-15" и "Аполлона-17" (табл. 1). Доводами в пользу вулканогенного генезиса этих стекол служат их высокая концентрация в отложениях, близость составов отдельных частиц, гомогенность, наличие правильных фенокристаллов и отсутствие признаков импактного происхождения (неоднородность; диалектовые, обломочные и дробленые кристаллы, пыль металлического железа). П. Бутлер [64] показал, что эти стекла обогащены по своей первичной ненарушенной поверхности коррелирующимися по концентрации Zn и S. Предполагается, что капли этих стекол образовались при разбрызгивании лавовых фонтанов. И. Делано и К. Ливи [67] указывают, что морские вулканические стекла характеризуются высоким отношением Mg/Al. Среди образцов, доставленных экспедициями "Аполлонов", они выделяют 19 типов вулканических стекол, которые, по их мнению, произошли из двух источников (см. табл. 1).

Не исключено, что магматические стекла эндогенного происхождения проявлены на Луне шире, чем это принято в настоящее время. Об этом свидетельствуют статистически установленная аналогия их составов наиболее распространенным кристаллическим магматическим породам Луны [26]. Указанная аналогия не

Таблица 1
Химический состав лунных морских вулканических стекол
(по И. Делано и К. Ливи) (в мас. %)

Окислы	"Аполлон-11" (зеленое)	"Аполлон-14" (зеленое А)	"Аполлон-14" (зеленое В)	"Аполлон-14" (низкотитанистое)	"Аполлон-15" (зеленое А)	"Аполлон-15" (зеленое С)
SiO ₂	43,7	44,1	44,8	46,0	45,5	48,8
TiO ₂	0,57	0,97	0,45	0,55	0,38	0,26
Al ₂ O ₃	7,96	6,71	7,14	6,30	7,75	7,74
Cr ₂ O ₃	0,46	0,56	0,54	0,58	0,56	0,57
FeO	21,5	23,1	19,8	18,2	19,7	16,5
MnO	—	0,28	0,24	0,21	0,22	0,19
MgO	17,0	16,6	19,1	19,9	17,2	18,2
CaO	8,44	7,94	8,03	9,24	8,65	8,57
Na ₂ O	—	0,07	0,06	0,11	—	—
K ₂ O	—	0,06	0,03	0,07	—	—

Окислы	"Аполлон-15" (зеленое Д)	"Аполлон-15" (зеленое Е)	"Аполлон-16" (зеленое)	"Аполлон-14" (желтое)	"Аполлон-11" (оранжевое)	"Аполлон-11" (оранжевое)
SiO ₂	45,1	45,2	43,9	40,8	37,3	37,9
TiO ₂	0,41	0,43	0,39	4,58	10,0	9,12
Al ₂ O ₃	7,43	7,44	7,83	6,16	5,68	5,63
Cr ₂ O ₃	0,55	0,54	0,39	0,41	0,63	0,65
FeO	20,3	19,8	21,9	24,7	23,7	23,7
MnO	0,22	0,22	0,24	0,30	—	—
MgO	17,6	18,3	16,9	14,8	14,3	14,9
CaO	8,43	8,15	8,44	7,74	7,62	7,41
Na ₂ O	—	—	—	0,42	0,31	0,36
K ₂ O	—	—	—	0,10	—	—

Окислы	"Аполлон-17" (оранжевое)	"Аполлон-14" (оранжевое)	"Аполлон-12" (красное)	"Аполлон-14" (черное)	"Аполлон-17" (низкотитани- стое)	"Аполлон-15" (желтое)	"Аполлон-15" (красное)
SiO ₂	38,5	39,2	33,4	34,0	45,3	42,9	35,6
TiO ₂	9,12	12,5	16,4	16,4	0,66	3,48	13,8
Al ₂ O ₃	5,79	5,69	4,60	4,6	9,60	8,30	7,15
Cr ₂ O ₃	0,69	0,86	0,84	0,92	0,40	0,59	0,77
FeO	22,9	22,2	23,9	24,5	19,6	22,1	21,9
MnO	—	0,31	0,30	0,31	0,26	0,27	0,26
MgO	14,9	14,5	13,0	13,3	15,0	13,5	12,1
CaO	7,40	7,04	6,27	6,9	9,40	7,50	7,89
Na ₂ O	0,38	0,28	0,05	0,23	0,27	0,45	0,49
K ₂ O	—	0,29	0,12	0,16	0,04	—	0,12

должна была бы наблюдаться, если бы стекла образовались в основном в результате импактного плавления разнородных элементов брекчий и реголита.

В различных горизонтах колонки АС "Луна-24" нами была выявлена еще одна категория стекол, по-видимому, специфических для реголита Моря Кризисов и имеющих, возможно, также эндогенный генезис.

Рассматриваемая категория лунных стекол отличается черно-серым до черного цветом, мы соответственно будем называть их черными. Наблюдаются изометричные частички с резкими ребрами, реже — каплевидные выделения.

Поверхность частиц не гладкая, но выглядит шероховатой, хотя и не пузыристой. Как и на других стеклах, на черных стеклах обнаруживаются прилипшие мелкие частички реголита и разнообразные проявления микроударных явлений — сколы, микрократеры, борозды. В черных стеклах не обнаруживается чужеродных обломков, включений металлического железа и слабо проявлена пузырчатость.

Химический состав черных стекол (в мас. %): SiO_2 — 50,98, TiO_2 — 0,71, Al_2O_3 — 10,54, Cr_2O_3 — 0,14, FeO — 20,73, MgO — 4,72, CaO — 12,18, Cl — следы; близок составу морских базальтов.

Характерной особенностью черных стекол является наличие линейной ориентированной структуры. Эта структура в электронном микроскопе наблюдается как на самой поверхности частиц, где она обычно с ней несогласна, так и во внутренних зонах, вскрытых кратерами и сколами трещин. Таким образом, эта линейная структура, по-видимому, характеризует строение вещества частиц во всем их объеме. Очевидно, линейная структура отражает определенную степень упорядочения этого вещества.

Другое его проявление — объемная микрокристаллизация, выявляемая в сколах с помощью сканирующего электронного микроскопа, а в полированных шлифах — в отраженных электронах при рентгеноспектральном анализе. Дальний порядок, отвечающий пироксену, определяется и по данным рентгеноструктурного анализа частичек в камере Гондольфи.

Приведенные данные свидетельствуют, что фрагменты черного стекла, скорее всего, не конденсационные, а образовались из взвешенных брызг низкотемпературного расплава или растрескивания больших застывших его объемов. Об этом свидетельствует и разнообразие их формы и равномерное распределение вторичных наростов на разных экспозиционных сторонах поверхности. Несомненно также, что силикатное вещество перед разбрызгиванием и застыванием уже было в той или иной степени упорядочено, что предопределило линейный характер структурирования и кристаллизацию, наблюдаемые в частичках стекла. Законсервированная линейная структура, обусловленная гидродинамикой расплава, указывает на существование относительно больших масс силикатного расплавленного вещества, способного к течению. Эти характеристики, а также состав, близкий к составу эндогенных морских базальтов, в совокупности с данными об отсутствии инородных и раздробленных включений минералов, пород, металлического железа, ярко проявленной пористости (признаков импактных расплавов) свидетельствуют скорее в пользу эндогенного магматического генезиса силикатного расплава, генерировавшего данные стекла. Относительно невысокой первичной температурой, которая в отличие от импактных свойственна эндогенным расплавам, объясняется и появление зачаточных фаз раскристаллизации даже в столь малых фрагментах.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

О СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА

Неорганическое вещество в природе существует в газообразном, жидком, твердом и плазменном агрегатном состояниях. При этом у твердого состояния имеются две формы: кристаллическая и аморфная. Стекло относится к последней форме и, подчеркиваем это, занимает по своим свойствам промежуточное положение между кристаллическим твердым и жидким состоянием. Оно может вести себя так же упруго, как кристаллические тела, и, как и жидкости, не имеет симметрии дальнего порядка. По определению, стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохладения расплава независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым.

Принято считать, что вещество находится в стеклообразном состоянии, если значение его вязкости лежит в пределах $10^{7,6}$ — $10^{17,0}$ П. При этом интервал с величиной от $10^{7,6}$ до $10^{10,6-12,0}$ П обычно обозначается как область размягчения или трансформации.

Экспериментально установлены зависимости физических свойств стекол от химизма и условий стеклования.

Цвет стекла. Установлено, что цвет стекла зависит от его состава, гомогенизации, степени выветривания, количества кристаллитов и т.п. Разница в цвете стекла отражает различный химический состав. При одинаковом химическом составе различия в цвете указывают на различие термальной истории.

Показатель преломления зависит от степени поляризуемости стекла и плотности его структуры. В чистом кварцевом стекле поляризуемость весьма низкая, и кварцевое стекло имеет низкий показатель преломления. Внесение, например, Na^+ нарушает ковалентность связей. Связь становится ионной, легче поляризуемой, и стекло приобретает более высокий показатель преломления. У силикатных стекол индекс преломления возрастает с температурой. Так как показатель преломления зависит от структуры стекла, большое значение имеет скорость охлаждения. Чем выше скорость охлаждения и меньше степень упорядочения стекла, тем более низкий показатель преломления.

Двойное лучепреломление. Обычно стекло представляет собой изотропное вещество. В том случае, когда стекло подвергается внутреннему напряжению, в нем проявляется двойное лучепреломление. Внутреннее напряжение может быть вызвано негомогенностями или неравномерным напряжением под воздействием давления, в результате шока, переохладения и т.п. При таком напряжении показатель преломления в направлении растяжения понижается, в направлении, перпендикулярном к растяжению, повышается. Если же поток света проходит через подобное стекло в направлении, отличающемся от направления оптической оси, наблюдается двойное лучепреломление. Максимального значения оно достигает тогда, когда поток света проходит перпендикулярно к оптической оси.

Рассеивание. Изучение рассеивания имеет большое значение для обнаружения микрогетерогенности стекла. Наиболее часто наблюдается явление Гиндаля, т.е. рассеивание света от мелких частиц, у которых во всех возможных направлениях происходит дифракция света. Рассеивание света визуальное регистрируется уже в том случае, когда центры рассеивания достигают диаметра 10—20 нм. В том случае, когда их размер больше, чем 100 нм, и концентрация высокая, стекло кажется помутневшим. При размерах неоднородностей выше 1000 нм стекло

непрозрачно. Рассеянный свет может модулироваться также вибрациями молекул и флуктуациями концентрации.

Плотность стекол является весьма чутким индикатором их состава. Только в исключительных случаях изменение содержания оксидов в стекле не сопровождается изменением плотности. Главным препятствием при измерении плотности является присутствие кристаллитов и пузырьков в стекле.

Прочность стекла при растяжении приблизительно в 10—15 раз меньше, чем при сжатии. Структурные негомогенности и нарушения поверхности вызывают уменьшение механической прочности на 0,2—0,3% по сравнению с теоретической. В сухом воздухе прочность стекла на 45% выше, чем в воде. Влияние химического состава на прочность незначительно. Окислы SiO_2 и Al_2O_3 несколько повышают ее.

Вязкость. Хотя по своей структуре стекло подобно жидкостям, по своим механическим свойствам оно приближается к кристаллическим веществам. Стекло имеет весьма ограниченную способность к течению.

Теория и эксперимент установили также влияние на некоторые основные свойства стекол отдельных компонентов их состава.

Кремний — один из главных компонентов силикатных стекол. Он отличается относительно малым ионным радиусом ($0,26 \cdot 10^{-10}$ м) и высокой прочностью связи Si—O. Прочностью этой связи обусловлена высокая точка плавления кварца (1713°C). При переходе в расплав все связи не разрываются, и в расплаве сохраняются реликты низкотемпературных структур. Основная структурная единица, в которой кремнезем выступает в кварцевых и силикатных стеклах, представляет собой тетраэдр, в центре которого расположен кремний, а в вершинах — четыре кислорода. Тетраэдры расположены в жесткой трехмерной неперриодической сети. Они группируются в аномальные кольца с шестью элементами, напоминающие кольца структуры кристобалита.

При высоких содержаниях Si в стекле обычно присутствуют кварцевые шлиры, возникающие уже при незначительном колебании содержания SiO_2 в стекломассе. Течение стекломассы приводит к их быстрому растворению. Так, шпир, содержащий избыток SiO_2 , исчезает во вращающемся расплаве (1 об/мин) за 16 мин, в то время как в стационарном расплаве растворение резко замедлено и в соответствии с расчетом продолжалось бы несколько лет.

Физические свойства чистого кварцевого стекла резко отличаются от свойств силикатных многокомпонентных стекол. В отличие от последних плотность кварцевого стекла, например, выше у быстроохлажденной модификации, чем у стекла, охлаждаемого медленно; она составляет приблизительно $2,20 \text{ г/см}^3$. Прочность при растяжении — 60 МПа.

Кислород образует около 95% объема природных силикатных стекол. Предполагается, что кислород присутствует в стеклах в трех состояниях:

1) в виде кислородной сети. В зависимости от состава стекла он в этом случае деформируется катионами, которые в соответствии со своим силовым полем его поляризуют. Степень поляризуемости кислорода оказывает большое влияние на выветривание и растворение стекла.

2) как составная часть надстеклоной атмосферы. Кислород оказывает влияние на окислительно-восстановительные реакции между составляющими стекла.

3) как составная часть газовой фазы пузырьков. Растворимость и диффузия кислорода в стекломассе высокие. Поэтому кислород редко сохраняется в пузырьках природных стекол.

Поляризуемость кислорода имеет особое значение для химической стойкости стекла. Поляризация возникает из-за неравенства силовых полей в связях Si—O—металл. В том случае, когда вода воздействует на стекло, происходит поверхностный обмен ионов одновалентных щелочных металлов и водорода, в поляризованный кислород проникает протон и возникает связь OH. Поляриза-

цией кислорода под влиянием двухвалентного катиона Ca^{2+} объясняют также химическую стойкость двухкомпонентных стекол $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Вода в стекле присутствует в форме группы OH . Она понижает вязкость стекла, поверхностное натяжение и механическую прочность. У некоторых стекол (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) вода в значительной степени способствует разделению на несмешиваемые фазы.

Алюминий создает в стекле октаэдры или тетраэдры, в зависимости от вида и количества щелочей. При соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1:1$ алюминий обычно существует в тетраэдрической форме. Тетраэдры (AlO_4) и (SiO_4) близки по размерам, так что могут быть взаимозаменяемы. Характер воздействия алюминия на свойства стекол зависит от его содержания. Малые количества алюминия (до 40%) увеличивают химическую стойкость стекол, подавляют склонность к кристаллизации, в значительной степени понижают вязкость. Сорбированный Al^{3+} вызывает изменение знака поверхностного двойного слоя, понижение отрицательного потенциала и в связи с этим и адсорбирующих свойств стекла.

Калий и натрий оказывают сходное влияние на свойства стекла.

1. Оба элемента имеют большие диаметры ионов, поэтому понижают плотность и увеличивают удельный объем.

2. Связь кремния с кислородом приблизительно в десять раз более сильная, чем обоих щелочей с кислородом. Низкая прочность связи является причиной того, что оба элемента понижают химическую стойкость стекла.

Щелочи улетучиваются из расплава и имеют тенденцию перемещаться к поверхности стекла. В то же время:

1) натрий по сравнению с калием более электроположительный. В его присутствии в стекле лучше окисляется Fe^{2+} на Fe^{3+} ;

2) K_2O повышает растворимость SiO_2 в расплаве гораздо лучше, чем Na_2O ;

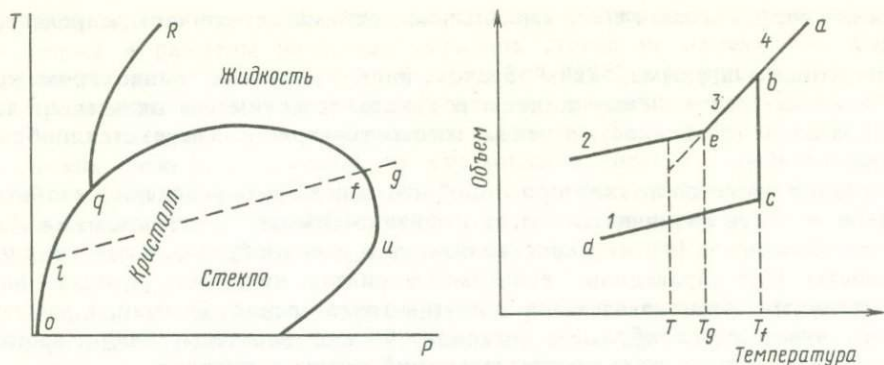
3) большинство натриевых силикатов имеют более низкие точки плавления, чем их калиевые аналоги. K_2O в большей степени, чем Na_2O , способствует стеклообразованию;

4) K_2O в большинстве случаев не способствует сепарации на несмешивающиеся фазы и подавляет минерализационное воздействие фтора.

Кальций. Активный радиус Ca^{2+} близок радиусу Na^+ , но ионный потенциал у Ca^{2+} в два раза больше. Поэтому кальций увеличивает прочность связи в структуре стекла, что находит отражение в различных свойствах стекла: 1 мас. % CaO повышает плотность стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ на 0,004. Параллельно с плотностью повышается и показатель преломления: 1 мас. % CaO повышает показатель преломления на 0,0015. Добавление Ca^{2+} особенно сказывается на механической прочности. При замене Na_2O на CaO прочность стекла при растяжении увеличивается в 10 раз, модуль упругости и твердости по Виккерсу — в два раза. Ca^{2+} понижает вязкость расплава при низких температурах и повышает вязкость расплава при высоких температурах. CaO способствует проявлению несмесимости в силикатном расплаве. В системе $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ происходит выделение некристаллической фазы SiO_2 . В отслоившихся капельках стеклообразного кремнезема легко наблюдаются зародыши будущего кварца, а в остальной стеклообразной фазе — будущего полевого шпата.

Магний в стекле может выступать в тетраэдрической и октаэдрической формах. Характерно, что он находится преимущественно в более высокой координации. MgO в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ в значительной степени понижает температуру ликвидуса и скорость кристаллизации. В том случае, когда MgO присутствует в стеклах без CaO , он повышает T плавления; точка плавления MgO 2800°C .

Магний понижает плотность стекол, улучшает механические свойства, по сравнению с кальцием понижает химическую стойкость. MgO , как и CaO , не окрашивает стекла.



Р и с. 2. Диаграмма состояния твердого тела [45]

Р и с. 3. Соотношение между стеклообразной, жидкой и твердой фазами

1 — кристаллическая фаза; 2 — стеклообразная фаза; 3 — переохлажденная жидкость; 4 — жидкая фаза

Таким образом, устанавливается корреляция между составом и свойствами стекол. Однако связь эта не аддитивная. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии взаимодействия между отдельными компонентами стекол. Так, например, чисто калиевые или чисто натриевые стекла имеют удельное сопротивление на четыре порядка меньше, чем стекла, содержащие Na—K в соотношении 2:3.

Согласно классической теории Г. Таммана [45], стекло не имеет особого поля на диаграмме состояния (рис. 2). Стекло как переохлажденная жидкость, будучи термодинамически неустойчивым, занимает поле кристаллического состояния $olqfu$. Температура, при которой стекло размягчается, изменяется с ростом давления на кривой lqf . В поле $olqfu$ стекло неустойчиво, но кристаллизация его может не проявиться из-за действия кинетических факторов. По Г. Тамману, стеклообразное состояние все же может быть стабильным при температурах и давлениях, лежащих вправо от отрезка $lqfu$ и ниже lfg . Здесь находится область устойчивого стеклообразного состояния, которое, однако, не ограничено кривой равновесия с полем жидкого состояния, и наблюдается непрерывный переход из жидкого состояния в стеклообразное. Существует ли в действительности такая область, экспериментально не проверено.

Общие феноменологические соотношения между жидким, твердым кристаллическим и стекловатым состоянием видны на диаграмме (рис. 3).

При охлаждении жидкости в общем случае ее объем уменьшается по прямой ab . Если скорость охлаждения достаточно мала и в расплаве присутствуют центры кристаллизации, при T_f произойдет кристаллизация, сопровождающаяся уменьшением объема на величину bc . При дальнейшем охлаждении объем кристаллического вещества уменьшается по прямой cd . Если же скорость охлаждения велика, кристаллизация в T_f не происходит, а объем переохлажденной жидкости изменяется по be . При температуре T_g (она зависит от скорости охлаждения) происходит перегиб линии, и дальше она идет почти параллельно линии изменения объема кристаллического вещества. T_g — температура стеклования, или температура начала интервала размягчения: при температурах более низких, чем T_g , вещество — стекло. Вязкость вещества при T_g около 10^{13} П. Если стекло выдерживать при некоторой температуре T , несколько меньшей T_g , то его объем будет уменьшаться, пока не достигнет значения, отвечающего точке пересечения ординаты с прямой изменения свойств жидкости (другие свойства вещества также соответственно изменяются). Этот процесс достижения стеклом более устойчивого состояния называется стабилизацией. Стабилизация происходит лишь при температурах, меньших T_g . При дальнейшей выдержке вещества

возможна кристаллизация его с уменьшением объема до величины, определяемой линией dc .

Приведенная диаграмма, таким образом, иллюстрирует не только промежуточное положение стекла между жидким и кристаллическим состоянием, но также принципиальную возможность перехода жидкость—кристалл через стеклообразное состояние.

Реализация этого состояния при подобном переходе определяется свойствами расплавов веществ различного класса и физико-химическими условиями. Существует представление [2], что кристаллизация и стеклообразование — процессы-антагонисты. Оно справедливо, если рассматривать, например, расплавы металлов и силикатов. Однако известна и другая точка зрения. Тамман, в частности, полагает, что в стеклообразное состояние можно перевести любое вещество, если подобрать и выдержать соответствующий режим остывания.

Приведенные данные о соответствии свойств стекол их химизму свидетельствуют о существовании определенного порядка в строении стекол. Однако принципы этого порядка не расшифрованы до сих пор и широко обсуждаются в литературе. При этом учитываются данные о строении расплавов.

Современная теория рассматривает расплав как квазикристаллическое состояние — согласованность частиц, структуру которой можно сопоставить с определенной кристаллической решеткой с учетом позиционного и ориентационного разупорядочения и некоторого увеличения периода решетки, происходящих при плавлении.

Наличие определенной упорядоченности расплава доказывается влиянием его предкристаллизационного теплового прошлого на кристаллизационные свойства. Установлено, что каждой температуре соответствует своя конфигурация, взаимное расположение частиц расплава и переход из одного состояния в другое носят релаксационный характер. При этом время релаксации изменяется пропорционально вязкости.

Предполагается, что упорядоченность расплава определяется существованием в нем "доменов", "кластеров", "комплексов", "миналов" полимерных катионно-анионных ассоциаций частиц, из которых в дальнейшем развивались кристаллы [55]. Эти ассоциации отличаются тем, что при присоединении к ним новых частиц заполнение пространства продолжается в определенном порядке и без пропусков, по принципу становления кристаллических решеток, хотя и с возможным искажением. Если состав расплава отвечает определенному химическому соединению, то расплав обогащается доменами этого соединения. При отклонении состава расплава от стехиометрического в нем (расплаве) возникают также домены, отвечающие соединению смежного поля диаграммы равновесия; это затормаживает рост первичной фазы. Наконец, в расплавах, отвечающих по своему составу фазовой границе, сосуществуют домены двух или нескольких соединений, и вероятность роста кристаллов каждого из них здесь резко уменьшается.

Наряду с "кристаллическими" доменами в расплаве присутствуют "антикристаллические" группировки, термодинамическая устойчивость которых сопоставима с устойчивостью кристаллических зародышей. В "антикристаллических" группировках правильная упаковка частиц в трех измерениях отсутствует. Существует ряд расплавов, у которых при приближении температуры к температуре плавления наблюдается усиленное образование подобных группировок. Блокирование их вызывает резкое возрастание вязкости и стеклование расплавов.

Еще более отчетливо структурирование выявляется в стекле. Его определяет, в первую очередь, микронеоднородность, подтвержденная прямыми опытами О.С. Молчановой (1955 г.). В этих опытах из кремнийсодержащих стекол выщелачивались кислотами натриевая и калиево-боратная составляющие,

а остающееся стекло на 95—96% оказывалось сложенным кремнеземом. При этом форма и размеры исходных образцов стекла не изменяются. Согласно экспериментальным данным В.А. Флоринской (1965 г.), при плавлении силикатов происходит возникновение в расплаве двух различных силикатов (кремнезема и силиката с высоким содержанием катиона). Размер частиц регулируется термическим режимом, а состав их стремится к составу определенных химических соединений. Наконец, работы по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами Е.А. Порай-Кошица и др. показали существование в стеклах микрообластей (до 200 Å) неоднородностей, отличающихся средней электронной плотностью.

Полученный к настоящему времени обширный статистический материал по разнообразным (рентгеновский, инфракрасный и др.) спектрам различных силикатных стекол не только выявляет неоднородность последних, но и позволяет подразделить их на группы. Эти группы отвечают соответствующим группам кристаллических фаз. Так, установлено, что спектры стекол ортосиликатов отличаются от спектров стекол мета- и цепочечных силикатов, но близки для различных соединений внутри групп. Как известно, эти силикатные группы, основу которых составляют кремнекислородные радикалы, в кристаллическом выражении разнятся прежде всего природой катионов (размер, валентность). Следовательно, можно говорить о наличии в силикатных стеклах по крайней мере двух мотивов упорядочения: одного, связанного с катионной группой, и второго, обусловленного кремнекислородными радикалами.

Неоднородности, обнаруженные в расплавах и стеклах, изучались на основе анализа рассеяния (дифракции) рентгеновских лучей под малыми углами, диаграмм состояния, электронно-микроскопических исследований. Было показано [56], в частности, что диаграммы состояния многих силикатных систем с неоднородностями имеют перегибы, соответствующие жидкостному и метастабильному ликвационному фазовому разделению. Это позволило установить ликвационную природу неоднородностей. Наконец, электронно-микроскопические исследования, проведенные Фогелем [48], непосредственно обнаружили в стеклах каплевидные микровключения относительно упорядоченного вещества, очевидно, как это и должно быть при ликвации, расположенные в разупорядоченной матрице. Состав каплевидной стеклофазы приближается к составу устойчивых кристаллических соединений. Установление ликвационной природы неоднородностей свидетельствует об относительной упорядоченности системы, поскольку беспорядочное расположение компонентов по всему объему стекла сменяется здесь закономерной их агрегацией.

Получили распространение и представления о наличии дефектов в непрерывной структуре стекла. Чем выше температура застывания стекла, тем больше подобных дефектов. Эти представления основаны на специальных экспериментальных работах [84], исследовавших диффузию Li, Na, K, Pb, Cs в силикатных стеклах альбитового, ортоклазового и обсидианового состава. Установленные в этих опытах энергии активации, диффузии коррелируются с величиной ионных радиусов элементов. При этом значение энергии активации резко возрастает для ионов, радиус которых заметно превышает радиус иона кислорода. Полученные результаты дают основания рассматривать структуру стекла как конструкцию, имеющую большое число "атомных" вакансий. Эти вакансии используются диффундирующими катионами. Если при этом их радиус невелик и им не приходится деформировать структуру стекла, то и энергия активации будет невысокой. Предполагаемая модель объясняет и относительно высокие по сравнению с соответствующими кристаллами значения коэффициента диффузии в стеклах.

Высокая структурная упорядоченность стекол определяет их относительную по сравнению с жидкостью термодинамическую близость к кристаллическому

состоянию, что подтверждается данными по плавлению кристаллов. Экспериментальные работы Г. Роусона (1950 г.) и Ю.П. Дикова (1975 г.) позволили обнаружить стеклообразное состояние, возникающее при плавлении ряда порообразующих минералов. Природные диаплектовые минералы также служат примером подобных соотношений. В этих образованиях кристаллическое состояние сменяется аморфным, стеклообразным, относительная упорядоченность которого определяется сохранением первичной формы минералов, без перехода в жидкое состояние. Явления разупорядочивания кристаллов объяснимы с позиций дефектной теории кристаллов. Как известно, дефектные структуры термодинамически более стабильны, чем идеальные совершенные структуры. Поэтому в кристаллах, даже полностью отоженных и равновесных, всегда сохраняется конечная доля дефектов решетки. По этой теории, стекло — предельно дефектный кристалл. Однако здесь важно подчеркнуть, что диаплектовое стеклообразование предшествует плавлению минералов.

Таким образом, структура кристаллического, стеклообразного и жидкого состояния вещества подтверждает их диалектическое единство: в жидкости мы обнаруживаем участки, упорядоченные по образу и подобию соответствующих кристаллических фаз и стекол, а в кристаллах благодаря дефектам закономерно возникают области разупорядочения. Указанные соотношения соответствуют в то же время основным положениям термодинамики, согласно которым внутренняя энергия каждого из этих состояний для одного и того же состава характеризуется некоторым интервалом, хотя в общем случае закономерно уменьшается от расплава через стеклообразное состояние к кристаллическому.

Внутреннее строение стекол не расшифровано до сих пор и широко обсуждается в литературе. По Аппену- [2], в разработке теории стекла существуют три главных направления, имеющих, однако, сходные представления по некоторым положениям. В 1921 г. А.А. Лебедев предположил, что силикатное вещество представляет собой агрегат высокодисперсных кристаллитов, среди которых преимущественно развиты кристаллиты кварца. Дальнейшие исследования показали, что структура силикатных стекол не может рассматриваться просто как скопление субмикрорекристаллических образований различных силикатов и кремнезема, скрепленных аморфными прослойками. Под кристаллитами теперь понимают микрообласти с деформированно-упорядоченным расположением атомов, несущие черты соответствующих кристаллических решеток.

По мнению Н.В. Белова [6], структуру стекла можно представить в виде конгломерата из более или менее крупных "эмбрионов" — силикатных образований, близких к тем, которые намечаются фигуративной точкой в соответствующей системе из окислов. В этих эмбрионах тетраэдры SiO_4 сохраняют свою значимость основных силикатных кирпичей, но различные эмбрионы тесно связаны между собой непрерывно отрывающимися и вновь садящимися на тех же или соседних эмбрионах нейтральными уголковыми молекулами SiO_2 , что и позволяет сохранять сплошность стекляной массы. Сама агрегация эмбрионов определяется при этом структурным стержнем, создаваемым катионами (например, Mg-октаэдрами в пироксеновом стекле).

Основные положения другой модели — непрерывной аморфной структуры стекла впервые были высказаны В. Захариансеном в 1932 г. Анализируя структуру стекла, Захариансен отметил, что межатомные силы в оксидном стекле должны быть подобны силам в соответствующем кристалле, поскольку механические свойства двух форм близки. В стекле атомы должны образовывать 3-мерную сетку, но без периодичности, как в кристаллах. Сетка стекла характеризуется бесконечно большой элементарной ячейкой, содержащей бесконечное число атомов, среди которых не существует двух структурно-эквивалент-

ных. При нагревании связи рвутся постепенно и стекло плавится постепенно. Захарянсен вывел свои критерии стеклообразования. Для образования стекол сложного состава должны быть выдержаны следующие требования: 1) в веществе содержится большой процент катионов, окруженных кислородными тетраэдрами или треугольниками; 2) эти тетраэдры или треугольники имеют друг с другом только общие вершины; 3) некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют связей с любыми другими катионами. Катионы, образующие вместе с кислородом стеклообразную сетку, называются стеклообразующими (Si, Al и др.), не образующие ее и располагающиеся в относительно больших пустотах сетки (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.) — модифицирующие катионы. Сейчас установлено, что распределение ионов-модификаторов подвержено большим флуктуациям и они склонны образовывать скопления.

Третья модель — аморфной дифференцированной структуры стекол исходит из представления о том, что стекла нельзя считать вполне однородными системами. Силикатные стекла, согласно этой модели, построены из прочного кремнеземистого скелета и пропитывающей его второй составляющей — силикатов щелочных и щелочноземельных металлов.

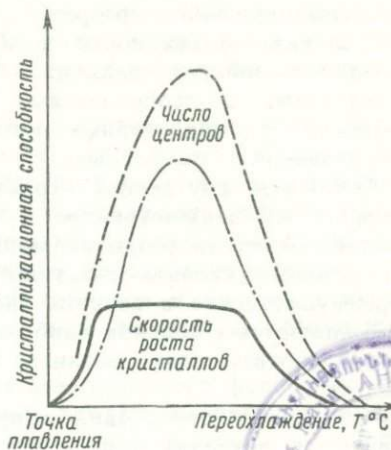
По Мориа, стекло состоит из двух фаз: 1-ю фазу образуют частично упорядоченные высокомолекулярные обособления силикатов щелочных и щелочноземельных металлов в форме клеток или капель; 2-я фаза — существенно кремнеземистая и полностью аморфна. В нее погружена фаза 1. Ее количество зависит от температуры образования стекла.

При быстром охлаждении преобладает аморфная фаза 2. В том случае, когда температура понижается относительно медленно, в стекле возникают частично упорядоченные мицеллы фазы 1, постепенно увеличивающие свой объем. В результате ассоциации мицелл в стекле возникает каплеобразная или каналобразная структура, которую можно наблюдать с помощью электронного или даже оптического микроскопа.

Изучение законов, управляющих кристаллизацией переохлажденных жидкостей, в том числе стекол, занимались Г. Тамман и его сотрудники [45].

Установлено, что ни один минерал не может кристаллизоваться при температуре выше точки его плавления. Однако в точке плавления — состоянии кинетического равновесия, при котором число атомов, переходящих за единицу времени из кристаллической фазы в изотропный расплав, равно числу атомов, которые перестраиваются за то же время из расплава в кристалл. Только переохлаждение вызывает рост кристаллов и образование новых центров кристаллизации. Эти общие закономерности кристаллизации для различных классов веществ реализуются по-разному. У одних веществ при охлаждении ниже T плавления относительно велика скорость образования зародышей и роста кристаллов — они постепенно кристаллизуются, у других — эти процессы идут очень медленно — подобные вещества стеклуются.

Установлен общий характер зависимости кристаллизационной способности от степени переохлаждения (рис. 4). Кристаллизационная способность при заданной степени переохлаждения есть функция факторов: скорости образования центров кристаллизации, измеряемой числом спонтанно образующихся зародышей в



Р и с. 4. Зависимость скорости кристаллизации от степени переохлаждения [45]

единице объема в единицу времени, и скорости кристаллизации, определяющейся ростом центров кристаллизации (в миллиметрах) в единицу времени. Чем больше относительная скорость кристаллизации, тем более плоским оказывается ее максимум. Если скорость кристаллизации велика, то можно ожидать, что максимум ее не изменится в области температур от 20 до 70°С ниже точки плавления. Если наложить друг на друга кривые спонтанного образования зародышей и скорости кристаллизации в зависимости от переохлаждения, то полученная кривая кристаллизационной способности будет иметь максимум, соответствующий оптимальным условиям кристаллизации. Во всех случаях он будет находиться ниже температуры плавления. Чтобы установить состояние оптимальной кристаллизации, весьма существенно поддерживать достаточно крутой температурный градиент в переохлажденном расплаве.

Большая часть изученных нами объектов отвечает приведенному выше определению стекол и образовалась при остывании расплавов. Наряду с ними в природе обнаружены стеклообразные аморфные объекты, сформировавшиеся при разрушении кристаллических фаз. Они получили название "диаплектовых стекол". Диаплектовые стекла по своей плотности занимают промежуточное положение между кристаллическими фазами и стеклами плавления. Эти стеклообразные фазы также исследовались в предлагаемой работе. Наиболее же распространенной в природе категорией исследованных объектов явились стекловатые образования — породы, в которых стекло присутствует совместно с кристаллическими фазами.

Глава III

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СТЕКОЛ — ИНДИКАТОР ИХ ПРИРОДЫ

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ СТЕКОЛ ИНТРУЗИВНОЙ И ЭФФУЗИВНОЙ ФАЦИЙ

Интрузивные субвулканические стекла не всегда легко отличаются от собственно эффузивных, излившихся образований, так как по ряду характеристик и прежде всего по структурному положению они сходны с вулканическими покровами и потоками. Нередко поэтому пластовые интрузии ошибочно определяются как покровные образования и причисляются к основным элементам стратифицированного разреза.

Условия обнаженности в исследованных нами районах, распространение позднемезозойских вулканитов Монголии благоприятствовали наблюдениям за контактами и особенностями строения магматических тел, что позволило выявить ряд характерных признаков интрузивных пластин, отличающих эти образования от покровных.

Элементы внутренней структуры эффузивных тел так или иначе подчеркивают их асимметричное в вертикальном сечении строение. В частности, можно отметить различия мощности зон обожженных шлаков, приуроченных к эндоконтактовым участкам покровов, распространение пористых пород преимущественно в верхних частях излившихся тел и т.п. Нередко в потоках наблюдаются смещения наиболее раскристаллизованных пород к нижней части тел и соответственно развитие более широкой стекловатой зоны в их верхних частях.

Одним из проявлений структурной асимметрии покровных образований являются различия в форме и строении верхнего и нижнего контактов. При

излиянии лавы на недиагенезированные осадки нижняя поверхность излившихся тел, как правило, образуется в условиях активного механического взаимодействия потока и его ложа. При залегании на скальных породах подошва потока повторяет эрозионную поверхность основания, не нарушая ее. В общем случае нижний контакт, форма которого обусловлена строением и состоянием подстилающей поверхности, непараллелен и неподобен верхнему; он более сложенный. Форма верхнего контакта сглаживается в зависимости от текучести лав.

Интрузивные пластовые тела в отличие от излившихся образований, как правило, характеризуются симметричным по отношению к контактам строением. Это проявляется в подобии структур и текстур пород у противоположных контактов, в последовательной смене слабо раскристаллизованных или стекловатых пород раскристаллизованными и т.д.

Одна из отличительных особенностей трещинных интрузий связана с развитием флюидальных структур в приконтактных частях. Такие структуры широко проявлены, в частности, в пластовых залежах, где отмечаются как у лежачего, так и у висячего контакта.

В интрузивных телах, кроме того, показательна функциональная зависимость степени раскристаллизации пород от положения относительно контактов. Нередко стекловатые у контактов породы симметрично к центру сменяются хорошо раскристаллизованными образованиями вплоть до полнокристаллических. Так, для ряда риолитовых интрузий района сомона Уль-Баян-Мунх (Монголия) в эндоконтактных участках устанавливается широкое развитие магматических стекол. Они начинаются непосредственно у контакта и нередко обладают флюидальным строением. В глубь тела стекла сменяются флюидальными неполнокристаллическими породами, а в центральных его частях — породами, раскристаллизованными до гранит-порфиров.

Наконец, сами контакты пластовых интрузий в отличие от эффузивов обычно подобны и параллельны друг другу и, как правило, по конфигурации приближаются к плоскостным поверхностям. Лишь иногда наблюдаются нарушающие эти плоскости апофизы, а также вклинивания-провесы пород кровли или подошвы, отвечающие интрузивным соотношениям с вмещающими толщами. Такой характер контактов обусловлен, по-видимому, внедрением магмы в трещины отслаивания, возникающие в консолидированных толщах вдоль поверхностей напластования.

Для интрузий характерно также псевдослоистое строение, обусловленное чередованием "слоев", сложенных, с одной стороны, раскристаллизованными магматическими породами, с другой — обломочными породами, близкими по составу этим магматитам. Переходы между всеми породами бывают постепенные и резкие. Обломочные породы в интрузиях описаны во многих областях под названием туффитов, криптовулканитов, автобрекчий и т.п.

Примером подобных образований может быть пластовое тело мощностью до 14 м, наблюдавшееся нами в районе колодца Онгин-Худук (Монголия) в поле распространения меловых базальтоидов. Оно сложено породами, отвечающими по составу граносиенитам. Тело выглядит как слоистая пачка чередующихся алевролитовидных и песчаниковидных пород, местами косослоистых. Подобный облик породы приобретают за счет ритмичного чередования стекловатых прослоев и прослоев, насыщенных кристаллами санидина и кварца, а также "слоев", сложенных магматическими брекчиями того же состава. Мощности их варьируют от долей сантиметра до 10—30 см.

Для интрузий характерно наличие признаков многоэтапного формирования. Так, в 15 км к северо-северо-востоку от сомона Мунх-Хан (Монголия) расположено прижерловое тело обсидианов и перлитов, обнаженное на площади около

0,08 км². Перлиты, преобладающие здесь, образовались в результате гидратации обсидианов: реликты последних наблюдаются в поле распространения перлитов, а прожилки перлитов пронизывают массив обсидианов. Внутри тела присутствуют также дайки кислого стекла и штоки кварцевых липаритов и их автомагматических брекчий. Кроме того, здесь же наблюдаются дайки микрогранитов, секущие перлиты и в свою очередь прорываемые кварцевыми риолитами.

Показателем интрузивной природы магматических пластовых залежей являются переходы их из стратиформного положения в резко несогласное. Нередко такие интрузии многоэтажные и состоят из нескольких субпластовых образований, расположенных на различных стратиграфических уровнях и соединенных секущими стратификацию перемычками. Положение пластовых тел при этом обычно контролируется механически слабыми участками — границами напластования и горизонтами слабо консолидированных пород. Подобные соотношения достаточно распространенные, поэтому нам представляется, что встречающиеся в литературе описания непрерывных переходов из даек в пластовые залежи в том случае, когда специально не оговариваются фациальные признаки последних, скорее всего, свидетельствуют об их интрузивной породе. Это заключение опирается и на данные современной вулканологии, из которых следует, что лавовые потоки, за исключением экструзивных куполов, пространственно разобщены со своими корнями. Разрыв между эффузивной и жерловой фациями, по-видимому, обусловлен либо отходом магматической колонны, либо эксплозиями последних вязких порций расплава в конце извержения.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ СТЕКОЛ — ИНДИКАТОР ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА ИСХОДНЫХ РАСПЛАВОВ

Изверженные стекла

Эндогенные изверженные земные стекла образуются в различной фациальной обстановке, но большей частью в связи с вулканическими процессами.

Вулканические стекла. Наземные вулканические стекла. Наземные вулканические стекла основного и среднего состава, как правило, не слагают целиком геологического тела, однако в тех или иных количествах стекла присутствуют в каждом из таких тел.

В лавовых потоках стекла обычно приурочены к донной части и в меньшей степени — к кровле, реже наблюдаются линзы стекла в центральных частях потока. Мощности таких стекловатых зон составляют от нескольких сантиметров до десятков сантиметров и резко подчинены по отношению к мощности потока; переходы к закристаллизованным зонам как постепенные, так и резкие. В стекловатых зонах иногда наблюдается слоистость, согласная с потоком. Подобные зоны распространения стекол зачастую сопровождаются высокой пористостью, свидетельствующей о высокой газонасыщенности и невысоком внешнем давлении при становлении.

Для некоторых лавовых потоков вулканов характерны полости и пещеры, достигающие иногда десятков метров в длину и более метра в высоту. В их крыше, дне, стенках наблюдаются дополнительные "вытеки" лавы из трещин, образующихся в уже застывших корках магматического вещества. Эти "вытеки", как правило, сложены стеклом.

Стекла в потоках отмечаются также и как один из ингредиентов неполно раскристаллизованной породы. В этом случае стекла слагают матрицу породы, в которой как бы погружены кристаллы.

Относительные содержания стекла резко возрастают в продуктах экспло-

зивной деятельности. Стекла образуют концентрические слои в бомбах, приуроченные обычно к их поверхностным зонам (подобные слои известны и во внутренних частях бомб), слагают пористые обломки причудливой формы в туфах.

Вулканические стекла кислого и щелочно-кислого состава распространены значительно шире основных и средних. Они зачастую слагают целиком отдельные геологические тела — экструзии, потоки, объем которых достигает нескольких кубических километров. В телах, относительно раскристаллизованных, стекла так же, как и в группе основных и средних пород, слагают приконтактные зоны, реже — отдельные зоны в центральных частях. Все эти стекла отличает причудливо изгибающаяся полосчатость. Весьма характерны "фьямме" — лепешкообразные стекловатые включения, погруженные в более кристаллическое и, как правило, иного химического состава вещество. В самих неполнокристаллических породах стекла — один из главных компонентов. Особенно широко стекла кислого состава распространены в туфах, являющихся, в свою очередь, одним из главных продуктов вулканической деятельности магмы подобного состава. Хорошо известна высокая пористость подобных стекол в выбросах лапиллиевой и бомбовой размерности и рогульчатая форма в более мелких фракциях.

Таким образом, наблюдаемые в потоке стекла фиксируют различные стадии дифференциации магматического вещества. Зоны приконтактных стекол и стеклованных линз внутри потоков наиболее близко отражают составы магматического источника, генерировавшего поток. Стекла, слагающие "вытеки" в лавовых пещерах и полостях, определяют состав дифференциатов, возникающих на ранних стадиях эволюции излившейся порции лавы. В стеклах, слагающих матрицу неполнокристаллической породы, "закален" состав и структура остаточного после кристаллизации магматического вещества.

Отметим, что вулканогенные разрезы, как правило, сложены стратифицированными сериями лавовых потоков. Поэтому стекла из последовательно залегающих потоков должны характеризовать и различные стадии дифференциации источника, а сравнение однотипных стекол разных потоков может выявить роль различных факторов в процессе эволюции магмы (время застывания, содержание летучих и т.п.).

Подводные вулканические стекла. Как известно, подводный вулканизм океанов представлен преимущественно породами основного состава. Породы океанов при этом более стекловаты, чем продукты наземных извержений, — увеличивается мощность эндоконтактных стекловатых зон, менее кристаллически центральные части потоков. Характерно формирование потоков пиллоу-лав со стекловатой коркой, окружающей отдельные шары. Описаны [39] также глубоководные протяженные потоки, характеризующиеся чрезвычайно малой мощностью (0,5—2—3 см). Эти потоки сложены практически нацело стеклом. Специфическими подводными вулканическими образованиями являются гиалокластиты, образующиеся в результате растрескивания стекол пиллоу-шаров при соприкосновении их с водой. Гиалокластиты пространственно и генетически связаны с шаровыми и подушечными лавами. Они образуются в результате растрескивания при быстром охлаждении мелких сфероидов и корок закалки крупных лавовых подушек — элементов грануляции соприкасающегося с водой расплава, а также от разрыва этих элементов, когда внутреннее газовое давление в них превосходило гидростатическое. Полулежащая при этом порода в общем случае состоит из мелких стекловатых коровых обломков (матрикс) и взвешенных в них кусков разорванных подушек. Характерная особенность гиалокластитов, особенно их разновидностей, связанных с разрушением относительно мелких элементов грануляции расплава, — практически полное отсутствие минеральных фаз.

Интрузивные стекла. Широко распространено мнение, что в интрузивном залегании магматические стекла не встречаются. Зачастую на основании только этого признака определяют и фациальную принадлежность пород. Тщательное прослеживание контактов геологических тел, содержащих стекла, показало, однако, что во многих случаях, особенно для пород кислого и щелочно-кислого состава, стекловатые тела, рассматривавшиеся как эффузивы, на самом деле представляют собой интрузивные тела магмы, внедрившейся в верхние горизонты коры [49].

Стекловатые основные породы отмечались в дайках, реже в силлах, в зонах их эндоконтактов. При этом подобные зоны зачастую отличаются повышенной пористостью. В центральных частях массивных интрузивных тел основного состава стекло лишь изредка встречается в интерстициях минералов. Наиболее стекловатыми являются фрагменты эруптивных брекчий, выполняющих жерла.

Кислые, щелочно-кислые стекловатые породы в интрузивном залегании слагают жерла, штоки, дайки, пластовые залежи. При этом зональность по отношению к контактам проявлена только в дайках и пластовых залежах — стекла обычно приурочены к эндоконтактам. Вместе с тем отмечаются линзы стекол и в центральных частях этих тел — эти линзы ориентированы в соответствии с напластованием, иногда изгибаются, имеют как резкие, так и постепенные переходы к соседним относительно раскристаллизованным породам. Известны также пластовые залежи и дайки, у которых однородная стекловатая матрица прослеживается на всю мощность (до 10 м). Как правило, в таких залежах отмечаются горизонты обломочных пород (они классифицируются как "криповулканы", "туффизиты"), имеющие резкие или постепенные контакты со стекловатыми разностями.

Глубина становления подобных стекловатых тел обычно не превышает первых сотен метров. Однако известны примеры и более глубоких залежей, в частности пластообразных серий, эндоконтактов и апофиз гипабиссальных полнокристаллических массивов. Эти тела, по-видимому, формировались не меньше, чем в километре от поверхности, т.е. на тех же глубинах, где возможно образование и полнокристаллических пород.

Криповзрывные стекла

Импактные стекла. По мнению большинства исследователей, импактиты образуются при падении на землю крупных метеоритов. Энергии, выделяющейся при этом процессе, сопровождающемся взрывом, достаточно для расплавления значительных масс горных пород.

Теория предполагает, что при падении метеорита на Землю возникает ударная волна, распространяющаяся от локального источника, в котором происходит быстрое выделение энергии со сверхзвуковой скоростью (5—40 км/с). Объем каждого элемента массы среды, через которую проходит ударная волна, быстро уменьшается и после снятия давления не полностью восстанавливается (в этом случае кривая изменения удельного объема в зависимости от давления соответствует ударной адиабате Гюгонио). При давлениях выше динамического предела упругости породы могут быть интенсивно раздроблены и пластически деформированы, а в предельных случаях и застеклованы. Температура внутри пород повышается за счет разрушения связей, остаточной энергии или тепловых потерь ударной волны, и при 500—1000 кбар порода мишени плавится. При давлениях >1 Мбар большинство пород испаряется.

За ударной волной моментально следует волна разрежения, которая распространяется со скоростью, превышающей скорость фронта ударной волны. Волна разрежения постепенно настигает ударную волну, и экстремальное давление быстро уменьшается.

Стадия сжатия при ударе относится к неизэнтропийным процессам, в то время как адиабатическое расширение вещества мишени, вызванное волной разрежения, является изэнтропийным процессом. Поэтому распространение ударной волны приводит к возрастанию энтропии.

Объем и глубина возникающего при падении метеорита расплава зависят и от массы метеорита, и от его скорости, и от свойств пород самой мишени. Предполагается, что по большей части он должен экскавироваться взрывом. Однако часть его вновь может упасть в кратерную воронку и вместе с обломками пород составить аллогенную брекчию. Многие земные криптовзрывные структуры, определяемые как метеоритные кратеры, содержат значительные объемы магматических пород, среди которых преобладают стекла. Стекла компактных расплавов характеризуются высокой пористостью, т.е. формируются в условиях разгрузки давления. Считают, что в крупных метеоритных кратерах расплав остается на дне последних после взрыва. Составы подобных расплавов отвечают составу пород мишени.

С ударными процессами связаны и так называемые диаплектовые стекла, возникающие в результате разупорядочивания кристаллической структуры минералов, но без нарушения кристаллической формы. Показатель преломления и плотность этих стекол выше, чем у обычных стекол того же состава. В настоящее время известны диаплектовые стекла, образующиеся по кварцу и полевому шпату (маскеленит).

Наконец, с ударными же процессами связаны и стекла, возникшие в результате конденсации силикатного пара. Подобные стекла, обогащенные кремнеземом (85—95% SiO_2), образуют сфероиды и корочки в пустотах и брекчиях.

Таким образом, стеклообразные продукты взрывных процессов могут слагать массивные породы за счет расплавов, оставшихся на дне кратеров, обломки, бомбы, фрагменты различного размера и формы, представляющие расплавы, выброшенные при взрыве, а также представлять диаплекты и сфероиды конденсатов.

Тектиты. Тектиты называются силикатные природные стекла, встречающиеся в виде отдельных фрагментов на поверхности Земли и не имеющие по своему химизму аналогов среди магматических пород. На Земле известны четыре ареала рассеяния, в которых встречаются тектиты (табл. 2).

Выделяется, кроме того, в бассейне р. Иргиз (Казахстан) ограниченная площадь (урочище Жаманшин), где также обнаружены стеклянные частицы, отвечающие по своим признакам тектитам [47]. Возраст этих частиц различен: $4,8 \pm 0,8$ млн. лет; $8,1 \pm 0,9$ млн. лет; менее 1 млн. лет.

Размеры тектитовых фрагментов от $<0,01$ мм до 20—30 см в поперечнике. По форме они чаще напоминают абрадированную гальку, иногда вытянутую. Некоторые австралийские тектиты имеют форму со скульптурой, обусловленной аэродинамической обработкой. В глубоководных осадках вблизи Австралии, Берега Слоновой Кости, Северной Америки обнаружены преимущественно сферические, а также гантелевидные частички размером около 0,1 мм.

Химические составы тектитов приведены в табл. 3 [46]. Особенности химизма тектитов обсуждались неоднократно (Лакруа, Новочек, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, О'Кифф, Чжао, К. Шнетцлер, У. Пинсон, П.В. Флоренский и др.). При региональных отличиях прежде всего отмечается удивительная близость составов для каждого ареала. В целом для них характерно относительно высокое содержание SiO_2 (68—82%), CaO (1,8—3,5%) и MgO (1,4—2,8%), железа, низкое содержание щелочей (по сравнению с изверженными породами той же концентрации кремнезема). K_2O обычно преобладает над Na_2O , а большая часть железа присутствует в виде закиси. Сумма $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ довольно постоянна (85—90%). Содержание воды низкое ($<0,02\%$). Концентрация второстепенных компонентов в общем соответствует концентрации их в кислых земных горных

Таблица 2
Тектиты на Земле [46]

Название	Местонахождение	Калий-аргоновый возраст, млн. лет	Число образцов
Австралиты	Австралия, Филиппины, о-в Биллитон, Индокитай, Таиланд, Суматра и др. районов Юго-Восточной Азии	0,7±0,1	$n \cdot 10^5$
Тектиты Берега Слоновой Кости	Берег Слоновой Кости	1,3±0,2	$n \cdot 10^2$
Молдавиты	Чехословакия	15±0,5	$n \cdot 10^4$
Тектиты Северной Америки	США (штаты Техас, Джорджия, о-в Мартас Виньярд)	34±0,1	$n \cdot 10^4$

Таблица 3
Химический состав тектитов (в мас.%)

Оксиды	Австралиты (17)*	Бедназиты (Северная Америка) (21)	Молдавиты (8)	Тектиты Берега Слоновой Кости (3)
SiO ₂	73,45	76,37	80,07	71,05
TiO ₂	0,70	0,76	0,80	0,70
Al ₂ O ₃	11,53	13,78	10,56	14,60
MgO	2,05	0,63	1,46	3,29
CaO	3,50	0,65	1,87	1,67
Na ₂ O	1,28	1,54	0,51	1,71
K ₂ O	2,28	2,08	2,95	1,53
FeO	4,54	3,81	2,29	5,51
P ₂ O ₅	—	0,04	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0,19	0,15	0,18
MnO	—	0,04	0,11	0,08

* Число усредненных анализов.

породах. В то же время в тектитах, как и в метеоритах, обнаружена повышенная концентрация Ni, хотя в отличие от метеоритов она коррелирует с концентрацией Sr, а не Co. Коэн [46] определил низкое отношение летучего Ge к нелетучему Ga, а Тэйлор и Эпштейн [46] установили, что отношения изотопов кислорода в тектитах имеют очень узкие вариации значений Δ (0,6—10,4%), которые не соответствуют точно значениям изверженных или осадочных пород, хотя и отвечают интервалу, установленному для первичного состава нашей планеты. Замеренные в тектитах отношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0,719$) близки к величине $^{87}\text{Sn}/^{86}\text{Sr}$ в обсидианах, образовавшихся как дифференциаты базальтового расплава.

Тектитовое стекло относительно гомогенно, хотя иногда отмечаются незначительные вариации в содержании окислов; тектитовые стекла лишь изредка содержат кристаллическую фазу (кварц, кристобалит), чаще в них наблюдаются включения лешательерита, связанные с ними газовые пузырьки, а также железо-никелевые шарики.

Как видно, свойства тектитов не постоянны, что, скорее всего, свидетельствует о различном происхождении отдельных представителей этой группы стекол.

Фульгуриты — это стекла, возникающие в результате плавления пород молнией. Они образуются обычно за счет песков и реже за счет скальных пород в виде корочек, капелек, иногда трубочек (до 10 см длиной и 4 мм диаметром).

Для фульгуритов характерно отсутствие кристаллитов, изохимическое плавление индивидуальных зерен и обусловленная этим высокая гетерогенность стекол. Это связано с быстрым плавлением и остыванием пород. Свойства фульгуритов зависят от исходного состава пород мишени и степени их переработки.

Подведем некоторые итоги. Стекла широко распространены на Земле и встречаются в различной фациальной обстановке. Они являются главным вещественным проявлением ряда геологических процессов. Особенности их геологической позиции и соотношения с другими магматическими образованиями во многих случаях позволяют определять генезис магматических пород и фациальные условия их становления. Так, общая закономерность заключается в увеличении роли стекол при переходе от основных к кислым, от крупных геологических тел к малообъемным и от глубинных залежей к приповерхностным. Эта закономерность наиболее четко реализуется в изверженных образованиях. Нарушение ее, скорее всего, свидетельствует о проявлении иных процессов. Например, относительно широкое развитие стекол основного и среднего состава может определяться взрывными явлениями, а в отношении к отдельным крупным геологическим телам — поверхностными условиями становления. Напротив, отсутствие стекловатых разностей кислого состава указывает на относительно глубинную фациальную природу магматического тела.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ

Приведенные данные о земных стеклах и стекловатых породах позволяют заключить, что образованию стекол и стекловатых пород способствуют четыре геологических фактора: высокое содержание SiO_2 в расплаве, быстрое остывание расплава, динамика расплава и резкое уменьшение внешнего давления. Два первых фактора, соответствующих экспериментальным данным, представляются очевидными.

Общим для всех природных земных стекол является и их происхождение из подвижного, в той или иной степени перемещенного расплава. Свидетельство тому — наблюдаемая повсеместно в стеклах флюиальность.

Влияние последнего фактора доказывается геологическими наблюдениями. В изверженных породах пузыристые шлаковые разности, фиксирующие падение давления и связанную с этим диссипацию летучих, как правило, наиболее стекловатые. По-видимому, об этом свидетельствует наличие стекловатых силловых залежей — апофиз, залегающих практически на одной глубине с полнокристаллическими массивами. Залежи стекловатых пород, зачастую весьма протяженные, имеют ровные поверхности контактов и содержат малое количество обломков вмещающих пород, приуроченных обычно к лежащему боку. Они сопряжены, с одной стороны, с вертикальными дайками, а с другой — с серий подобных тел различной мощности, залегающих на разной глубине. По-видимому, активная роль магмы в решении "проблемы пространства" при становлении интрузий исключается. В то же время указанные выше особенности можно объяснить при допущении изначального существования полостей и трещин, возникших до внедрения магмы без ее участия. Заполнение таких трещин магмой могло произойти при условии низкой вязкости расплава при большой разности давлений между магматическим источником и самой полостью. Такой процесс легко представить по аналогии с некоторыми явлениями, известными из горной механики. В соответствии с ее законами в блоке породы над пустотой (горной выработкой) возникают трещины за счет сил литостатического давления в результате проседания и некоторого изгиба слоев, расположенных над зоной малой плотности.

Данную модель можно применить и к рассматриваемому процессу. При этом принимаем, что зону существования магмы, представляющую, как известно, область разуплотнения, имитирует сама горная выработка, а объем коры над источником магмы — блок (целик) горных пород, расположенных над выработкой. И в модели, и в магматических природных системах первоначальное давление в возникающих трещинах равно нулю (вакуум). Если в случае горной выработки полости заполняются воздухом, давление которого в выработке близко к единице, то в природной системе они должны заполняться расплавом, который в источнике находится под колоссальным литостатическим давлением.

Наконец, данные по импактным стеклам также указывают на существенную роль в стеклообразовании фактора резкого падения давления. Действительно, все импактные расплавы являются производными высокобарных процессов, хотя температуры расплавов могут, по-видимому, существенно различаться в зависимости от удаления от эпицентра взрыва. Породы же, возникающие из этих расплавов, как правило, стекловатые независимо от начальной температуры последних и, следовательно, времени их остывания. Они характеризуются высокой пористостью, что свидетельствует о резком сбрасывании давления при их становлении.

СТЕКЛОВАТЫЕ И ФЕЛЬЗИТОВЫЕ ГИПАБИССАЛЬНЫЕ ДАЙКОВЫЕ ПОРОДЫ — ИНДИКАТОРЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РУДОНОСНОСТИ ГРАНИТОИДОВ В МОЛДАНУБИКЕ ЧЕШСКОГО МАССИВА

Изучаемые тела расположены в 8 км к юго-юго-западу от Индржихова Градце, между деревнями Ласенице и Горни Лгота, в зоне юго-восточного контакта ортогнейсов и апофизы центрального массива Молданубикума.

Дайки кислых фельзитовых пород были выявлены по естественным обнажениям и делювиальным высыпкам.

Дайка 1 прорывает ортогнейсы, остальные дайки прорываются гранитоидами центрального массива. Границы их с окружающими породами всегда резкие (Таблица 1,а). Дайки имеют приблизительно субмеридиональное простирание, лишь дайка 3 — 345° и дайка 4 — 20° . Угол падения был измерен только на дайке 1: $70-80^\circ$ к западу. Мощность даек колеблется в диапазоне 5—10 м, в средней части дайки 1 достигает 20 м. Ориентированная длина даек следующая: дайка 1 — 2000 м, дайка 2 — 500 м, дайка 3 — 400 м, дайка 4 — 200 м и дайка 5 — 500 м. Строение даек в большинстве случаев отчетливо зональное (рис. 5) с зоной фельзитового микрогранита в эндоконтакте мощностью от нескольких сантиметров до 0,5 м. Непосредственно вблизи контакта (в зоне шириной 10—20 мм) отчетливо видны флюидальные текстуры течения с изогнутым или хаотическим турбулентным строением (Таблица 1,б). Эта зона содержит большое количество ксенолитов. Строение некоторых флюидальных зон напоминает складчатые структуры, которые могли возникнуть при дифференциальном смещении слоев или целых участков породы, различающихся по вязкости (Таблица 1,в,г). Фельзитовый микрогранит (Таблица 1,д) постепенно переходит с появлением вкрапленников в фельзитовый гранит-порфир (Таблица 1,е). В направлении к центру даек количество вкрапленников увеличивается, одновременно вырастают и их размеры (особенно для калиевого полевого шпата). Центр даек имеет почти бескладчатую структуру. Незакономерное сгущение вкрапленников нигде не наблюдалось.

С петрографической точки зрения можно выделить три основных типа пород, слагающих дайки: фельзитовые гранит-порфиры и фельзитовые микрограниты, которые постепенно переходят друг в друга, и стеклообразный микрогранит с несколько обособленным положением.

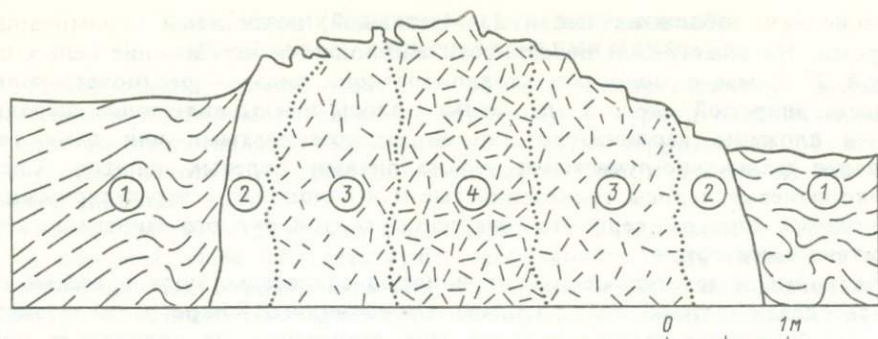


Рис. 5. Геологический разрез вкостр простира-
ния дайки 2

1 — биотитовые ортоogneисы; 2 — фельзитовый
микрогранит; 3 — фельзитовый гранит-порфир; 4 — гра-
нит-порфир с невадитовой структурой

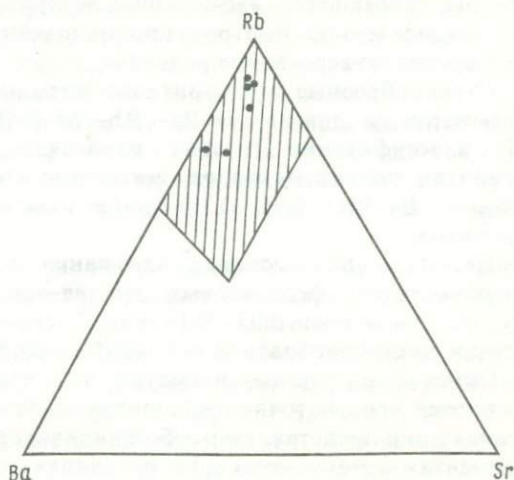


Рис. 6. Положение фельзитовых и стекловатых
пород Лесенице на диаграмме Ba—Rb—Sr [59]
Заштриховано поле Sn-содержащих гранитов

Фельзитовый микрогранит имеет зеленовато-серый цвет с желтым оттенком. Он плотный, в некоторых местах с раковистым изломом. Макроскопически отдельные минералы неразличимы, отмечаются только локально расположенные красные пятна окислов железа. Микроскопически порода весьма тонкозернистая (размер зерен колеблется в диапазоне 0,01—0,12 мм). Среди минералов выявлены полевой шпат, который часто образует радиально лучистые сферолиты, серицит, кварц, рутил, касситерит, рудный минерал и каолинит. Текстура породы обычно флюидальная.

Фельзитовый гранит-порфир имеет светло-серый цвет, четкую порфировую структуру и весьма тонкозернистую основную массу. Вкрапленники образуют калиевый полевой шпат, кварц и темноцветный минерал (первоначально, возможно, амфибол). Калиевый полевой шпат формирует хорошо ограненные вкрапленники величиной от 4×2×1 до 45×20×5 мм. Кварц дымчато-серый, часто имеет неправильные контуры, размер колеблется от 1×1 до 5×4 мм. Рассеянный темный минерал (вероятно, амфибол) образует идиоморфные зерна величиной 2×1 или даже 3×5 мм, которые по сравнению с калиевым полевым шпатом и кварцем встречаются гораздо реже. Преимущественно сильно каолинизированный плагиоклаз формирует идиоморфные вкрапленники, включенные часто во вкрапленники калиевого полевого шпата. Биотит образует только отдельные мелкие чешуйки. Основная масса тонкозернистая, в исключительных случаях весьма тонкозернистая. Она сложена калиевым полевым шпатом, плагиоклазом, кварцем, серицитом, измененным биотитом и рудным минералом.

Стеклообразный микрогранит был найден только в средней части дайки 1

и в нескольких обломках дайки 3. Массивный, полосчатый с ламинарными текстурами. На выветрелой поверхности наблюдается чередование белых полос шириной 2—3 мм с полосами стеклообразного вида — зеленовато-коричневого цвета, шириной около 1 мм. Белые полосы имеют анхимономинеральный состав и сложены каолинизированными мелкозернистыми или даже тонкозернистыми радиально-лучистыми кристаллитами полевых шпатов. Светлые зелено-коричневые полосы тонкозернистые или сплошные, с нерегулярными зернами полевых шпатов, серицита, кварца, рутила и рудного минерала, спорно присутствие касситерита.

Структурные и текстурные признаки пород свидетельствуют о весьма быстром затвердевании гранитного расплава. Стекловидный микрогранит с заостренной формой складок флюидалности мог возникнуть из подвижных порций магмы, скорее всего, насыщенных летучими составляющими. Произошло, вероятно, относительно быстрое проникновение его в непрогретую среду и связанное с этим затвердевание расплава.

Стеклообразные и фельзитовые породы соответствуют по содержанию редких элементов на диаграмме Ba—Rb—Sr [59] оловосодержащим гранитам (рис. 6). По классификации Таусона, их можно отнести к свинецсодержащим лейкогранитам редких металлов, некоторые стеклообразные разновидности по содержанию Ba/Rb (0,06—0,3) приближаются к Li—F фации свинецсодержащих гранитов.

Несмотря на высокие содержания Sn, касситерит был найден только в двух шлифах фельзитовых гранит-порфиров в форме зерен неправильной формы размером 0,05—0,1 мм. В стеклообразных породах Sn может быть связан со стеклообразной основной массой или с силикатами.

Описанные породы, несмотря на относительно высокое содержание Sn, не являются явно источником шлиховых Sn-аномалий вблизи Индржихова Градца. Однако они представляют собой индикаторы изначальной обогащенности редкими элементами магматического источника и, следовательно, возможности обнаружения оруденения в других дифференциатах магмы. Действительно, описываемые стекловатые и фельзитовые породы удалены от интрузии больше, чем какие-либо другие породы жильной серии, и, скорее всего, находятся с самой интрузией в парагенетических соотношениях. В то же время они располагаются на одной глубине с породами этой интрузии. В этом случае наличие стекловатых структур означает, что при их становлении проявлялись особые условия, способствующие быстрому закаливанию и замораживанию расплава. Породы поэтому следует рассматривать как достаточно близкое химическое приближение к составу магмы, давшей и интрузию и дайку.

Очевидно, что потенциальная рудоносность расплава может быть реализована в месторождение лишь при наличии условий, способствующих дифференциации расплава и сегрегации рудных компонентов. В этом плане наблюдаемые флюидалные текстуры, фиксирующие турбулентное движение низковязкостного расплава, означают, что по крайней мере один из факторов дифференциации — гидродинамическое расслоение — проявлялся при становлении плутона.

По-видимому, можно считать закономерностью, что месторождения Sn, W и Mo сопровождаются фельзитовыми (иногда даже стекловидными) жильными породами. Сходные фельзитовые гранит-порфиры расположены приблизительно в 1 км севернее от Кашперских Гор близ известного шеелитового стратиформного оруденения. Обломки аналогичных порфиров обнаружены также между Горской Квилдой и Квилдовским торфяным болотом на Шумаеве, т.е. в области большой геохимической Mo аномалии. Мы наблюдали их в связи с интрузией молодых кавказских гранитов на молибденовом месторождении Тырнауз (СССР), на олово-вольфрамовых месторождениях Модото, Онгон-Хайрхан и Баян-Цогто (МНР).

ВЫЯВЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ТЕКТИТООБРАЗОВАНИЯ ПО АРЕАЛАМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕКТИТОВ

В Чехословакии выделяются две области распространения молдавитов: южночешская и южноморавская. По-видимому, в период падения молдавитов обе области представляли географически единую территорию: об этом свидетельствуют находки молдавитов моравского типа в восточной части Тржебной впадины.

Южночешские месторождения расположены гораздо чаще и более богаты, они в большей мере соответствуют требованиям статистического анализа. На основе данных о распространенности южночешских молдавитовых месторождений методами математической морфологии можно реконструировать исходный эллипс падения молдавитов. Исследуемая область имеет следующие крайние точки: на севере это месторождения Тршешне, вблизи Писека, и Лжин, вблизи Собеслави; на юге область Беседнице—Славче; на востоке — Майдалена, вблизи Хлума, и Рапшах (Якуле), недалеко от Сухдола на Лужнице; на западе область ограничена Ратиборовой Лготой и Тржебаницами.

Исходным материалом для работы послужили карты распространения молдавитов, составленные М. Косом в масштабе 1:10000. На карты нанесены все местонахождения молдавитов. Карты были перекопированы на кальку и фотографически уменьшены. При этом некоторые мелкие местонахождения из одной местности были объединены.

В результате Контом была составлена карта залежей молдавитов, содержащая все до сих пор известные местонахождения молдавитов, которые не транспортировались на расстояние более нескольких километров.

Матрица изображения, использованная для обработки, была получена дигитализацией точек карты. Для оценки карты был использован анализатор изображения TAS (Texture Analyse System) фирмы "Leitz". TAS использует телевизионные камеры для съемки изобразительной информации. Выходной сигнал геометрически дискретизирован на гексагональное поле изображения с количеством точек 256×256 . Метод позволяет классифицировать закономерно проявляющиеся геометрические черты и отфильтровывать точки, не имеющие существенного значения с математической точки зрения.

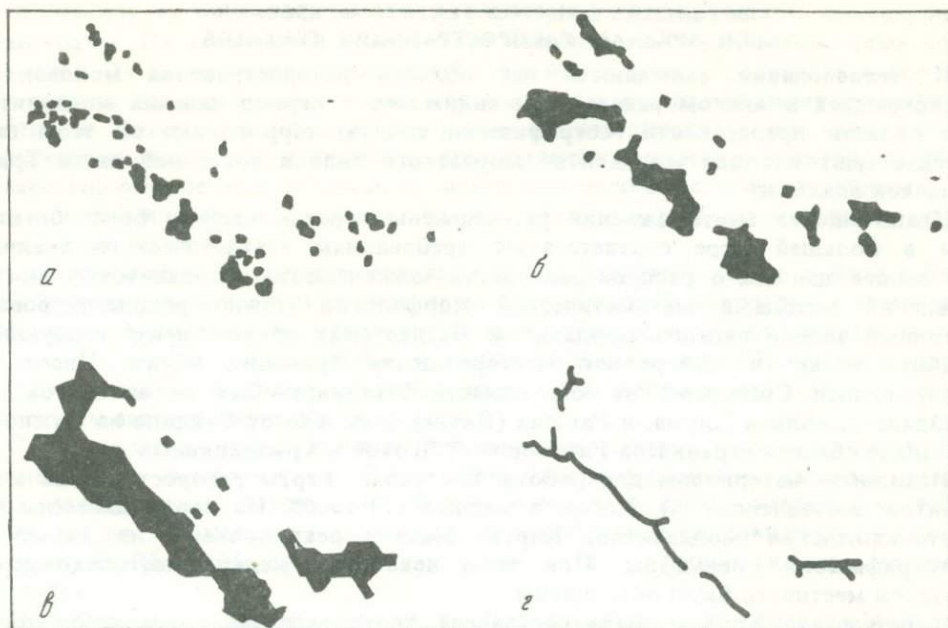
Первым шагом после бинаризации данных было механическое изъятие из совокупности небольших месторождений со случайно занесенными молдавитами. Затем было проведено уравнивание размеров отдельных точек (местонахождений). Прибор, основывающийся при анализе на оптических свойствах объектов, мог отбросить малые, но имеющие большое значение точки. Поэтому последние были несколько увеличены, а большие — несколько уменьшены (рис. 7,а). С помощью этого шага было получено простое изображение, которое уже само по себе хорошо представляет основные черты совокупности, без существенной потери первичной геологической информации. Примененный методический прием учитывает следующие ситуации:

1) приборное увеличение небольших месторождений оправдано для случая, когда небольшие площади залежей представляют собой остатки более крупных месторождений;

2) приборное уменьшение крупных месторождений оправдано для случая, когда произошел вторичный разнос молдавитов в местность, окружающую месторождения.

Следующим шагом была эрозия и дилатация (трансформация) данных совокупности и создание скелета.

Нами были использованы методы, которые в настоящее время уже апробированы при анализе изображения, но не при обработке общих двумерных данных. Речь идет об алгоритмах математической морфологии Серри, примененных для бинарной матрицы (графированные точечные множества). В основе алгорит-



Р и с. 7. Последовательные стадии преобразования карты распространения молдавитов методами математической морфологии

a — начальная стадия преобразования карты распространения молдавитов. Мелкие месторождения не помещены. Разницы размеров отдельных месторождений частично сглажены; *б* — та же карта, что на *a*, после дилатации 7-й степени и эрозии 5-й степени. Видна СЗ—ЮВ ориентировка; *в* — эта же ориентировка после двухступенчатого закрытия, но более явная; *г* — окончательная схема преобразований весьма точно соответствует главным тектоническим линейам области

мов лежит классификация элементов матрицы. Каждый элемент матрицы имеет значение 0 или 1. Точка относится к множеству X , если соответствующий элемент бинарной матрицы имеет значение 1, и к дополнению множества X при 0.

Основным понятием является трансформация "hit or miss" (ДА/НЕТ). На положительное условие существует ответ ДА (1), на отрицательное — НЕТ (0). Трансформация множества X производится с помощью так называемого структурного элемента, который представляет собой соответствующим образом выбранную плоскостную структуру точек. Структурный элемент выбирается в зависимости от задачи и служит в качестве зонда тестирования множества X . Для структурного элемента выбирается референционная точка, через которую проходит каждая точка растра. При этом соблюдается выполнение определенного условия, предъявляемого к данному окружению точки растра. Если условие выполнено, то данная точка будет относиться к трансформируемому множеству, если не выполнено, то образует дополнение.

Для эрозии необходимо условие, чтобы все точки структурного элемента относились к множеству X . В том случае, когда хотя бы одна точка находится вне X , она будет устранена из множества позиции репрезентативных точек (B). В том случае, когда B — структурный элемент, множество эрозии обозначается $X-B$. Противоположной (но не инверсионной) трансформацией является дилатация. При дилатации необходимо, чтобы хотя бы одна точка структурного элемента перекрывалась с точкой множества X . В этом случае точка в позиции репрезентативной точки становится точкой дилатированного множества $X+B$. Геометрически дилатация проявляется расширением точки (области) гексагональным растром, который приближается к круговому. Эрозия проявляется в

виде уменьшения области в гексагональном растре. При сочетании эрозии и следующей за нею дилатации получаем трансформацию открытия. Дилатация и следующая за нею эрозия создают трансформацию закрытия. Скелет представляет собой множество точек, которые одинаково удалены по крайней мере от двух точек границы исследуемого изображения. Наглядно образование скелета можно представить в виде поверхности бумаги, которая горит по периметру. Линия, на которой встретятся языки пламени, поступающие с краев бумаги, представляет собой скелет. Скелет круга — точка, скелет эллипса — линия, проходящая в направлении более длинной стороны эллипса через его центр.

В результате проведенных последовательных операций все местонахождения молдавитов были генерализованы в линейную схему (рис. 7,2). На последовательных схемах преобразования карты местонахождения молдавитов (см. рис. 7,а—е) видны основные черты распределения данной совокупности:

1. Месторождения молдавитов между Воднянами и Беседницей простираются в полосе северо-западного простирания. Эта полоса двойная с максимумом месторождений, прилегающим к Шумаवे. Вторая параллельная полоса между Радомильцами и Борованами расположена приблизительно в 7 км от первой полосы и гораздо менее развита.

Простирание полосы в северо-западном—юго-восточном направлении представляет собой доминантный элемент комплекса и по направлению, а частично и территориально соответствует юго-западному тектоническому ограничению Будейвицкой впадины. Это направление сопровождается и линия, которую мы могли бы провести через места залежей молдавитов в белых илах, т.е. через залежи молдавитов с явно первоначальным залеганием: Либейовице—Янков—Храштяны—Брусна—Нова Господа.

2. В восточной части карты, т.е. между Беседницей и Якули, залежей гораздо меньше и тенденция их распространения по площади неясная. Направление скелета (см. рис. 7,2) здесь изменяется приблизительно на субширотное. Сопоставление с тектонической картой свидетельствует, что и здесь залежи молдавитов приурочены к тектоническим линиям; главный сброс, хотя и нарушенный поперечными дислокациями, проходит в восточно-западном направлении через Борованы.

Таким образом, месторождения молдавитов приурочены к тем же нарушениям, которые контролировали накопление плиоценово-плейстоценовых отложений в Будейвицкой и Тржебоньской впадинах. Накопление осадков происходило на фоне тектонической активности области Чешского массива и сопровождалось эрозией соседних с впадиной территорий.

Снос материала для заполнения понижающихся впадин происходит из области, расположенной на месте современной Шумавы. Об этом свидетельствуют турмалины, часто встречающиеся в молдавитонесущих осадках. Подобные турмалины в ассоциации с жильными гранитами первично залегают в гранитизированных породах Бланского леса. В осадочных выполнениях впадины отражены третичные подвижки, которые оказывают влияние на денудацию отдельных напластований, что проявляется, например, в редуцированной мощности некоторых напластований. Известно, что в плиоцене и четвертичном периоде происходило надвигание южной части Чешского массива, связанное с этим обезвоживание озерно-речной Будейвицкой впадины и изменение направления течения Влтавы на север.

Падение молдавитов произошло 14,9 млн. лет тому назад, т.е. в среднем миоцене. В тот период образовался и кратер Nordlinger в Баварии, расположенный на расстоянии приблизительно 300 км от рассматриваемых залежей молдавитов. Песчано-гравийные смеси с молдавитами осаждались почти по всей поверхности озерно-речной впадины, но лишь вблизи сбросовых текто-

нических линий опускались на большую глубину, откуда эксгумировались последующей эрозией.

Проведенное подробное исследование геометрических закономерностей распространения месторождений молдавитов не позволило обнаружить доказательства наличия первичного эллипса падения молдавитового дождя. Напротив, связь молдавитонесущих осаджений с тектонической линией свидетельствует о том, что молдавитонесущие осаджения представляют собой эксгумированный денудационный реликт тектонически активной осадочной впадины.

На протяжении последних 15 млн. лет в Южнорумынской области было несколько эрозийно-аккумулирующих циклов, поэтому мы предполагаем, что реконструкция исходного поля падения в настоящее время невозможна. Однако вероятно, что оно распространялось еще дальше на Шумаве.

Глава IV

ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛОВАТЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ТЕЛ И ТЕКСТУРА ПРИРОДНЫХ СТЕКОЛ — ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ЗЕМНЫЕ И ЛУННЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ ШАРИКИ — ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ МИКРОТЕЛА РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Стеклянные шарики широко распространены среди земных и особенно лунных вулканических и импактных образований. Эти объекты, по сути дела, представляют собой индивидуальные специфические микротела, ограниченные естественной поверхностью. Привлечение к анализу этого параметра расширяет информационные возможности шариков как природных стеклянных объектов.

Шарики различного происхождения в земных осадочных породах

Шарики — существенный компонент пыли, взвешенной в земной атмосфере и заключенной в современных осадках различного генезиса. Существуют весомые доказательства того, что часть пылеватых частиц имеет внеземное происхождение.

Однако до настоящего времени не выработаны четкие критерии отличия космической пыли от земных материалов. Эта ситуация в полной мере распространяется и на шарики, входящие в состав пыли. Изучение шарообразных частиц магнетитового и силикатного состава многими исследователями показало подобие поверхностной топографии, а также геохимии макрокомпонентов лунных, космических, земных вулканических и промышленных объектов. При сжигании угля, например, могут возникнуть шарики пироксено-магнетитового состава, которые по морфологии неотличимы от "космических" шариков. В последнее время [74] установлено также, что железо-никелевый состав шариков не является однозначным свидетельством их внеземного происхождения. Эксперименты доказали, что сплавы железа и никеля возникают в земных условиях селективным окислением.

Несмотря на то что в большинстве случаев мы не можем однозначно определить генезис магнетитовых и силикатных шариков, обнаруженных в земных породах, можно предполагать (см. ниже), что по крайней мере часть из них имеет внеземное происхождение. Среди космических шариков должны различаться:

1) шарики, которые возникли при падении крупных метеоритов при ударе о поверхность Земли;

2) шарики, которые возникли при оплавлении поверхности метеоритов в атмосфере (абляционные шарики);

3) шарики, упавшие на Землю свободным падением из межпланетного пространства. Источники этих шариков предполагаются в зоне астероидов, кометной пыли и даже в межзвездной пыли. В последнем случае некоторые шарики могли бы быть более древними и получены из иных источников, чем наша солнечная система.

Среди шариков земного происхождения могут быть обнаружены:

1) вулканические шарики, если они были найдены непосредственно в породе;

2) магматические шарики в гранитоидах;

3) шарики в тектитах;

4) шарики импактных кратеров, если в месте взрыва они имеют преимущественное развитие. Импактными шариками, однако, нельзя считать шарики, равномерно рассеянные на обширной территории. Шарики, отобранные в осадочных породах, могут иметь различное происхождение. Идентификация его может быть проведена с учетом данных о свойствах шариков с установленным генезисом.

Обзор данных по шарикам с установленным генезисом. Шарики в вулканических породах. Сульфидные и магнетитовые шарики размером менее 100 мкм обнаружены в гавайских лавах и в центральноокеанских базальтах (MORB) в Атлантическом океане. Их состав определяется твердым раствором $(\text{Fe-Ni})_{1-x}\text{S}$ моносulfида и $(\text{Fe-Ni})_{2-x}\text{S}$ сульфиды, который при охлаждении распадается на смесь минералов. Шарики имеют ликвационный генезис, при их сегрегации возможно образование руды. Этим механизмом объясняют возникновение Cu-Ni месторождения Седбери в Онтарио.

Л.Г. Филимонова нашла в субвулканических риолитах и шошонитовых андезитах Сихотэ-Алиня самородные металлы (Fe, Cu, Pb, Sn) в виде шариков. Металлические шарики содержат 80—90% Sn, 19% Pb и приблизительно 1% SiO_2 , силикатные шарики — 38,51% MgO , 16,78% MnO , 18,8% SiO_2 , 1,22% CaO , 21,68% TiO_2 , 3,31% Al_2O_3 и 0,17% Cr_2O_3 . Л.Г. Филимонова предполагает, что состав шариков связан с рудными месторождениями и шарики могут служить индикатором оруденения.

Наиболее обычным типом шариков в вулканиках являются магнетитовые шарики, которые в зависимости от фузитивности кислорода могут иметь железное ядро. Среди них обнаружены и полые магнетитовые шарики.

Шарики в гранитоидах. Шарики обнаружены нами в магматитах монотонной серии молданубика. Здесь из пробы элювия извлечены лимонитизированные шарики и один силикатный. Силикатный шарик сложен Ca-Fe-Mg стеклом, в котором проявлены кристаллы Fe-пироксена.

В протолочной пробе рибекитовых гранитоидов Тырнауза на Кавказе были обнаружены магнетитовые шарики совершенной формы диаметром приблизительно 100 мкм, на поверхности покрытые плоскими кристаллами магнетита. По-видимому, магнетитовые и другие шарики в гранитоидах возникли ликвационным путем.

Шарики космического происхождения, обогащенные He^{4+} , были обнаружены Д. Броунли и С. Ябуки при сборе космической пыли аэростатами, высотными самолетами и спутниками. Д. Броунли и др., [62], Р. Ганапати и др. [74] представили первое химическое доказательство космического происхождения шариков. Они выявили близкие соотношения нелетучих элементов (Sr, Sc, Co, Ru, Ir, Cr, Fe, Ni и Sb) в углеродных хондритах C1 и силикатных шариках из красного ила Тихого океана. Силикатные шарики считаются наиболее распространенным космическим материалом.

Сума Мамото [93] обращает внимание на роль космогенных изотопов в частицах. Повышенное содержание этих изотопов (^{56}Co , ^{55}Fe , ^{26}Al , ^{35}Co , ^{53}Mn , ^{14}C , ^{57}Co) сви-

детельствует о космическом происхождении шариков, найденных в глубоководных илах. Нишизуми и др. (1980 г.) констатируют тождественность содержания ^{53}Mn в хондритах и силикатных шариках. Шимамура и др. (1979 г.) исследовали изотопы K и Ca в магнетитовых шариках из глубоководных илов. В одном шарике авторы нашли повышенную концентрацию ^{46}Ca , ^{44}Ca и ^{42}Ca , подобную концентрациям в железных метеоритах. В нескольких шариках они обнаружили калиевую аномалию $^{40}\text{K}/^{41}\text{K}$. Вероятно, часть космических шариков, содержащих углеводороды или графит, происходит из углистых хондритов. Фраундорт, Шурок [73] обнаружили на высоте 20 км частицы, покрытые углеродом. Герр и др. (1974 г.) растопили 700 кг льда из ледника Швейцарских Альп и обнаружили 190 шариков, в большинстве случаев силикатного состава. Несколько шариков образованы высокотемпературной формой углерода — карбином. В шариках был также обнаружен полицианоацетилен, одно из часто встречающихся экстрастерrestrialных соединений, известных, например, в метеорите Альянде.

Результаты исследования. Ниже приведены результаты изучения шариков из некоторых литифицированных пород Чешского массива, а также некоторых областей Советского Союза. Наряду со стекловатыми среди шариков широко распространены разновидности, сложенные рудным веществом. Эти рудные шарики через серию промежуточных разностей связаны с силикатными стекловатыми шариками. Поэтому они также были вовлечены в исследование.

Основной методической проблемой является отбор незагрязненного материала, который не может быть гарантирован при отборе шариков из аллювия. Поэтому материал отбирался главным образом из проб элювия или делитифицированных осадочных пород. Основной же работы были изучение шариков, обнаруженных в пробах из стен шахтного штрека и в кровле угольного слоя на шахте Носек вблизи Кладно. В обоих случаях были получены тяжелые фракции предварительно раздробленных пород.

Отбирались пробы делитифицированных пород весом от 100 до 200 кг и доводились шлихованием до серого шлиха. Необходимо принимать во внимание потерю той части шариков, которые имеют графитный состав и низкий удельный вес. Доля этих легких шариков неопределима при используемой методике.

При шлиховании получается тяжелый шлик, в котором шарики составляют только небольшую часть. Магнитным сепарированием из шлиха можно выделить магнитную фракцию шариков. Для выделения силикатных шариков мы применяли сепарирование на вибрационной наклонной площадке, где шарики благодаря своей круглой форме оказываются на нижнем крае площадки быстрее угловатых частиц. Наклонной площадкой может быть поверхность длиной 30—70 см, расположенная под углом 10—25°. При этом виде сепарирования магнитные шарики почти всегда сопровождаются силикатными.

Отсепарированные шарики отбираются смоченной в жидкости иглой и помещаются на предметное стекло, слегка покрытое жиром. Целесообразно отбирать шарики одинакового размера, чтобы после нанесения заливочной массы и шлифовки все они были разрезаны на одинаковом уровне.

В оптимальном случае отсепарированные шарики предварительно исследовались под электронным сканирующим микроскопом при увеличении в 100—200 раз и только потом шлифовались и анализировались. Для анализов в широком масштабе использовался энергодисперсионный анализатор рентгеновского излучения (EDAX, тип "Edit 711"), которым выявлялись все присутствующие фазы. Избранные объекты анализировались микрозондом JXA-50A фирмы "JEOL", с помощью которого наблюдалось также плоскостное распределение элементов. Кроме того, были получены профильные анализы изменения содержаний SiO_2 , FeO , CaO , Al_2O_3 и MgO в стеклянных шариках.

Минералогический состав частиц определялся из оптических наблюдений и химизма. Всего было рассмотрено несколько сотен частиц из более чем 20 различ-

ных месторождений. Шлифы были изготовлены из 70 шариков; химический анализ был проведен на 56, из них на 12 посредством микросонда.

Топография поверхности шариков. Шарики в бинокулярном микроскопе представляют собой частицы идеальной формы и в большинстве случаев с гладкой поверхностью. При большом увеличении на электронном микроскопе обнаруживается, однако, что "идеальная" форма шара часто обусловлена оптическим "обманом". И хотя большинство частиц действительно имеет форму, близкую шару, выявляются также вращающиеся эллипсоиды, палочки, грушеобразные формы, сплошные или полые.

Поверхность частиц в ряде случаев гладкая, но весьма часто на ней наблюдаются приваренные (иногда в несколько этажей) более мелкие шарики (Таблица II, а, б). Стекланные шарики гладкие, но на поверхности магнетитовых и кристаллических силикатных шариков легко обнаруживаются границы зерен (Таблица II, в), а в случае магнетитовых шариков — непосредственно трех- или четырехугольные кристаллы магнетита. Часто наблюдаются следы столкновения между шариками. Иногда на их поверхности обнаруживаются кратеры диаметром до 25 мкм с явно выраженным краем кратера и с радиальной микротектоникой.

Относительно часто на поверхности шариков встречаются различные крупные поры. Необъясненным остается присутствие царапин неправильной формы, желобков и жгутов. Если на шарики, особенно стекланные, воздействует агрессивная вода, то появляются скульптуации, подобные скульптуациям тектитов. При гетерогенности химизма шарика проявляется селективная скульптуация с различной глубиной травления. Так, например, бывает, что внешний слой шарика толщиной 3—5 мкм химически более устойчив, чем слой под ним; в этом случае на его поверхности возникают грибообразные формы с широкой "шляпкой" и тонкой "ножкой". Особенность стекловидных шариков заключается в незначительной выветрелости, несмотря на то что они извлекаются из пермских или меловых песчаников. В то же время третичные стекловидные вулканыты бывают в подобных условиях полностью преобразованы, а у молдавитов, которые значительно моложе и притом химически подобны, вообще неизвестны первоначальные поверхности. Поверхности магнетитовых шариков бывают лимонитизированы.

Структура частиц. Целый ряд шариков, особенно стекланных и магнетитовых, оптически кажутся гомогенными и изотропными. Чаще, однако, встречаются полифазные шарики. Характерны следующие структуры частиц:

1) гомогенная структура: оптически гомогенная структура при больших увеличениях (~6000 раз) часто оказывается неоднородной, наблюдается взаимное прорастание двух стеклообразных фаз, отличающихся содержанием SiO_2 и FeO ;

2) радиальная структура: шарики только в исключительных случаях радиальны на всю глубину, но относительно часто встречаются радиальные кромки, образованные стеклом иного состава. В электронном микроскопе при съемке в режиме СМРО (съемка в отраженных электронах с фазовым контрастом) структура проявляется в виде чередования темного и светлого стекла (Таблица II, г). Часто шарик, оптически гомогенный в центре, образован взаимно прорастающими фазами, которые на краях, где произошло быстрое затвердевание, расположены радиально;

3) зональная структура: разные этапы образования шариков в межпланетном пространстве и прохождение ими атмосферы формируют в шариках последовательные зоны. Окисление проявляется, например, в следующей зональности:

Ядро — чистое железо Fe

Внутренняя оболочка — вюстит FeO

Внешняя оболочка — магнетит Fe_3O_4

Обычны стекланные шарики с магнетитовыми ядрами различных размеров. Из этих наблюдений кажется вероятным, что космические магнетитовые шарики представляют собой остатки стекловидных или силикатных шариков больших

размеров, которые потеряли силикатную часть. Наблюдалось и обратное явление, когда середина шарика была сложена стеклом, а оболочка — магнетитом. И наконец, присутствуют и стеклообразные шарики, образованные несколькими различными фазами. Ядро шарика бывает расположено эксцентрически;

4) дендритная структура: в Аризонском кратере известны шарики, содержащие дендриты из сплава железа и никеля. Судя по размеру кристаллов, скорость охлаждения колебалась в этом случае от 1000 до 10000°C в секунду. В исследованных нами шариках (Таблица II, д) дендриты образованы исключительно шпинелидами, главным образом магнетитом, герцинитом и нормальной шпинелью. Окружающая масса имеет обычно пироксеновый состав. Был найден также шарик с матрицей, образованной вюститом, по которому были развиты дендриты, состоящие из магнетита;

5) пористая текстура: шарики весьма часто бывают полыми (Таблица II, е). Монте и др. [95] предполагают, что центральная полость возникает в процессе охлаждения благодаря резкому понижению растворимости кислорода в расплаве. Кислород потом концентрируется во внутренней расплавленной части шарика. Центральная полость часто встречается в магнетитовых шариках. Диаметр центральной полости в силикатных шариках может составлять до 60% диаметра шарика. В них часто встречаются и мелкие поры, которые обычно располагаются вблизи краев шарика;

6) неправильная структура — шарики содержат кристаллические зерна неправильной формы: а) зерна, образовавшиеся при кристаллизации собственного расплава шариков (оливин, шпинелиды), и б) зерна или реликты недоплавленных минералов. Неправильная структура встречается наиболее часто. Несколько раз мы обнаруживали обломки пористого Ca—Fe—Mg стекла, вплавленные в поверхность шариков или проникающие в глубь шарика. Это подтверждает наше предположение, что не весь космический материал имеет форму шариков.

Состав шариков. По составу шарики могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) металлические, если большая их часть сложена Fe или Fe—Ni фазой;
- 2) магнетитовые, если сложены преимущественно магнетитом;
- 3) силикатные, если состоят в основном из силикатов или стекла (здесь можно выделить подгруппу стеклянных шариков);
- 4) прочие, среди которых в зависимости от состава могут быть выделены сульфидные, графитные, Sn—Pb шарики и т.п.

Из минералов, обнаруженных в металлических и магнетитовых шариках, наиболее часто встречается железо, вюстит, магнетит, реже — камасит, тенит, а также никельсодержащий магнетит, герценит и хромит. Обычно присутствие Mn (0,07—0,4% и более) и Co (0,2—2,5%) в магнетите. Из сульфидов отмечаются троилит, никельсодержащий троилит, пирротин и пентландит. Из силикатов присутствуют главным образом железистые силикаты и стекла, форстерит, ферросилит(?), энстатит и иногда SiO₂. Силикаты образуют включения в магнетите или покрывают шарики. Окисление в гипергенных условиях приводит к образованию маггемита и гематита. Магнетитовые шарики из Кладно содержат уже несколько процентов сидерофильного фосфора. В некоторых шариках обнаружены повышенные содержания TiO₂ (до 2%). В шпинелидах отмечаются Al, Ca и Mg с концентрацией меньше 1%.

Металлические шарики часто имеют переменный химический состав. Например, содержание никеля в шариках из импактного кратера Вебер колеблется от 8 до 64%, для кратера Montaragui — в диапазоне 13—75% [76].

Для химизма силикатных шариков характерно обеднение летучими компонентами и обогащение их тугоплавкими элементами, что связывается с высокими температурами образования и небольшими размерами частиц. В шариках встречается большее количество калия, чем водорода, но их суммарные содержания

обычно не превышают десятую часть процента. Отдельные силикатные шарики из различных местонахождений в принципе отличаются вариациями в содержании нескольких элементов — Fe, Ca, Mg, Si, Al и в случае микротектитов Cr.

Особенности химизма шариков свидетельствуют, что их формирование определялось тремя принципиальными физическими процессами — конденсацией, ликвацией и диффузией. О конденсации свидетельствует присутствие включений с богатым содержанием Al, V и Cr (шарики из Кладно). Диффузией объясняется зональность в содержании Si, Fe, Mg и Ca. В зависимости от конкретной геологической ситуации наблюдается как повышение концентрации кальция и железа в направлении к центру одних шариков, так и обогащение этими элементами краев других шариков.

Для силикатных шариков характерны следующие фазы:

1) стекло — почти всегда Ca—Fe—Mg—(±Al)—Si состава, некоторые шарики содержат повышенные концентрации Cr и Ti (12% TiO₂ в шарике из Чешского массива пермского возраста);

2) пироксены (авгит, энстатит) — часто встречаются как результат растекловывания стекла того же состава. Образуют радиальную или дендритовую структуру;

3) оливин — обычно зональный со значениями Fo от 55 до 99%. Чаще встречаются фазы, обогащенные железом;

4) треворит — приводится следующая его формула: (Ni_{0,28}Si_{0,15}Fe_{0,37})₂O₄;

5) шпинелиды — часто встречается магнетит, железосодержащая шпинель, герцинит, реже — хромит;

6) рудные минералы — железо, камасит, тенит, иоцит, троилит;

7) неидентифицированные фазы — мы обнаружили несколько фаз, представляющих собой, вероятно, тесную связь минералов — зерна корундо-шпинелевого состава с ванадием, железистые силикаты и фазы, содержащие свыше 18% Cl.

Концентрация шариков в осадках. Приведенные данные свидетельствуют о наличии в осадочных породах шариков различного генезиса. Отметим, что в Чешском массиве повышенная концентрация шариков отмечается в отложениях пермского, карбонового периодов; при этом вестфал С и А содержит особенно большое количество магнетитовых шариков.

Повышенная концентрация шариков может быть обусловлена земными и космическими факторами. Среди земных факторов повышенной концентрации шариков способствует малая скорость осадконакопления. При постоянном поступлении космических частиц количество шариков в осадках будет обратно пропорционально скорости образования осадков. В период относительного покоя и интенсивного химического выветривания шарики могут освобождаться и скапливаться преимущественно в осадочных бассейнах. Так, наибольшая концентрация шариков была обнаружена в кровле угольного пласта при переходе его в песчаник.

Внеземные факторы повышенной концентрации шариков могут быть следующими:

1) падение метеоритов вызывает локальное повышение концентрации шариков, которые могут быть как метеоритного, так и земного и смешанного состава, обусловленного импактным процессом;

2) колебание уровня поступления космических частиц.

С. Ябуки и др. (1976 г.) измеряли поступление космической пыли в Боливии на высоте 5000 м. Авторы обнаружили, что колебания происходят даже в течение нескольких часов. Наибольшее количество космической пыли падало на Землю в сентябре и октябре. На основании долгосрочных наблюдений (1969—1975 гг.) они оценили годовое падение космической пыли на поверхность Земли приблизительно в $1,5 \cdot 10^5$ т. Однако оценки других авторов отличаются на порядок и больше;

3) особенность движения Земли в Галактике. Земля при своем спиральном

вращения около центра нашей Галактики проходит зоны, содержащие различные количества межзвездной массы. Некоторые авторы этим движением объясняют и квазипериодичность импактных явлений, климатических изменений и фаз складкообразования. Конечно, эти представления достаточно гипотетичны. Однако очевидно, что Земля во Вселенной не является изолированной системой, а входит составной частью в космические структуры высших порядков.

Лунные стеклянные шарики

Генетическая обусловленность формы и топографии поверхности шариков. Среди стекловатых лунных частиц с сохранившейся первичной формой выделяются в зависимости от общей конфигурации: 1) правильные сферы, шарики; 2) удлинённые образования: гантелевидные, веретенообразные, эллипсоидальные. Шарики различаются по размеру и по условиям нахождения. Наиболее крупные, как правило, образуют самостоятельные изолированные выделения. Они, очевидно, формируются при быстром остывании выброшенных капель расплава, находившихся в свободном и спокойном пространстве. Их форма определяется лишь силой поверхностного натяжения, стремящейся к формированию сферической поверхности. Мелкие шарики (Таблица III, а), наблюдаются на поверхности других частиц — обломков минералов, пород, стекол. Эти шарики, скорее всего, отражают конденсационный процесс формирования вещества.

Вторая (удлинённая) разновидность указывает на то, что в период после выброса частицы, но до ее застывания на нее воздействовали силы, искажившие первичную правильную шаровую форму (Таблица III, б). Агенты подобного воздействия, таким образом, должны проявляться над поверхностью исходного расплава.

Существенную информацию о геологической истории можно получить, анализируя особенности первичной поверхности шариков.

На поверхности многих шариков ударного происхождения наблюдаются неправильной формы выступы и бугорки, обтекаемые пленкой стекла, имеющей различную толщину. В некоторых случаях на поверхности подобных шариков наблюдаются полигональные трещины усыхания, контролируемые расположением выступов (Таблица III, в). Описываемая разновидность поверхности формируется в случае застывания капель силикатного расплава, содержащего твердые включения. Петрографические исследования показали при этом, что включения всегда имеют аллохтонный характер и никогда не представлены кристаллическими фазами, свойственными данному расплаву. Подобные выступы и бугорки отсутствуют на поверхности шариков, сформировавшихся из вулканических расплавов. Вместе с тем на их поверхности проявляются структуры раскristаллизации (Таблица III, г). По-видимому, в исходных расплавах, генерировавших вулканические шарики, отсутствовали как аллохтонные включения, так и интрателлурические кристаллические фазы.

В морфологии лунных шариков отражена и существенная роль летучих компонентов в лунных расплавах. Об этом свидетельствуют тонкостенные вздутия различной формы, а также микропористость. В некоторых шариках большая часть объема сложена одной крупной порой (Таблица III, д). Более сложный случай отображен на Таблице III, е. Здесь стекло пузыря, в свою очередь, насыщено более мелкими порами. Последние не имеют заметного отражения в морфологии поверхности. В данном примере, по-видимому, запечатлена стадийность дегазации различных летучих компонентов. Более высокотемпературные летучие компоненты с понижением температуры и растворимости сформировали везикулы (поры) в приповерхностной зоне расплава. Другие летучие компоненты (относительно более низкотемпературные) продолжили дегазацию из расплава. Они сформировали вздутие, стенки которого оказались сложенными поверхностным расплавом, насыщенным порами более раннего происхождения.

Существенно также, что не все стеклянные шарики имеют пористость. Это свидетельствует о том, что лунные расплавы различались по содержанию летучих (Таблица IV, а). В то же время наличие пор, пузырей, свидетельствуя об относительной обогащенности расплавов летучими компонентами, само по себе не может однозначно указывать на принадлежность расплава к импактному или эндогенному генетическому типу.

В лунных стеклах широко проявлены морфологические свидетельства разнообразных экзогенных процессов. В литературе уже описаны и классифицированы микрометеоритные кратеры. Приведем некоторые примеры этих образований, наблюдавшиеся нами. На таблице IV, б представлен кратер высокоскоростной частицы. На стенках кратеров наблюдается плавление вещества. В них проявлены характерные признаки подобных кратеров: вал, центральная горка. Отчетливо выражены царапины, возникающие при механическом перемещении частичек (Таблица IV, в), а также трещины, образовавшиеся при соударении частиц. Иногда при этом, по-видимому, обнажается более внутренняя часть шарика, находившаяся еще в расплавленном состоянии, либо развиваются температуры, достаточные для частичного подплавления стенок откола. Видны трещины усыхания вторично сформировавшегося расплава (Таблица, IV, з).

Характерной особенностью поверхности многих силикатных шариков, стекол, стеклянной поверхности агглютинатов является наличие мельчайших капелек металлического железа ($\varnothing \approx 1-3$ мкм). Эти капельки покрывают обширные участки поверхности шариков, распределяясь равномерно либо концентрируясь вдоль линии, образуя таким образом цепочки (Таблица IV, д), формируют червеобразные сростки и сгущения неправильной формы. Капли железа зачастую высыпаяются, и тогда на поверхности остаются углубления — лунки (Таблица IV, е). Конфигурация, размеры, характер распределения капелек металлического железа соответствуют предположению о конденсационном их генезисе. Вероятно, время формирования металлического конденсата было существенно оторвано от момента формирования материнских шариков и происходило уже после того, как материнский шарик силикатного состава остыл. Высокая температура конденсата могла обусловить в этом случае образование под каплями лунок проплавления. В обоих случаях разница в величине коэффициента расширения металла и силиката приводила к относительно более резкому уменьшению объема железных капелек — в результате в дальнейшем капельки легко высыпались из своих лунок. Более сложные явления запечатлены на поверхности, изображенной на Таблице V, а. Здесь капли металлического конденсата не сохраняют своей первоначальной сферической формы, но оказываются как бы "размазанными" по поверхности шарика в виде тончайшей пленки. Образующаяся пленка удерживает от высыпания нижние заглубленные в шарик части капелек.

Конденсационное вещество иногда представлено силикатом. Мы уже отмечали индивидуальные мельчайшие конденсационные силикатные шарики. Тончайшая силикатная пленка может развиваться сразу после образования металлических капелек. В случае же более интенсивного проявления конденсационного процесса вся исходная гладкая поверхность стекла становится шероховатой. При большом увеличении видно, что шероховатость обусловлена формированием пленки, представляющей собой плотный агрегат сросшихся мельчайших конденсационных капелек (Таблица V, б).

Характерны набрызги расплава на остывшую, а иногда уже измененную и деформированную поверхность шариков. В зависимости от вязкостных свойств расплава эти набрызги могут иметь различное отношение высоты к диаметру основания (у более вязких набрызгов это отношение больше). Выделяются также набрызги, сложенные пористым стеклом. Все они хотя и изменяют поверхность шарика, однако не деформируют ее. Эти набрызги были достаточно вязкими, что не позволяло им расплющиваться и растекаться по поверхности и обеспечи-

вало корреляцию между площадью их основания и высотой. Набрызги, которые приварились к еще горячей поверхности шарика, обуславливали в дальнейшем образование выемок. Оно начинается с образования трещин по периферии основания набрызгов, что, возможно, связано с различной скоростью остывания набрызгов и самого шарика.

Наряду с силикатными набрызгами на поверхности шариков наблюдаются и металлические набрызги (Таблица, V, в). Для них характерны ковкость и поверхностные деформации без раковистых изломов, а также отсутствие пористости.

Особенности распределения порообразующих элементов в шариках различного происхождения. Исследования последних лет показали принципиальную возможность проявления на планетах земной группы магматических процессов как эндогенного, так и экзогенного генезиса. Очевидно, установление генетической природы магматических пород и относительной роли обоих процессов необходимо для познания процессов эволюции Луны. К сожалению, идентификация эндогенных и экзогенных магматических продуктов не всегда может быть проведена однозначно, так как многие из обсуждаемых в литературе геологических и петрографических критериев конвергентны — присущи объектам обоих классов.

Для выявления этих процессов мы попытались привлечь геохимическую информацию о них, содержащуюся в лунных стеклянных шариках. Как известно, стекла образуются при быстром охлаждении расплава и "замораживают" его структурно-химическое состояние. В их составе, кроме того, должен быть отражен флюидный режим магматизма. При этом структурно-химические характеристики вулканических стекол эндогенного генезиса должны отвечать мало перегретым, но длительно существовавшим, а потому и относительно однородным гомогенизированным расплавам. На поверхности стекловатых тел могут накапливаться сопутствующие магматизму газовые эндогенные летучие компоненты и в меньшей степени наиболее летучие петрогенные элементы. Структурно-химические характеристики экзогенных стекол должны отвечать расплавам, очень быстро (секунды) образующимся по полиминеральным породам и недолговечным; подобные расплавы не успевают гомогенизироваться. Среди них должны быть разности, образовавшиеся из сильно перегретых жидкостей. Оболочка таких стекловатых шариков может содержать петрогенные элементы, конденсирующиеся из сопутствующей взрыву атмосферы.

Объектом исследования были стеклянные шарики размером 100—120 мкм из проб АС "Луна-16", "Луна-20" и "Луна-24" (с глубины 30, 100 и 184—187 см соответственно), представляющие собой застывшие капли разбрызгивавшегося лунного расплава. У некоторых из них сохранились даже площадки "прилунения", наличие которых однозначно свидетельствует о некогда пластичном состоянии частичек. Малые размеры шариков позволяют предположить, что они застывали быстро и изолированно, в лунной атмосфере, без прямого контакта с материнским расплавом. В этом случае различия в структурно-химической характеристике стеклянных шариков должны определяться лишь различием характеристик исходных расплавов и, возможно, влиянием газовой среды, окружавшей падавшие в ней шарики.

Шарики представляют собой, по сути дела, самостоятельные магматические тела. Как и другие подобные объекты, они обладают поверхностью раздела. Это обстоятельство открывает дополнительные возможности при петрогенетическом анализе. Как показали проведенные исследования, в шариках запечатлены различные по характеру магматические процессы.

Из шариков были приготовлены аншлифы, по которым на микроэлектронных анализаторах JXA-50 и "Cameca" пройдены профили для определения концентраций Fe, Ca, Al, Mg, Si и получены снимки в характеристическом рентгеновском излучении на K, Na, Ca, Fe, Mn, Mg.

Среди изученных шариков выделяются три типа:

А — 1609—Р; 1609—Ш.5; 2003—4,8—1.5; 24092,4—4,6—11.8; 24187,1—24,3; 24187,1—10,1; 24143,4—5—С.Р — пузырьстые стекла, в которых не обнаруживается каких-либо закономерных трендов в содержании компонентов (Ca, Si, Fe, Al, Mg). Напротив, Fe, Si, Al распределены резко дискретно. Неоднородность шариков отчетливо видна и при съемке шлифов во вторичных электронах. На стенках пор шариков отмечаются повышенные концентрации К, Na, S.

Б — шарики плотного монолитного стекла: 1609—Ш.2; 1609—Ш.4; 1609—3,23—С.2; 1609—3,23—С.4; 1609—3,23—С.9; 1609—9,2; 1609—3,23—10.11; 1609—3,23—10.2; 2003—4,8—1.3; 24092,4—5—11.7; 24184,4—4,1—С.15; 24176,3—4,1—496Г; 24184,4—4,5—6.2. В них обнаруживаются тренды в содержании элементов: Al и Fe — в обр. 24184,4—4,5—6.2 и 1609—3,23—С.4 (Таблица V, з); Mg, Ca, Al — в обр. 24187,1—24,5 и 2003—4,8—1.3; Fe, Mg, Ca — в обр. 1609—3,23—С.4; Al и Ca — в обр. 1609—Ш.2. Эти тренды фиксируют уменьшение содержания названных компонентов от центра шариков к их периферии и свидетельствуют тем самым об улетучивании этих компонентов из шариков в окружающее пространство. В распределении компонентов в стеклах не наблюдается резкой дискретности, подобной примерам типа А.

В — плотные стеклянные шарики с намечающейся раскристаллизацией: 24184,4—4,9—25.3; 24184,4—4,1—С.4 и Ар.17—Ш.1. В обр. 24184,4—4,9—25.3 обнаруживается поверхностная зона, целиком обволакивающая шарик и обогащенная К и Na (Таблица V, д). В этом шарике намечается раскристаллизация на фазы, отвечающие по составу плагиоклазу и пироксену (Таблица V, е). При этом в пироксеновой фазе также, по-видимому, имеется примесь К и Na.

Для всех типов шариков, кроме того, обнаруживается локальное обогащение поверхности некоторыми петрогенными компонентами (Na, К, Si, Mg, Ti, Fe, Al, S). Обогащенные участки поверхности под бинокулярном выглядят наиболее темными и шероховатыми. У одного из шариков отмечается от 1 до 6 участков с повышенной концентрацией того или иного компонента (табл. 4). Эти участки, как правило, разобщены.

Шарики типа А, скорее всего, образовались из высокотемпературных экзогенных импактных расплавов. Мозаичность и неомогенность застывшего расплава подчеркиваются дискретным характером профилей концентрации Si, Fe, Al, невыраженностью трендов.

Отсутствие фаз, присущая стеклам этого типа полная акристалличность могут быть обусловлены глубокой разупорядоченностью исходного расплава. Наличие пор в данном случае свидетельствует о высоких (импактных) температурах расплава, вызывавших испарение, частичный переход в газовую фазу и последующую конденсацию на стенках пор породообразующих компонентов (К, Na).

Участки поверхности шариков, обогащенные породообразующими компонентами, скорее всего, образовались при конденсации элементов на экспонирующую поверхность шариков из силикатных туманов в лунной атмосфере. Формирование таких туманов возможно в связи как с импактным эпизодом, сформировавшим данный шарик, так и с более молодыми явлениями в соседних ареалах.

Этому предположению, в частности, отвечают и данные о сочетаниях породообразующих компонентов в локальных пленках. Сочетания зачастую не отвечают последовательности конденсации компонентов, наблюдаемой в экспериментах по испарению силикатного расплава.

Шарики типа Б, по-видимому, образовались из эндогенных вулканических расплавов. Отсутствие дискретности в распределении компонентов свидетельствует о химической однородности исходных расплавов, которая достигается при длительном их существовании. Тренды с уменьшением содержания Al, Fe, Mg и Ca от центра шарика к поверхности отражают диффузию этих компонентов из шариков в пространство.

Таблица 4

Наличие конденсатных пленок
на поверхности силикатных шариков различного типа

Номер образца	Состав конденсатной пленки								
	Na	K	Fe	Si	Mg	Ca	Ti	Al	S
Тип А									
1609—Р	+			+	+				
2003—4,8—1.5					+		+		+
Тип Б									
1609—Ш.2	+	+		+	+	+	+		
1609—Ш.4		+		+	+			+	
1609—3,23—С.2	+	+					+		+
1609—3,23—С.4	+	+	+	+	+		+		+
1609—3,23—С.9		+					+	+	+
1609—9.2	+	+	+						
1609—3,23—10.11	+	+		+			+	+	+
1609—3,23—10.2		+	+				+		+
24092,4—5—11.7	+	+	+		+		+		
24184,4—4,1—С.15			+		+				
24176,3—4,1—496Г		+		+					
Тип В									
1609—С.3	+	+	+				+		
24184,4—4,9—25.3	+	+	+			+			
24184,4—4,1—С.4		+					+		

Мы полагаем, что диффузия петрогенных компонентов через поверхность шариков в условиях Луны должна быть свойственна скорее эндогенным образованиям, так как в этом случае не происходит интенсивного испарения петрогенных компонентов из относительно низкотемпературного расплава и атмосферный вакуум практически не нарушается. При импактном процессе образуется высокотемпературный расплав, открытый на поверхность. Над подобным расплавом должна формироваться локальная атмосфера, относительно насыщенная испаряющимися компонентами, в том числе и порообразующими. Очевидно, в этих условиях невелик градиент концентрации этих компонентов между взвешенными каплями расплава и вмещающим пространством, а следовательно, и диффузия. Отмечаются тренды различных компонентов для разных стекол этой группы, что, вероятно, обусловлено различиями в содержании компонентов в стеклах. В случае малых концентраций компонентов диффузия происходит медленнее, а незначительные изменения концентрации не фиксируются.

Локальное обогащение поверхности порообразующими компонентами, так же как и в шариках типа А, скорее всего, обусловлено более поздними импактными процессами.

Наконец, третий тип шариков (В) отсутствием пористости и относительно высокой кристаллическостью отвечает низкотемпературным эндогенным расплавам. Однако расплав этот, по-видимому, характеризовался высоким содержанием щелочей К и Na, что и проявилось в обогащенности ими пироксеновой фазы. В то же время К и Na являются наиболее летучими из порообразующих компонентов. Можно предполагать, что, испаряясь с поверхности эндогенного материнского расплава, они создавали непосредственно над ней в окололунном пространстве локальную зону с повышенной концентрацией К и Na. Сконденсировавшись

затем на капельных выбросах лавового вещества, эти компоненты и определили наблюдаемую зональность.

Здесь также возможна более поздняя конденсация петрогенных компонентов из импактных туманов на локальные открытые участки поверхности шариков.

ФЛЮИДАЛЬНОСТЬ СТЕКОЛ — ИНДИКАТОР ВЫСОКОЙ СКОРОСТИ И НИЗКОЙ ВЯЗКОСТИ МАГМЫ В ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ СТАДИЮ

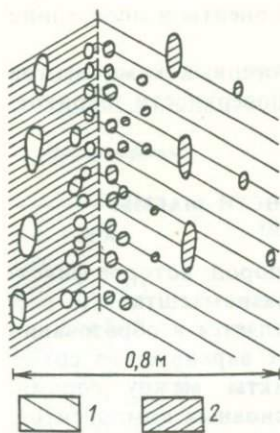
Флюидалность — специфическое свойство стекловатых пород, которое фиксируется как на макро-, так и на микроуровне и отражает разномасштабную расслоенность расплавов. Эта расслоенность в породах проявляется в образовании невыдержанных по простирацию слоев, мощность которых варьирует от сотых долей сантиметра до нескольких сантиметров. Контакты между слоями, как правило, нерезкие. Слои различаются в содержании основных компонентов, относительным количеством газовых пузырьков, а также количеством, составом и размерностью обломков. Существует и скрытая расслоенность.

Особенности строения контактов между слоями удобно проследить на макро-объектах.

Пример разделения с шаровой и флюидалной текстурой наблюдался в суб-вертикальной интрузивной залежи трахириолитового состава на правом берегу р. Хануй-Гол (МНР) (рис. 8). Эта залежь сложена стекловатыми трахириолитами, которые образуют "слои" мощностью до 0,7—1 м, различающиеся по розовому и фиолетовому оттенкам. В области контакта "слоев" с обеих сторон формируются зоны с отчетливо проявленной шаровой текстурой. При этом шары образованы из того же вещества, что и сопряженный с ними слой. По направлению к центральным частям "слоев" их сменяют зоны, в основной массе которых уже появляются линзы, сложенные веществом последующего слоя. Линзы ориентированы в соответствии с простираем контакта слоев, самого тела и флюидалности в нем. Такой текстурный рисунок свидетельствует о том, что слои не являются одновременными образованиями, а возникли в результате расслоения магматического вещества, одноактно внедрившегося в залежь. Эта расслоенность, по-видимому, оформлялась из эмульсии, сохранившейся теперь в шаровой текстуре. Она создавалась на стадии движения жидкой магмы, о чем свидетельствует наличие удлиненно-линзовидных ориентированных включений. Контактная зона между "слоями" при этом выступала как область, в которой осуществлялся обмен эмульсионных шаровых выделений между соседними струями движущегося магматического потока. Описанные текстурные соотношения в области контакта, скорее всего, фиксируют незавершенность расслоения.

В соответствии со своей приуроченностью к стекловатым разностям пород флюидалность, как правило, наблюдается в приконтактных зонах магматических геологических тел. Однако она не индуцируется стенками этих тел. Напротив, геологические наблюдения свидетельствуют, что она свойственна для всего объема магматического вещества, поднимающегося в верхние структурные этажи коры. Действительно, флюидалность отмечается и в бомбах, и в центральных частях некоторых даек и потоков — в магматических образованиях, где влияние стенок исключается. Известны также эктрузивные и интрузивные тела, целиком сложенные флюидалными породами.

В непосредственной зоне контакта флюидалность обычно согласна с вмещающими плоскостями, обтекая даже малые неровности в них. В направлении от контакта рисунок флюидалности зачастую теряет простоту конфигурации: появляются "завихрения", гофрировка. С полным основанием можно утверждать, что флюидалность обнаруживается в магме, которая застывала очень быстро. В то же время флюидалность наблюдается и в специфических приповерхностных



Р и с. 8. Контакт розовых (1) и фиолетовых (2) трахириолитов в субвертикальной залежи р. Хануй-Гол (МНР)

силловых залежах, характеризующихся малой мощностью (первые сантиметры—десятки сантиметров) и большой протяженностью (до нескольких сотен метров). Очевидно, чтобы не застыть, магма должна была поступать сюда с большой скоростью.

Флюидалность часто сопряжена с разностями пород, содержащими обломочную составляющую. Последняя представлена частичками минералов, пород (размером 0,01—10 см), а иногда и дезинтегрированного стекла и обычно грубо сортирована в слоях по размеру. Во флюидалных породах с обломочной составляющей флюидалность обтекает отдельные твердые частички (размер последних порядка 0,01 мм и более). В некоторых случаях частички стекла целиком слагают слои, имеющие постепенный переход к разновидностям с "нормальным" магматическим лавовым цементом. Подобные породы в литературе получили наименование "туфолавы", "флюид-порфиры", "туффизиты", "криптовулканисты". Как правило, "слоистые" сочетания флюидалных пород с обломочными породами наблюдаются в интрузивных залежах.

Отметим также, что часть полос, образующих флюидалность, обогащена летучими. Это фиксируется по развитию в них газовых пор и по приуроченности к ним минералов, содержащих ионы гидроксидов и других летучих компонентов, — продуктов девитрификации стекла. Широко распространена флюидалность в автобрекчиевых образованиях, выполняющих вулканические жерловины, силлы, дайки.

Флюидалность проявляется не только в изверженных породах, но также и в тех земных геологических объектах, происхождение которых связывается с взрывными процессами. В частности, Масайтисом и др. (1979 г.) она рассматривается как один из критериев импактитов.

Флюидалность отмечается и в тектитах. В каплеобразных и других вытянутых тектитах флюидалная структура в основном ориентирована параллельно длине образца. В сферических тектитах флюидалные полосы либо искривлены, либо гофрированы. Отдельные полосы, создающие флюидалную структуру, несколько отличаются по составу и показателю преломления. Их ширина от 0,01 до 0,5 мм.

Наконец, флюидалность обнаружена в лунных образцах для стекол различного состава (Таблица VI, а).

Нам представляется, что приведенные данные о флюидалности, которая, подчеркнем это еще раз, присуща стекловатым породам, не только свидетельствуют о жидкостном разделении магмы (см. выше), но и позволяют оценить некоторые физические параметры докристаллизационных стадий магматического процесса и формирования стекловатых пород.

При обсуждении возможных условий образования флюидалности прежде всего отметим, что обусловившее ее расслоение не могло произойти под действием силы тяжести на месте становления породы. Об этом свидетельствуют наблюдаемая "гофрировка" и неправильные (по отношению к границам тела) изгибы слоев, а также вертикальная ориентировка их в дайках. Можно предположить поэтому, что она могла оформиться либо в исходном магматическом очаге, либо при движении магмы от этого очага в верхние структурные горизонты. Однако данные о нарушении гравитационной закономерности в смене размерности обломков в последовательных слоях свидетельствуют скорее о том, что "ответственным" за расслоение является этап движения магмы к поверхности, и в этом случае к нему должны быть применены законы гидродинамики. Эти

законы должны рассматриваться в приложении к потоку, тонкий характер расщепления которого, зафиксированный в стеклах, означает, что вязкость расплава во время этого движения была невысокой. Уровень вязкости расплава был настолько низок, что позволил ему заполнить и протяженные полости, а ингредиентным веществам перемещаться вкострости простирающихся и занимать позицию в соответствующей струе — слое потока. С другой стороны, скорость перемещения расплава, по-видимому, была достаточно высокой. Это и обеспечивало струйчатые структуры потока, подъем в нем взвешенных инородных частичек (в том числе и достаточно крупных) и практически мгновенное (прежде, чем магма успевала застыть) заполнение тонких приповерхностных силловых залежей. Эти качественные выводы находятся в соответствии и с некоторыми другими наблюдениями над стекловатыми магматическими телами различного состава. Широко распространены тончайшие капиллярные апофизы базальтового и риолитового стекол в трещинках ксенокристаллов. Подобное проникновение расплава возможно лишь в случае его очень низкой вязкости. И.О. Мурдмаа (1973 г.) описал тонкоплитчатую форму базальтовых океанических лав, которые могли сформироваться лишь при малой вязкости расплава.

О низкой вязкости расплавов свидетельствуют и специфические обособления андезитов в относительно рыхлых легкопроницаемых горных породах. В.В. Ярмолук (1975 г.) наблюдал эти обособления, как правило, приуроченные к зонам экзоконтактов и выклинивания силлов андезитов в туфогенно-осадочной толще. Размеры их от 1 до 0,5 м, но в среднем не превышают 5—8 см. По форме они обычно изометричны, хотя отмечаются и уплощенные образования, а также ажурные выделения, состоящие из прожилков и утолщений магматического материала, насыщающих небольшие (до 20 см) участки вмещающих пород. В.В. Ярмолук предполагает, что подобные обособления сформировались в условиях относительно невысокого магматического давления, при просачивании жидкой маловязкой магмы в рыхлую толщу.

Высокая скорость передвижения к земной поверхности базальтовых расплавов подтверждена результатами изучения распределения ультраосновных нодулей в базальтах. Известны также огромные скорости передвижения расплава по земной поверхности при извержениях катмайского типа.

Числовые оценки вязкости и скорости магмы неоднозначны и зависят от модели вулканизма, принятой при расчетах. Большая часть их соответствует значениям, полученным при прямых наблюдениях извержений, и характеризует природные расплавы как высоковязкие вещества,двигающиеся относительно медленно. При этом, однако, следует отметить, что и сами замеры вязкости лавы проводятся в экстремальных условиях при сильной теплоотдаче, гетерогенности материала. Кроме того, во всех случаях они осуществлялись в расплавах, отличных в той или иной степени от исходных, — эти расплавы на поверхности охлаждаются и теряют летучие компоненты.

Для рассматриваемых параметров известны, однако, максимальные оценки, которые могут в первом приближении соответствовать качественной характеристике расплавов, получаемой из анализа флюидальности стекловатых пород. Так, Н.Г. Прокопцев (1979 г.) оценил вязкость, подсчитав скорость всплывания пузырьков и распространение конвектно-диффузных потоков флюидного материала в глубоководных лавовых потоках. Скорость замерена с помощью микромоделей капиллярного вискозиметра, обнаруженных автором в стекловатой матрице потоков ($r = 0,003$ мм, $l = 0,02$ мм). Результаты подсчета вязкости, полученные для излившегося и уже несколько охлажденного лейкократового дифференциата щелочно-базальтовой магмы, дают значения $\eta = 10^{-2}$ П. Корректность цифр подтверждена количественными оценками вязкости, полученными на основании изучения движения флюидальной фазы в остывающем потоке. Следы этого движения законсервированы в современной структуре стекловатой породы.

Величина $\eta = 10^{-4}$ П установлена для меланократового, уже частично охлажденного, но относительно богатого летучими расплава.

Скорость течения магмы, поднимающейся по круглому каналу под действием сил выталкивания, может быть вычислена по формуле $V = R^2 \Delta \rho g / 8\eta$, где R — радиус канала; $\Delta \rho$ — разность плотностей магмы и окружающей среды; g — ускорение силы тяжести. При $\eta = 10^{10}$ П и $\Delta \rho = 0,1$ г/см³ магма будет течь по каналу, радиус которого 2 м, со скоростью 15 м/год. Однако результирующие цифры могут увеличиться на несколько порядков, если в формулу подставить, например, значения вязкости, замеренные в лавовых потоках или вычисленные Н.Г. Прокопцевым.

Оценки возможной скорости потока могут быть проведены и на основании критерия Рейнольда. Критерий определяет предел, при котором происходит переход от ламинарного течения жидкости к турбулентному: $R_e = \rho V \cdot d / \eta$, где ρ — плотность жидкости; V — скорость; η — вязкость жидкости; d — линейный размер (диаметр трубы). Критическое значение числа Рейнольда 2320, отсюда можно определить критическую скорость смены режимов течения. Критическая скорость ламинарного течения магматического расплава в сантиметрах в 1 с, по Е.Б. Лебедеву, Н.И. Хитарову [31], приведена в табл. 5.

Таблица 5

Критическая скорость ламинарного течения расплава (в см/с) [31]

Диаметр, см	η , П				
	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴
10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
10 ²	10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
10 ³	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴
10 ⁴	0,1	1	10	10 ²	10 ³

С.А. Федотов (1976 г.) предлагает также оценивать минимальную скорость движения магмы исходя из расчетных скоростей остывания магмы в дайках. При этом получаются скорости, сопоставимые с приведенными в табл. 5.

Таким образом, как наши наблюдения над флюидалными стекловатыми породами, так и приведенные примеры свидетельствуют, что при становлении стекловатых пород в докристаллизационный период магмы различного состава могут обладать низкой вязкостью и двигаться с высокой скоростью. Подобный характер течения расплава в то же время противоречит наблюдениям над большинством вулканических извержений. Поэтому можно предполагать, что он обусловлен глубинными геологическими факторами, не проявляющимися на поверхности при извержении.

Факторы, влияющие на вязкость и скорость магмы

Оценка факторов, способствующих понижению вязкости и увеличению скорости движения лавы в глубинных условиях, может быть дана лишь на основе экспериментальных данных. Из опытов с силикатными расплавами известно, что вязкость не является чем-то постоянным, а меняется в связи с изменениями физико-химических условий. В общем случае вязкость уменьшается с увеличением температуры, так как уменьшается межмолекулярное взаимодействие. Однако количественные выражения этой зависимости, предложенные разными авторами, различаются.

Уменьшение вязкости магмы может вызываться и теплотой, выделяющейся

от трения различных слоев ее при движении. При этом происходит разогревание магмы, которая, в свою очередь, увеличивает скорость течения, что ведет к дальнейшему разогреву и, как следствие, к уменьшению вязкости. При определенных условиях процесс приобретает лавинный характер [106].

Зависимость вязкости от давления — весьма сложная функция. В разработке этого вопроса особое значение имели работы Бриджмана, который установил, что:

а) при давлении меньше, чем 2000 бар, увеличение вязкости происходит относительно медленно и более или менее пропорционально увеличению давления;

б) при давлении около 3000 бар вязкость возрастает в геометрической прогрессии или в некоторых случаях даже немного быстрее, в то время как давление растет в арифметической прогрессии;

в) влияние температуры на уменьшение вязкости, которое очень заметно при низких давлениях, становится постоянным и даже более резко выраженным при высоких давлениях;

г) вязкость при сохранении постоянного объема уменьшается при повышении температуры и давления.

Лебедев и Хитаров [31] показали, что под давлением выше 10 кбар происходит снижение вязкости сухих и недосыщенных водой алюмосиликатных базальтовых расплавов. Это явление объясняется структурными преобразованиями расплава.

Большое влияние на вязкостные характеристики расплавов оказывают летучие. В отличие от давления летучие всегда и существенно понижают вязкость расплавов. Предполагается при этом, что влияние растворенных летучих на понижение вязкости аналогично их влиянию на понижение точки кристаллизации и может быть выражено законом Рауля. По-видимому, роль различных летучих различается для расплавов разного состава. Однако этот вопрос до сих пор не исследован. При превышении концентрации летучих, уровня растворимости их в расплаве система становится двухфазной, что резко снижает ее вязкость.

Существенным представляется и установление зависимости вязкости от структурного состояния расплава. На примере боросиликатных стекол показано, что вязкость расплавов может понижаться на 5 порядков в начале их фазового ликвационного разделения.

Как видим, определение вязкости в магматическом процессе представляет собой сложную задачу как при использовании прямых методов, так и на основании косвенных признаков. Зависимость этого параметра от различных физико-химических факторов неоднозначна.

Еще более сложна оценка вязкости лунных магм и земных импактных расплавов, для которых до сих пор не установлены значения многих физико-химических параметров. Отметим лишь, что исследование синтетической силикатной жидкости, отвечающей по составу лунному базальту, показало, что вязкость ее на порядок ниже вязкости расплавов земных вулканических пород в сухих условиях и при отсутствии летучих компонентов [31].

Скорость движения магматического расплава в недрах Земли вообще может быть оценена лишь по косвенным признакам. Несомненно, однако, что она, как и вязкость, не постоянна даже для одной порции магмы. Скорость потока увеличивается в связи с увеличением разности давлений между источником магмы и пунктом ее становления. С равным основанием можно говорить и об относительном изменении скорости магмы в случае, если меняется сечение канала. Подобное изменение скорости может произойти на всем пути следования магмы к поверхности: при заполнении магмой полости скорость вещества уменьшается: при поступлении ее в полость или выходе из нее по узкому каналу скорость вещества увеличивается.

Скорость движения расплавов зависит и от содержащихся в них летучих. Л.К. Грейтон [14] рассчитал, что при подъеме расплава, содержащего 9,4 мас. %

Таблица 6

Глубины (в км), на которых возможно кипение магм при различном содержании воды [25]

Магмы	Содержание воды, мас. %				
	1	3	5	10	20—30
Кислые (650—900°C)	0,3	1,5	4,5	14	30
Основные (100—1200°C)	0,5	3,3	7,5	20	
Ультраосновные (1400°C)	1—1,5	6—10		30	
Щелочные (1000—1200°C)				10	
Щелочные, обогащенные F и Cl					3

летучих с глубины 40 км к поверхности через канал постоянного сечения, скорость системы возрастает в 1155 раз из-за увеличения ее объема в результате высвобождения летучих. При этом двухфазный характер системы, уменьшая ее вязкость, способствует и увеличению скорости движения. Фактором, способствующим увеличению скорости и быстрому подъему магм, может явиться кипение магм. Этот фактор проявляется в условиях коры [25] и связан прежде всего с выделением воды. Наличие углекислоты [25] приводит к вскипанию магмы на больших глубинах, чем в ее отсутствие (табл. 6).

Флюидизация магмы — причина ее низкой вязкости и высокой скорости движения

Непосредственное определение вязкостных и скоростных характеристик магмы по-прежнему затруднено, и собственно геологические и структурные наблюдения, косвенно свидетельствующие о свойствах магматических расплавов, остаются важнейшим источником информации о них. Заключение о низкой вязкости и высокой скорости перемещения расплавов, выявленное на основе подобных геологических наблюдений по флюидальности стекловатых пород, не противоречит расчетным и замеренным данным.

В то же время анализ выявленной экспериментально зависимости параметров расплава от различных факторов в приложении к конкретным геологическим ситуациям приводит к выводу, что эта их особенность, скорее всего, может быть связана с поведением летучих: в случае уменьшения давления они выделяются из магмы и образуют с расплавом двухфазную систему, характеризующуюся и малой вязкостью и высокой скоростью движения. Этот вывод соответствует геологическим наблюдениям. Согласно этим наблюдениям, во флюидальных породах, которые, как мы это показали, свидетельствуют о малой вязкости и высокой скорости движения расплава, как правило, обнаруживаются их разности взрывного генезиса, обусловленного катастрофическим отделением летучих компонентов. Установлено также, что формирование мощных покровов игнимбритов — одного из наиболее распространенных типов стекловатых флюидальных пород — вообще возможно лишь из такого дезинтегрированного материала, основу которого составляют капельки расплава, содержащие в себе существенные количества летучих. Подобное состояние расплава, вероятно, может быть определено как флюидизированное.

На возможную существенную роль флюидизации в магматическом процессе впервые указала Д. Рейнольдс (1952 г.). При этом она опиралась на опыт химической технологии. При использовании этого процесса в технологии газ пропускают через массив мелких твердых частичек. Когда газ просачивается медленно

(со скоростью менее 0,3 см/с для частичек размером около 40 мкм), смещения частичек не наблюдается. При увеличении скорости движения газа происходит разделение отдельных частичек и расширение всего их массива. Затем (при скорости ~30 см/с для частичек той же размерности) образуются газовые пузыри, движущиеся к поверхности. Вместе с ними бурно движутся и частички — образуется "кипящая масса" с турбулентным характером движения. И вязкость и плотность этой массы тем больше, чем тяжелее размеры частичек, однако они неизмеримо меньше значений обоих этих параметров не флюидизированной массы. Д. Рейнольдс показала, что флюидизация применима к объяснению генезиса разнообразных магматических объектов и интрузивного и эффузивного залегания различного состава.

В отличие от технологической в геологической флюидизации взвешенными и переносимыми газом частичками могут быть как обломки пород, так и капельки расплава.

Термин "флюидизация" применяют также к сходному процессу, когда роль газа выполняет поток жидкости, поднимающейся кверху. Здесь в потоке происходит сортировка частиц по размеру [61]. При этом устанавливается, что взвешенные частички в вертикальном потоке приурочиваются к осевой линии. Данная закономерность выдерживается и при переходе вертикального потока в горизонтальное положение и одинаково как для случая однородной тонковзвешенной суспензии, так и для двухфазной смеси жидкости и обломков, имитирующих расплав и взвешенные в нем кристаллы. Сходным образом происходит и распределение газовой и эмульсионной фаз в движущемся жидком потоке.

В соответствии с законами гидродинамики в движущемся потоке в зависимости от проницаемости среды (на всем ее протяжении) устанавливаются струи, движущиеся с различной скоростью. Проницаемость определяется и раскрытием трещин, и наличием преград, и плотностью заполнения пластическим материалом, и количеством пересекаемых границ сред, различающихся по физико-химическим свойствам.

Если проницаемость соседних сред постоянна на всем протяжении потока или изменяется одновременно и пропорционально, то перехода вещества из одной струи в другую не происходит. Но, если по направлению движения потока увеличивается скорость одной из струй, в потоке начинается перераспределение материала с переходом его именно в эту струю.

Двухфазный характер движущегося вещества, обусловленный вскипанием расплава, должен приводить к уменьшению эффективной вязкости, увеличению скорости движения. В этом случае потери энергии на трение незначительны и возможен даже турбулентный характер движения (при разности плотностей расплава и пород 10%, диаметре канала 10 м, шероховатости 0,5 м число Рейнольда составляет $3,4 \cdot 10^4$, $V = 16,5$ м/с) [80]. В приповерхностных зонах газ будет уже основной по объему фракцией, содержащей капли расплава, но принципиально двухфазный характер движущегося вещества сохранится. В соответствии с этим будет осуществляться его расслоение на струи. Хозли (1978 г.) показал также, что подобный характер движения расплавов, обусловленный наличием в нем летучих компонентов, должен иметь место и в лунных условиях, и на других планетах земной группы, хотя абсолютное содержание летучих в магматическом расплаве там могло быть и меньше. Важно лишь, чтобы содержание летучих соответствовало ускорению силы тяжести на данной планете.

Таким образом, проявление флюидизации возможно в случае, если исходная магна достаточно богата летучими и если создаются условия для их движения и вскипания — резко падает давление. Мы уже отмечали выше, что флюидалные породы, как правило, несут признаки обогащенности летучими генерировавшими их расплавов. Приведенные выше наблюдения об особенностях геологических объектов, в которых наблюдаются флюидалные стекловатые породы, позволяют

предположить, что они формировались в обстановке, характеризующейся низким внешним давлением.

В соответствии с изложенными представлениями об особенностях движения магматических расплавов флюидалность отражает гидродинамическую струйчатую дифференциацию или расслоение последних. Подобная дифференциация возможна лишь в том случае, если в расплаве существовали неоднородности, различающиеся по составу, а следовательно, и физическим параметрам, и в первую очередь вязкости. Эти неоднородности как раз и должны мигрировать в поперечном сечении потока, чтобы занять позицию, гидродинамически соответствующую их свойствам. В результате происходит струйчатое разделение потока (формируется флюидалность) и сегрегация неоднородностей с близкими свойствами или их ассоциаций. Существование же подобных неоднородностей — жидкостных обособлений, ликвантов в предкристаллизационную стадию в расплаве — мы рассмотрим в следующем разделе.

Глава V

ХИМИЗМ СТЕКОЛ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ЭВОЛЮЦИИ МАГМЫ

УЛЬТРАОСНОВНЫЕ, А ТАКЖЕ "СУБМОНОМИНЕРАЛЬНЫЕ" СТЕКЛОВАТЫЕ ПОРОДЫ И СТЕКЛА КАК РЕЗУЛЬТАТ ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО ЖИДКОСТНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МАГМЫ

Как известно, концепция кристаллизационной дифференциации рассматривает кристаллические магматические породы ультраосновного состава как преимущественно кумулятивные образования, возникающие при накоплении ранних минералов, кристаллизующихся из базальтового расплава, либо как "реститы" — остатки частично плавленной мантии. Боуэн (1934 г.) на основании экспериментальных данных пришел к заключению, что породы, сложенные малым числом породообразующих минералов (анхимономинерального состава), также формируются в результате сегрегации выделяющихся из расплава кристаллов. Это заключение основано на анализе фазовых диаграмм, свидетельствующих о последовательном выделении минеральных фаз в силикатных системах.

Данные о наличии стекловатых магматических тел, сложенных породами ультраосновного или субмономинерального состава, в принципе, очевидно, свидетельствуют о существовании соответствующих расплавов в докристаллизационный период [44]. Ассоциации подобных тел с близко одновозрастными стекловатыми породами иных составов предполагают, что эти расплавы сформировались путем жидкостной дифференциации.

Экспериментально показано, что отделение расплава при плавлении может начаться, когда его количество не превысит 10% [24]. Поэтому в случае плавления ультрабазитовой мантии первые его отделившиеся порции во всех случаях не могут иметь ультраосновной состав. Полного же плавления мантии, судя по геофизическим и геологическим данным, не происходит.

"Анхимономинеральные" расплавы могут образовываться при плавлении многофазного субстрата. Исходные расплавы, возникающие на стадии плавления вещества, в соответствии с терминологией Йодера [24], могут быть разделены на порциальные и фракционные. При последовательном плавлении, если осуществляется отвод образующегося расплава, возможно образование различающихся по составу отдельных порций, каждая из которых отвечает эвтектическому соотношению компонентов. Последней и наиболее высокотемпературной порцией будет расплав "анхимономинерального" состава, образующийся при плавлении

наиболее высокотемпературной кристаллической фазы. Представляется, что и условия получения "субмономинеральных" расплавов при плавлении (прежде всего непрерывный отвод последовательно образующегося расплава) геологически вряд ли осуществим. При фракционном плавлении предполагается, что образующийся расплав не отводится непрерывно от плавящейся породы. В этом случае его состав изменяется при повышении температуры в результате перехода в расплав все новых и новых эвтектик и отдельных компонентов породы. Окончательный состав расплава будет многокомпонентным и соответствовать составу исходного полиминерального вещества.

"Анхимономинеральные" составы не могут характеризовать и остаточные кристаллизационные расплавы, которые образуются последовательно в случае кристаллизации многокомпонентного расплава. Их составы будут определяться исходным составом магматического вещества, количеством и видом выпавшей кристаллической фазы. Однако в любом случае состав расплава, остающегося при последовательном выпадении кристаллов, не имеет тенденции к уменьшению количества компонентов в связи с понижением температуры. Напротив, наиболее низкотемпературный расплав будет включать все исходные компоненты расплава, находящиеся в эвтектическом соотношении.

Для дифференцированных расплавов, образовавшихся ликвационным путем, не определены какие-либо жесткие термодинамические ограничения в отношении возможных составов дифференциатов. В. Оствальд утверждает, что количество жидкостей, смешивающихся ограничено, гораздо больше количества жидкостей, смешивающихся во всех пропорциях. Разделение на несмешивающиеся фазы с термодинамических позиций определяется стремлением системы к минимальной внутренней энергии. В зависимости от P — T условий, состава исходного расплава, его газонасыщенности, наличия механических примесей и происходит ликвационное деление на фазы того или иного состава. По мнению А.А. Маракушева [35], общим принципом, определяющим ликвационные тренды магматических расплавов, является кислотно-основное взаимодействие при участии флюида. Если состав флюида кислый, то ликваты будут обогащаться основными компонентами. Если же состав флюида нейтральный, то и состав возможных ликватов не должен быть полярным.

Напомним также, что состав жидкостных неоднородностей по мере развития процесса все более и более приближается к составу кристаллических фаз, характерных для данной системы [56], и при определенных условиях в пределе возможно образование жидкостей, отвечающих по составу этим фазам. Более вероятно возникновение подобных обособлений при относительно низких температурах, хотя в принципе оно возможно и на ранних стадиях.

Земные стекловатые породы ультраосновного состава, а также составов, отвечающих малому числу минеральных фаз

Стекла ультраосновного состава на Земле — петрографическая редкость. Стекловатые эффузивы ультраосновного состава распространены значительно шире. В сводке по ультраосновным вулканическим породам В.А. Баскиной (1975 г.) показано, что ультраосновные вулканы, несмотря на незначительные масштабы, проявлены в разной геоструктурной позиции и в различные геологические эпохи. Меймечиты Камчатки участвуют в строении эвгеосинклинальных толщ позднемелового возраста; в Африке, Канаде, Австралии ультраосновные эффузивы слагают толщи древнейших "зеленокаменных поясов". Нами наблюдались пикриты в вулканических разрезах о-вов Зеленого Мыса. Во многих регионах проявлены собственно вулканические стекла, в других наблюдаются структуры их раскристаллизации, в том числе "спенифлекс". Общей и важной для понимания генезиса особенностью геологической позиции ультраосновных

вулканитов является сопряженность и перемежаемость их с лавами другого состава, прежде всего базальтами, а также парагенезис со стратиформными интрузиями, что, по-видимому, не соответствует предположению об образовании ультраосновных лав за счет плавления субстрата того же состава. Эти данные не отвечают и модели, по которой накопление ультраосновного вещества происходит в результате фракционной кристаллизации базальтовой магмы.

Еще большую редкость представляют геологические тела, сложенные "антихимономинеральным" стеклообразным веществом. В то же время на Земле установлены, например, жильные аналоги анортозитов. В частности, описываются дайки андезитовых анортозитов, внедрившиеся в лабрадоритовый анортозит. Известны анортозитовые слои и обособления в расслоенных плутонах.

Анортитовые и анортозитовые стекла в земных условиях до сих пор не были найдены. Это может быть связано с тем, что, как предполагал Н.Л. Боуэн (1934 г.), расплавы подобного состава в природе не существуют, а соответствующие им кристаллические породы являются исключительно результатом кристаллизационной дифференциации. Альтернативное предположение исходит из того, что анортозитовые расплавы отличаются высокой кристаллизационной способностью; в результате они в земных условиях хотя и существуют, но не сохраняются: быстро кристаллизуются без сохранения стекол.

Возможно, тем же обстоятельством объясняется отсутствие заведомо магматических тел, сложенных пироксеновым стеклом. Вместе с тем относительно широким распространением пользуются меланефелиниты и их разновидности авгититы, в которых пироксен составляет главную массу породы. Подобные породы с содержанием пироксена до 85% мы наблюдали в потоках на о-ве Сан-Висенти (о-ва Зеленого Мыса). Пироксен при этом формирует серийно-порфировую структуру, которая обусловлена раскристаллизацией *in situ*, что дает основание предполагать существование расплава и стекла пироксенового состава.

Высококремнистые (кварцевые) расплавы — одна из разновидностей стехиометрически мономинеральных расплавов. Их особое значение в петрологии обусловлено известной сопряженностью с кремнистым веществом рудной минерализации.

Кремнистые образования, связанные с магматическим процессом, обычно описываются как гидротермальные. В то же время ряд исследователей предполагают существование расплавов подобного состава [28].

При изучении позднемезозойских вулканических образований Восточной Монголии нами были обнаружены высококремнистые породы (табл. 7), которые несут признаки происхождения из расплава. Так, например, порода обр. 1266/5 из района сомона Гал-Шара залегает в виде линзы длиной 4 м и мощностью до 0,8 м, расположенной в поле базальтов. Линза находится на простирании липаритовой дайки, имеющей участками порфировое, а участками стекловатое строение. Макроскопически эта порода массивная, флюидальная, имеет стекловатый облик, аналогичный облику стекловатых участков сопряженной дайки. Контакты с вмещающими базальтами резкие, базальты не изменены. Подобные образования в районе встречались неоднократно и всякий раз в тесной ассоциации с порфировыми риолитовыми образованиями, развитыми здесь широко.

Порода обр. 1456 из района горы Баян-Обо по составу занимает промежуточное положение между кремнеземистыми и щелочно-кислыми образованиями. Она залегает в поле базальтоидов в виде субвулканического тела, имеющего четкие контакты с базальтоидами. В нем отмечаются и участки автобрекчиевого строения. Аналогичные тела различной мощности в этом районе распространены широко. Все они в той или иной степени насыщены родственными по составу обломками. Иногда отмечаются серии подобных тел, в которых границы между ингредиентами не всегда четкие, однако каждый из них выявляется по зонально-симметричному строению. Среди них наблюдаются породы, раскристаллизованные

Таблица 7
Составы высококремнистых магматических стекол
Восточной Монголии (в мас. %)

Окислы	1266/5*	339	1456	Окислы	1266/5*	339	1456
SiO ₂	96,76	92,90	81,54	MnO	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	0,02	0,17	0,13	Na ₂ O	0,064	0,19	0,57
Al ₂ O ₃	0,09	2,58	8,38	K ₂ O	0,08	1,46	6,71
Fe ₂ O ₃	1,83	1,00	0,79	P ₂ O ₅	—	0,10	0,01
FeO	0,25	0,15	0,59	Li ₂ O	0,025	—	—
CaO	0,12	0,65	0,64	H ₂ O	0,10	0,18	0,26
MgO	0,03	0,07	0,48	H ₂ O*	1,27	0,30	0,34

* Номер образца.

до порфиривого и порфиридного строения. От последних, в свою очередь, через промежуточные разности прослеживаются переходы к полнокристаллическим породам граносиенитового состава.

Из приведенного выше описания видно, что высококремнистые породы залегают в виде тел, характерных для магматических образований. Пространственно и по времени образования они сопряжены с кислыми породами, магматическая природа которых не вызывает сомнений. Этому отвечают и текстурные признаки: в них отмечается флюидалность со сложной гофрировкой.

В тех же полях развития монгольских позднемезозойских вулканитов наблюдаются самостоятельные тела, сложенные магматическим карбонатом. Наиболее распространены дайки, сформированные флюидалным криптокристаллическим карбонатным веществом, в которое погружены неправильные обломки базальтоидов. Эндоконтакты даек закалены. Некоторые из них зональны: карбонатное вещество слагает эндоконтакты даек, центральные части выполнены SiO₂. Следует отметить также карбонатный с подчиненным анальцитом цемент брекчий, образующих своеобразные штокообразные тела, располагающиеся в полях развития тех же монгольских базальтоидов. В этих брекчиях наряду с неправильными обломками стекол базальтов отмечаются концентрически зональные обособления базальтов. Форма обособлений, соседствующих через цемент, взаимообусловлена, что однозначно определяет некогда пластичное жидкое состояние и их, и цемента.

Стекловатые "субмономинеральные" обособления в земных породах

Геологические данные о земных стекловатых "анхимономинеральных" породах согласуются с микроскопическими наблюдениями, фиксирующими подобные обособления в магматических породах. В изверженных породах протопироксеновые эмульсионные обособления наблюдали Т.И. Фролова и О.Б. Митрейкина [51], в стекловатых зонах маломощных лавовых потоков океанических базальтов. В.В. Авдонин и др. [1] в обсидиановом стекле обнаружили микрокапельные выделения, которые, агрегируясь, формировали кристаллы кварца. А. Филпотс [103] описывает глобулы темного стекла, постепенно переходящие в нормальные кристаллы пироксена.

Морфологические особенности псевдолейцита из стекловатых пород свидетельствуют о некогда пластичном состоянии обособлений того же состава в расплаве. Ю.Г. Билибин [8] описывает псевдолейциты, имеющие округлую или слегка вытянутую форму и зачастую без резких границ с основной массой породы. В других случаях вытянутые псевдолейциты приурочены к приконтактовым

Таблица 8

Химический состав Фурчита (1) и оцеллей (2) [103] (в мас. %)

Окислы			Окислы		
	1	2		1	2
SiO ₂	42,94	51,57	Na ₂ O	5,00	7,25
TiO ₂	3,48	1,91	K ₂ O	2,28	3,54
Al ₂ O ₃	16,26	20,84	H ₂ O ⁺	3,33	4,56
Fe ₂ O ₃	5,50	1,20	P ₂ O ₅	0,95	0,12
FeO	5,25	2,76	CO ₂	0,77	0,67
MnO	0,80	0,16	S	0,09	0,11
MgO	3,96	1,10	Сумма	100,96	100,45
CaO	10,35	4,86			

частям дайковых тел. При этом псевдолейциты подверглись вытягиванию еще до того, как выкристаллизовывались выполняющие их ортоклаз и нефелин, так как в последних не наблюдается следов механических деформаций. По мнению Ю.А. Билибина, до кристаллизации псевдолейцита в магме существовал обособленный расплав лейцитового состава.

Другим примером докристаллизационного жидкостного расщепления является силл фурчита мощностью 5,5 м, описанный А. Филпотсом [102] (табл. 8). Фельдшпатоидные оцеллы, округлые тела и целые линзы приурочены к верхней его части. Многие выделения имеют пламевидные "выросты" в верхней части, свидетельствующие о перемещении их жидкого вещества вверх в жидкой окружающей матрице. По соотношению форм выделений и их "выростов", по распределению выделений в теле силла вычислена начальная плотность фельдшпатоидного вещества оцеллей — 2,1 г/см³, что соответствует силикатному расплаву, насыщенному летучими.

В основных породах широко распространены предкристаллизационные обособления палагонитового состава. К ним относятся амбовидные, а также шаровые эллипсоидальные выделения палагонитовых стекол. Нами они наблюдались в кайнотипных позднемезозойских базальтоидах Монголии. Эти выделения размером от 0,1 мм до нескольких сантиметров имеют резкие границы с вмещающей матрицей (Таблица VI, б). Многие из них концентрически зональны, зоны, как правило, повторяют очертания самих выделений. Отмечается разная степень раскристаллизации самих выделений, иногда приуроченная лишь к их определенным зонам. Характерно также наличие микролитов плагиоклаза. Вокруг них отмечаются микронные зоны закалки и ориентированное по периметру расположение микролитов.

Некоторые из подобных обособлений формировались, по-видимому, не раньше, чем в породе осуществлялась кристаллизация, так как в них прослеживаются игольчатые выделения пироксенов, другие зоны которых последовательно включены в соседние кристаллы плагиоклаза и более позднего столбчатого пироксена (Таблица VI, г). Очевидно, что кристаллизация игольчатого пироксена происходила целиком в однофазной среде, характеризующейся одним и тем же агрегатным состоянием. Эта среда, скорее всего, обладала высокой вязкостью, которая должна была препятствовать перемещению минерала и тем самым способствовать сохранению игольчатого габитуса кристалла. "Сквозное" положение игольчатого пироксена означает далее, что он выделялся до кристаллизации захватывающих его зерен плагиоклаза и столбчатого пироксена и что они формировались на том месте, где находятся сейчас, т.е. в затвердевшем субстрате. Подобное заключение справедливо и по отношению к палагонитовому стеклу. Эти формы изоли-

рованы в породе, не имеют подводящих каналов и, следовательно, выполнены веществом, находившимся в них изначально. Конфигурация их свидетельствует, что вещество до застывания пребывало в жидком, возможно, газовой-жидком состоянии.

Структурные признаки палагонитовых обособлений, а также то обстоятельство, что последние обнаруживаются в неизменных породах, где занимают изолированное положение, не соответствуют предположению о вторичном их происхождении. Они привели к представлениям о жидкостном их обособлении, когда на поздних стадиях эволюции расплава отделялись порции его, существенно обогащенные водой. В базальтоидах Монголии наблюдаются и аналогичные по форме, но более сложные по составу анальцим-палагонитовые выделения. В этих последних анальцимовое и палагонитовое вещества разделены и расположены либо незакономерно, либо концентрически-зонально, и тогда анальцимовое вещество оказывается окруженным оболочкой палагонита или наоборот. Шарообразная форма выделений свидетельствует, что до стадии застывания и палагонитовое и анальцимовое вещества находились в одном агрегатном состоянии — жидком.

Экстраполируя вывод о природе стекловатых палагонитовых обособлений на аналогичные им по форме и занимающие ту же структурную позицию анальцим-палагонитовые, а также флогопит-палагонитовые (Таблица VI, в) анальцимовые выделения, мы приходим к заключению, что и в этих последних зафиксирована магматическая жидкость относительно простого состава. Те же структурные критерии жидкостного обособления с полным основанием могут быть приложимы и к анальцимовому и карбонатному веществам. Анальцимовые стекла до сих пор неизвестны. Однако структурная позиция, которую занимает анальцим, в некоторых разновидностях магматических пород аналогична позиции силикатного стекла, что позволяет рассматривать анальцим в этом случае как результат раскристаллизации жидкостей и стекол соответствующего состава. Анальцим описан как мезостазис в тешенитах [13, 7], при этом в нем располагаются микролиты плагиоклаза, пироксена. Нами анальцим в аналогичной структурной позиции (Таблица VI, г) наблюдался в позднемезозойских трахибазальтах Монголии, в лампрофирах о-вов Зеленого Мыса. Отмечаются и брекчии с анальцимовым цементом, в котором погружены обломки базальтовых стекол и вакуоли с палагонитовой оболочкой, выполненные анальцимом и карбонатом. Анальцим во всех случаях занимает позицию, соответствующую позиции магматического стекла. Пространственное обособление в силикатной матрице предполагает, скорее всего, его жидкостное докристаллизационное выделение.

Карбонатное вещество также во многих случаях занимает структурную позицию, аналогичную интерстициальной позиции силикатного стекла. Оно цементирует лейсты плагиоклаза и в то же время резко ограничено от неизменной силикатной матрицы (Таблицы VI, д). В нем, как и в палагонитовом стекле, погружены иногда игольчатые выделения кристаллов пироксена, прослеживающегося и в соседние кристаллы плагиоклаза и пироксена. Очевидно, что, как и в случае с палагонитом, игольчатый пироксен, выделившийся первым, не перемещался относительно окружавшего его субстрата. Последний затем разделился на фазы плагиоклазового, пироксенового и карбонатного состава.

По-видимому, ту же природу имеют и карбонатные шарообразные выделения (Таблица VI, е), когда в одном микрообъеме они ассоциируют с такими же палагонитовыми, анальцимовыми обособлениями; здесь трудно предположить избирательное выполнение пор различными вторичными минералами.

К этой же категории мы относим и многие кремнистые миндалевидные обособления, широко распространенные в природе и наблюдавшиеся нами в базальтоидах Монголии, а также Приморья и Камчатки. Они представляют собой округлые, чаще удлинённые эллипсоидальные (иногда и неправильные) образования, сложенные халцедоном и кварцем (последний обычно формирует

Таблица 9
Состав жаманшинитов и иргизитов [47] (в мас. %)

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	77,80	75,20	72,98	70,00	65,86	55,00	53,41
TiO ₂	0,58	0,64	0,81	0,99	1,11	1,06	0,86
Al ₂ O ₃	10,99	12,89	14,01	13,60	20,16	26,20	21,75
Fe ₂ O ₃	0,77	1,14	0,76		1,15		
FeO	3,4	4,30	4,49	6,30*	5,37	10,20*	8,93*
MnO	0,09	0,09	0,12	0,09	0,12	0,18	0,16
MgO	0,71	0,84	0,98	2,95	1,09	1,50	2,79
CaO	0,63	0,73	0,73	2,65	1,53	4,08	7,55
Na ₂ O	1,85	1,63	1,68	1,14	1,44	1,23	3,40
K ₂ O	2,99	2,96	2,99	1,89	1,96	1,47	1,85
P	0,06	0,11	0,13	He опр.	0,07	He опр.	He опр.
S	0,06	0,04	0,02	"	0,01	"	"
H ₂ O	—	—	0,30	"	He опр.	"	"
Сумма	100,00	100,00	100,00	99,61	100,00	100,92	100,00

* Дано суммарное железо в пересчете на Fe₂O₃.

центральные зоны); в центре обособлений зачастую обнаруживается пустота. Размеры их от долей сантиметра до 15—20 см по длинной оси. Подобные образования так же, как и палагонитовые выделения, располагаются изолированно в силикатной матрице. Скорее всего, слагающее их вещество выделилось из расплава еще на стадии его жидкого агрегатного состояния. Доводом в пользу этого предположения, помимо тех, что мы использовали для доказательства жидкостной магматической природы палагонитовых обособлений, является и несоответствие размера обособлений величине пор, наблюдаемых в базальтах. Указанное несоответствие исключает предположение об образовании их путем выполнения пор вторичным кремнистым веществом.

Жидкостные обособления зафиксированы и в стеклах криптовзрывных структур. Нами изучались криптовзрывные стекла из структуры Жеманшин в Казахстане. Эти стекла залегают в виде бомб или обломков различного размера, а также разбросаны в форме гантелек, сфер лапиллиевой размерности. По большей части они пузыристы, макроскопически в них отмечается флюидальность, обусловленная чередованием полос различного цвета и содержания пузырьков. Стекла различаются по составу (табл. 9), в зависимости от которого среди них выделяются [47] жаманшиниты и иргизиты (последние отвечают тектитам).

Под микроскопом выявляется глубокая неоднородность стекол. Выделяются стекла, преимущественно шлаковые, представляющие собой, возможно, результат аморфизации пород. В их темной шлаковой матрице помещаются частично оплавленные обломки песчаников, изотропизированные плагиоклазы (с реликтами неизменных зерен). В жаманшинитах и иргизитах стекла различного состава отличаются показателями преломления и имеют четкие границы раздела. Они слагают линзы и полосы мощностью от долей миллиметра и протяженностью до 10—15 см, а также неправильные эллипсоидальные и шарообразные выделения, представленные преимущественно лешательеритом, а также, возможно, маскеленитом. К ним обычно приурочены газовые пузырьки. Иногда видно четкообразное расположение стекол одного состава в матрице стекла другого состава, при этом форма и ориентировка "четок" свидетельствуют, что они образовались в результате растаскивания при движении единого более крупного

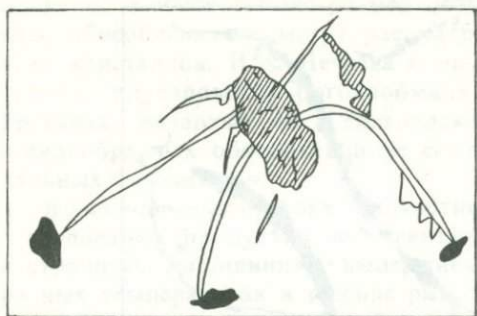


Рис. 9. Волокна лешательерита, растущие из включений темного стекла

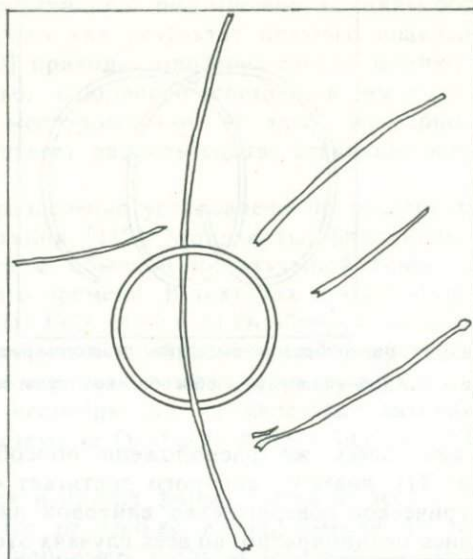


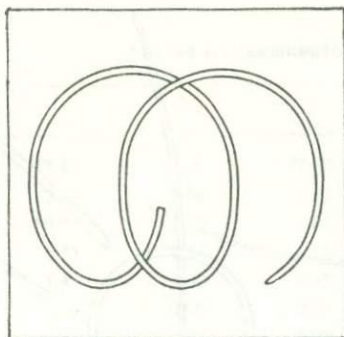
Рис. 10. Кольцеобразное выделение лешательерита

объема расплава. В некоторых линзах светлого стекла с низким показателем преломления наблюдается слабая анизотропия с максимальным просветлением в направлении ориентировки линз. В других случаях проявляется раскристаллизация с новообразованием очень тонких лейст плагноклаза либо пироксена, ильменита, образующих радиально-лучистые сростки скелетных форм. Раскристаллизация обычно носит мономинеральный характер, приурочиваясь к отдельным участкам линз, однако пироксен и ильменит иногда образуют сростания.

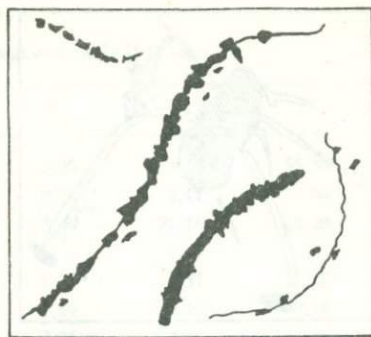
Приведенные данные соответствуют представлению о проявлении в жаманшинской структуре предкристаллизационного жидкостного разделения с обособлением в расплаве вещества, близкого по составу минеральным фазам.

Нами специально изучались пемзы импактных выбросов Эльгыгытского кратера. Это серо-белая стекловидная пористая горная порода с прожилками и включениями массивного стекла от коричневого до буро-коричневого цвета. Порода макроскопически неомогенная. Микроскопическое изучение показывает, что отдельные части горной породы находятся в неравновесном состоянии. В одном образце здесь могут быть встречены стекла различного состава, многочисленные кристаллы полевого шпата, местами обилён оливин, пироксен, магнетит. Подобные наблюдения свидетельствуют о формировании породы при быстром остывании неомогенизированного расплава. Лешательерит был обнаружен при микроскопическом изучении шлифов пемз. Микрондовый анализ подтвердил правильность идентификации.

Лешательерит обычно приурочен к тонким прожилкам массивного стекла и пространственно ассоциирует с кристаллитами. Чаще всего он образует искривленные и волнистые волокна длиной от нескольких десятков микрон до 1 мм. Отношение ширины к длине волокон колеблется от 1:10 до 1:10. Волокна расположены изолированно либо, переплетаясь, образуют скопления. В некоторых случаях несколько волокон растут из одного центра. На рис. 9 можно наблюдать волокна лешательерита, растущие из включений темного стекла. На концах волокон располагаются зерна рудного минерала, вероятно магнетита. На левом волокне появляются кристаллиты полевого шпата. Длина всего образования составляет 18 мкм. На рис. 10 показано круговое выделение лешательерита. Диаметр круга ~4 мкм, через него проходит прямолинейное волокно лешательерита длиной 12 мкм, конец волокна утолщен. Перпендикулярно к этому волокну помещены другие волокна лешательерита, сечения их, вероятно, круговые или эллипти-



Р и с. 11. Винтообразное выделение лешательерита



Р и с. 12. Волокнообразное обособление стекла, раскристаллизованное в кристалле полевого шпата

ческие. Здесь же расположено обособление лешательерита винтовой формы (рис. 11), диаметр которого достигает 4 мкм. Обращает на себя внимание геометрическое совершенство винтовой линии и круга. Подобные спирали наблюдались неоднократно, во всех случаях это были неправильные волнистые винтовые линии с 2—4 резьбами, диаметром 10—20 мкм. Очевидно, морфология обособлений лешательерита исключает возможность их возникновения простым перераспределением вещества недостаточно расплавленного зерна кварца в стекловидной массе. Скорее всего, описанные образования отражают закономерность в докристаллизационном взаиморасположении агрегирующих в расплаве атомов Si и O.

Принципиально сходную с лешательеритом морфологию имеют и другие наблюдаемые в стеклах кратера Эльгыгытгын обособления. Из-за малых размеров обособлений нам не удалось провести их химический анализ. Однако анализ среды в окрестностях обособлений показывает отсутствие изменения состава в зоне, примыкающей к обособлению. Сами же обособления в некоторых случаях нацело раскристаллизованы кристаллитами, которые, таким образом, определяют состав обособлений. На рис. 12, например, можно видеть обособление, раскристаллизованное в кристаллиты полевых шпатов.

Приведенные данные по составу и морфологии обособлений в импактных стеклах кратера Эльгыгытгын показывают принципиальную возможность и высокую скорость обособления однородного вещества (в том числе и "анхимономинерального" состава) в гетерогенном расплаве.

Микрообособления "анхимономинерального" состава обнаружены и в импактитах астроблем — более древних взрывных структур.

Денс и др. [70] указывают, что в импактных стеклах кратера West Seawater Lake (Квебек, Канада) проявлены признаки жидкостной несмесимости. Ими в стекловатой матрице обнаружены сфероиды размером от 10 до 500 мкм, морфология которых свидетельствует о перемещении и деформации в жидком состоянии. При этом некоторые из них гравитационно перемещались вкост флюидальности. Сфероиды полностью заполнены кальцитом, кристобалитом (перекристаллизованным лешательеритом), монтмориллонитом, сапонитом (перекристаллизованными стеклами). Предполагается, что при низких давлениях и высоких температурах (не $<1700^{\circ}\text{C}$ — температуры ликвидуса для кремнезема) проявлялась жидкостная несмесимость с образованием фаз, богатых SiO_2 (лешательерит), обогащенных Mg, а также Al, K и CaCO_3 (кальцит). Эти условия могли, по мнению авторов, реализоваться лишь на дне импактных структур, где скорость остывания была промежуточной между скоростью остывания расплавов, выброшенных на поверхность, и скоростью остывания больших объемов расплавов, застывающих в интрузии.

Размерность обособлений "субмономинерального" состава в импактитах, как

правило, не соответствует размерности кристаллов пород мишени, и, таким образом, обособления не могут рассматриваться как результат прямого плавления этих кристаллов. И.А. Нечаева и др. [40] приводят описание стекол франколитового, адулярового, роговообманкового, слюдяного состава в импактных брекчиях, развитых на Селигдарском месторождении. И здесь размерность стеклообразных обособлений не соответствует размеру соответствующих минеральных фаз мишени.

В *тектитовых* стеклах жидкостное разделение установлено по результатам исследования продуктов их девитрификации [112]. Молдавиты, филлипиниты, австралиты, индошиниты выдерживались в обычной и вакуумной печах при разных температурах в течение различного времени. В тектитах с относительно меньшим содержанием SiO_2 и более богатых FeO , MgO и Al_2O_3 обнаружена тонкозернистая объемная внутренняя кристаллизация с образованием гиперстена, а также кристобалита. Установленная закономерность, а также характер раскристаллизации соответствуют метастабильной несмесимости на железосиликатную и силикатную жидкости искусственных систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Лешательерит в виде волокон, шпилек и других форм обычен во всех типах тектитов, хотя его количество колеблется не только в зависимости от типа тектита, но и его местонахождения, как, например, в случае молдавитов. Лешательерит в тектитах был открыт Барнесом (1940 г.). Барнес нагревал тектитовое стекло с многочисленными зёрнами лешательерита при 1605°C в течение 30 мин. Часть зёрен лешательерита растворилась в окружающем стекле тектита. После 4-часового нагревания при температуре 1593°C все включения лешательерита исчезли. Этот опыт Барнеса является доказательством кратковременности формирования тектитов.

Стекла ультраосновного и "субмономинерального" состава на Луне

Как известно, лунное вещество, слагающее реголит, в отличие от вещества земной коры в значительной степени представлено стеклом.

Обнаруженные на Луне зеленые и оранжевые стекла по своему химизму отвечают ультраосновным породам, которые в земных условиях стекловатых пород практически не образуют.

Однородность и чистота материала месторождений зеленых и оранжевых стекол предопределяют вывод об их эндогенно-магматическом происхождении. Наиболее реально предположение об образовании указанных стекол из лавовых фонтанов [66]. Этому предположению соответствует наблюдающаяся высокая концентрация летучих на поверхности стекол.

Обнаружение стекол ультраосновного состава наряду с данными об относительно широком развитии стекол на Луне дает основание для поисков на Луне и других экзотических для Земли стекол магматического генезиса.

На Луне действительно обнаружены, например, стекла, отвечающие по составу пироксенам. Такие стекла описаны Ф. Реддером, П. Вейбленом [43], В. Шрайном и др. (1983 г.), они встречены и при наших исследованиях. При этом стекла либо слагают шарики, либо в кристаллических фрагментах цементируют лейсты плагиоклаза. Отметим, что аналогичную структурную позицию занимает и собственно пироксен в афанитовом габбровом сростании. Указанные структурные соотношения, по-видимому, однозначно свидетельствуют о существовании расплавов пироксенового состава в предкристаллизационную стадию.

Кварцевые стекла на Луне описаны многократно, наблюдались они и нами при изучении грунта АС "Луна-20" и "Луна-24".

В связи с проблемой летучих компонентов в лунных горных породах особый

Таблица 10

Химический состав лунных амфиболов (1—6)
и роговообманковых стекол близкого состава (7—11) (в мас. %)

Окислы	1*	2	3	4	5
	10058**	12021,22	14163,42A	24184,4—4,5—8,2	24092,4—4,6—18,6
SiO ₂	54,51	42,1	39,9	48,43	45,20
TiO ₂	0,16	0,1	4,0	1,29	0,81
Al ₂ O ₃	0,75	16,7	12,3	10,22	10,40
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0,42	0,45
FeO	12,20	14,2	19,6	9,31	20,10
MgO	16,35	9,9	8,2	17,75	10,20
CaO	2,13	12,0	11,6	10,40	11,20
Na ₂ O	8,69	1,3	2,7	2,52	0,25
K ₂ O	1,49	0,6	1,8	0,18	0,03
MnO	0,16	0,2	0,4	0,16	—
F	1,2±0,3	0,4	—	—	—
Cl	—	0,2	—	—	—
Сумма	97,64	97,7	100,5	100,68	98,65

Окислы	6	7	8	9	10	11
	24092,4—4,6— 26,1	24184,4—4,5— 5,2	24092,4—4,6— 6,2	24184,4—4,5— 11,8	24092,4—4,6— 26,1	24184,4—4,5— 5,2
SiO ₂	44,26	43,8	41,1	49,0	45,30	47,08
TiO ₂	0,63	1,5	0,9	0,9	0,64	1,62
Al ₂ O ₃	10,02	10,4	13,0	2,2	10,5	11,85
Cr ₂ O ₃	0,47	0,14	1,2	0,4	—	0,31
FeO	17,93	18,1	21,7	19,9	19,40	17,99
MgO	12,80	10,7	10,5	9,4	13,6	9,80
CaO	8,98	10,8	10,3	16,3	9,90	11,0
Na ₂ O	0,15	0,35	0,4	0,011	—	0,23
K ₂ O	0,01	0,05	—	—	—	0,04
MnO	0,26	0,27	—	0,33	0,24	0,27
F	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—
Сумма	95,51	96,11	99,10	98,44	99,58	100,19

* Номер анализа.

** Номер образца.

1—3 по Дж. Фрондел [52]; 4—11 — наши данные. Аналитик Г.Н. Муравицкая, ИГЕМ АН СССР.

интерес представляют стекла, отвечающие по составу роговой обманке. Подобные стекла обнаружены в пробах экспедиций "Аполлон" ("изотропная роговая обманка" по Фрондел) (табл. 10, ан. 1—3). Нами они выявлены в пробе 24184,4—4,5, обр. 24184,4—4,5—52 и в пробе 24092,4—4,6, обр. 23092,4—4,6—26.1 ("Луна-24"). Эти стекла имеют эндогенное, магматическое (не импактное) происхождение, так как импактные образования отличаются практически отсутствием воды.

Фрагмент из пробы 24092,4—4,6 (ан. 10) представляет собой обломок зеленого стекла размером 0,25 мм. В стекле обнаружены скелетные кристаллы

роговой обманки исключительно тонкой ажурной формы (Таблица VII, а). Наиболее крупный из кристаллов достигает в длину 100 мкм. Грани пирамиды у него не развиты. Здесь в контуре единого кристалла сформировалась серия игольчатых выделений, разделенных тонкими полосками стекла. Под микроскопом устанавливается, что роговая обманка слабо плеохроирует в зеленовато-желтоватых тонах ($n_g > n_p$), имеет малый угол погасания $c:N_g = 3-4^\circ$, положительное удлинение. Нами выполнены микрозондовые анализы стекла (табл. 10, ан. 6) и кристаллов (табл. 10, ан. 10). Все они при некоторых отличиях, свидетельствующих о неоднородности стекла, отвечают составам обыкновенных роговых обманок. Сумма окислов (менее 100%) служит косвенным указанием на наличие, кроме определявшихся компонентов, также воды, а возможно, и других летучих, определение которых невозможно на микрозонде.

Во фрагменте из пробы 24184,4—4,5 зеленое стекло, размером 0,3 мм, раскристаллизовано с образованием волокнистых агрегатов роговой обманки, слабо плеохроирующих в зеленовато-желтоватых тонах. В стекле также находится включение высококремнистого состава (SiO_2 — 86,4%; MgO — 4,9%; CaO — 8,7%; Al_2O_3 — 0,9%; FeO — 0,24%; K_2O — 0,26%) и обломок плагиоклаза (SiO_2 — 47,2%; Al_2O_3 — 35,8%; CaO — 20,7%; FeO — 0,35%; Na_2O — 0,45%). Состав роговой обманки и стекла приведен в табл. 10, ан. 7. Подчеркнем, что форма и структурные особенности фрагментов представляют собой части более крупных обособлений расплавов роговообманкового состава.

Обнаружены и другие фрагменты стекол, по составу отвечающие роговой обманке (табл. 10, ан. 8, 9). Эти стекла рентгеноаморфны, не несут признаков раскристаллизации. В них, как правило, анализируемые микрозондом окислы также не дают 100%-ной суммы.

К категории "субмономинеральных" стекол, вероятно, относятся и некоторые фрагменты анортитового и анортозитового состава, обнаруженные нами в пробах АС-20, АС-24 (табл. 11). Образец 2003—4,8—7.2 представляет собой брекчию, цемент которой сложен анортитовым стеклом. Стекло монолитное, при одном никеле слабо-зеленоватое, почти бесцветное. В нем заключены неправильные обломки зерен моноклинного пироксена, некоторые из них участками изотропизированы. Градиенты концентраций элементов на границе стекла и обломков отсутствуют, хотя само стекло неоднородно.

Структурные отношения, когда в стекло погружены обломки чужеродных кристаллов, свидетельствуют, что стекло возникло при остывании расплава, а не относится к категории диаплектовых. Они не являются диаплектовыми образованиями также и потому, что при отсутствии фазовых границ обладают по данным микрорентгеновского анализа химической микронеоднородностью, не соответствующей предположению об образовании стекол в результате простой аморфизации зерен минералов.

Другой тип анортозитовых стекол представляют обр. 2003—4,8—8.3 и 2003—4,8—12. Эти стекла отличаются флюидальностью и, следовательно, заведомо образовались из перемещавшегося текущего расплава.

Наконец, известны стеклянные шарики и округлые выделения анортитового состава. Описаны монолитные шарики состава анортита без пор и железо-никелевых выделений: SiO_2 — 46,3%; TiO_2 — 0,15%; Al_2O_3 — 34,3%; FeO — 0,35%; MnO — 0,02%; MgO — 1,2%; CaO — 20,4%; Na_2O — 0,83%; K_2O — 0,06%. И в округлых и в неправильных по форме стеклах отмечаются скелетные лейцитовидные выделения плагиоклаза или слабо анизотропного вещества плагиоклазового состава. Эти выделения являются новообразованиями, так как их расположение во фрагментах коррелируется с формой и контурами последних.

Таким образом, рассмотренная группа стекол характеризует перемещавшиеся в пространстве расплавы анортозитового и анортитового состава, экзотического для Земли. При этом перемещение расплавов не сопровождалось контаминацией

Таблица 11

Состав анортозитовых лунных стекол (в мас. %)

Окислы	2003—4,8—7.2	24092,4—24,1	2003—4,8—8.3	2003—4,8—12.21	2003—4,8—10.18
SiO ₂	46,6	46,8	46,4	43,5	45,0
TiO ₂	—	—	0,39	0,53	—
Al ₂ O ₃	35,1	33,3	24,5	24,7	33,8
FeO	0,71	0,88	6,0	6,7	0,33
MgO	0,13	0,21	5,2	3,2	—
CaO	17,8	18,6	15,4	15,0	19,9
Na ₂ O	0,56	0,53	0,37	0,19	0,82
K ₂ O	0,08	—	0,06	0,07	0,21
MnO	—	—	0,1	0,11	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	0,19	—
Сумма	100,98	100,32	98,42	99,19	100,06

Аналитик Г.Н. Муравицкая, ИГЕМ АН СССР.

их веществом чужеродных фрагментов (отсутствуют градиенты концентраций компонентов с этими фрагментами), многие из них представлены чистым анортозитовым веществом. Сами расплавы не содержали заметных количеств летучих, по-видимому, не были существенно перегреты. Об этом свидетельствует отсутствие в них пор дегазации и испарения породообразующих компонентов, а также высокая степень кристалличности малообъемных шариков и фрагментов.

Расплавы, возможно, обладали значительной массой, находились достаточное время в жидко-текучем состоянии, что обеспечивало возможность их расслоения, а также разбрызгивания с формированием отдельных капель. Образование этих расплавов не связано с падением метеоритов, поскольку железо-никелевые включения метеоритного вещества здесь отсутствуют. Поэтому мы полагаем, что данные стекла образовались за счет эндогенных расплавов анортозитового и близкого к ним состава.

Разнообразные аморфные обособления, отвечающие по составу минералам, обнаружены нами в прожилковом стекловидном выделении в обломке тридимита (проба 24184,4—4.5).

Обломок был исследован нами с использованием рентгеновских микроанализаторов "Сатеса" и JXA-5 фирмы "JEOL" с приставкой "EDAX". Этот фрагмент размером 0,15 мм имеет неправильную угловатую форму. Он монолитен, характеризуется простым структурным рисунком. Признаки ударного термального метаморфизма — трещиноватость, мозаичное угасание, аморфизация, перекристаллизация — в нем не проявлены.

Стекловатое обособление шириной 15 мкм прожилковидной формы имеет прямолинейные четкие границы. Состав его изучался на микроанализаторах различными методами и оказался неоднородным. При съемке в характеристическом рентгеновском излучении SiK_α, CaK_α, PK_α, FeK_α, TiK_α, AlK_α, KK_α на микроанализаторе "Сатеса" в относительно однородном цементе выявляются выделения размером до 10 мкм, отвечающие по составу фосфатам. Они имеют эллипсоидальную форму, ориентированы поперек обособления и распределены в нем относительно равномерно. На микроанализаторе JXA-5 выполнено 11 определений состава этих стекловатых выделений (табл. 12). Из них один анализ отвечает апатиту (ан. 3), а 10 — витлокиту. Состав последних неоднороден: в центральных частях по сравнению с периферическими устанавливаются относительно высокие содержания кремния и более низкие — фосфора (ан. 5 и 6 соответственно).

Таблица 12

Химический состав минералов и минеральных стекловатых эквивалентов
в обр. 24184,4—4,5—24.6 (в мас. %)

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	1,65	2,25	1,60	1,32	3,62	5,89	2,35
TiO ₂	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,12	0,00
Al ₂ O ₃	0,14	0,21	0,08	0,17	0,22	0,21	0,18
FeO	6,35	7,30	0,28	6,39	6,95	8,16	6,69
MgO	0,02	0,12	0,20	0,17	0,05	0,02	0,62
MnO	0,04	0,11	0,10	0,07	0,06	0,00	0,18
CaO	48,89	48,86	51,65	48,96	47,93	47,59	48,52
P ₂ O ₅	40,31	40,25	42,17	41,76	40,57	37,77	40,83
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,00	0,10	0,00	0,00
Сумма	97,40	98,72	96,13	98,85	99,50	99,76	99,37

Оксиды	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	1,32	2,51	2,09	2,30	30,45	97,7
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,12	0,21	0,20
Al ₂ O ₃	0,28	0,26	0,22	0,01	0,03	0,37
FeO	7,49	6,10	7,71	10,83	67,81	0,17
MgO	0,57	0,58	0,04	0,00	0,02	—
MnO	0,03	0,16	0,25	0,11	1,14	Не обн.
CaO	48,83	48,83	48,31	47,91	0,21	0,05
P ₂ O ₅	40,75	39,36	39,28	39,91	0,19	—
Cr ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	Не обн.
Сумма	99,27	97,81	97,90	101,22	100,17	98,67

Стекловатые эквиваленты: витлокита — ан. 1, 2, 4—11; апатита — ан. 3; фаялита — ан. 12. Ан. 13 — тридимит.

В обособлении с помощью характеристического рентгеновского излучения обнаружены также стекловатые выделения существенно алюминиевого состава, а также мельчайшие включения, обогащенные калием, натрием, хлором и цирконием.

Наконец, в обособлении отмечаются и кристаллические фазовые выделения: ильменит и троилит. Ильменит в виде тонких сдвойникованных пластинок располагается на стенках обособления. Троилит представлен единичными, мельчайшими (до 3—5 мкм) точечными включениями.

Стеклообразное вещество, выполняющее пространство между названными выделениями, имеет преимущественно состав, близкий к фаялиту (ан. 12). В нем отмечаются и участки, обогащенные Са (данные получены на микроанализаторе JXA-5). В качестве примесей присутствуют Mn и Ti.

В пробе 24192,4—4,1 ("Луна-24") обнаружен фрагмент 24.11.10.7, в котором кристаллические фазы сочетаются с флюидальным стеклом, отдельные полосы которого отвечают по составу породообразующим минералам. Размер обломка 0,3 мм. Шлиф, изготовленный из этого обломка, исследовался под микроскопом с помощью микрозонда "Сатеса" методом характеристического рентгеновского излучения.

Установлено, что кристаллические фазы представлены ильменитом, шпинелью и пироксеном, приуроченными к периферическим зонам шлифа, а также микровыделениями сульфидов, расположенными в стекле в центре фрагмента.

Таблица 13

Химический состав фазовых обособлений обр. 24192,4—4,1—10.7 по данным рентгеноспектрального анализа (в мас. %)

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0,6	0,62	0,70	0,66	49,0	29,41
Al ₂ O ₃	2,7	2,68	—	0,04	1,4	0,04
Cr ₂ O ₃	4,6	4,63	0,09	0,09	0,20	0,06
TiO ₂	29,0	29,06	51,0	50,89	1,0	0,27
FeO	60,0	59,36	44,6	44,12	27,2	62,46
MgO	0,25	0,25	0,35	0,33	3,6	2,69
MnO	0,35	0,34	0,40	0,39	0,30	0,68
CaO	—	0,03	—	0,03	17,2	0,35
Na ₂ O	—	—	—	—	—	0,00
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,00
Сумма	97,50	96,97	97,14	96,55	99,9	95,96

Окислы	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	30,57	49,28	30,20	58,72	48,02	51,10
Al ₂ O ₃	0,00	1,42	0,04	37,86	1,21	1,47
Cr ₂ O ₃	0,03	0,22	0,04	—	—	—
TiO ₂	0,48	0,98	0,17	0,28	0,40	0,45
FeO	60,89	27,19	62,86	4,75	29,43	23,72
MgO	2,72	3,55	3,45	0,68	10,93	10,76
MnO	0,68	0,34	0,71	—	0,30	0,40
CaO	0,46	17,21	0,55	0,03	10,84	14,09
Na ₂ O	0,00	—	—	0,00	—	—
K ₂ O	0,01	—	—	7,25	—	—
Сумма	96,84	100,19	98,02	109,57	101,13	101,99

1 — Al-содержащая ульвошпинель; 2 — хромовая ульвошпинель; 3, 4 — ильменит; 5, 8 — пироксеновое стекло; 6, 7, 9 — фаялитовое стекло; 10 — биотитовое стекло; 11, 12 — кристаллический пироксен.

Ильменит представлен двумя зернами обтекаемой формы размером 20 и 200 мкм. Шпинель размером 100 мкм цементирует зерна ильменита, облекая их. Ее форма обусловлена габитусом ильменита, а частично согласна с конфигурацией стекловатой каймы, также контактирующей со шпинелью. Ульвошпинель принадлежит к алюминиево-хромовой разновидности (табл. 13, ан. 1 и 2). Другой край шлифа слагает реликт изогнутого зерна моноклинного пироксена (ан. 11 и 12).

Между кристаллическими фазами располагается неполяризующее стекловатое вещество. Слои стекла различаются по составу и мощности, но согласны между собой и характеризуются тонкой плейчатостью.

Непосредственно с кристаллическим сростком шпинели и ильменита контактирует тонкая (5—10 мкм) прерывистая каемка стекла, состав которой соответствует пироксену (ан. 5). За каемкой стекла пироксенового состава конформно следует полоска однородного стекла, по составу отвечающего фаялиту (ан. 6, 7, 9). Ширина ее 30 мкм. Полоска однородного фаялитового стекла сменяется фаялитовым стеклом того же состава, в котором погружены мельчайшие обособления пироксенового стекла. Состав обособлений тот же, что у каймы стекла, примыкающей к шпинели. Размер их 5—10 мкм. Количество обособлений по мере удаления

от сростка рудных минералов постепенно увеличивается и пироксеновое стекло (ан. 8) сменяется кристаллическим пироксеном (ан. 11).

В краевых зонах рудных минералов и в кристаллическом пироксене отмечаются малые концентрации К и Na.

В стекле наблюдается также аморфное изолированное обособление с повышенным содержанием К и Al (ан. 10), по составу соответствующее биотиту.

В изученных лунных фрагментах сочетаются минеральные фазы и стекловатые эквиваленты минералов различного состава. Во всех случаях, однако, стекловатые эквиваленты минералов проявляются как докристаллизационные дифференциаты магмы. Это следует уже из того, что фрагменты не несут следов воздействия наложенных импактных процессов, поэтому наличие стекол в них свидетельствует лишь о принадлежности их к категории магматических пород, образовавшихся при быстром остывании расплава. Во фрагменте 24184,4—4,5—24.6 структурные соотношения свидетельствуют, что тридимит захватывает расплав, близкий к исходному, в котором, однако, еще не произошло образование ранних кристаллических фаз. Дифференциация в захваченном расплаве с выделением как предкристаллизационных неоднородностей — стекловатых эквивалентов витлокита, апатита, фаялита, так и кристаллических фаз — ильменита, троилита произошла, скорее всего, при последующем его остывании в обособлении. Это подтверждают наблюдения о пространственном контроле дифференциатов стенками обособления. Плойчатая конфигурация стекловатых полос во фрагменте 24192,4—4,1—10.7 свидетельствует о некогда пластичном или жидком состоянии слагающего их вещества. Выдержанный характер их мощности наряду с общими свойствами фрагмента исключает предположение об образовании полос за счет вторично расплавившихся индивидуальных зерен исходной полнокристаллической породы.

Пространственные соотношения обособлений пироксенового состава и фаялитового стекла (Таблица VII, б) во фрагменте с плойчатым стеклом представляют информацию и о возможном механизме формирования подобных фракций мономинерального состава. Они отвечают предположению о жидкостном разделении — выделении в расплаве микрообластей соответствующего состава с последующей их коалесценцией — сегрегацией в более крупные обособления. Этот процесс, в результате которого в расплаве оформляются неоднородности, отвечающие по составу кристаллическим фазам, мог реализоваться только в докристаллизационной стадии разделения вещества.

Структурные соотношения действительно свидетельствуют о возможно широком проявлении предкристаллизационного жидкостного разделения в лунных магмах с формированием обособлений "субмономинерального" состава и размера. Так, например, в плагиоклазовом зерне (обр. 20.1.13.13) наблюдалась целая серия эллипсоидальных и округлых включений, сложенных оливином (Таблица VII, в). Границы их с вмещающим плагиоклазом не реакционные, а сами включения имеют различную оптическую ориентировку, хотя и не различаются по составу. Указанные соотношения исключают предположение о коррозионной природе включений оливина. Можно предположить, что они образовались в результате раскристаллизации капель стекла оливинового состава, захваченных растущими кристаллами плагиоклаза.

В другом образце (из сборов "Луны-24") наблюдались скелетные кристаллы плагиоклаза, окруженные каплевидными выделениями железа (Таблица VII, г). Эти последние отвечают жидкостным ликвационным обособлениям и несомненно заняли теперешнюю свою позицию еще в жидком расплаве. В то же время ажурная конфигурация кристаллов плагиоклаза свидетельствует, что они оформлялись *in situ*, не перемещаясь, и что, следовательно, среда кристаллизации была высоковязкой. По-видимому, в тот период, когда ликвационные железные капли перемещались в место нынешнего своего положения, кристаллы плагиоклаза еще не оформились в расплаве. Исходя из структурных соотношений, можно пред-

положить, однако, что капли собирались вокруг некоего образования, контуры, а скорее всего, и состав которого соответствовали ныне существующему на его месте кристаллу плагиоклаза. Таким образом, приведенные наблюдения косвенно свидетельствуют о формировании в лунной магне докристаллических обособлений, отвечающих по составу порообразующим минералам.

Мы привели лишь некоторые данные, свидетельствующие о наличии в природных объектах аморфных протоминеральных обособлений. Очевидно, список их может быть продолжен. Очевидно также и то, что в общем случае протоминеральные обособления, встречающиеся в породах, относительно редки. Это может быть связано, по-видимому, с одной стороны, с близостью структурно-химических характеристик вещества обособлений таковым кристаллических фаз, с другой — с относительно медленным остыванием природных расплавов, при котором микроскопически изотропные обособления успевают преобразоваться в кристаллы. Лишь в редких случаях в природных объектах замораживается протокристаллическое состояние вещества.

Таким образом, многочисленные примеры свидетельствуют о том, что в стеклах самого различного происхождения и состава существуют неоднородности, морфология, расположение и состав которых отвечают представлению о жидкостном разделении расплавов. Возможно, это свойство присуще всем природным стеклам. В то же время в этих стеклах "заморожено" состояние силикатных расплавов с различной начальной температурой и тепловой историей. Общим и необходимым для всех рассмотренных объектов является относительно быстрое остывание расплавов, при котором и происходит сам процесс стеклообразования. Поэтому повсеместное проявление в них жидкостных обособлений следует рассматривать в связи с процессом стеклования.

Приведенные данные указывают на то, что микроскопические жидкостные обособления наряду со сложным имеют зачастую простой состав, отвечающий одному-двум минералам: фельдшпатоидные, пироксеновые, кварцевые, палагонитовые, анальцимовые, карбонатные обособления, а также обособления, раскристаллизованные в сочетании с этими и некоторыми другими минералами. При этом жидкостные обособления не только сосуществуют с силикатными расплавами, но и ведут себя геологически сходно: внедряются, образуют остаточную матрицу. Подобные природные жидкости соответствуют категории несиликатных магм, выделенных Ф.Ю. Левинсон-Лессингом [28]. Ф.Ю. Левинсон-Лессинг наряду с кислой и основной магмами признавал возможность существования также ферритовой, сульфидолитовой, карбонатитовой, кварцолитовой, апатитолитовой магм. Приведенные нами данные свидетельствуют о более широком диапазоне составов подобных жидкостных магматических дифференциатов.

Заключение о существовании мономинеральных расплавов входит в противоречие с экспериментальными данными, свидетельствующими о высоких температурах плавления большей части минералов магматических пород. Подобные температуры, по-видимому, не реализуются в магматических процессах. Однако геологические наблюдения подтверждают возможность плавления минералов и, следовательно, существование соответствующих расплавов в природе и при относительно низких температурах. Рассмотрим условия образования лешательерита в ксенолитах вулкана Коморни Гурка.

Коморни Гурка — один из четвертичных вулканов Чешского массива. Это шлаковый вулкан, высота которого достигает приблизительно 40 м. Центральная часть вулкана выполнена мелилит-оливиновым нефелинитом, образующим небольшой поток лавы. Вулканические образования перекрывают третичные осадочные породы Хебского бассейна, под которыми находятся породы кристалликума Сморчинского плутона.

В шлаковых вулканических изверженных породах местами встречаются ксенолиты пород, слагающих основание вулкана. Наиболее часты молочные кварцы

из осадочных горных пород третичного бассейна. Обломки кристалликума редки. Они представлены кристаллическими сланцами и гранитоидами. Кристаллические сланцы практически не подвергались термической обработке, в то время как среди обломков гранитоидов встречаются образцы, почти полностью остеклованные. Такой гранитоид макроскопически сохраняет первоначальную форму и структуру, но более детальный осмотр показывает, что он отличается раковистым изломом, стеклянным блеском, посерением и растрескиванием кварца, а также менее выразительными границами между зернами.

Кварцевое стекло — лешательерит — встречается в виде пленок неправильной формы толщиной приблизительно 2 мм на третичных кварцах. Оно образует пузыристые, стеклянные, перламутрово блестящие прозрачные, а также белые оторочки отдельных частей ксенолитов. Эти оторочки приурочены к области соприкосновения кварцевых обломков со шлаком и образовались уже на месте отложения вулканокластических горных пород. Трудно предполагать, что температура вулканических шлаков состава мелилит-оливинового нефелинита достигала 1713°C, т.е. точки плавления кварца. У полупластических стеклянных вулканических бомб можно в действительности ожидать поверхностные температуры ниже 1000°C, возможно, всего только 600—800°C. Но и даже эти температуры оказались достаточны для возникновения кварцевого стекла. Очевидно, кварцевое стекло в природе может возникать в некоторых условиях и при значительно более низких температурах, чем точка плавления кварца (1713°C). Экспериментальные данные свидетельствуют, что катализирующее влияние в этом процессе могут оказать летучие (H_2O , SO_2 , Cl) [109].

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЗМА ГРАНИЦЫ СТЕКЛО—КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФАЗА — ИНДИКАТОР ПРОИСХОЖДЕНИЯ И УСЛОВИЙ ОСТЫВАНИЯ ЛУННЫХ РАСПЛАВОВ

Природный расплав не является равновесной и неподвижной системой. Априорно можно предполагать возможность перемещения в нем отдельных компонентов. Указанная возможность обусловлена в первую очередь неоднородностью расплава и вытекающим отсюда различием в концентрации элементов в разных его точках. Возникающая в этом случае концентрационная диффузия происходит вследствие теплового движения частиц и приводит к гомогенизации расплава.

Перемещение элементов связано и с процессами кристаллизации. При этом, напротив, нарушается видимая гомогенность расплава. Можно предположить, что движущие силы подобного кристаллизационного диффузионного перемещения отличаются от первого случая. Следует ожидать, что и скорости диффузии здесь будут иными.

Процессы диффузии в расплаве удобно проследить, изучая природные стекла различного происхождения, в которых проявлены как концентрационные неоднородности, так и фазовые новообразования.

Среди лунных фрагментов были отобраны три стеклообразных образца. Обр. 16045 представляет собой гетерогенную породу (Таблица VII, д). В стекловатом везикулярном цементе, отвечающем по составу морскому высокоалюминиевому базальту, располагаются неправильные обломки плагноклаза (темно-серого цвета) и темноцветных минералов (светло-серого цвета). На основании структурно-текстурных признаков образец может быть классифицирован как импактный агглютинат, сформировавшийся при быстром охлаждении расплава, с захваченными им обломками чужеродных минералов.

Обр. 20059 (Таблица VII, э) также неоднороден; наряду со стеклом здесь присутствует и реликтовая кристаллическая фаза. Однако кристаллические реликты, представленные исключительно плагноклазом, близки по составу цементу. Для многих из них, соседствующих в пространстве, устанавливается одинаковая

Таблица 14

Концентрации породообразующих компонентов (E — экспериментальные, T — расчетные) в эквидистантных точках в области фазовой границы кристалл—стекло (в мас.%)

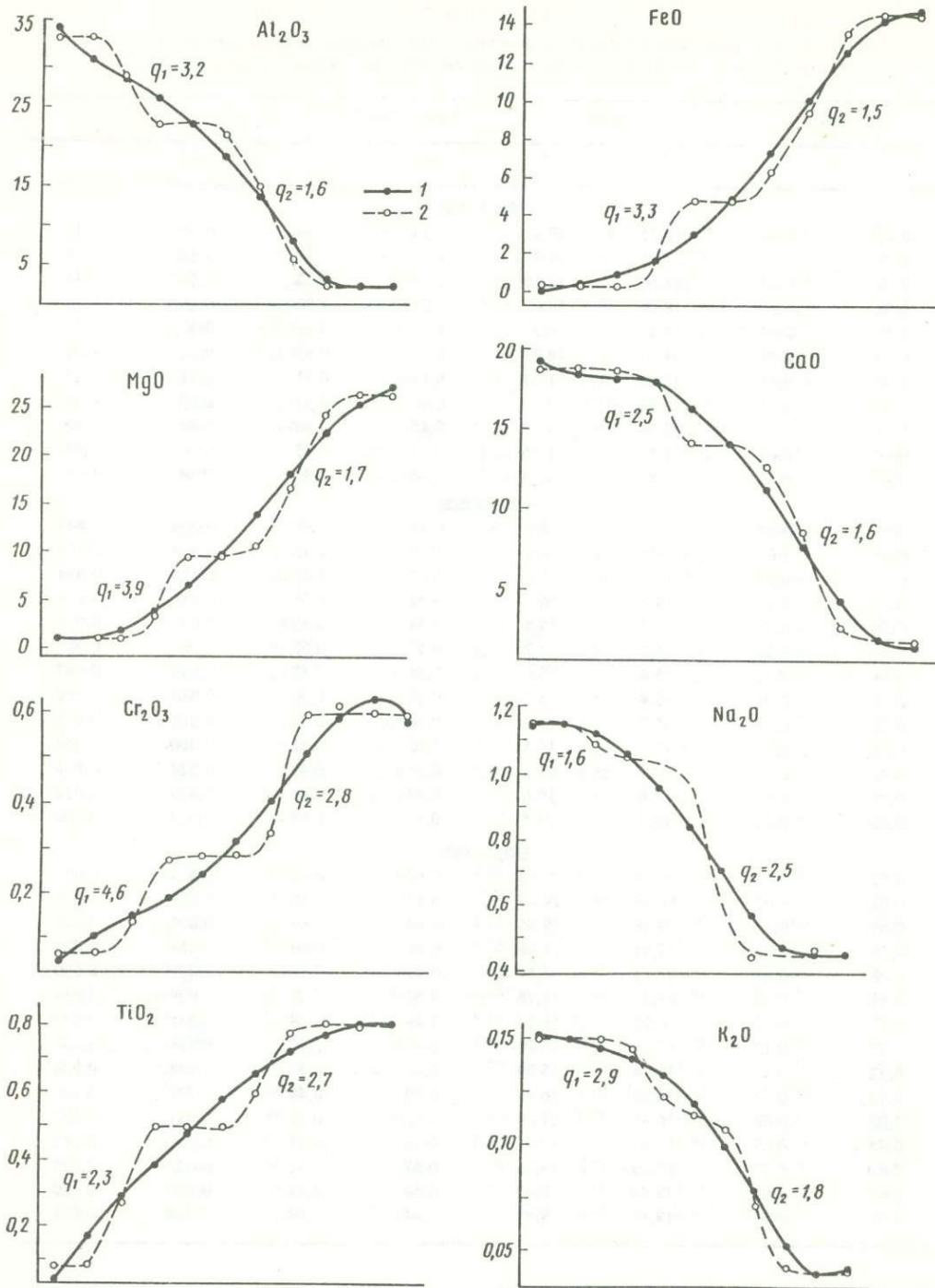
Номер точки	Al ₂ O ₃		MgO		FeO		Cr ₂ O ₃	
	E	T	E	T	E	T	E	T
Обр. 16045								
1	33,56	34,53	0,96	1,25	0,15	0,00	0,06	0,05
2	33,56	30,86	0,96	1,03	0,30	0,35	0,07	0,11
3	28,82	28,44	0,96	1,87	0,15	0,81	0,14	0,15
4	22,84	26,17	3,25	3,95	1,51	1,63	0,27	0,19
5	22,96	23,00	9,46	6,48	4,77	2,99	0,23	0,24
6	21,47	18,80	9,64	9,92	4,78	4,96	0,29	0,31
7	14,96	13,59	10,79	13,96	6,33	7,43	0,33	0,40
8	5,57	7,91	16,80	18,27	9,57	10,16	0,58	0,51
9	2,24	3,01	24,27	22,32	13,68	12,74	0,61	0,59
10	2,11	2,22	26,45	25,54	14,67	14,52	0,59	0,63
11	2,11	2,24	26,45	27,18	14,67	14,69	0,58	0,57
Обр. 20059								
1	35,2	35,7	0,35	0,60	0,13	0,4	0,00	0,03
2	32,9	33,1	0,42	0,53	0,69	1,2	0,01	0,04
3	31,5	30,2	0,43	0,52	1,10	3,0	0,06	0,07
4	26,4	27,5	1,64	0,78	6,09	4,7	0,17	0,17
5	24,1	25,4	4,06	3,39	6,54	6,1	0,30	0,28
6	24,4	24,1	6,16	6,33	7,20	7,1	0,37	0,34
7	24,6	23,6	7,17	8,90	7,10	7,4	0,40	0,42
8	24,6	24,2	7,23	8,82	6,80	7,2	0,39	0,42
9	25,0	25,6	6,49	6,04	5,80	6,3	0,40	0,38
10	25,6	27,8	4,39	2,74	5,31	5,0	0,33	0,30
11	29,7	30,6	2,08	1,09	4,20	3,3	0,17	0,19
12	35,5	33,5	0,58	0,44	0,3	1,5	0,60	0,90
13	35,7	36,2	0,42	0,51	0,2	0,1	0,30	0,10
Обр. 16019								
1	34,83	35,07	1,20	0,98	0,36	0,43	0,06	0,06
2	34,83	34,56	1,25	1,64	0,46	0,24	0,06	0,06
3	33,68	33,18	2,31	2,88	0,46	0,73	0,06	0,06
4	31,41	31,47	5,02	4,25	1,24	1,91	0,07	0,08
5	29,17	29,84	6,20	5,55	3,94	3,21	0,10	0,16
6	28,33	28,60	6,29	6,47	4,84	4,36	0,21	0,24
7	28,30	27,90	6,37	6,94	4,84	5,13	0,33	0,30
8	28,28	27,84	6,29	6,85	4,89	5,38	0,35	0,33
9	28,42	28,18	6,25	6,25	4,84	5,12	0,35	0,33
10	29,20	28,88	6,21	5,22	4,78	4,33	0,34	0,30
11	31,21	31,39	6,24	3,86	3,75	3,18	0,22	0,23
12	33,54	33,15	1,57	2,43	1,38	1,86	0,11	0,16
13	34,78	34,57	1,13	1,26	0,39	0,71	0,08	0,09
14	34,87	35,28	1,05	1,26	0,41	0,26	0,07	0,07
15	34,87	34,62	1,05	1,13	0,34	0,43	0,07	0,07

оптическая ориентировка. Порода, вероятно, сформировалась при остывании расплава, возможно, в результате частичного плавления габбро-анортозитов. Соотношение реликтовых фаз указывает на перемещенный характер расплава, что предполагает относительно медленное его остывание в большем объеме вещества.

Обр. 16019 (Таблица VIII,а) представляет собой типичный пример лунной

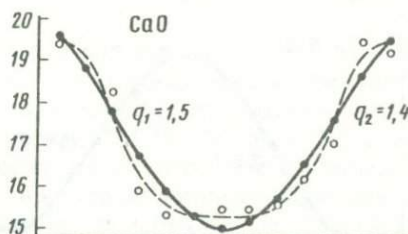
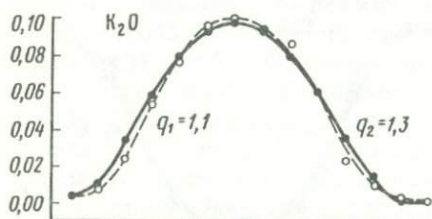
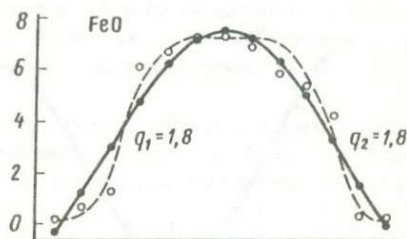
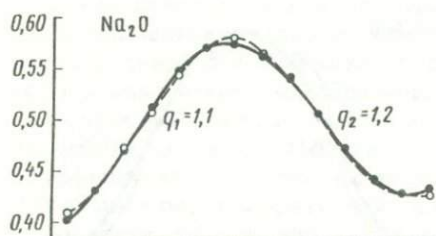
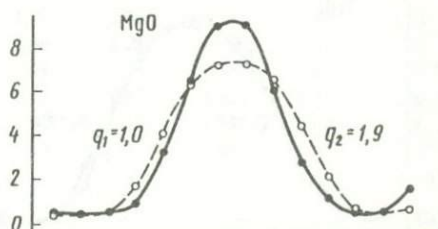
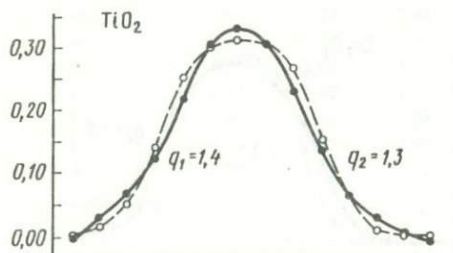
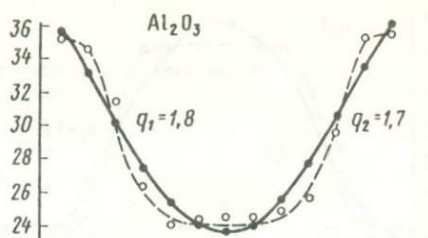
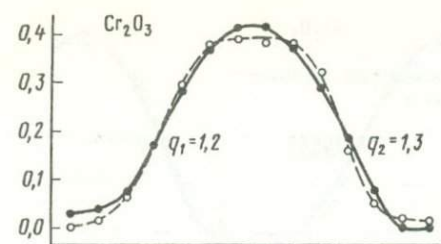
	TiO ₂		CaO		Na ₂ O		K ₂ O	
	E	T	E	T	E	T	E	T
Обр. 16045								
	0,08	0,04	18,75	19,13	1,14	1,14	0,15	0,15
	0,08	0,16	18,75	18,37	1,15	1,14	0,15	0,15
	0,26	0,27	18,60	18,16	1,08	1,12	0,15	0,14
	0,50	0,38	18,09	18,05	1,05	1,06	0,15	0,14
	0,50	0,48	14,17	16,35	1,03	0,96	0,12	0,13
	0,50	0,59	14,21	14,21	0,97	0,84	0,11	0,12
	0,60	0,66	12,69	11,33	0,61	0,71	0,11	0,10
	0,78	0,73	8,61	7,63	0,46	0,57	0,07	0,08
	0,81	0,78	2,58	4,22	0,45	0,46	0,04	0,05
	0,80	0,81	1,61	1,76	0,45	0,45	0,04	0,04
	0,81	0,81	1,61	1,38	0,44	0,44	0,04	0,04
Обр. 20059								
	0,01	0,00	19,4	19,6	0,40	0,40	0,003	0,004
	0,02	0,03	18,7	18,8	0,43	0,43	0,007	0,010
	0,05	0,07	18,3	17,8	0,47	0,47	0,023	0,034
	0,14	0,12	15,9	16,7	0,51	0,51	0,053	0,058
	0,25	0,21	15,3	15,8	0,54	0,55	0,076	0,079
	0,30	0,30	15,3	15,2	0,57	0,57	0,096	0,092
	0,31	0,32	15,4	15,0	0,58	0,57	0,099	0,097
	0,31	0,31	15,4	15,1	0,57	0,56	0,097	0,092
	0,27	0,23	15,7	15,7	0,54	0,54	0,085	0,078
	0,15	0,14	16,2	16,5	0,50	0,51	0,060	0,058
	0,07	0,07	16,9	17,6	0,46	0,47	0,022	0,034
	0,01	0,03	19,6	18,6	0,44	0,44	0,010	0,012
	0,00	0,01	19,2	19,5	0,43	0,43	0,002	0,000
Обр. 16019								
	0,02	0,02	19,49	19,48	0,64	0,64	0,020	0,020
	0,02	0,02	19,54	19,69	0,65	0,66	0,020	0,019
	0,03	0,03	19,48	19,26	0,64	0,64	0,021	0,021
	0,04	0,05	18,83	18,48	0,62	0,60	0,024	0,025
	0,08	0,08	17,12	17,57	0,55	0,56	0,039	0,030
	0,11	0,10	16,37	16,78	0,50	0,51	0,034	0,034
	0,12	0,12	16,24	16,13	0,48	0,48	0,038	0,037
	0,12	0,13	16,21	15,90	0,47	0,46	0,039	0,039
	0,12	0,12	16,24	15,99	0,47	0,46	0,038	0,038
	0,12	0,10	16,28	16,41	0,49	0,49	0,035	0,036
	0,08	0,08	16,60	17,09	0,52	0,52	0,031	0,032
	0,04	0,05	17,93	17,97	0,56	0,57	0,027	0,027
	0,02	0,02	19,09	18,76	0,62	0,61	0,023	0,023
	0,02	0,02	19,40	19,40	0,64	0,64	0,021	0,020
	0,02	0,02	19,49	19,49	0,64	0,64	0,020	0,021

хондры, имеющей в целом состав габбро-анортозитов. Здесь в интерстициальном мафическом стекле радиально располагаются лейсты плагиоклаза. По мнению большинства исследователей, лунные хондры образуются при быстром остывании отдельных капель расплава. С помощью рентгеновского микроанализатора JXA-50 были определены концентрации породообразующих элементов в эквидистантных точках по линиям в области фазовой границы кристалл—стекло: в обр. 16045 по



Р и с. 13. Содержание породообразующих компонентов в обр. 16045 по профилю, указанному на Таблице VII,б

1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальная кривая

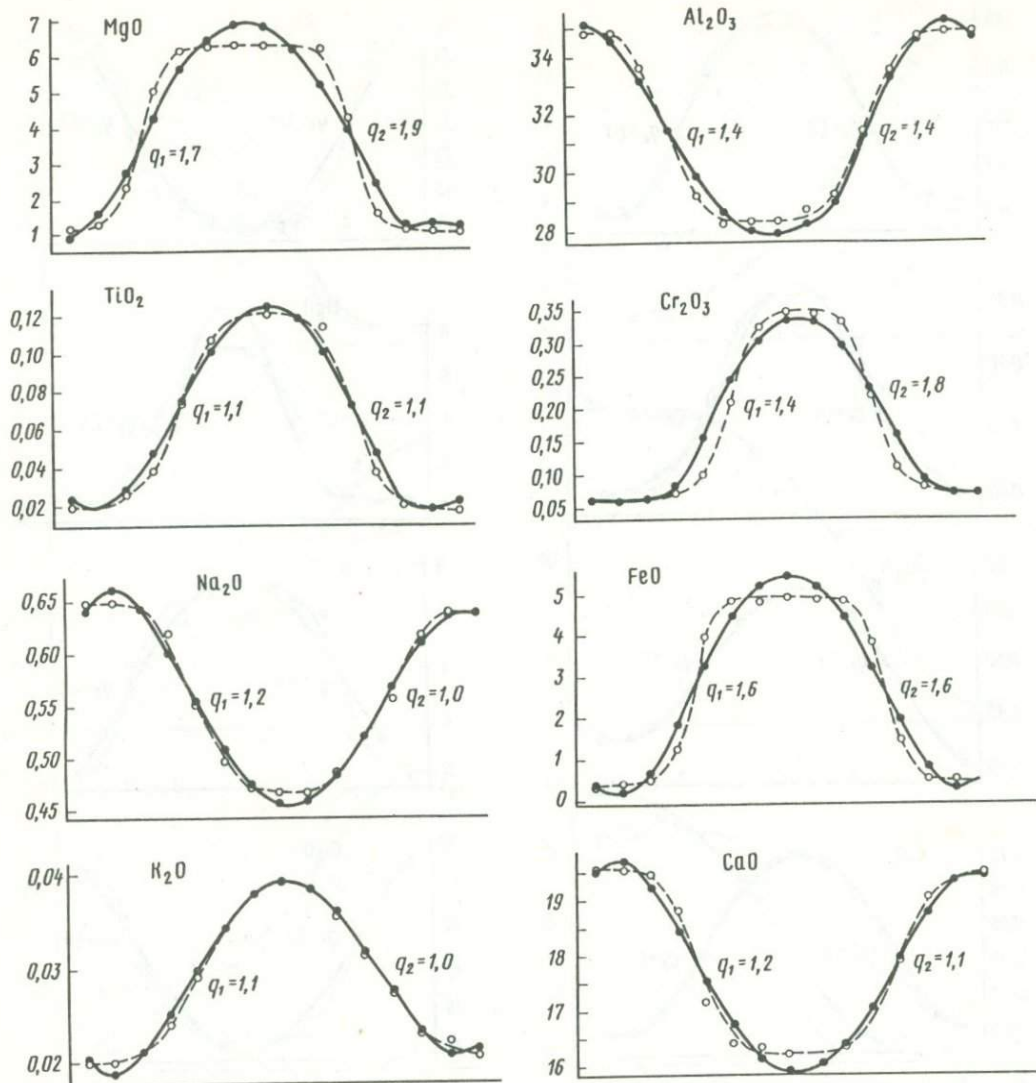


Р и с. 14. Содержания породообразующих компонентов в обр. 20059 по профилю, указанному на Таблице VII,е

Условные обозначения те же, что на рис. 13

линии плагиоклаз—стекло—темный минерал; в обр. 20059 и 16019 по линии плагиоклаз—стекло—плагиоклаз (табл. 14, колонки Е). Полученные данные послужили основой для построения экспериментальных профилей (рис. 13—15).

С тем, чтобы полученные экспериментальные данные можно было бы сравнивать между собой без необходимости учета различного рода концентрационных флуктуаций (природа которых далеко не всегда поддается расшифровке), было предложено аппроксимировать их на основе ортогональных полиномов Чебышева. Этот метод обычно используется при составлении корреляционных уравнений для функций, аргументом которых является ряд равностоящих величин. В результате проведенных расчетов были определены величины (табл. 14, колонка Т), по которым затем построены теоретические профили (расчетные) (см. рис. 14, 15). При этом во всех без исключения случаях максимальная



Р и с. 15. Содержания породообразующих компонентов в обр. 16019 по профилю, указанному на Таблице VIII,а

Условные обозначения те же, что на рис. 13

сходимость между экспериментальными и расчетными данными приходится на полином четвертой степени:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4,$$

где a — коэффициенты; y — концентрации i -го элемента; x — расстояние от начальной точки, мкм.

Сопоставление теоретической и экспериментальной кривых на границе кристалл—стекло может быть выражено с помощью вспомогательного коэффициента $q = K_1/K_2$, где K_1 (градиент) = tq_1 экспериментальной кривой; K_2 (градиент) = tq_2 теоретической кривой. Значения q для различных элементов в изученных образцах приведены в табл. 15. Здесь q_1 и q_2 относятся соответственно к границе стекла с одной и другой фазами по профилям. Величина q — среднее значение.

Таблица 15
Значение коэффициента q сопоставления экспериментальной
и теоретической кривых

Компоненты	16045*			20059			16019		
	q_1	q_2	q	q_1	q_2	q	q_1	q_2	q
Al	3,18	1,63	2,40	1,76	1,70	1,73	1,37	1,35	1,36
Mg	2,93	1,73	2,33	1,00	1,32	1,16	1,67	1,86	1,76
Fe	3,29	1,50	2,40	1,79	1,79	1,79	1,56	1,63	1,59
Cr	4,59	2,81	3,70	1,16	1,34	1,25	1,40	1,81	1,60
Ti	2,27	2,70	2,49	1,36	1,29	1,33	1,16	1,06	1,11
Ca	2,46	1,62	2,04	1,53	1,41	1,47	1,23	1,11	1,17
Na	1,58	2,45	2,02	1,11	1,15	1,13	1,17	1,00	1,08
K	2,90	1,81	2,36	1,15	1,30	1,23	1,06	1,00	1,03

* Номер образца.

Совместное использование экспериментальных и расчетных данных по концентрации элементов на границе кристалл—стекло позволяет определить закономерности в поведении элементов в расплаве и дополняет информацию о термическом режиме изученных образцов.

Полученные данные выявляют различные градиенты концентрации у разных элементов на границе кристалл—стекло, что свидетельствует о разнице в значениях коэффициентов диффузии в одном и том же расплаве при одних и тех же условиях для разных порообразующих компонентов.

Различие кривых для одних и тех же элементов в приложении к образцам различного генезиса свидетельствует, что указанные коэффициенты зависят от состава и термического режима расплавов.

Обр. 16045. Высокие значения коэффициента q для всех изученных элементов от 3,70 (Cr) до 2,02 (Na) свидетельствуют о незначительной диффузии компонентов, что должно быть обусловлено относительно быстрым остыванием расплава.

Обр. 20059. Значения q здесь значительно ниже: от 1,79 (Fe) до 1,13 (Na). Это означает, что диффузия здесь проявлена в большей степени, чем в предыдущем случае, что может быть поставлено в связь с относительно медленным остыванием.

Обр. 16019. Значения q здесь также невысокие: от 1,76 (Mg) до 1,03 (K), что свидетельствует о существенной диффузии. В то же время принадлежность образца к категории лунных хондр указывает на быстрое его остывание, которое, как это показано выше, препятствует концентрационной диффузии. Кажущееся противоречие с полученными данными, возможно, объясняется отличием в этом случае самой движущей силы диффузии. Если в первых двух образцах она определялась различием в концентрациях компонентов контактирующих фаз (стекло—кристалл), то в последнем, по-видимому, следует учитывать энергию активации, связанную с механизмом формирования кристаллов. Возможно, здесь играет роль стремление к уменьшению поверхностной энергии системы, поскольку расплавы представляют собой дисперсные системы. В этом случае агрегация дисперсной фазы, хотя и приводит к кажущейся неоднородности расплава, уменьшает его внутреннюю энергию. Полученные нами данные свидетельствуют, что элементы в многокомпонентном расплаве при кристаллизации, вероятно, движутся быстрее, чем при выравнивании концентраций.

С этим же явлением связаны, по-видимому, и относительно низкие градиенты концентраций Ca и Al, наблюдаемые в хондре на границе кристалл—стекло. Низкие градиенты концентраций обусловлены высокой подвижностью этих элементов при кристаллизации. Подвижность их в данном случае оказывается даже выше,

чем подвижность таких элементов, как К, Na. Представляется, что сходство в поведении Са и Al — типоморфных компонентов плагиоклаза — может свидетельствовать о совместном перемещении их в элементарных протоминеральных группировках. Подобный механизм отвечает также дисперсной природе расплава и в конечном итоге должен способствовать установлению низких градиентов концентрации элементов.

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СТЕКЛАХ — РЕЗУЛЬТАТ ПРОЯВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ И ВЫСОКОЙ ИСХОДНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА

Породообразующие элементы в магматических образованиях Земли, как правило, присутствуют в окисленной форме. Это обусловлено их высокими окислительными потенциалами, высокой фугитивностью кислорода в земном магматизме. Экспериментальные данные свидетельствуют, что при высоких температурах и в восстановительной среде возможен частичный переход элементов в недоокисленные либо даже нульвалентные формы.

Восстановленные формы элементов в земных стеклах различного происхождения

Мы провели изучение особенностей химизма некоторых природных стекол с помощью Оже-спектроскопии. Принцип указанного метода — удаление электрона из внутренних орбит высокоэнергетическим пучком электронов. При этом вакантное место на орбите заполнялось электроном вышерасположенной орбиты — при перескоке разница энергии компенсировалась излучением Оже-электрона. Каждому валентному состоянию отдельных элементов отвечало определенное количество энергии. Излучаемая при перескоке энергия измерялась. Оже-спектроскопия в геологии пока еще широко не применяется. Использовались Оже-микροанализатор РНЖ-545А фирмы "Physical Electronics" и спектрометр "Varian". Энергетическое разрешение приборов 0,6%. Регистрация вторичных электронов производилась энергетическим анализатором типа "цилиндрическое зеркало". Возбуждение Оже-электронов в приповерхностной области (1—1,5 нм) частиц осуществлялось первичным электронным пучком диаметром от 5 до 20—40 мкм. Плотность электронного зонда 10^{18} — 10^{19} электрон/см², рабочее давление 10^{-8} Па в камере достигалось без прогрева.

Анализировались свежие поверхности разлома образцов; анализ проводился в 15—20 точках, распределенных по поверхности в виде равномерной сетки. После этого поверхность образца бомбардировалась ионами аргона с целью "очистки" первоначальной поверхности и анализированного слоя. Аналогичным образом вновь анализировалась свежая поверхность. Анализ повторялся на 10—15 последовательных слоях, т.е. на глубину до 400 мкм. Спектры записаны на магнитофонную ленту и обработаны на ЭВМ.

Основная методологическая проблема электронной спектроскопии — возможность возникновения артефактов. При анализе под влиянием электронного луча или высокоэнергетического бомбардирования ионами аргона без предварительного нагрева аналитической камеры в анализируемых объектах может происходить переход оксидов в элементарную форму. Поэтому режим исследования подбирается специально, с использованием технических и природных эталонов. Измерение проводилось при следующих условиях: исходная энергия 1,5 кэВ, сила тока исходных электронов 6 мкА, чувствительность синдронного усилителя 100, моделирующая амплитуда 5 эВ, энергия аргонового ионного луча 2 кВ, интенсивность луча 30 мкА/см².

Был исследован образец молдавита из Хлумского песчаного карьера, находящегося приблизительно в 2,5 км от с. Лоченице. Вес молдавита 2,6 г, размеры

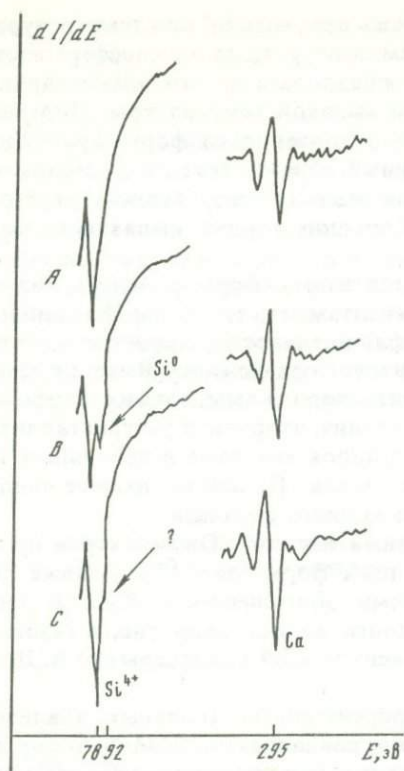
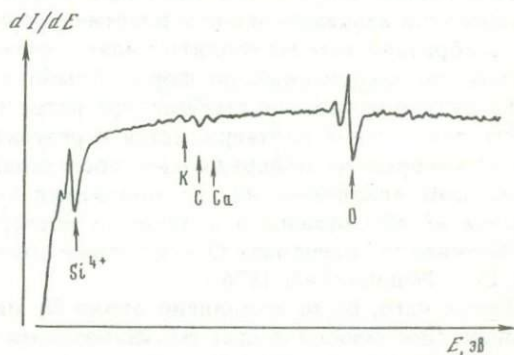


Рис. 16. Линии кремния, кальция и кислорода в Оже-спектрах Хлумского молдавита

A — усредненный спектр без Si^0 (продолжительность анализа 120 с); *B* — спектр инклюзии с Si^0 (продолжительность анализа 120 с); *C* — аналог спектра *A*, но с более продолжительным сроком анализа (420 с)

Р и с. 17. Оже-спектр иргизита без пика восстановленного кремния



12×16×17 мм. Это часть большого молдавита чашечной или эллипсоидальной формы, по форме и цвету относящегося к типу обычных хлумских молдавитов без каких-либо отличительных свойств. Молдавит был перед измерением разломан и потом закреплен в индиевой фольге.

Элементарный кремний был определен только в одном участке внутренней зоны молдавита, в которой он образует богатую кремнием область размером приблизительно 30×30×10 мкм. Мы предполагаем, что она имеет форму неправильного плоского овала. В окружающих точках при одинаковых условиях измерения элементарный кремний не был найден.

Количество элементарного кремния определено опытным путем по высоте максимума при графической записи (рис. 16). Хотя эта оценка приближительна, она показывает, что инклюзия содержит не менее 7% или не более 20% Si^0 , содержание Si^0 10—12%, однако, более вероятное. Валовое содержание кремния в точке, содержащей Si^0 , лишь несколько повышено, что означает, что наблюдаемая инклюзия не является лещательным ритом. Напротив, сходство спектра кальция (см. рис. 25) со спектрами Са других точек свидетельствует о том, что анализировалось обычное "молдавитовое вещество".

На рис. 25 приведены три Оже-спектра — Si, Ca и O. Верхний график представляет собой усредненный спектр Хлумского молдавита, где при продолжительности записи 120 с Si^0 не обнаружен. Средний график представляет собой спектр инклюзии, содержащей Si^0 при той же продолжительности записи спектра — 120 с. График С — усредненный спектр молдавита при продолжительности анализа 420 с. Возможно, наплыв на месте Si^0 в этом графике свидетельствует о том, что элементарный кремний рассеян в молдавите нерегулярно в низких концентрациях.

Элементарный кремний возникает с энергетической точки зрения в экстре-

мальных условиях. Экспериментально нам удалось получить Si^0 при температурах выше $1500^\circ C$ и вакууме 10^{-8} Па. При тех же температурах, но в атмосфере азота или водорода Si^0 не образовывался. Можно предполагать, что элементарный кремний возник в молдавите под воздействием высокой температуры. Полученные результаты в совокупности с данными о законченности форм фрагментов молдавитов позволяют считать, что исследованный образец тектита — молдавит образовался в результате быстрого охлаждения высокотемпературного перегретого расплава, т.е., скорее всего, за счет небольшой порции импактного расплава, выброшенного при взрыве.

По-видимому, не все стекла, относимые к тектитам, сформировались подобным путем. Это относится, в частности, к иргизитам из структуры Жаманшин. Ранее уже отмечались их ярко выраженная флюидальность, пористость, гетерогенность состава, признаки ликвационного фазового разделения. Вместе с тем в них наблюдаются слабо переработанные ксенолиты пород рамы, хотя и с морфологическими признаками некогда пластичного состояния, вторичная раскristализация с образованием микролитов плагиоклаза и пироксена даже в небольших по объему, но законченных по форме бомбочках стекла. Подобные данные свидетельствуют о невысокой степени перегретости исходного расплава.

Это заключение подтверждается и результатами изучения Оже-спектров иргизитов, которые не обнаруживают восстановленных форм (рис. 17), а также химическими анализами их, не подтверждающими обогащенности K_2O . В этих стеклах не обнаружены и включения метеоритного железа, напротив, в газовых включениях зафиксирован O — обычный компонент земной атмосферы (Ю.А. Долгов, С.А. Вишнеvский, 1976 г.).

Кроме того, было выполнено около 60 микрорентгеноспектральных анализов рудных обособлений в стеклах Жаманшина (микроанализатор JXA-50A фирмы "JEOL"). Среди этих обособлений различаются относительно крупные (n_0 — n_{100} мм), неправильные по форме, представляющие собой, по-видимому, переработанные ксеновыделения и мелкие (3—5 мм в поперечнике) скелетной формы, непременшавшиеся и сформировавшиеся из данного магматического вещества. Анализ проводился как расфокусированным (40 мкм), так и суженным лучом. В первом случае определялся общий химический состав обособлений. Крупные обособления сложены окислами Fe и Ti. Соотношение этих компонентов варьирует, но наиболее обычные концентрации TiO_2 составляют 2 и 9%. Мелкие включения сложены одним рудным компонентом — Fe. Суженным пучком идентифицировались фазы, слагающие обособления. Обнаружено, что в крупных обособлениях проявлены структуры распада. Они представлены гематитом, в котором по плоскостям ромбоэдра располагаются ламели ильменита (Таблица VIII, б). Ширина ламелей 1—10 мкм. Мелкие скелетные обособления целиком сложены магнетитом (иногда по нему развиваются псевдоморфозы гематита).

На микрорентгеновском анализаторе было проведено также изучение особенностей расположения ряда компонентов в частичках жаманшинских стекол по отношению к их естественным границам.

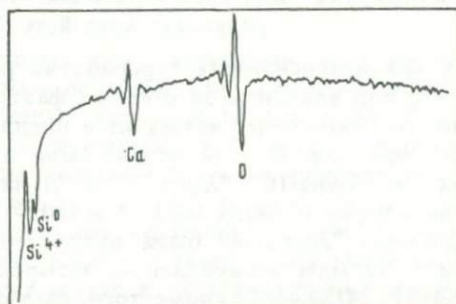
Определялось поведение Al (детектор RAP, K_a , 5000 имп/с), Fe (детектор LiF, K_a , 500 имп/с), Si (детектор RET, K_a , 5000 имп/с). При этом установлено уменьшение содержания Fe в направлении к естественным поверхностям индивидуальных частичек, в то время как у обломков такой закономерности не наблюдается.

Полученные результаты позволяют оценить условия образования и развития обособлений. В соответствии с геотермометром Буддингтона [63], указанные концентрации TiO_2 характерны для рудных обособлений, выделяющихся из расплава при $T = 730$ — $780^\circ C$ и $f_{O_2} = 10^{-14}$. Наблюдаемые же структуры распада с формированием магнетита (в исследованных образцах замещенного гематитом) и ильменита образуются из подобных однородных обособлений рудного ве-

щества при последующем их нагревании. В частности, структуры, идентичные структурам, наблюдавшимся в жаманшинских стеклах, получены Буддингтоном при нагревании вещества аналогичного состава в течение 3 ч при температуре 1000°C (фугитивность кислорода $f_{\text{O}_2} = 10^{-11}$ атм). Можно предположить, что обнаруженные в жаманшинских стеклах ксеногенные рудные обособления со структурой распада переносились и выдерживались в расплаве близкой температуры.

Заключению об относительно невысокой температуре исходного для исследованных частичек материнского расплава отвечают и выявленные закономерности в распределении железа внутри индивидуальных частичек. В самом деле, форма частичек определяет их как застывшие брызги и таким образом свидетельствует о наличии открытой поверхности материнского (исходного) расплава. В случае, если бы температура расплава была очень высокой, над поверхностью его должна была бы формироваться атмосфера с высоким содержанием летучих петрогенных компонентов, в первую очередь щелочей, Si, Fe [58]. Последующее

Рис. 18. Оже-спектр Si^0 стекла из полости в лаве Толбачинского извержения



осаждение компонентов на поверхности застывших брызг обогащало бы ими внешние зоны и давало бы картину распределения компонентов, обратную наблюдаемой нами для железа. Напротив, при относительно низкой температуре расплава в атмосфере не должно быть и надрасплавной области, обогащенной испаряющимися петрогенными компонентами. Диффузия компонентов в атмосферу должна приводить к уменьшению их содержания на поверхности частичек, как это и наблюдается в нашем случае.

Правомерность полученных выводов о температурном режиме расплавов, формировавших жаманшинские стекла, подтверждается при сравнении полученных результатов с данными по другим природным объектам. В частности, были изучены на микроанализаторе рудные включения в небольшом бомбоподобном стекловатом фрагменте астроблемы Эльгыгытына и в лапилли, упавшем в море при извержении вулкана Кракатау в 1888 г. В обоих объектах не наблюдается признаков распада титаносодержащего железорудного вещества, что соответствует представлениям о быстром их остывании. Малые размеры при завершенности форм фрагментов жаманшинских стекол свидетельствуют, что и они остывали достаточно быстро. Наблюдаемые здесь структуры распада могут быть объяснены, если предположить, что вещество расплава выдерживалось некоторое время при высоких температурах перед разбрызгиванием.

Мы приходим, таким образом, к заключению о существовании в жаманшинской структуре в дозрывной период расплава умеренной температуры. Это заключение не соответствует представлениям о метеоритном генезисе жаманшинской структуры и скорее отвечает предположению о формировании ее в результате эндогенного взрыва, обусловленного существованием длительное время в ее недрах магматического вещества эндогенного же генезиса.

Были исследованы также фрагменты стекловатых выростов на стенках полостей, образовавшиеся при остывании потока Толбачинского извержения 1975—1976 г. Эти полости, как удалось наблюдать, во время извержения интенсивно продувались газовыми струями; при этом их стенки разогревались до желтого

свечения и плавления. Исследовавшиеся выросты несомненно формировались при воздействии газовых струй. Оже-спектр внутренних зон подобных выростов, имеющих стеклообразное строение, обнаружил незакономерно расположенные участки микронных размеров, в которых кремний находится в нуль-валентной форме Si^0 (рис. 18). По-видимому, их образование обусловлено восстанавливающим воздействием флюида, который, по данным Ю.П. Трухина (1980 г.), имел преимущественно водородный состав. Отметим при этом, что ни в шлаковых выбросах, ни в плотных лавах Толбачинского извержения восстановленный кремний не обнаружен. Таким образом, результаты анализа этих стеклообразных образований подтверждают предположение авторов цитированной статьи о том, что водород в данном случае генерировался в приповерхностных условиях.

Аморфизация вещества и восстановление порообразующих элементов в поверхностных слоях частичек тонкой фракции лунного реголита — результат воздействия солнечного ветра

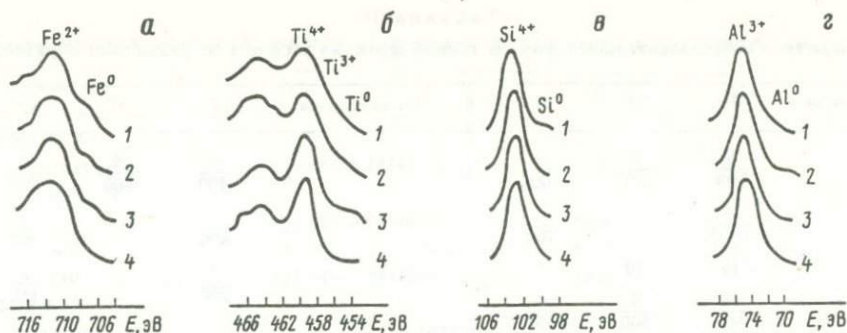
Так как интенсивность переработки различных гранулометрических фракций реголита под влиянием экзогенных факторов возрастает с уменьшением размера частиц, то наибольшее внимание в предлагаемой работе было уделено изучению тонкой фракции. С этой целью были отобраны образцы из сборов автоматических ЛС "Луна-16", "Луна-20" и "Луна-24". В двух первых случаях исследовалось по одному образцу 1603—1 и 2001—1 фракции < 83 мкм. Стратифицированная колонка "Луны-24" была охарактеризована более детально: фракция размером < 74 мкм отбиралась из четырех базовых проб: 24092,4—1; 24118,4—1; 24143,4—1; 24184,4—1, кроме того, был собран тонкий порошок с верхней части ленты грунтозаборника, соответствующей глубине 21—47 см (образец 24021,27). Исследовались также образцы тонкой (< 74 мкм) фракции из сборов экспедиций "Аполлон-12" (обр. 12028,229), "Аполлон-14" (обр. 14141,48), "Аполлон-16" (обр. 63500,8) и "Аполлон-17" (обр. 74220 и 75080). Вес образцов колебался от 15 до 50 мг.

Исследование проводилось на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре VIEE-15. Возбуждение фотоэлектронов осуществлялось с помощью K_{α} -излучения Mg (1253,6 эВ). Энергия связи электронов для узких линий определялась с точностью $\pm 0,1$ эВ, разрешение линий было не менее 1,2 эВ. Вакуум в спектрометре составлял $3 \cdot 10^{-7}$ тор. Для калибровки использовалась линия 1s-электронов углерода, значение энергий связи которых было принято за 285,0 эВ.

Образец в ненарушенном виде наносился на тонкорифленый алюминиевый цилиндр так, чтобы порошок полностью закрывал поверхность цилиндра. Эффективность такого способа нанесения образца проверялась на пробах, не содержащих в своем составе алюминий. Некоторые же образцы наносились предварительно на клейкую ленту.

Для исследования особенностей распределения элементов по глубине образцов применялось ионное травление с помощью ионов аргона, энергия которых равнялась 0,7 кэВ, ток 6 мкА, давление аргона в камере для приготовления образцов составляло 0,14 тор. Калибровка скорости травления проводилась с помощью образцов стекла, электрохимически модифицированного атомами меди на определенной глубине, а также на порошкообразных образцах лепидокрокита с адсорбированным слоем Co, Ni и Mn фиксированной толщины. В обоих случаях скорость травления составляла 150—180 Å/мин, для наших исследований было принято значение этой скорости 170 Å/мин.

В процессе съемки были изучены линии остовных электронов главных элементов (Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K и O) во всех образцах. Наиболее существенным результатом проведенных измерений оказалось постоянное присутствие в спектрах Fe, Si, Ti и Al с низкоэнергетической стороны от главного максимума,



Р и с. 19. Рентгеновские фотоэлектронные спектры некоторых элементов в образце реголита 24092, 4—1
 а — спектр $2p_{3/2}$ -электронов Fe; б — спектр $2p$ -электронов Ti; в — спектр $2p$ электронов Si; г — спектр $2p$ -электронов Al. 1 — поверхность частиц; 2 — глубина 170 Å; 3 — глубина 340 Å; 4 — глубина 510 Å

соответствующего окисленному состоянию этих элементов, дополнительных максимумов или хорошо воспроизводимых наплывов (рис. 19). В земных силикатах низкоэнергетическая часть аналогичных спектров не имеет подобных осложнений ни для одного из изученных нами минералов и многофазовых смесей.

Идентификация наблюдаемых наплывов и максимумов, проводившаяся на базе машинного разделения спектров, показала, что по своему энергетическому положению они соответствуют неокисленному состоянию перечисленных элементов. Это дало основание считать, что наряду с ранее установленным Fe^0 по поверхности реголитовых частиц присутствуют и восстановленные формы Ti, Si и Al. Относительное содержание восстановленных форм $Me^0/M_{общ}$, как правило, уменьшается в последовательности $Fe^0 > Ti^0 > Si^0 \geq Al^0$, которая, в общем случае, соответствует энергии разрыва связи $Me-O$. Вместе с тем, как видно из табл. 15, для разных образцов эти же содержания восстановленных форм элементов на поверхности реголитовых частиц меняются в значительных пределах: Fe^0 — от 3 до 16%, Ti — от 1 до 10%, Si — от 2 до 5%. Содержание Al^0 определить не удалось из-за близости энергий связи $2p$ -электронов Al^0 и Al^{3+} . Изучение характера распределения восстановленных форм по глубине частиц, проводившееся с помощью последовательного травления ионами аргона, показало, что относительное содержание $Me^0/M_{общ}$ с глубиной монотонно уменьшается. При этом толщина слоя, в котором отмечается присутствие восстановленных форм, находится в прямой зависимости от содержания таких форм на поверхности реголитовых частиц (табл. 16), но во всех изученных случаях она не превышает сотен, а для Fe^0 — первых тысяч ангстрем.

Наряду с постоянным присутствием на поверхности частиц восстановленных форм обращает на себя внимание и сравнительно узкий диапазон энергий связи островных электронов для всех главных элементов в окисленном состоянии (Si, Al, Mg, Ti, Ca и Fe) независимо от пробы, как это видно на примере четырех базовых образцов из колонки "Луны-24" (табл. 17). Так, если в минералах, характерных для лунных пород, положение $2p$ -уровня Si, например, может меняться от 102,0 эВ (у оливина) до 103,6 эВ (у кристобалита), то в тонкой фракции реголита оно не выходит за пределы $102,8 \pm 0,2$ эВ. То же самое относится и к линиям остальных элементов, в том числе и кислорода, для которого энергия связи $1s$ -электронов в исследованных образцах реголита фиксирована на значении $531,9 \pm 0,1$ эВ. Известно [19], что в кристаллических силикатах эта энергия растет по мере увеличения степени конденсации кремнекислородных тетраэдров с 531,3 эВ (островные силикаты) до 532,9 эВ (кварц). Аналогичным образом ведут себя $2p$ -электроны Al, для которых энергия связи определяется значением $74,9 \pm 0,1$ эВ, и $2p$ -электроны Ca с энергией связи $348,2 \pm 0,2$ эВ ($2p_{3/2}$) и $351,7 \pm 0,2$ эВ ($2p_{1/2}$).

Подобное единообразие в энергетическом положении максимумов линий рент-

Таблица 16

Содержание восстановительных форм в тонкой фракции реголита из различных образцов

Номер образца	Fe	Ti ⁰	Si ⁰	Номер образца	Fe	Ti ⁰	Si ⁰
1603—1	$\frac{9}{2500}$	$\frac{6}{1000}$	$\frac{4}{1000}$	24118,4—1	$\frac{10}{400}$	$\frac{6}{400}$	$\frac{4}{200}$
2001—1	$\frac{7}{1000}$	—	$\frac{3}{700}$	24143,4—1	$\frac{6}{400}$	—	$\frac{3}{200}$
24021,27	16	10	5	24184,4—1	$\frac{3}{200}$	—	$\frac{2}{150}$
24092,4—1	$\frac{11}{600}$	$\frac{8}{500}$	$\frac{4}{350}$				

В числителе — относительное содержание восстановленных форм на поверхности реголитовых частиц, %; в знаменателе — глубина исчезновения восстановленных форм, Å

геновских фотоэлектронных спектров для различных элементов позволяет говорить о более или менее однородном состоянии зарядовых параметров в наружных слоях реголитовых частиц, что связано, вероятнее всего, с фазовой гомогенностью этих слоев. Учитывая, что найденные для разных образцов реголита значения энергии связи $2p$ -электронов Si, Al, Ca, Mg, а также $1s$ -электронов оказываются чрезвычайно близкими к таковым для силикатных стекол основного состава [18], можно предполагать, что фазовая гомогенность наружных слоев реголитовых частиц обусловлена аморфизацией исходных породообразующих силикатов под действием экзогенных факторов.

Несколько особое положение среди изученных породообразующих элементов занимает титан. Ранее на примере достаточно большого количества титаносодержащих окислов и силикатов [19] было установлено, что энергия связи $2p_{3/2}$ -электронов Ti в окислах, где Ti имеет координационное число 6, не выходит за пределы интервала 458,0—458,7 эВ, а в силикатах, характеризующихся той же координацией титана, эта энергия определяется значениями 459,2—459,6 эВ. В случае же тетраэдрической координации Ti энергия связи $2p_{3/2}$ -электронов возрастает до 459,6—460,0 эВ (в окислах) и до 460,0—461,0 эВ (в силикатах). При исследовании различных образцов реголита оказалось, что в них энергия связи $2p_{3/2}$ -электронов Ti меняется от 459,4 до 460,0 эВ, что позволяет предполагать в наружных слоях реголитовых частиц достаточно сильное взаимодействие титанокислородных группировок с кремнекислородными, причем возможно присутствие и тетраэдрических групп TiO_4^{4-} , выполняющих наряду с SiO_4^{4-} тетраэдрами анионные функции.

Необходимо отметить и факт постоянного и значительного уширения основной линии $2p$ -электронов Ti с низкоэнергетической стороны, что свидетельствует о достаточно большом количестве промежуточных форм окисления Ti.

При исследовании вещества по глубине частиц с использованием ионной чистки наблюдается индивидуализация положений всех линий, причем она связана, как правило, с моментом исчезновения восстановленных форм.

Среди наиболее отчетливых примеров такой индивидуализации можно отметить, например, постепенное снижение энергии связи $2p$ -уровня Si, в разных образцах составлявшей от 103,0 до 102,6—102,2 эВ, т.е. от величин, характерных для стекол, до значений, характерных для цепочечных и островных силикатов и высококальциевых алюмосиликатов.

Одновременно наблюдается и снижение энергии связи $2p_{3/2}$ -уровня Ti, которая, например, в обр. 24184 доходит до 458,6 эВ, а во всех остальных случаях — до 459,2—458,9 эВ, т.е. во внутренних слоях реголитовых частиц титан характеризуется октаэдрической координацией и распределен как по силикатным, так и по окисным фазам. $2p$ -электроны алюминия также обнаруживают тенденцию к

Таблица 17

Значения энергии связи (в эВ) основных электронов для основных элементов реголита ("Луна-24")

Проба	O1s	Na1s	Mg2p	Al2p	Si2p
24092,4—1					
поверхность	532,0	1072,1	50,9	75,0	103,0
глубина, Å					
170	531,9	1072,6	50,9	74,8	103,0
340	531,7	1072,6	51,00	74,7	102,8
510	531,7	1072,6	50,8	74,7	102,6
24118,4—1					
поверхность	532,0	1072,0	51,2	74,8	102,8
глубина, Å					
170	531,8	1072,5	51,2	74,8	102,8
340	532,0	1072,5	51,0	74,8	102,8
24143,4—1					
поверхность	532,1	1072,2	50,8	74,8	102,8
глубина, Å					
170	532,0	1072,7	50,9	74,9	102,9
340	531,8	1072,7	51,0	74,9	102,8
24184,4—1					
поверхность	531,8	1072,0	50,6	74,2	102,6
глубина 170 Å	531,5	1072,0	50,9	74,6	102,4

Проба	Ca2p1/2	Ca2p3/2	Ti2p1/2	Ti2p3/2	Fe2p	Fe3p
24092,4—1						
поверхность	351,7	348,2	464,8	459,4	711,6	55,2
глубина, Å						
170	351,6	348,8	464,5	459,4	710,8	55,4
340	351,6	348,0	464,5	459,2	711,1	55,4
510	351,4	347,8	464,6	459,2	711,1	55,5
24118,4—1						
поверхность	351,7	348,0	464,7	459,0	711,7	55,4
глубина, Å						
170	351,7	348,2	464,8	459,2	711,7	55,0
340	351,7	348,2	464,5	459,2	711,3	55,4
24143,4—1						
поверхность	351,5	348,0	465,0	459,1	711,3	55,8
глубина, Å						
170	352,0	348,3	464,6	459,4	711,1	56,0
340	351,8	348,3	464,6	459,3	711,1	56,0
24184,4—1						
поверхность	351,5	348,0	464,0	458,6	711,3	55,5
глубина 170 Å	531,0	347,7	464,0	458,6	711,1	55,4

смещению в сторону более низких энергий связи, что свидетельствует скорее о тетраэдрической, нежели октаэдрической, его координации.

Отмечается интересная закономерность и в поведении 2p-электронов Ca: если в наружных слоях реголита величина спин-дублетного расщепления Ca (2p1/2 — 2p3/2) уровня находится в интервале 3,5—3,8 эВ, что характерно для Ca-содержащих силикатных стекол и ионных соединений этого элемента (таких, как CaCl₂, CaF₂, алюминатов Ca), то в процессе ионной чистки можно наблюдать в некоторых случаях сокращение 2p1/2 — 2p3/2 Ca до 3,3 эВ, что наблюдалось лишь в случае кристаллических силикатов, где полиэдр сильно искажен (например, в волластоните, Ca-сейдозерите, ловените и т.д.).

Аналогичная картина соотношения и распределения восстановленных форм элементов и особенностей поведения этих же элементов в окисленном состоянии на поверхности и по глубине реголитовых частиц наблюдалась и в образцах экспедиций "Аполлон-12", "Аполлон-14" и "Аполлон-16" (12028,229; 14141,48; 63500,8).

Иными словами, исследованные нами фракции реголита представляют собой двухслойную постройку: в центре зерен находятся реликты кристаллической фазы, а периферия сложена продуктами ее аморфизации и частичного восстановления под действием экзогенных факторов.

Изложенные выше результаты изучения особенностей структурно-химических параметров поверхностных слоев и распределения в этих слоях восстановленных форм не противоречат общепринятой в настоящее время точке зрения о связи этих особенностей со спецификой экзогенных процессов на Луне. Поскольку одним из ведущих факторов восстановления считается космическое излучение, главным компонентом которого являются протоны с энергией 1—10 кэВ [112], представилось целесообразным изучить влияние водорода на восстановительные процессы в самом лунном веществе. Кроме того, необходимость этого исследования вызывалась еще и методическими соображениями, связанными с тем, что идентификация восстановительных форм проводилась по линиям в рентгеновских фотоэлектронных спектрах, появляющимся в областях энергий связи электронов, близких к энергиям связи соответствующих чистых элементов. Однако далеко не во всех случаях, особенно при малых содержаниях восстановленных форм, исследуемые энергетические области рентгеновских фотоэлектронных спектров характеризовались наличием четко проявленных максимумов, и в ряде случаев присутствие восстановленных форм регистрировалось лишь по наплывам на низкоэнергетическом спаде основных линий, отвечающих окисленному состоянию изучаемых элементов.

В последнем случае возникал момент неопределенности в достоверном отношении зафиксированного наплыва именно к неокисленному состоянию элемента, тем более что иногда такие наплывы можно было бы объяснить и наличием сателлитных линий магния, который является материалом анода рентгеновской трубки. Поэтому предполагалось, что если низкоинтенсивные максимумы и наплывы действительно относятся и к восстановленным формам элементов, то действие на образец атмосферы водорода должно было бы спровоцировать резкое возрастание интенсивности соответствующих максимумов.

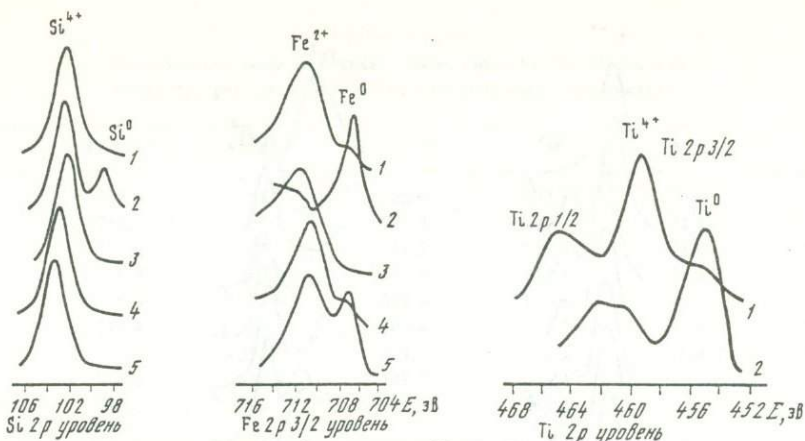
Исходя из перечисленных соображений, был проведен эксперимент по нагреванию при различных условиях — в атмосфере водорода и в вакууме — образцов лунного реголита и земных магматических пород.

Для исследования был взят образец реголита 1608—1 из сборов "Луны-16". Фракция < 83 мкм. Одновременно для сравнения изучался образец земного габбро-анортозита имеющего следующий состав (в мас.%): SiO₂ — 50,63; TiO₂ — 0,49; Al₂O₃ — 21,78; Fe₂O₃ — 1,06; FeO — 7,06; MgO — 4,90; CaO — 9,00; Na₂O — 3,80; K₂O — 0,47.

Образец реголита в ненарушенном виде наносился на тонкорифленый металлический цилиндр и нагревался в камере для приготовления образцов электронного спектрометра VIEE-15 в атмосфере водорода, очищенного путем диффузии сквозь палладиевую мембрану. Образец выдерживался в течение 20 мин при температуре около 500°С и давлении водорода около 900 тор. Затем без контакта с атмосферой образец перемещался в электронный спектрометр.

После исследования электронных линий, соответствующих основным 2p-электронам Fe, Ti и Si, образец был перемещен на воздух, где он экспонировался последовательно в течение 3 мин, 1, 18, 82 ч и 10 сут, каждое экспонирование на воздухе сопровождалось очередным исследованием электронных спектров.

В результате нагрева образца в атмосфере водорода в лунном реголите прошли



Р и с. 20. Спектр 2*p* электронов Si и 2*p*3/2-электронов Fe

1 — в исходном образце лунного реголита (1608); 2 — после выдержки образца в атмосфере H_2 при $T=500^\circ C$; 3 — в исходном образце анортозита (стандарт 1038); 4, 5 — после выдержки анортозита в атмосфере H_2 ; 4 — при $T=500^\circ C$. 5 — при $T=650^\circ C$

Р и с. 21. Спектр 2*p*-электронов Ti

1 — в исходном образце лунного реголита (1608); 2 — после выдержки образца в атмосфере H_2 при $T=500^\circ C$

интенсивные процессы восстановления железа, титана и кремния. При этом для железа линия соответствующего окисла практически исчезла, количество восстановленного титана превысило количество окисленного, содержание восстановленного до элементарного состояния кремния также значительно возросло (рис. 20, 21).

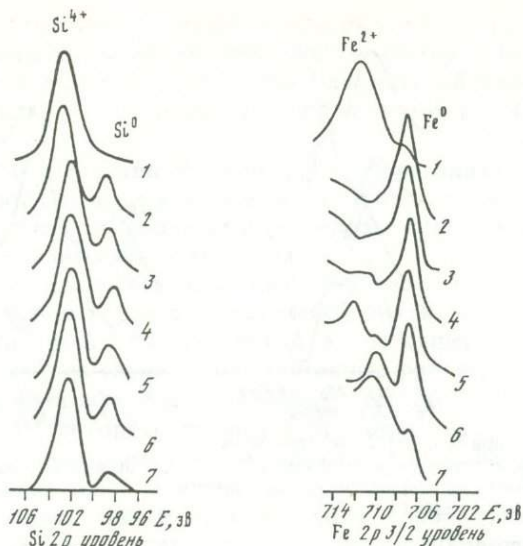
Необходимо отметить, что линии соответствующих восстановленных форм характеризуются разной шириной: для Fe^0 и Si^0 — около 2 эВ, для Ti^0 — около 4 эВ. Все рассматриваемые линии резко асимметричны. Значительная ширина линии восстановленного титана свидетельствует, по-видимому, о геометрической и энергетической неэквивалентности положения атомов этого элемента.

Экспонирование образца лунного реголита на воздухе приводит к постепенному уменьшению интенсивности линий, соответствующих восстановленным формам элементов, и росту интенсивности линий, соответствующих окислам. Процесс окисления в меньшей степени затрагивает кремний, тогда как железо и титан уже после 3-минутного экспонирования образца реголита на воздухе несколько окисляются. Дальнейшее увеличение времени экспонирования приводит к интенсивному окислению титана и в несколько меньшей степени железа, тогда как кремний окисляется заметно медленнее (рис. 22, 23). Однако и после суточного экспонирования образца на воздухе доля Ti^0 и Fe^0 оказывается достаточно велика и сопоставима с первоначальным количеством этих форм, присутствовавшим в веществе лунного реголита до действия водорода.

С другой стороны, нагрев в атмосфере водорода образца земной магматической породы при той же температуре, что и образца лунного реголита ($500^\circ C$), и даже при более высокой температуре ($650^\circ C$) при прочих равных условиях значительно слабее сказывается на форме исследуемых электронных линий. Процессы восстановления здесь затрагивают лишь железо, однако количество восстановленного железа остается меньшим, чем железа в окисной форме. Возникновения восстановленных до элементарного состояния титана и кремния не наблюдается.

Таким образом, проведенное исследование свидетельствует о высокой потенциальной способности вещества лунного реголита к восстановлению — значительно более высокой, чем это отмечается для земных магматических пород.

Здесь же хотелось бы отметить одно обстоятельство, связанное с положе-



Р и с. 22. Спектр 2*p*-электронов Si

1 — в исходном образце лунного реголита (1608); 2 — после выдержки образца 1608 в атмосфере H₂ при T = 500° C; 3—7 — экспозиция образца 1608 на воздухе: 3 — 3 мин, 4 — 1 ч, 5 — 18 ч, 6 — 82 ч, 7 — 240 ч

Р и с. 23. Спектр 2*p*_{3/2}-электронов Fe

Условные обозначения те же, что на рис. 22

нием линии 2*p*-электронов Si: выдержка образца габбро-анортозита в атмосфере водорода приводит к значительному — до 1,0 эВ (от 102,5 до 103,5 эВ) — сдвигу в сторону больших энергий связи. В то же время соответствующая линия в лунном реголите после взаимодействия на него водородом не претерпевает никаких сдвигов, а в процессе окисления смещается в сторону более низких значений энергии связи (от 102,9 до 102,2 эВ).

Иными словами, если взаимодействие водорода с земной магматической породой приводит к формированию на поверхности ее зерен пленки с высококонденсированным состоянием кремнекислородных тетраэдров, близким к SiO₂, то для лунного реголита такое взаимодействие не отражается на зарядовом состоянии окисленного Si. Окисление же реголита, подвергнувшегося дополнительному восстановлению, вызывает на его поверхности образование силикатной пленки, близкой по зарядовым параметрам Si к островным силикатам.

Для эксперимента по нагреву в вакууме был взят образец 2004—1. Эксперимент проводился по следующей схеме: образец в течение 20 мин нагревался последовательно при температурах 50, 150, 250, 350, 450, 550 и 580° C и на каждой ступени прогрева без экспонирования образца на воздухе исследовались линии 2*p*-электронов Fe, Si, Al, Ti, Ca и O. Одновременно по той же схеме исследовался образец габбро-анортозита. Результаты этого опыта приведены в табл. 18.

Как показывают предполагаемые результаты, можно выделить два типа изменений реголита при нагреве в безводородной атмосфере: 1) низкотемпературный (в интервале 50—350° C), характеризующийся умеренным возрастанием содержания восстановленных форм Fe, Si и Al, при этом энергетическое положение основных максимумов, отвечающих окисленному состоянию элементов, остается неизменным по всему упомянутому температурному интервалу, 2) высокотемпературный (от 450° C и выше), для которого характерно резкое возрастание восстановленного Fe, сопровождающееся исчезновением восстановленных форм Al и Si. Наряду с окислением Al⁰ и Si⁰ происходит и резкое смещение максимумов, связанных с окисленным состоянием этих элементов в сторону более

Таблица 18

Положение линий основных электронов Fe, Si, Al, Ca и O
в образце реголита 2004—1 при нагревании его в вакууме

T, °C	Fe2p _{3/2}	Ca2p _{1/2}	Ca2p _{3/2}	Si2p	Al2p	O1s
	711,4	351,8	348,4	102,7	74,8	532,0
50	710,8	352,0	348,5	102,7	74,8	532,0
150	711,0	352,0	348,5	102,8	74,6	532,0
250	710,4	352,0	348,6	102,8	74,8	532,0
350	710,4	352,0	348,6	102,7	74,9	532,0
450	711,4	352,9	349,4	103,2	75,4	532,4
550	—	352,9	349,4	103,4	75,4	532,4
580	711,2	352,9	349,2	103,4	75,5	532,4
600 (+H ₂)	711,2	352,9	349,3	103,4	75,5	532,4

высоких энергий, значения которых оказываются близкими для чистых окислов и гидроокислов, т.е. при низкотемпературном прогреве происходит лишь обогащение поверхности реголитовых частиц восстановленными формами без существенных структурных перестроек, тогда как с высокотемпературным нагревом связаны значительные структурные преобразования на поверхности реголитовых частиц. Существо этих преобразований сводится к перераспределению межзатомных связей таким образом, что на поверхности реголитовых частиц формируется пленка смеси окислов (и, возможно, гидроокислов) Si, Al, Ca и отчасти Fe.

Дальнейший прогрев высокотемпературно преобразованного реголита уже в атмосфере водорода не приводит ни к каким существенным изменениям и отражается лишь на некотором возрастании доли восстановленного железа, т.е. после высокотемпературного обжига реголит теряет свои потенциальные способности к восстановлению и начинает вести себя в этом отношении аналогично земным магматическим породам.

Характер распределения восстановленных форм по глубине и рассмотренные выше результаты экспериментов по нагреву образцов реголита в водородной и безводородной атмосферах с достаточной определенностью указывают, что восстановление элементов происходит под действием ионов водорода, но не в процессе испарения под воздействием ионной бомбардировки и последующей конденсации вещества на поверхности Луны. На преимущественное влияние имплантированного водорода на восстановление элементов в лунном реголите указывал также Хугвенин.

Внедряясь в лунное вещество, водород теряет свою энергию, причем на излете (т.е. в области энергий 20—10 эВ) он способен вступить во взаимодействие с валентными электронами атомов лунного вещества, особенно с кислородом. Поэтому имплантированный водород может удерживаться внутри частиц различными способами: от простой физической сорбции до образования гидроксильных групп. Поэтому в процессе вакуумного нагревания он покидает образец постепенно, оставляя за собой последовательно нарастающую долю восстановленных форм, но одновременно и снижая потенциальные способности лунного реголита к восстановлению.

Надо полагать, что процессы восстановления на Луне затрагивают не только обнаруженные до настоящего времени Fe⁰, Ti⁰, Si⁰, Al⁰ и Mg⁰, но и другие электроположительные элементы. Вероятно и то, что отсутствие достоверных экспериментальных свидетельств существования восстановленных форм иных элементов (например, K, Na, Ca и т.д.) объясняется высокими скоростями окисления их в земных условиях.

Как уже отмечалось выше, среди всех проб реголита, исследованных в данной

работе, выделяется обр. 74220. По всему набору признаков, устанавливаемых с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, можно сделать следующие заключения о деталях происхождения и особенностях строения частиц этого образца:

1) четкое двуслойное строение частиц свидетельствует о разновозрастном характере этих слоев и существенно различным способе их образования;

2) состав силикатной основы является достаточно характерным для лунных пород, что вместе с морфологическими особенностями частиц и полным отсутствием восстановленных форм элементов не противоречит существующим представлениям об их вулканогенном происхождении. Низкая степень поляризации кремнекислородных тетраэдров, характеризующаяся энергетическим положением $2p$ -электронов Si, а также соответствующее значение энергии связи $1s$ -электронов кислорода в силикатной матрице позволяют предполагать, что материнская магма имела состав, близкий к базит-ультрабазитовому ряду;

3) положение линий $2p_{3/2}$ -электронов Sг и Fe, а также отсутствие восстановленных форм и промежуточных состояний окисления петрогенных элементов, составляющих силикатную матрицу, позволяет считать, что она сформировалась в условиях довольно высокой для Луны активности кислорода.

Исходя из факта сосуществования сульфатной и сульфидной серы на границе раздела силикатного ядра и сульфидной пленки, представляется возможным оценить активность кислорода, логарифм которой для температуры 1000 К равен $\sim 10-11$. Постепенный характер убывания Zn, F, Na и т.д. от поверхности к центру частиц и резкое изменение энергетического положения ряда линий основных силикатообразующих элементов в пределах наружного слоя является косвенным свидетельством "горячего контакта" между силикатным ядром и сульфидно-галогенидной пленкой, что и дает основания к оценке фугитивности кислорода в условиях повышенных температур. При этом достаточно высокая активность кислорода в силикатном расплаве, вероятно, и есть первопричина окисления серы за счет самодиффузии кислорода из силикатного ядра в контактную зону.

СТЕКЛА — НОСИТЕЛИ ИНФОРМАЦИИ О СОДЕРЖАНИИ И ПОВЕДЕНИИ ЛЕТАЧИХ КОМПОНЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Изучение стекол и стекловатых пород позволяет получить наиболее представительную информацию для оценки роли летучих в магматических процессах. Это обусловлено способностью стекол консервировать содержащиеся в них газовые включения, а также предохранять от разложения фазы, содержащие летучие компоненты. В частности, Ю.А. Долгов и Н.А. Шугурова [21] показали, что давление и состав во включениях из лунных стекол, доставленных на Землю, резко отличаются от таковых земной атмосферы и, следовательно, диффундирование газа через стекло не происходит. С другой стороны, Н.А. Ашихминой [4] при изучении стекловатого лунного фрагмента был обнаружен законсервированный акаганеит ($FeO(OH)$), который в естественных земных условиях чрезвычайно неустойчив. Он образуется при гидратации лавренсита $FeCl_2$ за несколько секунд и сохраняется лишь в водных растворах в присутствии ионов хлора и фтора либо при полном отсутствии влаги. Ясно, что во время доставки, хранения и исследования фрагмента подобные условия поддерживаться не могли. Обнаруженный акаганеит, следовательно, не является новообразованным в земных условиях минералом, а имеет лунное происхождение. Будучи изолированным от воздействия земной атмосферы стеклом он сохранился от разложения и был диагностирован при изучении частички.

Консервирующие свойства стекол подтверждаются и результатами анализа данных по земным природным образованиям и сравнением содержания летучих в

земных стекловатых породах и их кристаллических аналогах. А.Г. Жабин и др. [22], например, показали, что стекловатые породы ультраосновного—щелочного состава содержат F, CO₂, P, H₂O в больших количествах, чем кристаллические эквиваленты.

Состав газовой фазы "вычитается" прежде всего из анализа состава минералов, образующихся и законсервированных в стекле. Наиболее обычными для природных объектов минералами, содержащими летучие компоненты, являются роговая обманка, биотит, апатит, сульфиды. Они свидетельствуют о закономерном содержании в магме воды, хлора, фосфора, серы.

Известно относительно широкое проявление в стеклах и экзотических минералов, образование которых обусловлено высокой концентрацией в магме фтора, углекислого и сернистого газа. Так, например, в мезозойских стекловатых трахириолитах и трахибазальтах Монголии в некоторых участках отмечаются обособления флюорита и кальцита. В стекловатых продуктах вулкана Эль-Чичон (Мексика) нами был обнаружен также и ангидрит магматического генезиса.

Известны признаки стекол, косвенно свидетельствующие о количестве флюидов в расплаве. Они основаны на результатах экспериментов, показавших прямую зависимость кристаллизационной способности стекол от содержания летучих.

П.М. Орвилл [100] описывает опыты по кристаллизации искусственных стекол плагиоклазового состава в водном хлоритовом растворе в присутствии кварца. Опыты проводились при 700°С и 2000 кбар. Уже через 15 мин после достижения равновесия, значительно быстрее, чем в аналогичных опытах без хлоридов, происходила полная раскристаллизация в плагиоклазе. Автор отмечает, что упорядоченность получаемых кристаллов можно менять, варьируя время выдержки.

Н.П. Данилова [28] проводила опыты по понижению температур кристаллизации в системе Na₂O—CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂. Автором показано, что добавление определенных количеств фтора позволяет добиваться высокой степени кристаллизации стекла при относительно низких температурах и вязкости порядка 10¹⁰—10¹¹ П. При этом расширяется и интервал кристаллизации. Оптимальным для технологических целей количеством фтора в данной системе является содержание в 4—5 мас.%, при котором получается однородная микрокристаллическая структура; в стекле остается 2—3% фтора. При снижении количества фтора кристаллизация проходит слабо. Повышение количества фтора приводит к образованию крупных сферолитов и появлению в конечном продукте газообразной фазы.

Ю.С. Геншафт, В.В. Наседкин и др. [12] кристаллизовали гиалопилитовый трахибазальт при содержании воды в системе 3—4%. Оказалось, что, выдерживая тонкораздробленное вещество при температурах 850—900° в течение 8—30 ч, можно получить полностью раскристаллизованное образование. При этом фазовый состав его будет меняться в зависимости от давления. Эти реакции, по мнению авторов, твердофазовые.

Таким образом, общей закономерностью является увеличение тенденции к кристаллизации с ростом содержания летучих в стекле. Установлено [18], что в аморфизованной пленке частичек лунного реголита под влиянием имплантированных протонов солнечного ветра происходит восстановление реголита в атмосфере водорода.

Феномен относительно широкого распространения на Луне силикатных стекол "моно-" и "субмономинерального" состава может косвенно свидетельствовать о восстановительной среде, существовавшей в лунных расплавах. В этом случае часть кислорода должна пойти в первую очередь на нейтрализацию восстановителя. В условиях общего дефицита кислорода на Луне (его фугитивность оценивается в -13, -16) это должно приводить к нарушению стехиометрии и, как следствие, к затруднению кристаллизации.

Таким образом, стекла фиксируют ту флюидную обстановку, которая характе-

ризовала расплав к моменту его стеклования. Предполагается [29], что летучие компоненты при этом могут занимать позицию в дефектах структуры стекла или образовывать химические связи с его компонентами, равномерно распределяясь по всему объему, могут концентрироваться в газовых пузырьках либо, наконец, входят в состав минеральных фаз, законсервированных стеклом. Флюидная обстановка отражается и на кристаллизационной способности стекол.

Наряду с кристаллическостью стекол и содержанием в них летучих и флюидном режиме в расплаве могут свидетельствовать и другие их характеристики: флюидальность, химизм, структурные соотношения с кристаллическими фазами.

Стекла океанических базальтов — модельный результат взаимодействия воды с расплавом

Активное влияние флюидной фазы на петрохимические характеристики при формировании магматических пород принципиально обосновано экспериментальными работами и признается большинством исследователей. Однако анализ природных объектов по выявлению роли флюидных компонентов объективно затруднен из-за разнообразия и соответственно неоднородности поведения летучих компонентов в магме. Мы привлекли для анализа стекловатые океанические базальты. Геологическая ситуация формирования этих пород позволяет предполагать, что среди других флюидов вода в них оказывала наибольшее влияние на поведение петрогенных элементов.

Возможность глубокого взаимодействия воды с магматическим веществом при подводном вулканизме обычно недооценивается, что связано с широко распространенной точкой зрения, согласно которой интенсивная фильтрация морской воды через излившийся на дно базальтовый поток невозможна из-за быстрого образования на нем корки закалки. Д.С. Коржинским (1962 г.) указывалось, что продукты подводного вулканизма по большей части лишены вторичных изменений. В то же время особенности строения и химизма стекол и стекловатых пород соответствуют скорее представлениям о воздействии морской воды на магматическое вещество. Феноменология подводных излияний может быть реконструирована лишь на основе данных о морфологии потоков с учетом наблюдений над вулканическими процессами, происходящими на суше. Известно, в частности, что в общем случае протяженность, а значит, и подвижность базальтовых потоков океана сопоставимы с континентальными. Это означает, что в подводных условиях так же, как и на суше, первоначально образующаяся корка при излиянии лавового потока быстро ломается движущейся лавой, и расплав вновь обнажается. Возникшие при этом "окна" могут служить путями проникновения воды или пара в расплав. Более того, в океане обнаружены протяженные стекловатые потоки, не превышающие по мощности десятки сантиметров и свидетельствующие об особой текучести подводной лавы. Подобные лавы, по-видимому, могут взаимодействовать с водой непосредственно через всю поверхность потока.

После становления покрова при наземных извержениях длительное время происходит дегазация через его поверхность летучих, как содержащихся в самой лаве, так и поступивших в нее в результате подсосывания из подстилающих образований. При этом летучие используют как макро-, так и микротрещины, проявляющиеся в объеме покрова и на поверхности. Подобное движение воды и флюида возможно и при подводном излиянии, в этом случае наличие системы трещин позволяет воде мигрировать через породу, минуя стекловатую корку. Однако не исключено, что и эта последняя достаточно проницаема для воды. Об этом свидетельствует преимущественное развитие по стеклам корки вторичного водосодержащего палагонита при низкотемпературном изменении базальтов. Отсутствие в большинстве продуктов морского вулканизма минералов

вторичного изменения может объясняться низкой кинетикой минералообразования.

Таким образом, геологические данные свидетельствуют о том, что магматическое вещество подводных излияний отнюдь не является непроницаемым для воды и, следовательно, может взаимодействовать с ней на разных стадиях своего становления.

Процесс насыщения лавы водой из окружающей среды происходит вследствие разницы парциальных давлений паров воды в окружающей среде и расплаве и получил название "трансвапоризация" [108]. В процессе трансвапоризации при избытке воды и наличии путей проникновения ее в расплав должно произойти полное насыщение лавы последней. Содержание воды при наличии в расплаве и других летучих компонентов может даже превышать уровень насыщения, установленный экспериментально для условий, когда дополнительные летучие компоненты отсутствуют.

Реальность проявления процессов, приводящих к глубокому проникновению морской воды в расплав и породу по всему объему, подтверждается рядом структурных и текстурных признаков стекловатых базальтов и особенностями их химизма. При этом стекло именно тот объект, в котором наиболее полно отражены эти процессы, поскольку оно регистрирует изменения всего излившегося магматического вещества в целом.

В океанских базальтах, как ни в каких других вулканических породах основного состава, широко проявлены вариолитовые структуры. Особенно отчетливо они обнаруживаются в стекловатых приконтактных зонах, где наблюдаются каплеобразные выделения, отличающиеся по составу от матрицы. Далее в глубь породы эти выделения выявляются не столь четко. По ним развиваются кристаллы моноклинного пироксена и плагиоклаза, образующие обычно радиально-лучистые сростания. Чем дальше от контакта, тем выше степень кристалличности, хотя в "теневом" выражении вариолитовая текстура прослеживается зачастую и в полностью закристаллизованных разновидностях более глубоких частей потоков. Вариолитовые структуры, по мнению большинства исследователей, свидетельствуют о ликвационном разделении магмы и, следовательно, косвенно о насыщенности расплава летучими компонентами. Учитывая малое содержание летучих и прежде всего воды в застывшей породе, естественно предположить, что в данном случае вариолитовые структуры зафиксировали стадию глубокого насыщения расплава водой. Наличие "тневых" вариолитовых структур в центральных частях породы свидетельствует в таком случае о том, что насыщение не ограничивалось одной лишь приконтактной зоной, а захватывало весь объем расплава.

К тем же выводам приводит и анализ данных о пористости океанических стекловатых лав. Как известно, все лавы подводных излияний в той или иной степени пористы. Поры присутствуют везде, хотя и было установлено [96], что диаметр пор с глубины 490 м до глубины 5000 м уменьшается от 0,5 до 0,1 мм. В соответствии с экспериментальными данными, в лавах данного водосодержания при температуре излияния порядка 1100°С, начиная с глубины 800 м и глубже, поры и пустоты не должны образовываться. Поры могут возникнуть лишь при более высокой газонасыщенности расплава. Можно предполагать, что формирование пор и было обусловлено соответствующим высоким содержанием воды в расплаве. Это содержание было выше, чем зафиксировано в современной породе, и, скорее всего, отвечало насыщению расплава морской водой при трансвапоризации. При последующем охлаждении вода, не вошедшая в решетку минералов и стекло, "сбрасывалась", обеспечивая равномерную пористость породы.

Другая характерная черта морских лавовых потоков — наличие щелевидных полостей, которые обнаружены даже в закристаллизованных частях пород пиллоулав, поднятых с самых разных глубин, в том числе и с глубин 4680, 5000 м [96]. Полости имеют диаметр до 10—15 см при мощности 1—2 см. В них мы видим

Таблица 19
Химический состав океанических базальтов [27]

Окислы	Среднее содержание, мас. %	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка средних величин	Окислы	Среднее содержание, мас. %	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка средних величин
SiO ₂	49,61	0,72	0,074	CaO	11,32	0,64	0,066
Al ₂ O ₃	16,01	0,85	0,087	Na ₂ O	2,76	0,25	0,026
FeO	11,49	1,27	0,131	K ₂ O	0,22	0,12	0,012
MnO	0,18	0,04	0,004	TiO ₂	1,43	0,29	0,030
MgO	7,84	0,90	0,092	P ₂ O ₅	0,14	0,07	0,07

природные аналоги щелевидных полостей, наблюдаемых в экспериментах [30] при фильтрации воды через насыщенный водой расплав.

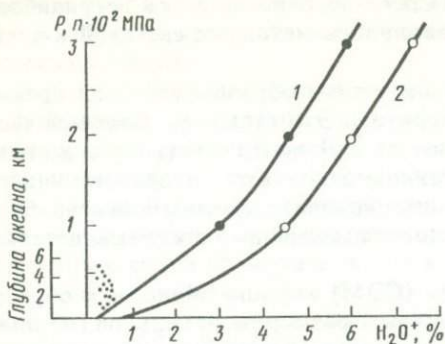
Химические составы (табл. 19) океанических базальтов объективно отражают их недосыщенность конституционной водой (рис. 24). Это могло произойти лишь в том случае, если вода, насыщавшая расплав при трансвапоризации, экстрагировалась из силикатной матрицы при его последующем остывании и кристаллизации. Очевидно, что при этом процессе, когда вода вначале проникала в магматическое вещество, а затем "сбрасывалась" им, она контактировала с этим последним по всей его массе.

Имеющиеся данные по содержанию компонентов в различных частях лавового покрова [79] соответствуют предположению о том, что через него происходила фильтрация морской воды и ее флюида. При этом зонально изменялся его химизм. В частности, концентрация K₂O, FeO уменьшалась от центральных частей к стекловатым коркам толеитовых пиллоу-лав, что отвечает, скорее всего, выносу этих элементов из породы (рис. 25). В этих же породах остаточное стекло из центра пиллоу-лав содержит 0,142% K₂O — в 5 раз больше, чем стекло наружной корки. Между тем если даже принять, что содержание K₂O в наружной корке отвечает его содержанию в исходном расплаве, то в остаточном стекле при данной степени кристалличности породы (90%) должно бы быть не менее 1,36% K₂O. Возможно, вынесенный K₂O концентрируется частично в аморфном веществе, локально выполняющем стенки трещин и пор (содержание K₂O здесь достигает 3,5%).

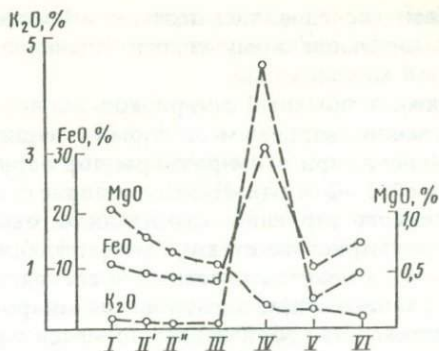
Взаимодействием флюида морской воды с магматическим веществом, возможно, объясняется и относительная однородность химизма океанических базальтов, проявленная на огромных площадях (см. табл. 18). Составы стекол этих базальтов обладают наименьшей вариантностью [20].

Относительное постоянство состава океанических базальтов тем более удивительно, что на континентах состав базальтов изменяется в зависимости от региональной приуроченности и во времени, что послужило наряду с другими геологическими данными основанием для заключений о неоднородном составе мантийного вещества, генерирующего основные расплавы, и о различии в условиях выплавления последних. Трудно представить, чтобы эти положения носили избирательный характер и не относились к мантии, подстилающей океаны. Повсеместная близость составов океанических базальтов здесь должна рассматриваться как результат нивелировки, обусловленной какой-то общей "выравнивающей" причиной. Естественно предположить, что такой причиной является воздействие на магматическое вещество морской воды, характеризующейся близким составом на больших глубинах по всей экватории Мирового океана.

Экспериментальные данные [94] о взаимодействии морской воды с базальтами отвечают этому предположению. Калий, железо в экспериментах выносятся горячей морской водой из базальтов, и этими же компонентами обеднены океанические базальты в сравнении с континентальными. Напротив, для базальтов



Р и с. 24. Сопоставление содержания H_2O^+ в лавах восточной рифтовой зоны Килауза (точки) и экспериментальных данных по поглощению воды базальтами (1) и андезитами (2) [96]



Р и с. 25. Химический состав стекла из различных зон пиллоу [79]

I — стекловатая корка; II', II'' — зона с вариолитами; III — серая зона без вариолитов; IV — темно-серая диффузионная зона; V — промежуточная зона; VI — центр пиллоу

океанического дна характерны относительно высокие содержания Mg-элемента, который добавляется в породу при воздействии на нее горячей морской воды. Указанные совпадения не случайны и отражают тот факт, что химизм океанических базальтов в значительной степени определяется воздействием морской воды. Однородный состав морской воды при значительном ее объеме в мировой акватории определяет нивелировку состава вулканитов. Последний, как это видно на примере редкоземельных элементов [54], не зависит от степени дифференцированности расплава и характеризуется, как и сама вода, низким содержанием $\delta^{18}O$ [90], завышенным отношением $^{84}Sr/^{86}Sr$ [96].

Находит свое объяснение и отмеченное выше, наибольшее по сравнению с закристаллизованными разностями океанических базальтов, постоянство в составе стекол. Здесь процесс нивелировки состава магматического вещества, первоначально отличающегося по химизму, не осложняется наличием различных минеральных фаз, по-разному реагирующих с просачивающейся морской водой. Поэтому он доходит здесь до одного и того же предела, соответствующего метастабильному состоянию однородного базальтоидного расплава, излившегося на морское дно.

Рассмотренный геологический пример, таким образом, свидетельствует о возможном переносе флюидной фазой породообразующих компонентов в расплаве. Подобный перенос должен происходить всякий раз, когда парциальное давление флюидного компонента в расплаве и вмещающей среде различается.

Стекла — индикаторы метастабильного формирования высокобарных минералов

Аризонский кратер (США) обычно рассматривается как эталонная земная импактная структура. Многие особенности геологического строения и вещественного состава пород, слагающих его окрестности, получили объяснение на основе концепции об образовании кратера в результате взрыва крупного метеорита.

Минералогические критерии импактного происхождения рассматриваются как обычно надежные, так как коэзит и стишовит при экспериментальных исследованиях, проведенных, как правило, в сухих системах, были получены в условиях исключительно высоких давлений и температур, не достижимых, по мнению большинства исследователей, при вулканическом процессе.

Среди импактно-метаморфизованных кварцевых песчаников Аризонского кратера по степени метаморфизма выделяются пять классов [86].

Нами исследовались песчаники формации *Sosonino*, относящиеся к 5-му наиболее метаморфизованному классу. Изучение проводилось методами световой и электронной микроскопии.

Даже в обычный микроскоп видно, что изученные образцы сложены преимущественно кварцевым стеклом — лешательеритом. Это стекло по большей части пузыристо, при этом размеры пор варьируют от 0,01 до 0,1 мм (толщина стенок пузырей 1—2 мкм). Наряду с пористым стеклом отмечаются отдельные участки массивного строения; как правило, около них сконцентрированы зоны наиболее тонкопузыристого стекла. Конфигурация участков массивного стекла свидетельствует об их некогда пластичном состоянии.

В сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) хорошо видно, что образцы представляют собой пенистую массу с различным размером пузырьков (от долей до десятков мкм). В ряде случаев крупные и мелкие пузырьки соседствуют друг с другом, чаще агрегируются в участки (или зоны), внутри которых размер пузырьков приблизительно одинаков. На дне или на стенках пор иногда наблюдаются округлые минеральные образования. Поверхность этих выделений скорлуповатая либо чешуйчатая с многочисленными выростами (Таблица VIII, 2). Помимо основной пенистой массы, наблюдаются массивные участки с гладким рельефом, площадь которых варьирует от нескольких до десятков микрон в поперечнике. Конфигурация этих участков разнообразна: обычно это области со сложными неправильными границами, реже их контуры напоминают форму кристаллов. Переход от них к пенистой массе довольно резкий.

Микроанализ, проведенный непосредственно на электронном микроскопе, показал, что элементный состав различных по морфологии участков заметно различается. Основная пенистая стекловатая масса содержит в своем составе в основном Si и примесь Al, а также следы Ca, K, Fe и S. Ca и K присутствуют независимо один от другого, реже вместе; S отмечается почти всегда, причем появление Ca влечет за собой резкое увеличение пика серы.

Состав массивных непузыристых участков различен. Большинство подобных участков содержит только Si, лишь иногда в них отмечаются следы S. Однако обнаружены также массивные участки, основными элементами которых являются S и Ca. Пик кремния в этих участках проявлен слабо и если проявляется, то, вероятно, за счет вещества окружения. Точно такой же элементный состав имеют и редкие округлые включения, наблюдаемые в порах: в одних включениях присутствует только Si, а в других преобладающие элементы Ca, S, Si обнаруживаются лишь как примесь.

В некоторых наиболее тонких участках препарата при изучении образцов в электронном микроскопе просвечивающего типа методом суспензий при увеличении в несколько десятков тысяч раз хорошо видны мельчайшие (до долей микрона) поры. Иногда внутри этих пор, а также на пленке-подложке вблизи осколков стекла можно видеть хорошо ограненные кристаллы квадратной или прямоугольной формы или их сростки. Размер кристаллов варьирует от долей до нескольких микрон. В ряде случаев эти кристаллы образуют дендритовидные срастания. Микродифракционные картины, полученные с таких выделений, показали, что они отвечают сильвину и галиту, которые встречаются как в виде отдельных кристаллов, так и в тесном срастании друг с другом. Микроанализ таких кристаллов с помощью приставки "Kevex-ray" подтвердил (по наличию K, Na и Cl) принадлежность этих выделений к сильвину и галиту.

Среди многочисленных обломков аморфного стекла на пленке-подложке можно также выделить некоторое количество бесформенных осколков, скорлуповатых выделений и чешуек, дающих монокристалльные картины произвольных, часто иррациональных сечений кристаллов. Анализ этих картин позволил установить среди наблюдаемых частиц кварц, коэзит и слоистый силикат с параметрами $a = 5,19$ и $b = 8,99$ Å. Эти данные были уточнены и подтверждены методами элект-

ронографии и рентгеновской дифрактометрии, в результате чего установлено, что в образце присутствуют неравно распределенные кварц и коэзит, а также примесь серицита.

Наряду с бесформенными частицами-осколками указанных выше минералов в суспензионном образце были обнаружены овальные и округлые выделения размером от десятых долей до 1 мкм в диаметре. Толщина выделений составляла несколько сотен ангстрем, поэтому в электронном микроскопе они выглядели прозрачными или полупрозрачными и давали большой набор разнообразных монокристалльных текстурированных дифракционных картин. Микроанализ этих образований обнаружил в них в качестве основных элементов Са и S и в подчиненном количестве К и Cl. Расшифровка картин микродифракции с учетом данных о составе позволила предположительно диагностировать указанные выделения как ангидрит (CaSO_4 , ромбическая сингония, $a = 6,22$; $b = 6,96$; $c = 6,97 \text{ \AA}$) и бассанит ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тригональная сингония, $a = 6,96$; $c = 6,24 \text{ \AA}$). Близкими к рассчитанным параметрами обладает и более сложное соединение — хлорсульфат Са и К, однако такого рода минералы в природе неизвестны.

Сопоставление результатов, полученных различными методами, показывает, что в исследованных образцах присутствует, кроме стекла, несколько минеральных фаз. При этом кварцевые частички, обнаруженные в электронном микроскопе просвечивающего типа и идентифицированные с помощью микродифракции, электронографии и рентгеновской дифрактометрии, по-видимому, отвечают осколкам массивных участков, выявленных сканирующим микроскопом. Они являются реликтами исходных песчаников. К реликтовым минералам относятся и серицит.

Коэзит, частички которого однозначно идентифицированы различными методами, скорее всего, слагает кремнистые включения, наблюдаемые в сканирующем микроскопе на стенках пузырей стекла. Обнаруженные в этом же микроскопе участки массивного строения, а также включения, в составе которых преобладают Са и S, в суспензии представлены округлыми частичками с дифракцией, соответствующей сульфатам. Структурные соотношения позволяют рассматривать эти фазы и связанное с ними пенистое стекло как новообразованную парагенетическую ассоциацию, сформировавшуюся скорее при взрыве.

Сильвин и галит выявлены в мельчайших порах стекла, однако структурная позиция их не уточнена. По-видимому, они образовались гипергенным путем и являются наложенными. Вместе с тем нельзя исключить и возможность формирования этих минералов при взрывных процессах по аналогии с Луной [3].

Проведенные исследования указывают, что в наиболее импактно метаморфизованных породах Аризонского кратера новообразованные высокобарический коэзит и сернистые соединения находятся в ассоциации с пузыристым кремнистым стеклом.

На первый взгляд эти результаты кажутся парадоксальными, поскольку пузыристое стекло может образоваться из расплава лишь при относительно низких давлениях и резком уменьшении растворимости газовой составляющей. Однако приуроченность стишовита и коэзита к участкам разуплотнения и зонам разгрузки напряжений отмечают и другие исследователи импактных образований. Так, пространственная сопряженность коэзита с пузыристым стеклом отмечена и предыдущими исследователями, изучавшими импактно преобразованные породы Аризонского кратера [86]. Д. Штоффлер [107], анализируя данные по находкам стишовита и коэзита в известных зарубежных астроблемах, указывает, что стишовит, как правило, приурочен к планарным элементам в кварце. Коэзит обычно наблюдается в виде агрегатов, ориентированных вдоль случайных направлений, и возникает на спаде стишовитгенерирующих шоковых давлений: его агрегаты пересекают планарные элементы со стишовитом.

Отмечается, что в Попигайской астроблеме стишовит и коэзит также развиваются

по трещинкам. Козсит выполняет тончайшие жилки в диаплектовом стекле структуры Эльгыгытгын [15]. Козсит здесь находится в тесных срастаниях с вторичным тонкозернистым кварцем, агрегаты которого слагают краевые части зон и прожилков. В карской структуре [10] козсит приурочен к участкам интенсивной девитрификации стекла, представленным кристалликами кварца и кристобалита. Он располагается вдоль трещин в стекле, реже образует каймы вокруг девитрификационных радиально-лучистых агрегатов халцедона. Все эти примеры свидетельствуют о парагенетических соотношениях между козситом и природными минералами, имеющими низкие значения P - T условий своего образования.

Среди факторов, стимулирующих неравновесное минералообразование, важнейшим является режим летучих компонентов, существенная роль которых в процессе неравновесного синтеза высокобарических фаз доказана экспериментально [17]. Вероятно, что и в исследованной нами неравновесной ассоциации козсита с пузыристым кремнистым стеклом образование козсита стимулировалось повышенным содержанием летучих. На обилие летучих указывает полностью вспененная текстура пород. Высокопористый характер породы предполагает, что, кроме воды, заполнявшей частично в исходной породе интерстиции между зернами кварца, существовали еще и дополнительные источники летучих компонентов. Для конкретной геологической ситуации одним из таких источников могли быть пермские известняки, слагающие стенки кратера. При взрыве из них мобилизовался углекислый газ, с которым связана последующая карбонатизация пород.

Другим фактором, способствующим неравновесной кристаллизации, может быть наличие затравок, отвечающих структуре будущих кристаллических фаз. Алмазы, например, растут на алмазной кристаллической подложке в среде углеродсодержащих газов даже при низком давлении [17, 42]. В исходных метаморфизованных породах Аризонского кратера и стишовитовые и козитовые подложки отсутствуют. Однако в нашем случае, когда значительная часть этих пород оказалась расплавленной, а затем и застеклованной, подобные затравки могли возникать именно в этом состоянии вещества в виде флуктуационных кремнекислородных группировок с октаэдрической или близкой к ней плотной упаковкой кремния. Подобные явления известны из экспериментальных работ [53]. Условием, стимулирующим образование таких группировок, могла быть высокая температура, локальное повышение давления, а также выделение из расплава абсорбированных газов [58].

Таким образом, проведенные исследования стекловатых пород показывают, что в породах Аризонского кратера и некоторых других природных объектов высокобарические минералы ассоциируются с минеральными образованиями, формирующимися, как правило, при относительно низких значениях давления. Это приводит к заключению о возможности метастабильного образования подобных минералов.

Реализация указанного явления в природе обусловлена, скорее всего, расплавленной предысторией породы, когда могли сформироваться микронеоднородности, структурно и химически отвечающие данным фазам; быстрой закалкой расплава в стекло и связанной с этим неравномерностью процесса; активной ролью летучих.

Лунные стекла — индикаторы роли летучих компонентов в лунном магматизме

Природа газов, связанных с лунным базальтоидным вулканизмом, была первоначально определена на основе минералогии и химии пород. Минеральная ассоциация $Fe-FeS-FeTiO_3$, отсутствие окисного железа и гидратных минералов показали, что лунные базальты кристаллизовались при низких давлениях

Р и с. 26. Ионы S^{6+} и S^{2-} в контактной зоне ядра с сульфидной пленки стеклянных шариков "оранжевой почвы" Луны

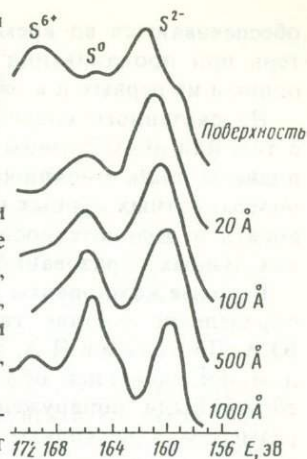
O_2 , S, H_2O Рингвуд [104] отметил, что в этих условиях (при низкой f_{O_2}) вместо H_2O и CO_2 устойчивыми становятся H_2 и CO .

Проводилось и прямое определение газов, заключенных в лунных породах, с использованием методики предварительного их дробления. Обнаружены малые содержания N_2 , H_2 , CH_4 , редкие газы. Предполагается, что эти газы могли находиться в силикатных включениях, реже в газовых включениях и порах. При этом активным газом, который формировал поры в базальтах, возможно, был водород.

Проводились также исследования масс-спектрометрическим методом [72], которые выявили примерно тот же набор газов.

Стеклянные шарики оранжевой почвы ("Аполлон-16"), по мнению большинства исследователей, образовались при фонтанировании и разбрызгивании изливающейся лавы. Исследованиями методом фотоэлектронной спектроскопии [18] было установлено, что поверхностные части силикатных шариков покрыты пленкой, в которой отмечаются повышенные концентрации F, Na, S, Cl, Zn. Эта пленка могла сформироваться при конденсации эндогенного сухого фумарольного вещества [71]. Одновременно в контактовой зоне силикатного ядра и сульфидной пленки установлено наличие сосуществующих S^{6+} и S^{2-} ионов (рис. 26). Подобные соотношения возможны, если фугитивность кислорода будет иметь значение $f_{O_2} = 10-11$, что значительно больше, чем это установлено для поверхностных образований Луны в целом. Пленка, обогащенная S, K, P, Cl, Zn, Na, обнаружена [65, 109] и на капельках вулканического стекла ультраосновного состава.

На основании всех полученных данных были выведены оценки содержания летучих на Луне. По существующим представлениям, летучие компоненты не играли существенной роли при образовании горных пород Луны. Следует учесть, однако, что эти представления основаны преимущественно на исследовании частиц реголита и штуфов горных пород, взятых с поверхности Луны. Отобранные образцы действительно, как правило, обогащены тугоплавкими и обеднены летучими компонентами. И тем не менее углубленное изучение этих образований позволяет усомниться в правомочности сделанного вывода. В самом деле, большая часть образцов, доставленных с Луны на Землю, представляет собой либо брекчии, либо породы, несущие следы ударного воздействия. При этом установлено также, что брекчии обычно полимиктны, имеют признаки многократных ударных явлений и термального воздействия. Эти образования, по мнению большинства исследователей, возникли при импактных процессах. По некоторым оценкам, мощность импактно перемешанного слоя, сложенного подобными образованиями, составляет несколько километров. Даже если эти оценки преувеличены, все равно мы должны признать, что большая часть поверхностных образований Луны испытала ударный метаморфизм. При этом процессе развиваются температуры до нескольких тысяч градусов и шокковые давления порядка 1 Мбара. В условиях лунного вакуума он должен не только сопровождаться полным либо частичным плавлением пород, но также дифференцированным испарением компонентов, слагающих горные породы. Так, работы О.И. Яковлева с соавторами [57, 58], А.В. Иванова с соавторами [23] показали, что при плавлении в вакууме испаряются даже тугоплавкие элементы. Летучие же, как известно, выделяются из пород уже при нагревании последних до $1000-1200^\circ C$ (именно такие температуры



обеспечиваются во время силикатного химического анализа для получения "потерь при прокаливании"). Поэтому и в лунных условиях они должны теряться одними из первых и в наибольшей степени.

Из сказанного следует, что летучие, если они первоначально присутствовали в том или ином лунном минерале или стекле, могли сохраниться на поверхности планеты лишь в исключительных случаях, а выявленное относительное обеднение поверхностных лунных горных пород летучими не может однозначно свидетельствовать о дефиците последних в процессе формирования первичных магматических лунных образований.

Газовые компоненты в лунных стеклообразных фрагментах. Непосредственное определение состава газов из включений в лунных стеклах было проведено Ю.А. Долговым и Н.А. Шугуровой [21]. Адсорбционно-волнометрическим методом исследовались обломки и шарики прозрачного зеленоватого стекла, в которых были обнаружены сферические и несколько деформированные вакуоли размером в несколько десятков микрон. Анализируя результаты определений, авторы обращают внимание на многокомпонентный состав газов, отмечая обязательное присутствие водорода, азота и редких газов. Сокращение объема газа при вскрытии включений невелико — значительно меньше, чем у тектитов, и не соответствует плотности современной атмосферы Луны. Авторы справедливо полагают, что шарики с подобными включениями не могли формироваться из импактных расплавов, для которых можно предполагать сильнейшую дегазацию в атмосфере Луны, а являются производными эндогенных магм.

Нами была предпринята еще одна попытка непосредственного определения газовой фазы, заключенной в лунном веществе. Анализировалась пылевая фракция, оставшаяся после отборки размерных 10 мкм частичек из пробы 24187,1, весом 0,1 г. Вся эта фракция весом 60 мг была разделена на две части: I — 15 мг и II — 45 мг, которые затем анализировались отдельно. Состав пылинок во фракции оценен лишь приблизительно по результатам изучения шлифа, приготовленного из этой фракции. Они представляют собой обломки стекол (большая часть пылинок в шлифе), плагиоклаза, пироксена, оливина, рудного минерала. Частички этой пылевой фракции, имеющие, как видно, преимущественно эндогенный генезис, благодаря своим малым размерам в меньшей степени, чем другие, подвержены импактному дроблению и связанному с этим улетучиванию заключенных в них летучих. Относительное обилие в них стекол предопределяет возможность захвата и надежной консервации летучих. Нам представляется поэтому, что они несут наименее метаморфизованную информацию об исходных содержаниях летучих в лунном веществе.

Анализ навесок проводился масс-спектроскопическим методом при последовательном нагревании их.

Образцы после откачки при комнатной температуре нагревали со скоростью 15—20°С в 1 мин в замкнутой системе. С появлением водорода в газовой фазе образцы выдерживали при постоянной температуре в течение 5 мин через каждые 50°С вплоть до 800°С. При этой температуре прекращался рост давления и наблюдалось небольшое поглощение водорода. Навески анализировались последовательно, причем меньшая после первого нагрева и последующего контакта с атмосферой в течение 30 сут нагревалась второй раз (эксперимент 12).

Количества выделившегося водорода приведены в табл. 20. Разброс величин при температурах 450—600°С для I и II проб можно отнести за счет более высокой скорости нагрева первой пробы. Ход температурной зависимости в обоих случаях совпадает. Как следует из полученных данных, количество выделившегося водорода на несколько порядков превышает оценки содержания водорода для Луны в целом [41], хотя и близко некоторым конкретным определениям в различных пробах лунного вещества [72].

Разложение органических загрязнений из воздуха, адсорбированных поверх-

Таблица 20

Количество выделившегося водорода (в мл/г)
при нагревании (T , °C) лунного грунта

Номер эксперимента	Навеска	400	450	500	550	600	650	700	750	800
1	I (15 мг)	—	—	0,07	0,19	0,31	0,48	0,56	0,85	0,96
2		—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,10
3	II (45 мг)	—	0,21	0,32	0,42	0,50	0,54	0,70	0,93	0,93

ностью лунного грунта, не может рассматриваться в качестве источника H_2 , так как повторное нагревание пробы I, предварительно находившейся в контакте с воздухом в течение 7—30 сут, не сопровождалось заметным выделением водорода. Небольшие количества (0,05—0,1 мл/г), которые выделялись при температурах выше 750°С, можно отнести за счет водорода, оставшегося в образце после первого нагревания.

Источником H_2 в лунном образце могли быть протоны солнечного ветра, имплантированные в поверхностные зоны частиц. Однако общая поверхность частиц невелика, по оценкам она не превышает 0,1—1 м²/г при колебании размеров частиц в пределах 1—10 мкм. Если принять, что глубина проникновения протонов солнечного ветра не превосходит 1000—1500 Å [18], то количество H_2 в этой зоне будет превосходить величины 0,1 мл/г, что существенно ниже общего содержания H_2 в образце лунного грунта. Дополнительным, правда, косвенным, доказательством невысокой адсорбционной способности поверхности частиц лунного грунта служит эксперимент по выдержке обр. I в атмосфере водорода ($p = 500$ тор) при 750°С в течение от 5 мин до 1 ч. При повторном нагревании до 800°С было обнаружено, что количество поглощенного H_2 не превышает 0,05 мл/г.

Таким образом, протоны солнечного ветра могут быть дополнительным, но не основным источником H_2 , по крайней мере для образцов типа исследуемого лунного реголита. Основная же масса H_2 растворена во всем объеме частицы, а не только в поверхностном слое. В этом случае объяснима и необходимость высоких температур для относительно быстрого и полного удаления H_2 . Для извлечения водорода из поверхностных слоев достаточно было бы температуры 450—500°С. Если принять, что H_2 распределен по всему объему частицы, и если учесть, что лунный реголит не содержит водородсодержащих минералов, то разумно допустить, что H_2 в нашем образце был захвачен из расплава в процессе образования стекла и кристаллизации минералов.

Интересно отметить, что изученный реголит по содержанию H_2 и динамике его выделения близок к некоторым земным породам [29]. Возможно, что концентрация H_2 во флюиде лунного магматизма была не ниже, чем в земных процессах.

Летучие компоненты в реликтовых минералах, законсервированных в стекле. Рассмотрим теперь данные по реликтовой минералогии, законсервированной в лунных стеклах. К подобным образованиям, по-видимому, относится троилит (Таблица VIII, д), который был обнаружен при исследовании лунного фрагмента из грунта, доставленного "Луной-24". Он выделяется в виде тончайших прожилочек в криптозернистой силикатной жилке, секущей зерно оливина, и мельчайших (1—5 мкм) округлых зерен в сложных оливин-плагиоклазовых и ильменит-плагиоклаз-пироксен-оливиновых фрагментах.

Несколько иной характер имеют выделения пентландита. Пентландит обнаружен в виде чешуек, замещающих троилит на поверхности стекловатых шариков в ряде проб грунта, доставленных "Аполлоном-16" [83]. Условия нахождения

этих чешуек позволяют предполагать их образование из летучей фазы, воздействовавшей на шарики после их формирования. Скорее всего, эта фаза имеет эндогенное происхождение и может быть связана с фумарольной деятельностью.

Участие хлора в лунном петрогенезисе подтверждено и минералогически. Так, в пироксенах пробы реголита "Луны-24" нами были обнаружены включения неправильной или округлой формы, распределенные неравномерно между пироксеновыми блоками и представленные пластинчатыми и округлыми выделениями стекол, химически близких к пироксенам. В стеклах отмечаются многочисленные микровакуоли, в которых обнаружены галит, сильвин (Таблица VIII, e) и ольдгамит, диагностированные на электронном микроскопе с микрозондовой приставкой "Keveks-ray". К, Na, Cl отмечаются и в составе стекол. В данном случае ассоциация стекла и хлоридов не может рассматриваться как вторичная, возникшая при импактном метаморфизме пироксена, поскольку она не приурочена в пироксенах к импактным трещинам. Скорее всего, эта ассоциация отражает состав первичного, обогащенного летучими расплава, из которого в условиях относительно быстрого охлаждения и образовались пироксены.

Особый интерес представляют минералогические указания на участие в лунном магматогенном процессе воды. Гидроксилсодержащие минералы редко встречаются среди лунных образований, однако и среди них выделяются различные генетические типы, обнаруженные нами роговообманковые стекла были описаны выше. К группе низкотемпературных приповерхностных образований относятся гидроокислы железа. Не отрицая возможности образования некоторых частиц в результате земного окисления лунного железа, подчеркнем, однако, что для ряда образцов выявлены признаки, позволяющие предполагать их собственно лунный генезис. Кроме описанного выше фрагмента стекла с акаганеитом, сошлемся на данные о находке гётита в ассоциации с троилитом, сфалеритом, приуроченными к центральным частям фрагментов, покрытых пленкой стекла. Это дало основание ряду исследователей говорить об эндогенной природе воды. Указывается [52], что эндогенная вода, вошедшая в импактное стекло, могла при охлаждении последнего реагировать с железом с образованием гётита. Не исключается, что гётит образовался при лунных фумарольных или пневматолитовых процессах.

Таким образом, среди лунных стекловатых фрагментов обнаружены реликтовые минералы, связанные с эндогенным магматическим процессом. Они содержат летучие компоненты S, Cl, H₂ и др. В магматическом процессе на Земле эти летучие участвуют наряду с другими подобными компонентами.

Проведенное изучение лунных стекол и стекловатых фрагментов показывает, что они содержат достаточно широкий спектр летучих компонентов, в котором преобладают элементы с восстановительными свойствами. Условия проведения экспериментов, микроскопические наблюдения позволяют утверждать, что эти летучие компоненты не адсорбированы поверхностью частичек, но заключены внутри фрагментов и таким образом характеризуют среду, в которой формировались последние. Эта среда по ряду признаков может быть определена как эндогенно-магматическая. Таким образом, лунные стекла законсервировали первично-восстановительную газовую среду лунного магматизма.

СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СТЕКОЛ И ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ

Результаты изучения искусственных силикатных систем, природных магматических образований с несомненностью свидетельствуют о прогрессивном структурировании и дифференциации силикатных расплавов, приводящих к их упорядочению. Все этапы и стадии этого генерального процесса могут быть зафиксированы в стеклах быстрым закаливанием расплавов. В дальнейшем при сравнительном изучении разными методами стекол и стекловатых пород, имеющих различный состав и термическую историю, эти этапы могут быть выявлены и охарактеризованы.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОВАТЫХ ПОРОД

Одним из подобных инструментов расшифровки процесса, особенно его стадий, непосредственно предшествующих кристаллизации, может явиться петрографическое изучение как самих стекол, так и особенно наиболее ранних закалочных кристаллических образований, возникающих в застывающем силикатном расплаве — стеклообразном магматическом веществе. Действительно, фазовый состав и особенности строения подобных кристаллов, возникших в высоковязком стеклообразном веществе, обусловлены прежде всего структурой этого вещества, которая, в свою очередь, наследует структурное состояние расплава, каким оно оформилось к моменту застывания. Раскристаллизация стеклообразного вещества, таким образом, как бы "проявляет" это состояние, а изучение ее продуктов дает основание судить об уровне структурирования расплава. Выявленная эволюция в структурировании расплава позволяет наметить пути и механизмы его предкристаллизационной дифференциации.

Кристаллические фазы земных и лунных стекловатых пород как индикаторы предкристаллизационной структуры и агрегатного состояния расплава

К классу кристаллических образований, сформировавшихся в застывшем или застывающем магматическом веществе, в петрографии традиционно относятся сферолиты, кристаллиты, микролиты, кристаллы фельзитовой структуры. Сюда же могут быть отнесены и некоторые главные пороодообразующие минеральные фазы, кристаллы которых также несут на себе признаки роста в стеклообразном субстрате без смещений в процессе роста. Подобные кристаллы "проявляют" особенности расплава, за счет которого образовалось вмещающее их стекло.

Признаки твердофазного образования минералов в стекловатых магматических породах. Особенности отдельных минералов. *Мегакристаллы в сферолитах.* На Таблице IX,а представлено внутреннее строение сферолита из приповерхностного стратиформного тела стекловатого риолита. К центру сферолита приурочен мегакристалл. По составу он отвечает одному из кристаллических компонентов сферолита и некоторыми гранями непрерывно и непосредственно переходит в его лучи. Форма кристалла неправильная, скелетообразная. Подобные кристаллы не могут рассматриваться как затравка сферолитов, так как образуют единое целое с иголочками сферы. Сложность их конфигурации свидетельствует, что они оформлялись после (или одновременно) обособления вещества сферолитов. Скорее всего, они росли в результате раскристаллизации сферолита, не перемещаясь относительно него. Этим и обусловлены

сохранность их формы и непрерывные переходы к кристаллическим компонентам сферолита. Для подобных кристаллов, часто достигающих размеров фенокристов, так же как для вмещающих их сферолитов, справедливо заключение об отсутствии перемещения относительно вмещающей среды.

Скелетообразные кристаллы. Существенная особенность полнокристаллических стекловатых пород — наличие минералов сложной, ветвистой, дендритовой формы. Подобные кристаллы известны для кварца, калиевого полевого шпата, роговой обманки, плагиоклаза, пироксена, оливина (Таблица IX,б). В порфириновых породах такие кристаллы часто являются вкрапленниками. Они занимают определенную геологическую позицию, оказываясь приуроченными к породам, образующимся при быстром остывании: эндоконтам интрузивных тел, шлаковым коркам потоков, бомбам. При большом увеличении удалось наблюдать границы описываемых кристаллов. Они либо характеризуются наличием на коротких гранях бахромы (Таблица IX,в) того же состава, формируя "расщепленные" кристаллы, либо включают в себя компоненты (часто уже в кристаллической фазе) основной массы (Таблица, IX,з).

При особо больших увеличениях на электронном микроскопе методом реплик были изучены скелетообразные породообразующие минералы основных горных пород — оливин, пироксен и плагиоклаз. Плагиоклаз был отобран из стекловатых включений продуктов извержения вулкана Ксудач (анортит) и из мегапорфириновых эксплозивных выбросов Толбачинского извержения 1975—1976 гг. (лабрадор).

В исследованных плагиоклазах видна микрокапельная структура, которая особенно отчетливо проявлена в лабрадорах вулкана Толбачик (Таблица X,а). Отметим, что толбачинские плагиоклазы по ряду признаков (обилие включений, резко скелетные формы) образовались в условиях большего температурного градиента. Аналогичную структуру имеют и оливины из тех же включений вулкана Ксудач (Таблица X,б).

Пироксены представлены скелетными кристаллами из включений вулкана Ксудач, а также из базальтовых лав вулкана о-ва Фогу (Острова Зеленого Мыса) (Табл. X,в). Микрокапельная структура проявляется в обоих образцах. Отличительной особенностью зеленомысских пироксенов является наличие более крупных шаровидных обособлений, в свою очередь состоящих из микрокапельных выделений. Отметим также серию ориентированных ламелл (Таблица X,з) аморфного вещества, располагающихся почти перпендикулярно одному из кристаллографических элементов кристалла. В пироксене из вулкана Ксудач наряду с плоскостями кристаллической решетки также наблюдаются относительно крупные агрегации микрокапель (Таблица, X,д). Здесь обнаруживаются и сфероидальные обособления, разделенные и обволакивающиеся пленкой вещества отличной структуры (возможно, и состава). Пленка выполняет пространство и между отдельными лучами сфероидов; в сечении она дает дендритоподобные формы.

Эти минералы часто включают опациitizedированное стекло, которое, скорее всего, образуется уже после взаимодействия лавы с воздухом. Морфологические соотношения его с вкрапленниками подобного рода (Таблица IX,д) свидетельствуют о том, что опациитизация произошла раньше, чем выросли вкрапленники, и, следовательно, последние в истории лавовой породы должны рассматриваться как относительно молодые образования, скорее всего поверхностные.

Е.К. Устиев (1961 г.) установил для оливинов подобной формы из стекловатых участков базальтов Анюйского вулкана относительно большую железистость и, следовательно, низкотемпературность в сравнении с полными кристаллами оливина из раскристаллизованных долеритовых участков тех же лав. Это может интерпретироваться как результат формирования кристаллов из застывшей лавы при различных условиях. Неполные неправильные формы возникают

при относительно быстром остывании в периферийных частях потоков, а идиоморфные кристаллы — в центральных их частях, где остывание происходило медленнее.

Мы полагаем, что скелетообразные формы с полным основанием могут рассматриваться как первичные скелетные формы минералов. Они сформировались *in situ* на месте становления породы, без перемещения относительно вмещающего магматического вещества.

Есть все основания предполагать, что заключенные в магме обломки породы, минералы дробятся при извержении. Это подтверждается экспериментально [11] и наблюдается в природе во многих случаях, особенно в кислых породах. Наличие в магматических породах нераздробленных минералов со сложной морфологией свидетельствует о том, что подобные кристаллы в двигающейся магме вообще не существовали, а образовались уже после ее затвердевания.

Выводы об условии формирования скелетообразных кристаллов справедливы и в отношении гломеропорфировых сростков сложной формы, слагаемых как одноименными кристаллами, так и полиминеральными агрегатами. Их конфигурация отвечает формам скелетных образований. Ажурный характер сростков в этом случае также свидетельствует об отсутствии перемещений их относительно вмещающей магматической массы. Таким образом, можно говорить об аналогичных условиях формирования разнообразных по составу кристаллических агрегатов, наблюдаемых в стекловатых эффузивных и субвулканических породах.

Включения основной массы во вкрапленниках. Современная магматическая петрография рассматривает порфиновые и порфировидные структуры как показатели многоэтапной кристаллизации расплава. Предполагается, что вкрапленники имеют интрателлурическую природу, а основная масса кристаллизуется во второй этап на месте становления породы.

Наблюдавшиеся нами соотношения между компонентами основной массы и фенокристаллами часто не соответствуют этим представлениям. Так, во многих основных породах Монголии, Камчатки вкрапленники плагиоклаза включают в себя микролиты пироксена, тождественные таковым основной массы (Таблица IX, e), а во вкрапленниках моноклинного пироксена оказываются заключенными микролиты плагиоклаза, обычны включения стекла во вкрапленниках плагиоклаза. Вкрапленники, содержащие включения, могут быть как с развитыми гранями, так и со скелетообразными. Включения в них в большинстве случаев расположены зонально и приурочены к средним и периферическим зонам кристаллов.

Так как внедрение и течение закристаллизованной породы невозможны, очевидно, что кристаллизация основной массы произошла на месте формирования тел после внедрения или излияния магмы в среде, вязкость которой была настолько велика, что препятствовала перемещению микролитов. Приведенные наблюдения свидетельствуют о том, что формирование вкрапленников также происходило в подобном застывшем высоковязком субстрате.

"Сквозные" минералы, заключенные в различных фазах. Во многих субвулканических неполнокристаллических породах основного состава наблюдаются игольчатые выделения раннего пироксена, прослеживающиеся как единое кристаллическое образование в нескольких соседствующих в пространстве более поздних кристаллах плагиоклаза и пироксена (Таблица XI, a), находящихся в породе в тесном срастании. Очевидно, что как игольчатые выделения пироксена, так и "нанизанные" на него поздние кристаллические фазы плагиоклаза и пироксена никогда не перемещались относительно всего вмещающего их магматического вещества либо относительно друг друга.

Структурно-текстурные признаки. Выше мы привели признаки формирования без перемещения отдельных кристаллических индивидов. Они определяют застеклованное состояние магматического вещества, отнесенного

к конкретному периоду их образования. В то же время структурно-текстурные соотношения свидетельствуют, что подобные условия формирования кристаллов могли иметь место на разных стадиях становления породы.

Структуры последовательных стадий кристаллизации. В стеклах базальтовых потоков и даек во многих случаях отмечаются тонкие иголки моноклинного пироксена, "расшнурованные" мелкими зернами рудного минерала. Они обычно расположены неупорядоченно, а формы их ненарушенные. По-видимому, эти иголки представляют собой начальные фазы формирования минерала. Сохранение игольчатой формы минералов свидетельствует о том, что они не перемещались относительно базиса.

Частым случаем этого процесса является формирование кассетных серий таких иголок (3—10 штук), гаснущих одновременно. Такие серии вписываются в контуры размером до 1—2 мм, что соответствует размерам вкрапленников. Обычно в поле зрения фиксируется несколько таких серий, отличающихся по ориентировке слагающих их иголок. Можно проследить развитие этих образований, проявляющееся в последовательном утолщении иголок до микролитового облика и в сокращении межиглолочного пространства (Таблица XI, б—г). На более поздних этапах происходит слияние отдельных иголок серии с формированием единого вкрапленника моноклинного пироксена. При этом пироксен часто захватывает сопутствующие микролиты плагиоклаза с формированием пойкилофитовой структуры.

Очевидно, что уже первые стадии процесса образования пироксена здесь проходили в очень вязкой среде на месте формирования породы, иначе взаимная ориентировка и форма игольчатых выделений серий были бы нарушены в результате их гравитационного перемещения. Эта среда к моменту кристаллизации, по-видимому, была уже структурно неоднородной, в ней обособились участки, в которых кристаллизовались микролиты с определенной ориентировкой. Нет оснований считать, что в дальнейшем среда разжижалась. Следовательно, все стадии роста минерала протекали здесь в вязком застывшем субстрате.

Более сложную картину формирования ассоциации минералов удалось наблюдать в одном из силлов базальтов Приморского края Е.Е. Абрамовой. Силл залегает практически горизонтально, мощность его оценивается в 20 м. Эндоконтакты тела стекловатые, центральные части раскристаллизованы до среднезернистого строения. Переходы между различными зонами постепенные.

При микроскопическом изучении было установлено, что в самом крайнем эндоконтакте силла в стекле фиксируются лишь слабо анизотропные сферические неоднородности. Далее в глубь тела неоднородности в стекле оказываются сложными тонкокристаллическим агрегатом пироксен-плагиоклазового состава радиально-лучистого строения. Еще ближе к осевым зонам стекловатая матрица исчезает, а вся порода оказывается сложенной как бы ячейками, имеющими тот же минералогический состав и структурный рисунок. Здесь наблюдается укрупнение отдельных кристаллов плагиоклаза и пироксена: отчетливо проявляется офитовый характер их прорастания. Центральные части тела представляют собой среднезернистое офитовое габбро. В этом габбро, однако, просвечивают текстурные особенности, характерные для эндоконтактных зон; кристаллы плагиоклаза имеют лейстовидный характер и расположены радиально.

Аналогичные закономерности в характере кристалличности обнаруживаются и в подводных потоках базальтовых пиллоу-лав. Вариолитовые структуры эндоконтактных стекол сменяются к центру потоков радиально-лучистой раскристаллизацией.

Подобное строение силла и потоков, скорее всего, обусловлено кристаллизацией очень вязкого субстрата на месте его становления. Действительно, сферические неоднородности, по-видимому, сформировались уже на месте становления силла, о чем говорит закономерное увеличение их размеров и количества

в направлении от контакта и практическое отсутствие их в самой эндоконтактной корке. Последовательное и непрерывное увеличение степени кристалличности этих неоднородностей внутрь тел также свидетельствует о том, что сам процесс кристаллизации находился в зависимости от положения по отношению к границам тел в современном их залегании, а это значит, что он целиком происходил на месте становления магмы. Центральные медленнее остывающие объемы магмы имели более благоприятные условия для кристаллизации. Сохранение на всех стадиях кристаллизации закономерностей радиально-лучистой ориентировки лейст плагиоклаза позволяет утверждать, что какого-либо смещения их расположения в пространстве в период роста не было.

В шлифах, отобранных по разрезу от контакта дайки стекловатого гранит-порфира, были зафиксированы последовательные этапы кристаллизации (Таблица XI, д, е). В начальную стадию (Таблица XI, д) в изотропной массе появляются участки с образованием очень мелких кристаллитов. В дальнейшем наблюдается увеличение в размерах кристаллической фазы с образованием мелких аллотриоморфных выделений кварца и калиевого полевого шпата. Внутри раскристаллизованного подобным образом участка проявляется один или два индивида кварца или калиевого полевого шпата (Таблица XI, е). При этом характерно формирование бахромчатых граней. В результате образуются многочисленные очажки с гранит-порфировой структурой и, наконец, при слиянии их — однородный гранит-порфир.

Как видим, уже начальные стадии формирования кристаллов происходят при неподвижном и высоковязком состоянии магматического вещества, при котором нет перемещения образующейся кристаллической фазы относительно матрицы. В противном случае не сохранились бы тонкие формы кристаллов и наблюдаемое равномерное распределение по объему кристаллических участков. Подобное состояние, судя по всему, сохранилось и на последующих этапах; только этим можно объяснить возникновение и сохранение скелетных форм порфировых выделений.

Серийно-порфировые структуры. В стекловатых основных и средних по составу породах широко распространены серийно-порфировые структуры. Чаще они отмечаются для субвулканических тел, реже — для собственно вулканических. Эти структуры характеризуются развитием лейстовидных плагиоклазов различной длины, а иногда и состава. Количество разновидностей плагиоклаза бывает разным и достигает 10 и более. При этом среди них нет ни одной, которая бы резко выделялась своими размерами или составом. Эти данные скорее соответствуют предположению о формировании этих разновидностей в близких условиях. Если бы среди генераций были как интрателлурические, так и приповерхностные, то мы бы наблюдали резкое различие в составе и морфологии кристаллов глубинного и приповерхностного генезиса, обусловленное принципиальной разницей условий их кристаллизации. В то же время наиболее мелкие из них относятся к категории микролитов, кристаллизующихся на поверхности или близ нее в застывшем расплаве. Соответственно и для других генераций, связанных с микролитовой переходными разностями, мы вправе предполагать тот же генезис.

В некоторых разностях с подобным типом структур минералы заполняют практически весь объем породы. При этом у них отсутствуют какие-либо признаки дробления. Для кристаллов ранних генераций дробление от столкновений было бы неизбежным, если бы жидкая фаза (и, следовательно, подвижность расплава) сохранялась до момента кристаллизации более поздних генераций минералов.

Отсутствие признаков дробления в лейстах плагиоклаза серийных структур свидетельствует, таким образом, о том, что их перемещение и, следовательно, жидкая фаза отсутствовали после кристаллизации ранних генераций. Поэтому

кристаллизация поздних генераций происходила в обстановке, когда кристаллы не перемещались.

Известны также и равномерно-зернистые полнокристаллические породы основного состава в эффузивном залегании. Габбровые структуры отмечаются в центральных частях мезозойских базальтовых потоков Монголии. В породе не отмечается признаков дробления и минералы находятся в тесном сростании. Здесь не проявлена кристаллогравитационная дифференциация. Очевидно, что в описываемых примерах кристаллы не транспортировались жидким расплавом, а росли в застывших уже потоках, не перемещаясь относительно друг друга и базиса.

Закристаллизованные флюидальные породы. Вулканические и субвулканические образования кислого, щелочно-кислого, реже среднего и основного состава характеризуются во многих случаях флюидальной текстурой.

Микроскопическое изучение показывает, что ленты-полосы, обуславливающие флюидальность, сложены либо стеклом, либо кристаллической породой близкого состава. Общая степень кристалличности увеличивается по направлению от контактов породы, однако в чередовании линз нет строгой закономерности: стекловатый прослой, например, может быть заключен между фельзитовым и аллотриоморфно-зернистым прослоями, а закристаллизованная линза — вмещаться серией стекловатых прослоев. При этом границы закристаллизованных линз изгибаются полностью в соответствии с изгибами других прослоев. Строение и состав приконтактных закристаллизованных зон соответствуют породам центральных зон.

Отчетливая флюидальность описываемых образований показывает, что они сформировались из первоначального пластического текущего материала. Материал перед застыванием обладал высокой вязкостью, что вызывало гофрировку слоев. Наличие постепенных переходов от приконтактных зон к центральным позволяет предполагать, что в момент внедрения все тело слагалось подобным материалом, разделенным на отдельные слои и линзы. Кристаллизация слоев и линз приконтактных зон, чередующихся со стекловатыми разностями, происходила после внедрения и затвердевания магмы. В противном случае мы должны были бы предположить, что, будучи закристаллизованными, слои и линзы магматического вещества текут и плавятся изгибаются в соответствии с флюидальностью, без нарушения сплошности.

Следует полагать, что с момента затвердевания эндоконтактов в застывшем состоянии находились и центральные части тел. По-видимому, и они кристаллизовались в застывшем субстрате, и, таким образом, процесс твердофазной кристаллизации имеет закономерный для магматизма характер.

Во флюидальных стекловатых породах иногда наблюдается рост кристаллов непосредственно за счет тонкофлюидального базиса. Подобные кристаллы калиевого полевого шпата не имеют четкого ограничения (Таблица XII, а). Их центральные части представляют собой мономинеральные выделения, а краевые части — скопления частичек того же минерала, ориентированных так же, как и центральная часть. Эта ориентировка соответствует генеральному направлению флюидальности на данном участке. Вероятно, формирование кристалла происходит из ассоциации отдельных частичек, ориентировка которых определяется флюидальностью, зафиксированной твердым состоянием вещества. Иногда можно наблюдать, как на фоне флюидальной текстуры формируется полнокристаллическая порода (Таблица, XII, б).

Прослой стекла в закристаллизованных пластовых телах. В вулканических областях широко проявлены субпластовые силловые залежи магматических пород. Как правило, они закристаллизованы в той или иной степени. Вместе с тем в подобных интрузиях зачастую наблюдаются внутрiformационные линзы и прослой, согласные с конфигурацией тел и сложенные стекловатыми разнос-

Р и с. 27. Расположение вкрапленников в стекловатых породах

a — увеличение размеров вкрапленников в направлении от поверхности контакта; *b* — линзы в дайках, потоках, обогащенные вкрапленниками; *в* — перпендикулярная к поверхности даек ориентировка вкрапленников



тиями. Наличие подобных разностей означает, что на месте становления пород не происходило миграции формирующихся кристаллов в вертикальном направлении.

Зависимость размера и количества кристаллов от положения по отношению к первичной поверхности магматических тел. Общей закономерностью является приуроченность минералов к центральной части стекловатых тел. Обычно отмечается увеличение как размера, так и содержания кристаллов внутри тел в направлении от поверхности контакта (рис. 27, *a*) (в том числе и вкрапленников). Минералы при этом могут быть ориентированы в соответствии с простиранием контактов или располагаться независимо. Реже в объеме внутри тел фиксируются линзы, обогащенные минералами, и в частности порфиоровыми выделениями (рис. 27, *b*). Линзы располагаются параллельно поверхности тел, как правило, границы их постепенные. Наконец, наблюдается и текстура с перпендикулярным к поверхности расположением минералов (рис. 27, *в*). Во всех перечисленных вариантах проявляется обусловленность пространственного положения, размера и формы кристаллов от расположения и морфологии поверхности самих геологических тел. Это свидетельствует о формировании кристаллов в зависимости от условий остывания на месте становления магмы.

Изохимические породы различной структуры. Известно, что кристалличность лав меняется в ходе извержения. Разрезы базальтоидов на изученных территориях, как правило, сложены сериями потоков, практически не различающимися по химизму. В то же время кристалличность потоков существенно варьирует, коррелируясь в первую очередь с их мощностью. Аналогичные наблюдения приводит А.П. Хренов, изучавший закономерности изменения кристалличности лав в ходе извержений современных вулканов Камчатки и Курил (Алаида, 1972 г.; Тяги, 1973 г.; Большого Трещинного Толбачинского извержения, 1975—1976 гг.; Крымского, 1970—1971, 1978 гг.). Автором установлено, что в ходе извержений этих вулканов химический состав разных по времени порций лав остается постоянным, несмотря на широкие вариации содержания вкрапленников порообразующих минералов. Эти вариации зачастую носят синхронный характер для вкрапленников плагиоклаза и темноцветных минералов. Подобные закономерности свидетельствуют об отсутствии перераспределения фенокристаллов в расплаве и об их кристаллизации из того объема вещества, в котором они найдутся *in situ*. Различие же в содержании вкрапленников в лавах обусловлено лишь изменением условий кристаллизации, прежде всего скоростью охлаждения, наличием летучих компонентов. Этот вывод находит подтверждение

в данных по изменению кристалличности бомб, шаровых выделений и пемз потоков. Как правило, в подобных фрагментах проявляется концентрически-зональное, обусловленное формой этих фрагментов изменение кристалличности.

Наблюдения А.П. Хренова предполагают, что в порфировых породах при идентичности их общего химического состава должны наблюдаться вариации в составе основной массы в зависимости от содержания вкрапленников. С этим предположением согласуются результаты исследования, проведенного А.Г. Жабиным и др. [22]. Авторы описывают стекловатые породы эффузивных свит и даек Маймеча-Котуйской провинции ультраосновных щелочных пород и карбонатов. Ими установлена зависимость состава магматических остаточных стекол не только от состава вкрапленников, но и от объемных количеств последних, проявляющаяся даже в пределах одной дайки: в центральной части ее, где вкрапленников больше и они крупнее (размер их достигает нескольких миллиметров), состав стекла иной, чем в эндоконтактах, где вкрапленники редуцированы и количественно и по размеру. Приведенные данные авторов свидетельствуют, что гравитационная дифференциация в этом случае не проявлялась, а сами вкрапленники росли на месте становления магмы.

Эти соображения об условиях образования минералов земных стекловатых пород относятся и к лунным магматическим породам. Отмечаются (Таблица XIII) совместное присутствие нераздробленных скелетных вкрапленников пироксена и оливина (по схеме фракционной кристаллизации оливин должен был разложиться), прямая корреляция их размеров со степенью кристалличности породы, включение в них взаимопрорастающих компонентов основной массы, независимость химических составов базальтов от структуры породы, относительно низкие температуры гомогенизации включений во вкрапленниках, которые соответствуют кристаллизации их при низком давлении. Это дало основание ряду авторов [110] заключить, что, например, порфировые пироксеновые базальты из сборов "Аполлона-12" и "Аполлона-15" кристаллизовались по одноактной схеме, целиком после излияния лавы на поверхность. Здесь также не отмечается какого-либо взаимного перемещения частиц магматического вещества и их дробления.

В стекловатых импактитах жаманшинитах наблюдается флюидальная текстура и объемная раскристаллизация отдельных слоев (судя по составу продуктов раскристаллизации, состав слоев близок к мономинеральному). Тесное срастание минералов при ажурности их форм предполагает, что кристаллизация осуществлялась в предварительно застывшем веществе.

Проведенное петрографическое исследование показывает, таким образом, что в стекловатых полукристаллических породах различного происхождения многие минеральные фазы формируются *in situ*, не перемещаясь относительно вмещающего магматического вещества. Признаками, свидетельствующими об этом, являются сферолитовая кристаллизация, наличие скелетных форм минералов, включение компонентов основной массы в порфировых выделениях, бахромчатый характер ограничений кристаллов, обрастание одного минерала "рубашкой" другого, чередование стекловатых и закристаллизованных линз в породах с флюидальной текстурой, серийно-порфировые структуры (табл. 21). Признаки кристаллизации без перемещения обнаруживаются в породах различного состава не только в земных, но и в лунных образованиях и особенно широко проявлены в эндоконтактных зонах магматических тел.

Во всех этих случаях кристаллизующиеся фазы генетически связаны непосредственно с той частью магматического вещества, в которой находятся, что позволяет использовать наблюдаемые структурные соотношения для характеристики внутренней неоднородности магмы в предкристаллизационную стадию. При этом состав и размер минеральных фаз в первом приближении отражают состав и размер неоднородностей.

Таблица 21

Геолого-петрографические признаки образования минералов стекловатых магматических пород в застывающем субстрате

Признаки индивидуальных кристаллических зерен	Структурные и текстурные признаки
Мегакристы в сферолитах	Серийно-порфировые структуры
Скелетная форма минералов	Закристаллизованные флюидальные породы
Включения минералов основной массы во вкрапленниках	Прослой стекла в закристаллизованных пластовых телах
"Сквозные" игольчатые минералы, заключенные в различных фазах	Концентрическая кристаллизация в бомбоподобных обособлениях
Обрастание одного минерала "рубашкой" другого	Различный количественно-минеральный состав в последовательно излившихся изохимических потоках

Предкристаллизационное агрегатное состояние магматического вещества. Приведенные выше наблюдения соотношений структурных ингредиентов пород позволяют заключить, что кристаллизация в стекловатых породах в ряде случаев проходила в застывшем или застывающем магматическом веществе, обладавшем высокой вязкостью. Эта вязкость препятствовала взаимному перемещению частиц и движению кристаллов под действием силы тяжести. Очевидно также, что магматические тела не меняли самопроизвольно своей формы во время кристаллизации. Таким образом, указанная среда кристаллизации формально отвечает определению твердого тела, в то же время она является результатом охлаждения силикатного расплава, и, следовательно, до того, как она раскристаллизуется, ее состояние может рассматриваться как стеклообразное.

Известно, однако, что граница между высоковязкой силикатной жидкостью и твердым телом — стеклом достаточно условна и не всегда уловима ни по вязкости, ни по внутренней структуре [2]. Тем более условна она в приложении к процессам, протекавшим много миллионов лет назад. Возможность проследить при микроскопических исследованиях поведение кристаллической фазы в магме во время когда-то проявленных процессов дает формальный критерий для разграничения этих состояний. Не вступая в противоречие с современными определениями состояния вещества, мы будем называть магму жидкой, иногда имеются доказательства перемещения погруженной в ней твердой, в частности кристаллической, фазы и стекловатой, стеклообразной в том случае, когда такого перемещения твердой фазы в ней не отмечается. В соответствии с этими определениями полученные нами наблюдения соотношений кристаллической фазы и субстрата позволяют предположить возможный рост кристаллов порообразующих минералов в застывающем, т.е. практически стеклообразном, магматическом веществе.

Поскольку наблюдения касались кристаллических компонентов различной величины и сложности: кристаллов, микролитов, вкрапленников, минеральных сростков, вплоть до макрообъемов — отдельных составляющих геологических тел, формирующихся на разных стадиях становления неполнокристаллической породы, мы вправе говорить, что подобное состояние могло существовать на всех этапах кристаллизации рассматриваемых образований.

Приведенные выше результаты петрографических исследований находятся в соответствии с современными экспериментальными данными. Так, Е.Б. Лебедев (1983 г.), изучая вязкостные свойства расплава Эльджуртинского массива, обнаружил максимальные значения вязкости на солидусе в водно-гранитной системе. По мнению автора, кристаллизационное разделение состава при кристаллизации не должно иметь место из-за его высокой вязкости. Им же установлено,

что и в базальтовых расплавах выпадение кристаллов происходит на фоне резкого повышения вязкости. Это создает условия для объемной кристаллизации расплава, без перемещения кристаллов.

Геологические условия становления стекловатых магматических тел таковы, что должны способствовать переходу расплава в стеклообразное состояние. Для эффузивных образований геологическая ситуация возникновения стеклообразного состояния предельно ясна. Стекло возникает при быстром остывании лавы в атмосфере и потере ею летучих. Кислые лавы извергаются обычно уже высоковязкими, чем и обусловлено преимущественное образование ими экструзивных обелисков. Менее вязкие базальтоидные лавы ведут себя различно. Во время охлаждения лавы *aa* ее текучесть, обратно пропорциональная вязкости, за длительный период времени немного понижается, а затем с дальнейшим понижением температуры внезапно падает. Текучесть лав "пахой хое" снижается сразу и быстро. Резкое уменьшение текучести расплава свидетельствует о возрастании его вязкости. С этого момента форма потоков уже не меняется и они могут быть определены как твердые тела. Агрегатное состояние слагающего эти потоки вещества, которое возникло как результат застывания силикатных расплавов, следует расценивать как стеклообразное.

Магма, залегающая в интрузивной форме, также проходит стадии подвижного и неподвижного состояния. Жидкость становится подвижной при наличии пути движения и градиента давления между источником магмы и интрузивной камерой. Эту стадию магма проходит до момента заполнения камеры. Неподвижное же состояние теоретически может быть свойственно как жидкости, так и твердому телу. Переход жидкой магмы в неподвижное состояние в камере внедрения при сохранении соединительных с источником каналов возможен лишь при условии, что литостатическое давление в источнике уравнивается либо гидростатическим давлением магматической колонны, либо суммой гидростатического давления колонны и давления на фронт колонны крыши камеры. Учитывая разуплотненный по сравнению с твердыми горными породами характер магматического расплава, следует признать, что во всех случаях остановки магмы в земной коре эта составляющая уравнивающего давления должна играть значительную роль. Геологические наблюдения подтверждают данное положение — магма интрузий находится в соприкосновении с вмещающими породами по всей поверхности магматического объема, включая и верхнюю, прикровельную. Можно предположить, что это давление и приостанавливает движение магмы к поверхности.

Однако в этом случае магма уже будет находиться в поле меньших, чем в источнике, температур, соответствующих глубине становления тел. Запасы ее энергии уменьшаются вследствие потери некоторого количества тепла и летучих при подъеме в верхние структурные горизонты коры. Охлаждение, потеря летучих (по-видимому, в большой степени) — все это должно способствовать резкому увеличению вязкости магмы и переходу ее из жидкого в высоковязкое и стеклообразное состояние [31]. В некоторых случаях давление также приводит к увеличению вязкости.

По мнению некоторых исследователей, даже в промежуточных очагах магма находится в стеклообразном состоянии. Отсутствие зависимости энергии извержения от размеров очага, ритмичность извержений отвечает, по Ю.Б. Слезину (1972 г.), такому состоянию магмы в очаге в этот момент, которое может быть определено как "тело Бингама". Подобный материал обладает свойствами твердого тела при напряжениях, меньших определенного уровня, и свойствами ньютоновской жидкости при напряжениях, превышающих этот уровень. Гетерогенность магмы и ее тенденция образовывать цепочные и сетчатые полимеры способствуют переходу расплава в очаге в подобное состояние. Вычисленные величины вязкости магмы в этот момент дают значения 10^3 — 10^8 П, предел

текучести равен $0,01-0,1 \text{ кг/см}^2$. В период покоя магма ведет себя как "тело Максвелла", благодаря чему вновь, хотя и за очень длительный период покоя, в очаге восстанавливаются условия, отвечающие готовности к извержению. Оценка величины вязкости при допущении 10-летнего промежутка восстановления давления в возмущенной области для этого периода $10^{12}-10^{13}$ П, что отвечает стеклообразному состоянию.

Что касается криповзрывных образований, то, по-видимому, главными факторами, обеспечивающими быстрый переход их в стеклообразное состояние, является глубокоразупорядоченное состояние высокотемпературного исходного расплава и быстрое его остывание. Оно, в свою очередь, обусловлено дезинтегрированием, разбрызгиванием магматического вещества, потерей им летучих при высоких температурах. Кроме того, мишени криповзрывных структур, как правило, сложены относительно кислыми породами, расплавы которых вообще имеют тенденцию к стеклованию.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что магматические процессы могут протекать со стадией стеклования, предшествующей кристаллизации, или одновременно с ней. Эта стадия реализуется в различной геологической ситуации. При оценке ее значения следует учитывать ее промежуточное положение в общей эволюции силикатного расплава, благодаря чему она может затушевываться более поздними процессами и не всегда сохраняется. В итоге можно утверждать, что стеклообразное состояние в магматической истории проявлялось значительно шире, чем об этом можно судить по распространенности стеклообразных пород среди других магматических образований на современном срезе.

Предкристаллизационное микроструктурирование расплава. В предыдущих разделах мы показали, что в стекловатых породах кристаллические ингредиенты — кристаллиты, микролиты, сферолиты, скелетные фенокристаллы, в некоторых случаях кристаллы с полностью оформленными гранями, а также минеральные сростки зачастую формируются без перемещения в процессе роста в застывшем магматическом веществе. Эти неперемещенные ингредиенты отражают тот уровень структурирования вмещающей их магмы, каким он был зафиксирован на стадии застывания расплава. Очевидно, относительно быстрая кристаллизация (в шлаковых корках бомб, потоков кристаллы вырастают за несколько секунд) в высоковязком стеклообразном веществе предполагает, что этот предкристаллизационный уровень был достаточно высок.

Анализ выявленных структурных соотношений, морфологии, строения кристаллических и аморфной составляющих стекловатых магматических пород позволяет установить основные элементы, тенденции и механизмы ранних стадий упорядочения природных силикатных расплавов.

Основные структурные элементы стекловатых пород. Наименьшими микроскопически определяемыми кристаллическими структурными единицами стекловатых пород являются микролиты. Эти единицы повторяются и в скелетных кристаллах, представляющих, по сути дела, упорядоченные агрегаты микролитов.

Еще одна разновидность агрегирования микролитов отмечается во флюидалных породах. Микролиты при этом ориентированы в соответствии с флюиальностью. Наблюдается сгущение одинаково ориентированных частичек в некоторых линзовидных линейных зонах и разубоживание их вкрест простираения флюиальности. Соответственно и контуры агрегатов не получают четкого выражения. В данном случае ориентированное расположение микролитов несомненно определяется структурой стекла, обусловленной предшествовавшим гидродинамическим расслоением расплава.

Указанные соотношения позволяют считать формирование микролитов закономерной стадией упорядочения силикатного вещества, а сами микролиты

естественным и (на уровне оптической микроскопии) мельчайшим элементом упорядочения.

Другой, более высокого порядка структурный элемент стекловатых пород отражен в описанных выше скелетообразных кристаллах.

Основанием для выделения этого элемента в особый тип служат его относительно широкое распространение и однозначная приуроченность лишь к породам, образовавшимся при быстром застывании расплава. (Как известно, скелетные кристаллы обычно наблюдаются в экзоконтактах дайковых тел, лавовых потоков, в бомбах, шлаках.)

Этот тип, скорее всего, генетически независим от типа кристаллов с полностью оформленными гранями. В самом деле, скелетные кристаллы имеют сложное лабиринто-, а иногда конвертоподобное строение, которое при высокой вязкости и плохой смачиваемости силикатного расплава в приповерхностных условиях исключает возможность проникновения последнего ко всем их внутренним поверхностям и соответственно доставки материала для дорастания полных кристаллов. Эти кристаллы не могут полностью "залечиваться" и магматическим веществом, находящимся во внутрикристаллическом пространстве, так как это вещество, по данным микрозондового анализа, отличается по составу от состава кристалла. Таким образом, в общем случае скелетные кристаллы в силикатном расплаве не могут перерастать в полные и, следовательно, фиксируют иной тип предкристаллизационного структурирования магматического вещества. Подобное структурирование в природе реализуется в специфических условиях быстрого застывания расплава, т.е. происходит уже после извержения магмы, когда только эти условия и осуществляются. Таким образом, нижняя временная граница этого явления определяется моментом излияния либо внедрения магмы. Весь же временной интервал протекания стадии, по-видимому, не может превышать нескольких секунд, поскольку в упавших и остывших вулканических бомбах уже наблюдаются зафиксировавшие эту стадию скелетные минералы.

Скелетные агрегаты обычно строятся по важнейшим кристаллографическим направлениям, как это, например, видно на Таблице IX. При этом отдельные их фрагменты ориентируются в соответствии с этими направлениями, даже в том случае, если пространственно они несколько разобщены на расстояние приблизительно того же порядка, что и поперечник фрагмента, что свидетельствует о проявлении некоего единого структурирующего фактора в объеме, превышающем контур скелетного кристалла. Действительно, подобную одноплановую структурированность всего скелетного агрегата вряд ли можно объяснить явлениями эпитахии, так как в других случаях микролиты соприкасаются без корректировки взаимного расположения.

Иногда удается наблюдать рост скелетных кристаллов из более ранних шаровых либо эллипсоидальных жидкостных обособлений.

В субщелочных базальтах и андезито-базальтах Монголии подобные обособления имеют вид неправильных шаров, эллипсоидов размером до 1 мм, отличающихся от вмещающей стекловатой матрицы более темным цветом, граница раздела четкая. Иногда отмечаются скопления подобных обособлений. К центральной части многих из них приурочены выделения единичных скелетных кристаллов плагиоклаза и их теневого аналогов (Таблица XII, в). Объемные соотношения кристаллов и стекловатой составляющей в обособлении не постоянны. Микрозондовый анализ показал различие в составе вмещающей матрицы, обособлений и плагиоклаза, выражающееся прежде всего в содержании щелочей (рис. 28). Это содержание однонаправленно и закономерно изменяется от матрицы к кристаллу. Менее четко проявлен аналогичный характер изменения содержания Al_2O_3 , SiO_2 , CaO .

В трахириолитах редкие шарообразные обособления размером до 5 мм имеют

Р и с. 28. Соотношение важнейших породообразующих компонентов в различных фазах

1 — темное стекло; 2 — светлое стекло; 3 — бурое стекло; 4 — бесцветное стекло

в отличие от бесцветной матрицы бурый оттенок. В центральной части многих из них развиваются скелетные кристаллы санидина (Таблица XII,2). Микронзондовый анализ показывает и здесь закономерное уменьшение (увеличение) в содержании компонентов K_2O , CaO от матрицы к кристаллу (см. рис.28). Для других компонентов с меньшей и большей концентрацией подобные закономерности четко не выявляются, что, возможно, объясняется неоднородностью стекла и неточностью анализа. Мы провели также изучение характера изменения концентрации ряда элементов по разрезу: светлое стекло—бурое стекло—санидин. Результаты подтверждают установленные тенденции, при этом выявляется дискретность изменения концентрацией на границе фаз.

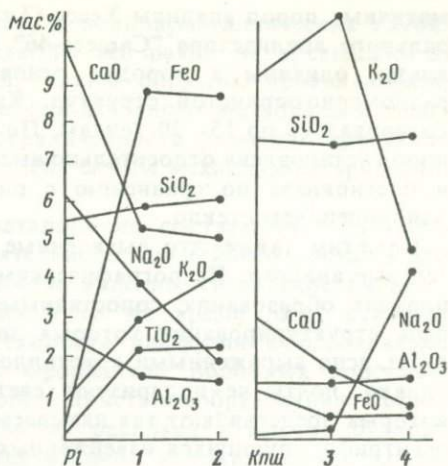
По-видимому, сходную же картину наблюдали В.В. Наседкин и др. (1983 г.) в обсидианах месторождения Джерабер. Однако в отличие от наших примеров кристаллической фазой, располагающейся внутри сферического обособления — глобулы, здесь является пироксен. В.В. Голубковым и др. (1981 г.) указывается также, что сама форма микролитов пироксена в обсидианах зачастую овальная, каплевидная, предполагающая предкристаллизационную жидкостную стадию обособления пироксенового вещества. Подобные обособления предполагаются также для вещества, соответствующего по составу плагиоклазу, щелочному полевоому шпату.

Разновидностью выделяемого структурного элемента упорядочения следует считать сферолиты. По А.Н. Заварицкому (1956 г.), сферолиты образуются, когда из аморфной стекловатой массы уже обособилось анизотропное кристаллическое вещество того или другого минерала, но не в виде кристаллов, а в форме тонких вытянутых в одном направлении волокон, растущих из общего центра и группирующихся в более или менее совершенно образованные скопления с радиально-лучистым строением. Размеры сферолитов, как правило, отвечают размерам минералов средне- и крупнозернистых пород.

Указанные морфологические и структурные особенности сферолитов свидетельствуют, скорее всего, о том, что и эти агрегаты формируются не по законам эпитаксии, но в соответствии с проявлением некоего структурного фактора, приуроченного лишь к шаровым обособлениям силикатного вещества определенного состава и имеющего радиально-лучистую ориентировку.

Наконец, еще один структурный элемент упорядочения силикатного расплава отражен в порфириновых кристаллах с полностью оформленными гранями. Основанием для его выделения служит ограниченность размера кристаллов магматических пород. Величина вкрапленников в порфириновых магматических породах обычно не превышает 1 см, лишь изредка достигая 3—4 см.

Несомненно, что элементы кристаллического типа имеют более высокую степень структурной организации, чем скелетные, а последние, в свою очередь, более упорядочены, чем микролитовые. Однако и в пределах одного типа уровень организации вещества различается для элементов разного состава. Это можно показать, в частности, исследуя однородность кристаллов различных видов одной породы. Подобный анализ был проведен нами для минералов комаг-



матичных пород впадины Хесса (Тихий океан). С помощью микрорентгеноспектрального анализатора "Самеса-46" анализировались стекла, пироксены, плагиоклазы, оливины в породах основного состава порфириной, порфиридной, равномерно-зернистой структур. Каждое зерно без видимой зональности анализировалось по 15—20 точкам. По результатам анализа во всех разновидностях пород установлена относительно высокая однородность по объему состава оливина и плагиоклаза по сравнению с пироксеном, который, в свою очередь, более однороден, чем стекло.

Отметим также, что выявленные структурные элементы пород имеют и свои теневые аналоги. Петрографическими наблюдениями установлены в стекловатых породах образования, сопоставимые с микролитами по объему и составу, степень структурирования которых значительно меньше. Обладая, как и микролиты, ясно выраженными кристаллографическими очертаниями, эти образования, однако, почти не поляризуют свет. Подобные выделения, одну из разновидностей которых представляют так называемые кристаллиты, наблюдаются как в земных, девитрифицирующихся изверженных и импактных стеклах, так и в лунных стеклах. Меньшая степень упорядоченности их свидетельствует, что они образуются до оформления микролитов.

Наблюдаются и "теневые" агрегаты, сопоставимые по величине со скелетными кристаллами. Они слагаются частицами, отвечающими по форме микролитам, но практически не поляризующими свет. Примером подобных теневых агрегатов могут служить ассоциации лейстовидных частичек плагиоклазового состава, объединенных контуром, отвечающим более крупному кристаллу плагиоклаза, наблюдавшиеся в стеклах материкового реголита АС-16. Эти агрегаты возникли не в результате разупорядочения кристаллов плагиоклаза, а как структурная форма, предшествующая образованию упорядоченных нормальных кристаллов. Об этом свидетельствует отсутствие здесь трещин кливажа, планарных элементов, а также микропор — атрибутов разупорядоченных минералов.

В однородных при одном никеле стеклах земных основных пород высокой степени закалки наряду с сформировавшимися микролитами, скелетными и полными кристаллами плагиоклаза наблюдаются еще и участки, характеризующиеся слабой анизотропией (Таблица XII, *d, e*). Конфигурация и размеры этих участков соответствуют кристаллическим выделениям плагиоклаза.

"Теневое выражение" — обособления шаровой формы с только начинающейся радиально-лучистой анизотропией — имеют и сферолиты. В этих обособлениях минеральные виды по оптическим свойствам неопределимы.

Предкристаллизационные протокристаллические структурные элементы в расплаве. Переходя к анализу возможного предкристаллизационного структурного состояния расплава, отметим прежде всего родство выявленных микроструктурных элементов стекловатых пород. Оно определяется "агрегированным" обликом скелетных кристаллов, когда составляющие агрегатов морфологически напоминают микролиты: одной и той же размерностью скелетных и полных кристаллов, наличием теневых аналогов, проявляющихся всегда в наиболее неупорядоченных стекловатых разновидностях пород.

Ограниченность размера кристаллов нам представляется существенным свойством. Это не может быть обусловлено отсутствием "строительного материала" — объем магматического вещества обычно достаточно велик, а в основной массе порфириновых пород, как правило, присутствуют в значительных количествах компоненты вкрапленников, известны также гломеропорфириновые сростки, линзы мономинерального состава. Не связано это и с условиями охлаждения. Если рассматривать стекловатые породы в целом, то несомненно, что среди всего возможного разнообразия условий их становления были широко представлены и такие, которые должны были бы способствовать продолжительному после-

довательному росту кристаллов. Кроме того, в полнокристаллических глубинных породах, остывавших медленно, кристаллы все равно не превышают по величине вкрапленники стекловатых пород. Таким образом, проявляющаяся, несмотря на наличие в маточном расплаве строительного материала и благоприятствующих кристаллизации условий, ограниченность размеров кристаллов магматических пород, по-видимому, обусловлена самим механизмом кристаллообразования.

Указанное свойство магматических кристаллов не соответствует предположению об образовании их путем последовательного, послойного роста (в этом случае мы могли бы наблюдать, как обычное явление, гигантские вкрапленники минералов). Приведенные наблюдения в то же время дают основание предположить с учетом низких значений скорости диффузии в высоковязком веществе, где образуются кристаллы, что оформление подобных кристаллов в застывшем субстрате лишь завершает процесс кристаллообразования. Сегрегация вещества "субмономерального" состава из расплава в объеме будущего кристалла должна была произойти при относительно высоких скоростях диффузии на более ранних стадиях существования расплава до его застывания. Сами кристаллы в этом случае лишь проявляют структуру расплава, сложившуюся ко времени его застывания, и могут рассматриваться как индикаторы ее.

Мы приходим к заключению о вероятном существовании в магматическом веществе в докристаллизационной стадии протоминеральных обособлений, по размеру отвечающих минеральным выделениям. Их размеры при данном их составе и составе матрицы лимитируются законами жидкостного разделения. Состав обособлений, очевидно, соответствует в той или иной степени составу кристаллических фаз, свойственных данной системе. Можно предположить, что подобные протокристаллические неоднородности обособляются в магматическом веществе в период, непосредственно предшествующий оформлению кристаллов. Соответственно каждая из них (или их агрегат) впоследствии упорядочивается до кристаллического состояния, без существенного увеличения своего объема.

Проведенный анализ показывает, что в период, предшествующий кристаллизации, в магматическом веществе существуют различные протокристаллические структурные элементы, отражающие разные уровни его неоднородности и упорядочения. Среди них могут быть выделены по крайней мере три типа: протомикролитовый, протоскелетный, протокристаллический. Эти элементы могут различаться для каждого конкретного объема магмы не только размерами, но и составом; в соответствии с этими различиями из них в дальнейшем формируются кристаллические фазы, различающиеся по величине и составу.

Предлагаемая модель формирования порообразующих минералов стекловатых пород как будто хорошо согласуется с эмпирически выявленными свойствами указанных минералов: ограниченностью размеров, формированием без перемещения относительно матрицы. Ей отвечают данные и о наличии аморфных сегрегаций вещества "субмономерального" состава в природных стеклах.

Предкристаллизационные аморфные обособления выявляют и по экспериментальным данным. Особый интерес представляют опыты с естественными горными породами. А.В. Мананков [33] расплавлял образцы высокоглиноземистого лейкобазальта, гомогенизировал их при 1400°С и закалял. Электронная микроскопия обнаруживает их микрорасслоение на две области: одна, глобулярного строения, отвечает по составу $Pl-Px$ эвтектике, другая, в виде лонгулитов, скопулитов, — избыточному плагиоклазу. При термообработке при 1200—1150°С происходит агрегация неоднородностей с формированием фенокристаллов плагиоклаза.

А.В. Мананков [34] исследовал подобным образом расплав пироксенового состава. В закаленном расплаве методом ИК-спектроскопии устанавливается

наличие максимумов поглощения, соответствующих наиболее сильным связям в моноклинных пироксенах, что, по его мнению, является доказательством достижения в расплавах некоторого подобия дальнего порядка. Электронно-микроскопические исследования (метод реплик) обнаруживают в стеклах точечные и сфероидальные структуры микроликвации. Размер неоднородностей составляет 200—600 Å.

При нагревании стекол в субсолидусной области происходит метастабильная предкристаллизационная спинодальная микроликвация. Размер субмикрочастиц увеличивается с увеличением времени выдержки.

А.В. Мананков и В.Н. Шарапов [33] показали, что в восстановительных условиях формирование магнетита в базальтовых расплавах происходит через стадию жидкостного обособления. При этом выявляется двухэтапная жидкостная несмесимость: в стекле щелочного базальта отделяются участки, обогащенные щелочами.

Б.И. Пирогов и В.В. Пирогова (1969 г.) привели данные о формировании стекловатой зоны пироксенового состава в сферолите пироксена при кристаллизации его в диабазовом каменном литье.

А.И. Августиник (1960 г.) показал существование в силикатных расплавах и стеклах аморфных микрообособлений — групп атомов, для которых характерны такие же химические связи, что и для кристаллических фаз. Эти группы рентгеноаморфны. Размеры их увеличиваются с понижением температуры, достигая для кварцевого стекла, например, 250 Å. При отжиге стекол они переходят в кристаллические фазы.

Исследуя искусственные силикатные стекла В. Фогель (1960 г.) пришел к выводу, что начальной ступенью, предвещающей кристаллизацию, является жидкостное фазовое разделение. При этом указывается, что энергетический барьер в случае образования зародыша новой жидкой фазы значительно меньше, чем в случае образования кристаллической, и поэтому в подавляющем большинстве случаев жидкостное фазовое разделение предшествует кристаллизации. Важно также отметить, что составы фаз жидкостного распада ближе к стехиометрическому, чем составы исходных стекол. В то же время приближение состава к составу кристаллических фаз, как правило, усиливает его склонность к кристаллизации. Для стеклообразующих расплавов жидкостное фазовое разделение может, таким образом, существенно облегчить их последующую кристаллизацию.

При обсуждении возможности формирования протокристаллических обособлений должны быть учтены данные о микронеоднородностях, возникающих в силикатных стеклах и расплавах в докристаллизационный период [56] и, по существу, приближающихся к составу кристаллических фаз данных систем. Это явление в приложении к щелочно-силикатным системам, к которым относятся и природные магмы, имеет абсолютное значение. Вместе с тем в подобных системах с более высокой степенью упорядоченности, в которых фиксируются уже кристаллические фазы, указанные неоднородности зачастую не обнаруживаются. Поэтому можно предположить, что они и переходят в кристаллы. Наконец, технология получения ситаллов разработана с учетом той же закономерности: оформления кристаллов из предварительно обособившихся протокристаллических аморфных фаз.

Предположение о предкристаллизационном протоминеральном обособлении вещества в расплаве соответствует и другим экспериментальным данным. На основе его, в частности, могут быть объяснены значительные различия в составе кристаллизующихся фаз и вмещающего стекла; эти различия, по мнению Я.А. Федоровского (1965 г.), в некоторых случаях слишком велики и не отвечают предположению о флуктуационном механизме зародышеобразования. Не случайно, по-видимому, и составы стекол, подверженных кристаллизационным процессам, соответствуют на диаграммах состояния тем концентрационным участкам,

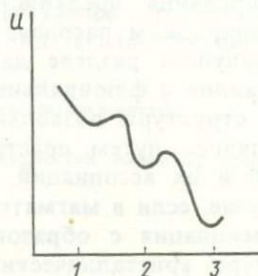
на которых наблюдаются ликвационные явления или которым близки области расслаивания [56].

Известно также, что добавление в расплав того или иного компонента, "ответственного" за определенную фазу, не всегда вызывает ответную кристаллизацию именно этой фазы, хотя в целом кристаллизационная способность может усиливаться за счет выпадения других фаз [5]. Подобные соотношения отмечаются при введении Al_2O_3 вместо CaO в систему $Na_2O-CaO-SiO_2$, MgO в состав стекла $Na_2O-CaO-SiO_2$.

Между тем в случае последовательно-последующего роста фаз добавление их "строительного материала" с неизбежностью должно было вызвать кристаллизацию как раз этих фаз. По-видимому, в данном случае введение указанных компонентов вызывало лишь формирование предкристаллизационных неоднородностей, при котором сами вводимые компоненты могут не входить в их состав.

Р и с. 29. Изменение термодинамического потенциала U системы в зависимости от степени ее упорядоченности

1 — гомогенный расплав;
2 — расслаенное стекло; 3 — раскристаллизованное стекло [38]



Заключение о том, что жидкостное разделение может быть необходимой предпосылкой кристаллизации, вытекает и из результатов изучения [38] термографических кривых ряда составов систем Na_2O-SiO_2 , $CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$, приближающихся к природным. Авторы монографии показали, что ликвация, как и кристаллизация, сопровождается экзотермическим эффектом: происходит уменьшение внутренней энергии систем. При этом двухфазное ликвационное состояние системы, занимающее по значению внутренней энергии промежуточное положение между кристаллами и однофазным его состоянием, предшествует кристаллическому состоянию. Соответственно и степень структурирования вещества увеличивается в направлении кристаллического состояния (рис. 29). Существенно, что для перехода из одного состояния в другое система должна преодолеть некий активационный барьер.

Наконец, имеются и прямые электронно-микроскопические наблюдения ликвирующих стекол [56], выявляющие избирательную кристаллизацию предварительно выделившихся ликвационных фаз. Например, при нагревании литиево-силикатных стекол выделяется каплевидная ликвационная фаза, размеры которой увеличиваются по мере выдержки. Последующая кристаллизация начинается с фазы, обогащенной литием.

Приведем в связи со сказанным результаты экспериментов, проведенных М. Бланхардом и др. (1976 г.) Авторы расплавили лазером синтетическую смесь $SiO_2 - 59,9\%$, $MgO - 40,1\%$ из системы $Mg_2SiO_4-SiO_2$, отвечающей составу многих метеоритных хондр. Плавление проводили при температуре, намного превышающей ликвидус. Капли расплава выдерживались затем при температуре, которая была на $400-750^\circ C$ ниже равновесного ликвидуса. Через 3—17 с начиналось свечение затвердевших капель, указывающее на кристаллизацию. Процесс кристаллизации длился от долей секунды до 5 с, затем образцы охлаждались до комнатной температуры. В итоге получены закристаллизованные в той или иной степени сферулы со структурами, характерными для хондр метеоритов: радиальной, сферической, эксцентрорадиальной, параллельных зерен, незакономерно

расположенных зерен. В большей части этих структур зерна закономерно ориентированы по отношению к поверхности капель.

Авторы рассчитали скорости кристаллизации, которые, по их оценкам, в некоторых случаях достигали 15 м/с. В этом опыте кристаллизовавшиеся капли и по особенностям химического состава (близость к составу кристаллических фаз), и по форме отвечали ликвационным выделениям. Возможно, высокие значения скорости кристаллизации как раз и обусловлены влиянием обоих благоприятствующих кристаллизации факторов, создаваемых ликвацией: химической близостью ликвационных выделений к составу кристаллических фаз и структурирующим и упорядочивающим воздействием поверхностного натяжения.

Таким образом, как косвенные данные, так и прямые наблюдения природных объектов и искусственных силикатных систем свидетельствуют о формировании в расплаве в предкристаллизационную стадию протоминеральных обособлений.

Процесс формирования предкристаллизационных неоднородностей различного размера в природном расплаве может быть расшифрован с учетом приведенных в предыдущем разделе данных о внутренней структуре скелетных закаленных кристаллов и флюидальных минеральных стекол. Морфологические особенности этой структуры позволяют предполагать, что формирование кристаллов осуществлялось путем срастания, слияния отдельных сфероидальных микрообособлений и их ассоциаций. Проявление подобного механизма могло иметь место в случае, если в магматическом расплаве осуществлялась жидкостная микродифференциация с образованием неоднородностей, отвечающих по составу и структуре кристаллическим фазам. Размер неоднородностей, судя по снимкам, десятки Å. Коалесценция, агрегация этих неоднородностей могли приводить к формированию в объеме расплава более крупных протоминеральных обособлений — прообразов будущих кристаллических фаз. Размер агрегатов определялся и лимитировался для данного состава и состояния расплава законами жидкостного разделения.

Заклучение, к которому мы пришли, не соответствует представлениям о кристаллизации как о послойном последовательном присоединении к поверхности зародыша, а затем кристалла отдельных атомов элементов, участвующих в строении кристалла. Согласно этим представлениям, присоединение происходит в соответствии со структурным мотивом данного кристаллического вида. Доставка материала к поверхности осуществляется диффузией; процесс поэтому должен протекать достаточно медленно.

Эти представления, однако, находятся в противоречии с современными данными о предкристаллизационном упорядочении расплавов, выражающемся в последовательном образовании элементарных элементных ассоциаций с составом и структурой, приближающимися к таковым кристаллов. Действительно, если следовать традиционной концепции, мы должны предположить, что, будучи раз сформированными, предкристаллизационные ассоциации затем при дальнейшем падении температуры вновь распадались на составляющие элементы, а уже последние присоединялись к плоскостям формирующихся кристаллов. Подобное предположение противоречит основным принципам термодинамики.

Результаты изучения стекловатых магматических пород показывают, что при быстром остывании магмы могут быть обнаружены протоминеральные образования с низким уровнем структурирования. Установлено также, что закаленные минеральные фазы имеют микрокапельное строение. Эти наблюдения соответствуют представлениям о блоковом, доменном росте породообразующих минералов стекловатых пород.

Генетическое значение микроструктур стекловатых и криптокристаллических частиц из реголита Луны

Микроструктурный критерий в изучении лунных частиц. Отсутствие достаточных геологических данных об условиях залегания лунных пород заставило исследователей искать косвенные показатели этих условий. Благодаря этому вновь появился интерес к изучению микроструктуры пород. Микроструктурный анализ теперь, однако, развивается на качественно новом уровне — с широким привлечением современной техники и экспериментальных данных [92]. Вследствие относительной сухости лунное вещество оказалось очень удобным для экспериментального подражания. Имитируются микроструктуры, возникшие как из расплава, так и в условиях ударного метаморфизма. Стекловатые, в том числе криптокристаллические, структуры представляют собой самый распространенный продукт этих экспериментов.

Генетическое значение микроструктур лунного стекла. В лунном реголите во всех местах опробования широко представлен стекловатый материал в виде фрагментов, кластов, сфероидных частиц, агглютинатов, на поверхности или в основной массе пород:

Структурно-текстурные типы лунного стекловатого вещества

1. Гомогенное изотропное стекло различного цвета
2. Криптокристаллическое стекло; имеет ряд разновидностей, например сфероидное, дендритовое
3. Вермикулярное стекло
4. Флюидальное стекло
5. Везикулярное стекло
6. Пепловое стекло
7. Кластовое (фрагментарное) стекло (в свободных фрагментах, в кластах брекчий)
8. Сфероидные частицы, лунные хондры
9. Шлаки (переплавленные частицы), спеки (агглютинаты)
10. Расплавленное стекло
11. Пленковое стекло
12. Диаплектовое (тетоморфное) стекло
13. Стекловатый цемент в брекчиях
14. Мезостазовое стекло в кристаллических породах и витрофирах

Обилие стекол служит свидетельством специфики условий порообразования на Луне. Однородное стекло является доказательством тому, что стекловатая частица или стекловатые участки породы были в состоянии расплава и быстро застывали. Однако стекла редко совершенно изотропны и гомогенны во всем объеме фрагмента. Обычно они криптокристаллические или ассоциируют с криптокристаллическим материалом. Объяснения происхождения криптокристаллической структуры неоднозначны. В литературе рассматриваются две возможности ее образования: кристаллизация из расплава или девитрификация стекла.

В любом случае криптокристаллические структуры, представляя начальные стадии кристаллизации (солидификация и девитрификация), отражают важный этап организации вещества — переход аморфно-неупорядоченной микроструктуры вещества в анизотропную, упорядоченную. На пути эволюции от расплава к твердой фазе именно этому переходу некоторые авторы придают особое петрогенетическое значение [50, 68].

Возникновение криптокристаллических структур может быть обусловлено также гетерогенной кристаллизацией — стимулироваться реликтами неполно расплавленных минералов исходной породы или ранней стадии кристаллизации; такие реликты вызывают нуклеацию и влияют на скорость кристаллизации. Лунный материал позволяет рассмотреть условия возникновения многочисленных и даже необычных разновидностей криптокристаллических структур в природных условиях.

Стекловатые и криптокристаллические структуры — индикаторы кристаллизации расплава. Стекло или криптокристаллическое вещество в изученном реголите находится: а) в основной массе базальтовых пород с интерсертальной, витроофировой структурами; б) в основной массе кристаллических частиц с порфировой структурой; в) в криптокристаллических частицах.

Примером интерсертальной структуры может служить структура в частице полевошатового базальта из реголита Л-16 (Таблица XIV,а)*. В стекловатом мезостазиесе развиты игольчатые плагиоклазы, образующие как бы войлок. Интерсертальные структуры этого типа встречаются именно в породах базальтового типа с повышенным содержанием плагиоклазов (Al). В базальтах KREEP описывают их, например, К. Камерон (1973 г.), И. Делано и др. [67]. В морских базальтах интерсертальные структуры со стеклом редки.

Типичным примером стекловатых структур являются витрофитовые (Таблица XIV,б). Здесь хорошо выражен непрерывный плагиоклазовый остов, который считается признаком быстрой кристаллизации. Для мезостазиеса характерны игольчатые мафические дендриты (Таблица XIV,в).

Витрофитовые породы очень стабильны по структуре и химическому составу, их частицы встречены в различных местах Луны. Они описаны под различными названиями: микродолерит (М. Паливцова, А. Цимбальникова, М. Леви), габбро с необыкновенной микроструктурой (Кридельбанч), частица с "интересной структурой" (Л.С. Тарасов, М.А. Назаров), а также как интерсертальные лунные хондриты (Кейл и др.). Состав таких хондр и обломков — материковый (Г. Курат и др.; М. Паливцова и А. Цимбальникова). А.В. Иванов и др. близкую структуру описывают как порфирую. Несомненно, существует близкое родство между витрофитовой и параллельно-решетчатой структурами. Витрофитовая структура — порфировая структура с полностью стекловатой основной массой. Между витрофитовой и витроофировой структурами существуют непрерывные переходы.

Нами в материковой породе из пробы "Луны-16" наблюдались переходы полнокристаллической интергранулярной структуры в витрофитовую. На месте мафитов в промежуточной массе между плагиоклазами в стекле развиваются дендриты. Среди фрагментов реголита "Луны-20" есть частицы со структурой похожего типа, однако с полнокристаллическим мезостазиесом (Таблица XIV,г).

Особенности витрофитовой структуры (наличие остова тонких лейст плагиоклаза) свидетельствуют о формировании ее на месте становления породы без перемещения фаз. Очевидно, в тех же условиях образуются и структуры, связанные с ней непрерывными переходами.

Породы, наиболее богатые стеклом, представлены витрофирами, порфировыми породами с полностекловатой основной массой. В лунных реголитах обнаружены витрофиры морского и материкового состава с фенокристами пироксена, оливина или плагиоклаза.

Более сложный случай представляет частица из пробы "Луны-20" (Таблица XIV,д). Она состоит из чистого плагиоклазового стекла и погруженных в нем мафических минералов. Последние либо идиоморфны, либо неправильны и округлены. Структура позволяет предположить несколько объяснений: 1) первичное образование мафических минералов из протоминеральных ликвиационных обособлений в протоминеральном же обособлении плагиоклазового расплава; 2) мафические минералы являются реликтовыми от плавления, стекло — результат плавления плагиоклаза. Второму объяснению, однако, противоречит отсутствие размытых, постепенных границ между фазами.

* Мы используем термин "интерсертальная" для структуры, где в промежутках между микролитами плагиоклаза находится стекло вместе с зернами мафитов (интергранулярная структура со стеклом); если в промежутках — только стекло, то структура витрофитовая.

Криптокристаллические микроструктуры только в исключительных случаях можно объяснить однозначно. Существуют примеры противоположных интерпретаций аналогичных структур (например, девитрификация [78, 91]; продукты кристаллизации из расплава [91, 98] и др.). Табл. XIV,*e* демонстрирует случай, когда, по нашему мнению, микроструктура позволяет однозначно решить вопрос об условиях кристаллизации. Почти полнозакристаллизованный фрагмент материкового состава состоит из дендритовых, скелетообразных стеблей плагиоклаза, образующих дивергентно расположенные кассеты. В объеме кассеты стебли ориентированы одинаково. Между стеблями наблюдается гомогенное изотропное стекло. По-видимому, при кристаллизации вещества не было смещения фаз относительно друг друга, что свидетельствует о его стеклообразном состоянии.

Другими примерами являются частицы со сферолитовыми или микролитовыми гиалопилитовыми криптокристаллическими микроструктурами из реголита "Луны-16". Такие сферолитовые структуры чаще всего объясняют как продукт девитрификации (А.В. Иванов и др., 1976 г.; Думек и др., 1976 г.; Ватерз и др., 1971 г.).

Криптокристаллические структуры в термально-метаморфизованных породах. Структуры этого типа развиваются в лунных фрагментах со сложной историей кристаллизации. Их определяют волокнистые, фасцикулярные, радиальные, "пуховые" плагиоклазы, реже мафиты. Предшествующая метаморфическая стадия развития зафиксирована в гранулярной форме мелких зерен мафитов, что сближает эти породы с ассоциацией "гранулитовых" материковых пород, описанных О. Джемсом (1980 г.) И. Вернером (1972 г.), С. Бикелем (1973 г.) и др. Обычно в породе сохраняются также класты плагиоклазов.

На Таблице XV,*g* представлен фрагмент материкового состава из породы "Луны-20" с фасцикулярной перистой структурой. В нем также проявлены структуры гранулитовых пород (И. Вернер и др., 1972 г.). Радиально-лучистая структура на Таблице XV,*d* развивается в "гранулитовой" породе с розовой шпинелью, структурном аналоге шпинелевого троктолита по Г. Тейлору и др. (1979 г.). В обеих частицах встречаются реликтовые класты плагиоклазов.

Вероятная история развития породы следующая: порода материкового состава была раздроблена и частично расплавлена. (Реликтами первичной породы являются класты плагиоклазов и, возможно, шпинелидов.) Расплавленная порода затем была быстро охлаждена, результатом чего явилось развитие волокнистых или игольчатых радиальных минералов с образованием криптокристаллических структур.

Другие возможности, например непосредственную кристаллизацию из расплава или перекристаллизацию стекловатой породы, мы считаем мало вероятными, так как они не объясняют наличие "гранулитовых" структур материковых пород.

Стекла в брекчиевидных породах, свидетельствующие о физических параметрах расплава. В брекчиевидных породах морского типа (реголитовых брекчиях) стекло слагает цементирующий материал, а также находится в виде кластов и сфероидных частиц.

В полимиктных брекчиях (полилитологических по Штефлеру и др. [107]) стекло основной массы чаще всего гомогенное или с очень тонкими "пушистыми" частичками аллохтонного происхождения (пепловое стекло — Таблица XVI,*a*). Несомненно, стекло брекчий застывало из очень жидкого расплава, способного захватывать класты различного состава и происхождения. Свидетельство низкой вязкости — присутствие в нем везикул. Такая пузыристая структура видна на Таблице XV,*e*.

В мономиктных (или монологических) — материковых — брекчиевидных породах основная масса стекловатого облика может быть различного происхож-

дения: как из расплава, так и в результате дробления частиц (Таблица XIV,б). В первом типе часто встречаются очень мелкие шарики металла. Вторым типом стекла несовершенен изотропный, и в нем обнаруживаются мелкие зернышки мафитов. Такое стекло никогда не бывает пузыристым.

О некоторых свойствах стекла основной массы брекчий можно судить по характеру обломков. Например, в одной и той же брекчии иногда наблюдаются совместно класты и сфероиды как с криптокристаллическими структурами раскристаллизации, так и чисто витрофировые, не претерпевшие никакой девитрификации (Таблица XV,е). По-видимому, цемент таких брекчий был низкотемпературным, раскристаллизованные обломки попадали в брекчию уже со сформировавшейся структурой.

Везикулярное стекло развито в виде пленки на поверхности полимиктной брекчии (или шлака) — Таблица XVI,в. Оно возникало переплавлением породы и является хорошим показателем низкой вязкости и дегазации вещества. Дегазация вызвала образование везикул, а также увеличение объема. Похожую структуру получили в экспериментах по шокосому метаморфизму. Специфичную "лунную структуру" имеет частица, представленная на Таблице XVI,а. Совершенно округлые шарики из буроватого пеплового стекла попадали в материковую породу смешанной (магматической и брекчиевидной) структуры. Никаких реакций между шариками и основной массой не наблюдается. В другом примере (Таблица XVI,з) червеобразное светлое стекло с пузырьками в мафической брекчии должно было иметь низкую вязкость. Оно, по-видимому, возникло при плавении класта материковой брекчии.

Структуры, фиксирующие стадии формирования или деструкции кристаллов. Такие стадии проявляются в виде изотропизации кристаллов или в виде криптокристаллической до скелетообразной субструктуры кристаллических форм. Пример структуры с практически изотропным плагиоклазом показан на Таблице XVI,д. Она представляет собой реликт первичной интерсертальной структуры в базальте. Можно предполагать, что порода такой первичной структуры претерпела перекристаллизацию в процессе ударного метаморфизма или под влиянием температуры. Плагиоклаз при этом маскелинитизировался. Он стал вязким, его форма изменилась, он стал более прозрачным.

Криптокристаллические субструктуры, как было указано выше, интерпретируются как структуры девитрификации или начальной кристаллизации из расплава. Очень близкая структура с волокнистой субструктурой стеблей плагиоклазового состава и неясным мафитовым веществом между ними представлена на Таблице XIV,д (фрагмент из "Луны-20"). Структуры этого типа объясняют девитрификацией маскеленинового стекла [69, 70], но очевидно также сходство этой микроструктуры с экспериментальными расплавами по Копечку [88]. Третья возможность, которую также невозможно исключить, — это непосредственный распад плагиоклаза (без стадии изотропизации) под влиянием деформации.

В заключение подчеркнем, что описанные нами микроструктуры стекловатых пород аналогичны структурам обломков, определенным уже другими авторами. Это хорошее свидетельство тому, что реголит из различных мест Луны сложен породами сходного происхождения и сходной ассоциации. Указанное сходство микроструктур трудно объяснить, если ответственной за их происхождение предполагать мощную и многократно повторяющуюся импактную бомбардировку различной интенсивности (Г. Тейлор и др., 1979 г.). В то же время оба эти свойства лунного вещества легко объяснимы, если основу его, как и на Земле, составляют породы магматического генезиса.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПЛАВА,
ВЫЯВЛЕННЫЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЙ
ВЫВЕТРИВАНИЯ ОБСИДИАНА**

Земплинское месторождение обсидиана в Словакии расположено восточнее г. Кошицы, вблизи венгерской границы, и приблизительно в 30 км западнее советской границы. Обсидианы здесь находятся в туфовой фации и обнаружены у северного подножия холма над Селешкой и Виничками. Среди них встречаются интенсивно скульптурированные вулканические бомбы весом до 1 кг. Обсидиан уже в старину изыскивался группами охотников и сборщиков, из него изготавливались каменные орудия. Поэтому на одном месте можно найти орудия, относящиеся к различным палеолитным индустриям, с достаточной точностью датированным сроком их существования. Инструменты различных индустрий имеют разную форму. Принимая во внимание относительную однородность материала, из которого были изготовлены инструменты, постоянство местных факторов (одно место захоронения, глубина залегания, тип почвы, климатические условия), можно проследить особенности растворимости обсидиана в широкой, экспериментально неосуществимой шкале времени.

Были отобраны образцы, представляющие пять различных стадий выветривания обсидиана:

- 1) Третичная поверхность обсидианового валуна, возраст 9—11 млн. лет.
- 2) Поверхность отскока таянской валунной индустрии, возраст приблизительно 70—80 тыс. лет.
- 3) Поверхность ауригнциенского лезвия, возраст 35—40 тыс. лет.
- 4) Поверхность гравициенского (младшая фаза) лезвия, возраст 17—23 тыс. лет.
- 5) Свежая поверхность скола.
- 6) Кроме того, исследовалась свежая поверхность, травленая в течение различного времени во фтористоводородной кислоте.

Были проведены исследования приблизительно 900 древних инструментов и осколков. Для изучения с использованием электронного микроскопа было отобрано 10 характерных образцов.

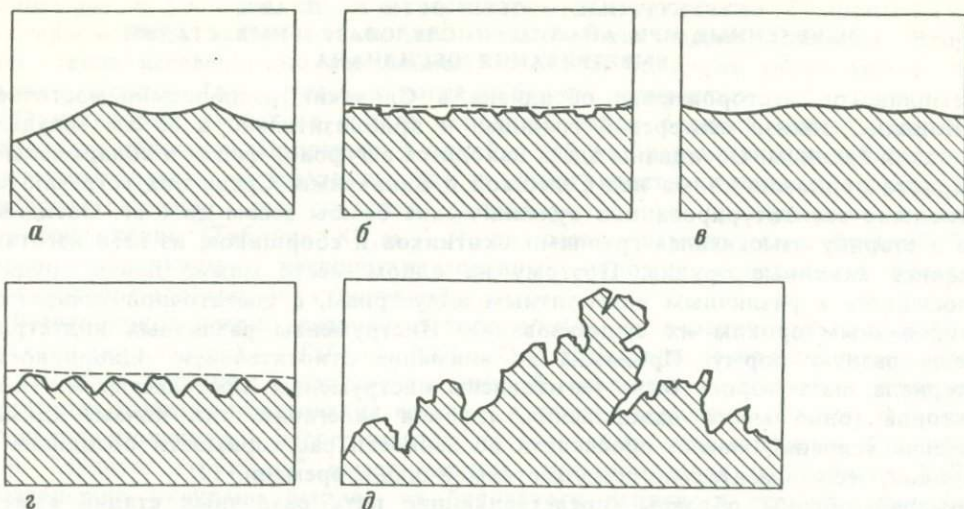
Обсидианы напылились металлом и просматривались под электронным сканирующим микроскопом при увеличении в 100—8000 раз. Из отобранных образцов были изготовлены петрографические шлифы. Образцы обсидиана подвергались травлению в 30%-ной фтористоводородной кислоте в течение 1,3,5,15,20,60,120,960,1440 и 2880 мин при температуре 25°С.

Обсидиан из Виничек имеет черный или серо-черный цвет и типичный стеклянный блеск. Кристаллиты или пузырьки расположены в виде полос. Зоны с большим количеством кристаллитов выветриваются лучше, чем области, сложенные гомогенным стеклом. В обсидиане не встречаются кристаллы полевых шпатов, пироксена, амфибола, кварца, биотита и магнетита. Их химический состав (в мас.%): SiO_2 — 75,10; Al_2O_3 — 14,07; Fe_2O_3 — 0,37; FeO — 0,84; MnO — 0,04; MgO — 0,36; CaO — 1,23; Na_2O — 3,54; K_2O — 4,37; H_2O^+ — 0,19; H_2O^- — 0,01; TiO_2 — следы (Яншак).

Образцы отбирались на поверхности почвы или в непосредственной (до 30 см) близости под поверхностью почвы виноградника. Почвы здесь слабopесчаные буроземы, произошли при выветривании пермокарбонных осадков и среднетриасовых известняков. Почва содержит лёссовые примеси. Реакция просачивающихся вод нейтральная или слабощелочная.

Типы скульптур на обсидиане из Виничек.

Зависимость типа скульптуры от типа образца проявляется только для 3% исследуемых орудий. Зависимость от места залегания проявляется явно лишь для образцов с резко различным залеганием. Например, образцы, обнаруженные в различных почвах близки, но образцы из почв и из песчанисто-гравийного материала несколько отличаются. Скульптура зависит также



Р и с. 30. Характер поверхности обсидиана

a — неизменная поверхность скола, снос 0 г/м^2 ; *б-д* — выветрелые поверхности сколов обсидиана: *б* — гравийцен, возраст 17—23 тыс. лет, снос $0,04 \text{ г/м}^2$; *в* — ауригнацион, возраст ~40 тыс. лет, снос $2,5 \text{ г/м}^2$; *з* — таяццен, возраст ~70—80 тыс. лет, снос 22 г/м^2 ; *д* — верхний тортон, возраст 9 млн. лет, снос 1700 г/м^2

от географического положения региона. Нельзя поэтому сравнивать скульптуацию одновозрастных орудий Восточной Словакии с орудиями, например, пещер Моравского карста.

Свежая поверхность: нормально свежие стеклянно блестящие поверхности (рис. 30,*a*) отталкивают воду и плохо растворяются. Но в том случае, когда образец хотя бы частично выветрен, возрастает его способность к растворению. Растворение в кислой среде, однако, приостанавливается возникновением оболочки SiO_2 , которая предохраняет гидратированный перлитовый слой. В обломках туффита в кислой среде выветрелыми реликтами являются острогранные многогранники с гладкими поверхностями. При непосредственном соприкосновении обломков обсидиана с атмосферными осадками или щелочными водами выветрелыми реликтами представляет собой закругленные мискообразные скульптурированные валуны.

Гравийцен: в области Земплинского граста представлен в виде наиболее молодой фазы индустрии с возрастом 17—23 тыс. лет. Образует 98% найденных образцов. Поверхность орудий остается гладкой и блестящей. В большинстве случаев нельзя макроскопически отличить поверхность гравийценного возраста от вновь образованной. При наблюдениях гравийценной поверхности при увеличении в 300—2000 раз наблюдается легкое вытравливание и потускнение поверхности (рис. 30,*б*). Выветривание обычно приурочено к линиям и проявляется в мелких ямках диаметром менее 1 мкм. В некоторых местах поверхности иногда наблюдаются "очаги", центры, где площадь ямок травления расширяется. Этот тип растворения, очевидно, происходит при взаимодействии с биологическими факторами, так как здесь наблюдались остатки почвенных микроорганизмов. В общем растворение обсидиана незначительное и колеблется около сотой доли грамма на 1 м^2 .

Ауригнацион: образует только 0,5% найденных образцов. Его возраст приблизительно соответствует 35—40 тыс. лет. Выветривание уже хорошо видно и макроскопически и проявляется в сильном потускнении. Характер растворения хорошо виден при электронно-микроскопическом изучении (рис. 30,*в*). На поверхности орудия создается сеть плоских полигонов диаметром 20—30 мкм.

Полигоны отделены друг от друга бороздками шириной 3—5 мкм и глубиной до 7 мкм и представляют собой острогранные или закругленные 4—5-угольники. Увеличенная поверхность несколько напоминает пчелиные соты. Снос обсидиана достигал приблизительно 2,5 г/м².

Таяацен: образует только 0,25 обнаруженных образцов. Его возраст соответствует приблизительно 70—80 тыс. лет. Выветривание макроскопически весьма явное. Бороздки между отдельными полигонами более глубокие, а из самих полигонов возникают неправильные многогранники, часто напоминающие пирамиды (рис. 30,з). Этот тип скульптуации приближается к так называемой "пирамидальной скульптуации" влатвинов, описанной Р. Ростем (1977 г.). Первоначальная поверхность излома видна только в некоторых местах. Размеры пирамид колеблются в первых десятках мкм. Снос обсидиана достигал приблизительно 22 г/м².

Третичный период. Верхний тортон: скульптуация богато изрезанная (рис. 30,д). Обычны образцы с двойным типом скульптуации. Преимущественным выветриванием площадей с кристаллитами создается ленточная слоистая скульптуация. Кроме лент, поверхность образцов покрыта мискообразной, ямочной или лунообразной скульптуацией. В некоторых местах вытравлены кольца диаметром до 20 мм, возникающие при вытравливании так называемых ударных конусов, которые образуются при ударе камня о камень. Интересная черта скульптуации — присутствие скульптурированной поверхности внутри образца, обнаруживается весьма незначительное количество пузырьков. Поры в форме пузырей не первичны, а возникли при растворении. Расчет растворимости тортонских обсидианов затруднен, потому что точно неизвестны первоначальные размеры образца. Мы предполагаем, что на протяжении последних 9—11 млн. лет в области Земплина было растворено не менее 1700 г обсидиана с каждого квадратного метра поверхности стекла.

Искусственно созданная скульптуация: тип скульптуации отличается в зависимости от использованного травителя. Фторводородная кислота создает блестящую ямочную скульптуацию. С добавлением серной кислоты, которая разрушает Si—O мостики, блеск увеличивается. Фторид аммония формирует матовую поверхность. Ни одна из использованных смесей не создает скульптуацию, сопоставимую с естественной.

Область Земплина — важный археологический центр. Здесь найдены обсидиановые орудия труда и охоты различного возраста, скульптурированные различным способом. Растворение ненарушенного обсидиана минимальное. Частично нарушенные поверхности растворяются гораздо лучше. Obsидиановые орудия труда и охоты создают сначала полигональную "островообразную" скульптуацию, которая позже превращается в пирамидообразную или даже аномальную.

Поверхность обсидиановых орудий с возрастом более 20 тыс. лет теряет приблизительно 0,04 г/м², поверхность орудий с возрастом 80 тыс. лет — 22 г/м² обсидиана. Третичные вернетортонские поверхности обсидиана потеряли за последние приблизительно 10 млн. лет около 1700 г/м² вещества.

Стекло легко подвергается воздействиям воды, кислот и главным образом оснований (Есенак и др., 1971 г.). Гидроскопичность стекла является физическим свойством стеклянных поверхностей. В принципе это значит, что поверхность способна адсорбировать водяной пар. При разламывании стекла разрываются сильные и слабые связи между ионами. Разорванные связи, направленные наружу от поверхности излома, связываются с водой из окружающей среды, при этом щелочи и кварц гидратируют (Вольф, 1978 г.) и выносятся. На поверхности образца остается скелет SiO₂, который до определенной степени препятствует дальнейшему разрушению. Кислоты воздействуют на стекло подобно воде, с той лишь разницей, что еще освобождают и Al³⁺.

Благодаря избирательной способности к растворению различных элементов процессы растворения и выветривания, в частности, могут вскрывать внутреннюю неоднородность и связанную с ней структурную упорядоченность стекол. В зависимости от свойств выветривающего агента и времени его воздействия могут быть проявлены различные уровни этой неоднородности. С этих позиций пирамидальная структура выветрелой поверхности свидетельствует о срастании элементарных структурных ячеек (мицелл, доменов, "кластеров" и т.д.) в расплаве. Границы их в этом случае, в соответствии со свойствами поверхности слипающихся пластичных частиц, должны принимать полигональные очертания. Выявляющиеся округлые ячейки, пузыри отражают, по-видимому, существование в расплаве изолированных обособлений округлой формы. Эти обособления имеют состав, более склонный к выветриванию, чем вмещающая матрица, этим и обусловлено их растворение и вынос.

ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ СТЕКОЛ

Исследование природных стекол с помощью мёссбауэровской спектроскопии

Для оценки предкристаллизационного микроструктурирования при изучении стекол был использован метод мёссбауэровской спектроскопии. Использовалась методика трансмиссионных измерений с применением "точечного" источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. Все измерения проводились при комнатной температуре. Сигналы накапливались в 500 каналах анализатора. Скоростная шкала калибровалась с помощью $\alpha\text{-Fe}$. Обработка спектров осуществлялась на ЭВМ методом наименьших квадратов в предположении, что наложенные квадрупольные лоренцовы дублеты имели общую асимметрию, но каждый из них характеризовался собственной шириной.

Исследовалась серия лунных стекол, отобранных из разных горизонтов колонки лунного грунта, доставленного АС "Луна-24". Кроме того, был исследован и образец земного вулканического стекла (обсидиан) из Армении. Все стекла изотропны под микроскопом, но различаются морфологическими, оптическими и "геологическими" признаками:

а) зеленое стекло представляет собой монолитный изометричный обломок с резкими, но оплавленными краями; размер частицы 0,3 мм, в отдельных местах на его поверхности наблюдаются выбоины с раковистым изломом, а кое-где отмечаются набрызги серого стекла анортозитового состава;

б) буро-зеленое стекло, представляющее монолитный плоский обломок, к нижней части которого приварены мелкие шлакообразные частицы;

в) зеленовато-бурое пироксеновое стекло в виде угловатого обломка размером 0,25 мм, стекло пузырчатое с раскрытыми порами, местами заполненными порошкообразным веществом;

г) серо-бурое стекло пироксенового состава, представленное довольно изометричным обломком размером 0,4 мм, это стекло, так же как и предыдущее, пузырчатое; в процессе упаковки образец раскололся на два отдельных обломка, каждый из которых был изучен отдельно для дополнительной оценки воспроизводимости результатов;

д) "черное" стекло непрозрачное, размер угловатого обломка зерна составлял 0,25 мм.

Наряду с лунными стеклами для эталонировки полученных результатов был изучен ряд природных и искусственных минералов с известными позициями железа в структуре. Сюда вошли природный ильменит и синтетическая ульвошпинель, а также силикаты — оливин и пироксен из габбро.

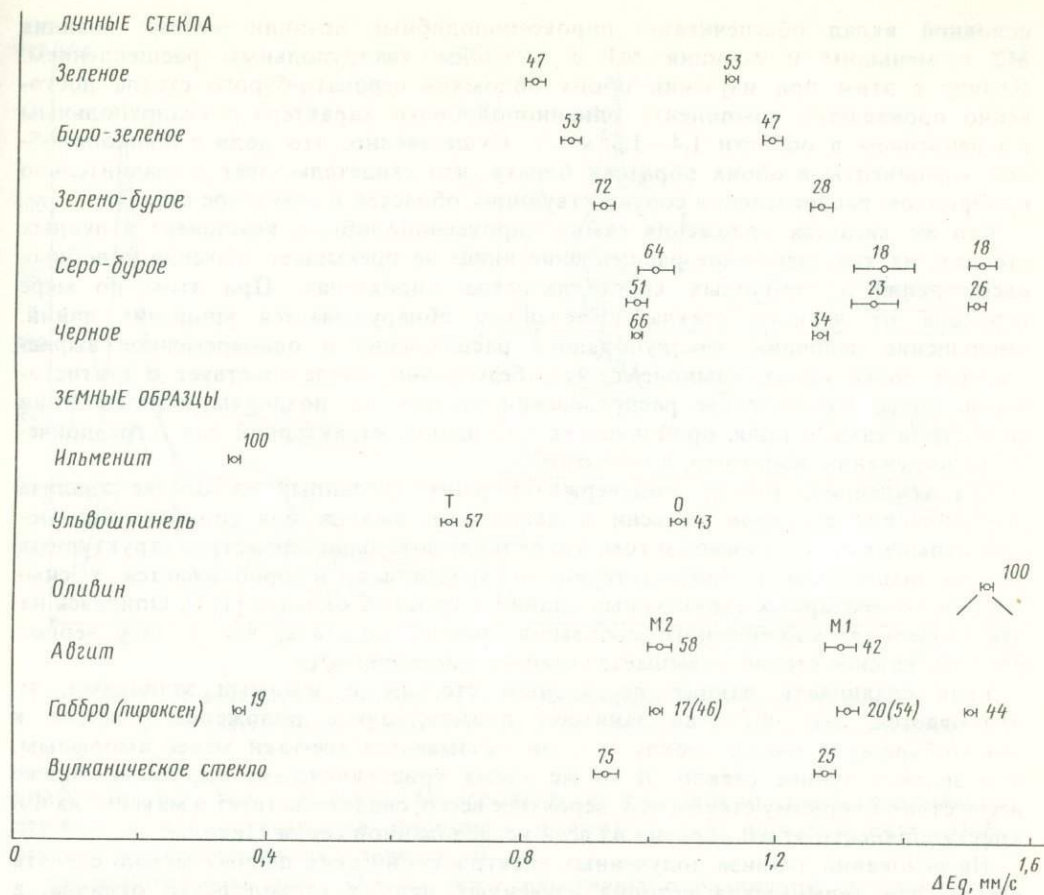


Рис. 31. Квадрупольное расщепление и относительная занятость (в цифрах) компонентов мёссбауровских спектров

Сводные результаты представлены на рис. 31. Здесь приведены главные мёссбауровские параметры для всех разрешенных квадрупольных дублетов: изомерный сдвиг (относительно α -Fe), квадрупольное расщепление, ширина линий дублета, асимметрия дублетов и относительный вклад в суперпозицию площадей отдельных дублетов.

Наиболее существенной характеристикой локального окружения железа является квадрупольное расщепление, отражающее, в первом приближении, асимметрию градиента электрического поля на железо. Величины квадрупольных расщеплений для исследованных стекол вполне удовлетворительно обозначают распределение железа по позициям, исходя из равнозначности соответствующих факторов Дебая—Воллера. Из рисунка следует, что воспроизводимость измерений и анализа данных оказывается в пределах точности самого метода.

Как видно из приведенных данных, для изученной серии лунных стекол обнаруживается достаточно четко выраженная тенденция, проявляющаяся в том, что квадрупольное расщепление двух низких компонент (0,8—1,3 мм/с) последовательно возрастает при постепенном сужении линии все более четко выраженных дублетов, в которых заметно увеличивается доля менее расщепленной компоненты. Сопоставление данных по стеклам с эталонами позволяет провести однозначную интерпретацию природы регистрируемых дублетов. Во всех случаях

основной вклад обеспечивают пироксеноподобные позиции железа: позиция M2 с меньшим и позиция M1 с большим квадрупольным расщеплением. Наряду с этим при изучении обоих обломков серовато-бурого стекла достоверно проявляется компонента оливиноподобного характера с квадрупольным расщеплением в области 1,4—1,5 м/с. Существенно, что доля оливиноподобной компоненты в обоих образцах близка, что свидетельствует о сравнительно однородном распределении соответствующих областей в структуре стекла.

Что же касается положения самих пироксеноподобных компонент в лунных стеклах, их квадрупольное расщепление нигде не превышает значения подобных расщеплений в эталонных кристаллических пироксенах. При этом по мере перехода от черного стекла к зеленому обнаруживается уширение линий, уменьшение величины квадрупольного расщепления и одновременное выравнивание долей обеих компонент, что, безусловно, свидетельствует о статистически более хаотическом распределении железа по позициям и повышении симметрии самого поля, приближая ее к величине, характерной для тетраэдрического окружения, например, в шпинели.

Эта тенденция, кстати, подтверждает ранее сделанный на основе анализа рентгеновских спектров эмиссии и квантового выхода для силикатообразующих атомов в стеклах вывод о том, что в стекле локальная симметрия структурных единиц выше, чем в соответствующих кристаллах, и приближается к симметрии элементарных структурных единиц в простых окислах [113]. Опираясь на эту модель стеклообразного состояния, можно полагать, что в ряду черное стекло—зеленое стекло повышается степень аморфности.

Если сравнивать данные по лунным стеклам с земными эталонами, то оказывается, что обсидиан занимает промежуточное положение, близкое к зелено-бурому лунному стеклу, т.е. он оказывается все-таки менее аморфным, чем зеленое лунное стекло. В то же время кристаллические пироксены ближе стоят к черному стеклу, что, вероятнее всего, свидетельствует о максимальной кристалличности этого образца из всей исследованной серии стекол.

На основании анализа полученных спектроскопических данных можно сделать вывод, что термическая история изученных лунных стекол резко отлична, а это, в свою очередь, свидетельствует и о различии в их происхождении. Так, наиболее аморфное зеленое стекло связано, скорее всего, с импактными процессами, тогда как для черных не исключено эндогенное происхождение либо же в их термической истории немалую роль играли процессы отжига. Так или иначе, но зеленые стекла являют пример максимально неравномерных образований.

Хотя данные мёсбауэровской спектроскопии свидетельствуют о заметном разнообразии структурных особенностей исследованных стекол, тем не менее существует один общий для всех исследованных стекол момент, а именно устойчивое распределение железа по пироксеноподобным позициям вне зависимости от генезиса и термической истории стекол. Это свидетельствует о закономерном формировании протопироксеновых структурных единиц в предкристаллизационный период, что является признаком относительно высокой степени структурированности исходных расплавов. А детали этого структурирования, получаемые с помощью различных спектроскопических и дифракционных методов, позволяют вполне достоверно судить о состоянии исходного расплава.

Изучение природных стекол с помощью рентгеновской дифрактометрии

Дифракционные исследования стекол земного и лунного происхождения проводились на дифрактометре ДРОН-2 с использованием монохроматизированного молибденового излучения мощностью 42 кВ, 30 мкА. Величина

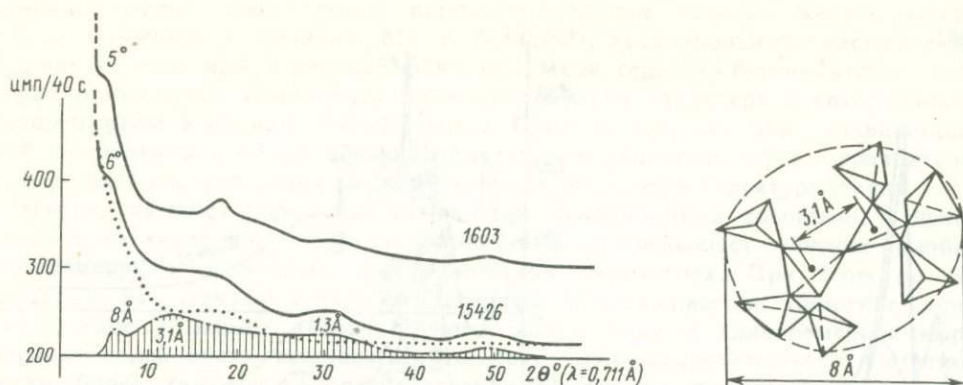
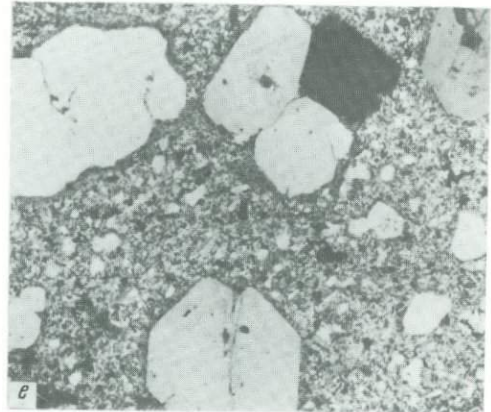
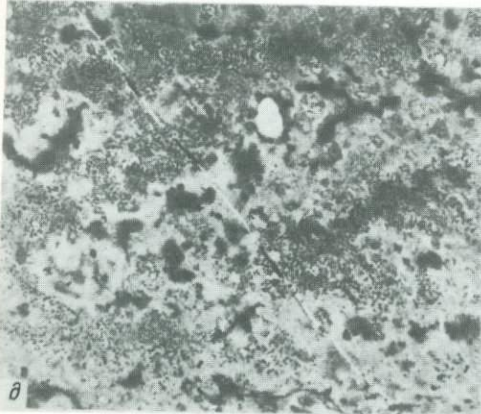
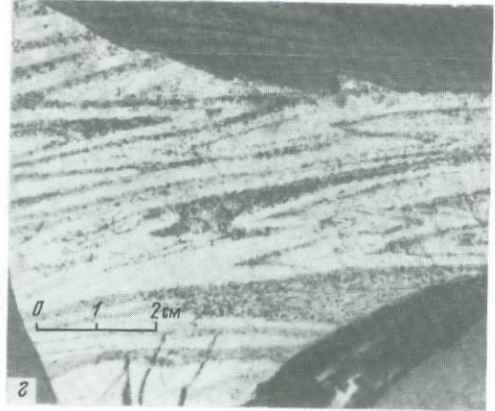
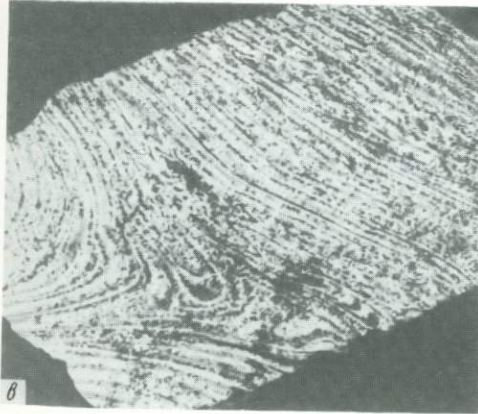
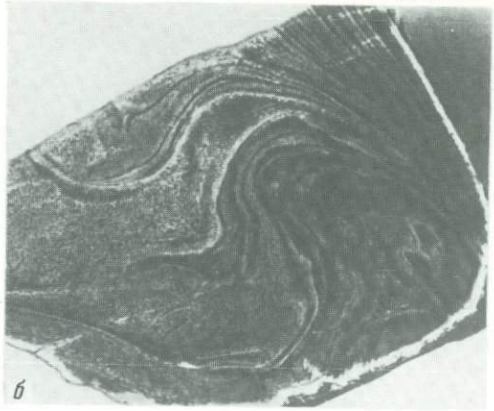
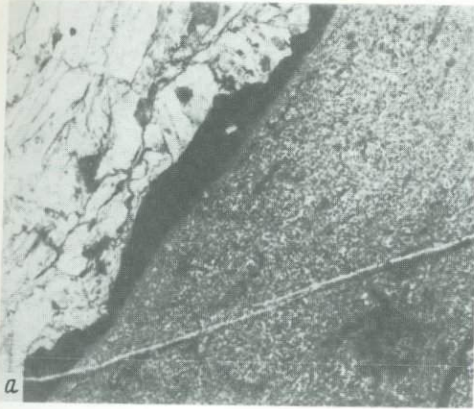


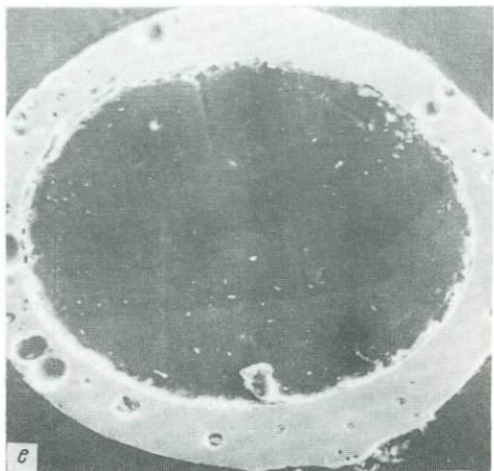
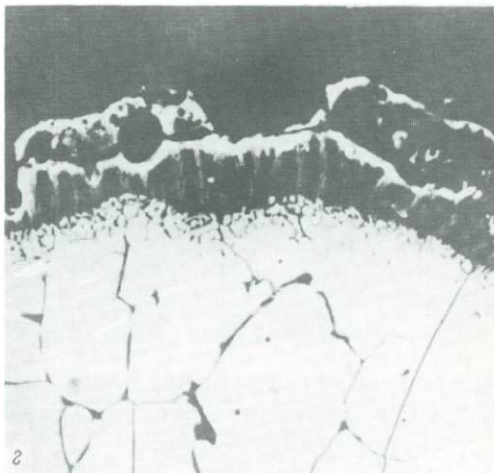
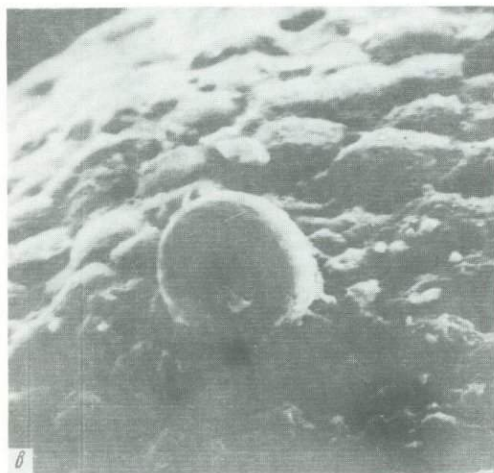
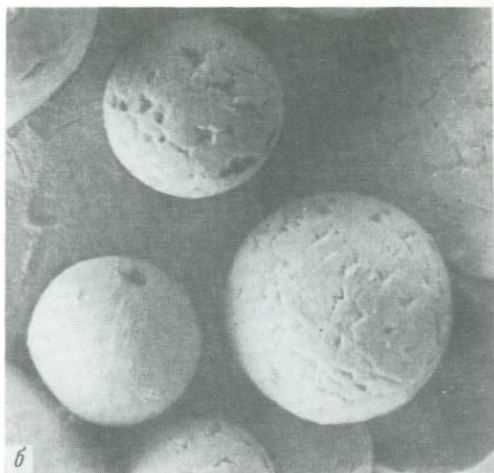
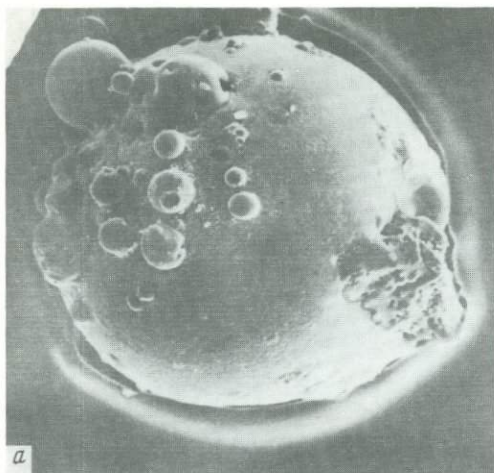
Рис. 34. Исходные и исправленные на рассеянный фон дифрактограммы лунных стекол, не содержащих кристаллические фазы. Вверху модель однородного кластера, образованного $(\text{SiO}_4)^{4-}$ группами, отвечающего дифракционному максимуму 8 Å

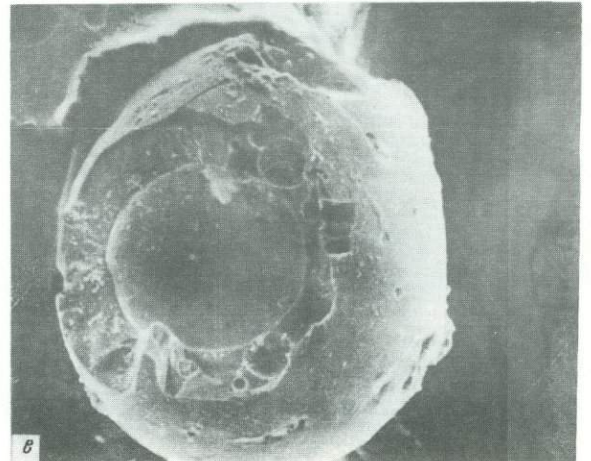
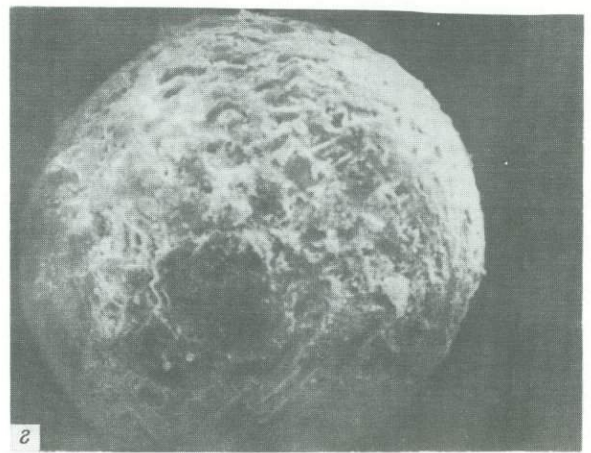
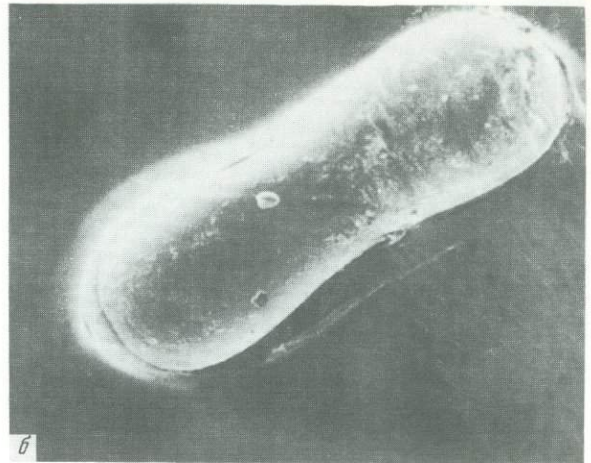
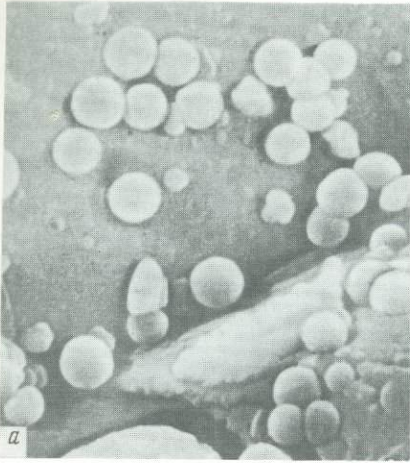
присутствие того или иного количества кристаллической фазы¹. При этом очевидно, что фазообразованию не способствует относительно кислый состав расплава. Так, среди стекловатых выбросов жаманшинского кратера выделяются разности основного (иргизиты) и кислого (жаманшиниты) состава. По-видимому, их исходная температура, условия остывания были одинаковыми. Вместе с тем в кислых стеклах фазы отсутствуют, в то время как в основных стеклах — фиксируются. С другой стороны, анализировавшиеся основные стекла близкого состава (стекловатая корка пиллоу-базальта, шлак базальта вулкана Толбачик, эндоконтактовое стекло дайки трахибазальта) заведомо формировались в разных условиях, хотя исходную температуру расплава во всех случаях можно предполагать близкой. Вероятно, стекло эндоконтакта дайки формировалось при относительно медленном остывании. В нем в отличие от других стекол как раз и фиксируются фазы. Полученные данные свидетельствуют, таким образом, о том, что выявленные в стеклах фазы не реликтовые, но новообразованные.

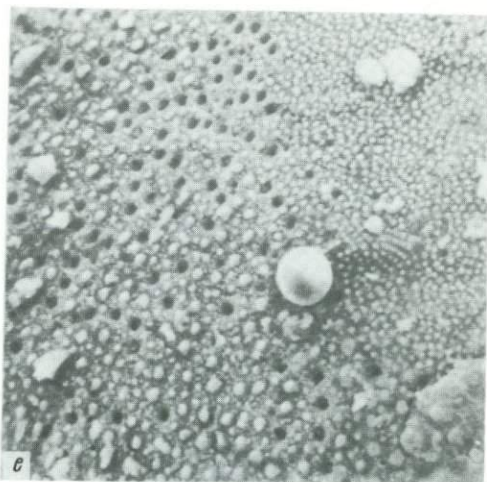
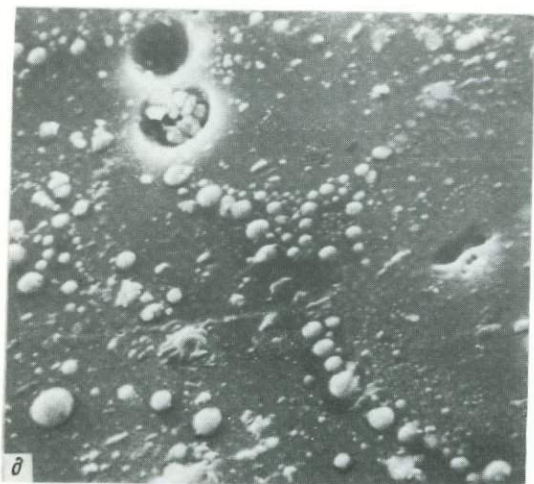
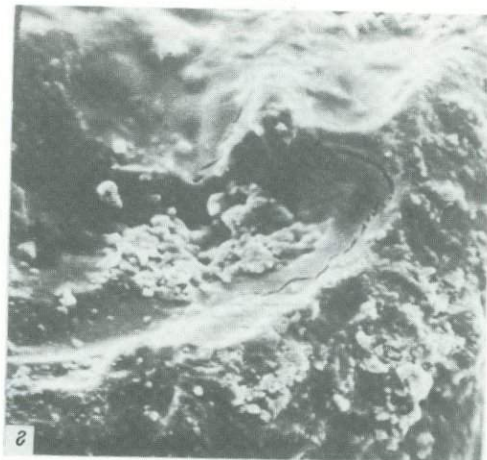
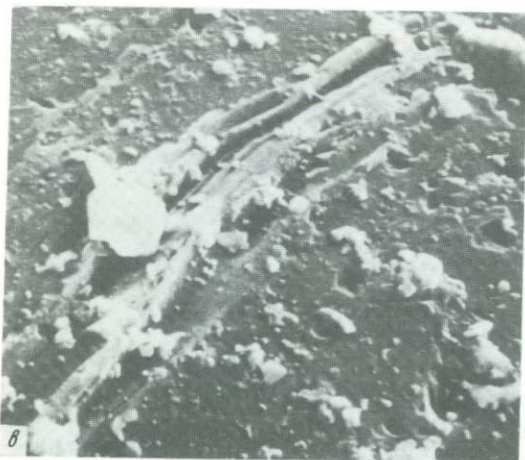
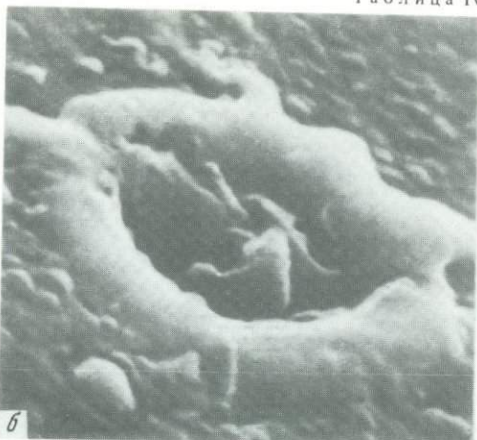
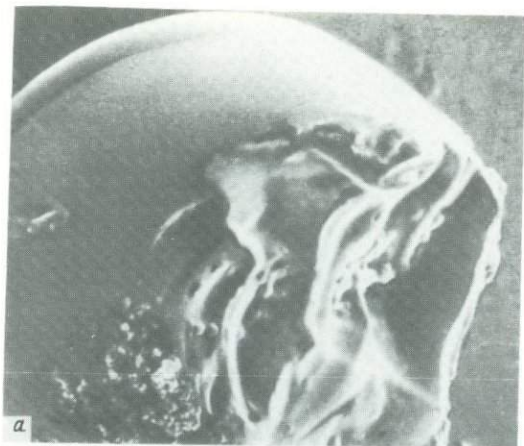
В некоторых стеклах отмечается появление таких фаз, которые нельзя вывести из обычных диаграмм состояния для соответствующих составов. Так, в молдавитах, индошинитах и фульгуритах присутствуют мелилит и геленит. Факт появления высокоглиноземистых силикатов (типа геленита) в стеклах достаточно принципиальный для понимания процессов структурирования расплавов. Действительно, и в индошините и в молдавите содержание Са слишком низко, чтобы мог быть превышен уровень насыщения мелилита в расплаве. Наличие пика мелилита в стекле означает вместе с тем, что в эволюции конкретных стеклообразующих расплавов наряду с "замороженным" этапом стеклообразования был этап, когда происходило связывание Са в неоднородности мелилитового состава. В соответствии с экспериментальными данными О.И. Яковлева, селективная агрегация Са и Al осуществляется в силикатных расплавах независимо от их состава при температурах 2500—3000°С. Таким образом, полученные нами данные позволяют предполагать, что и молдавит и индошенит формировались в неравновесном процессе из глубоко перегретых расплавов (не менее 2500—3000°С).

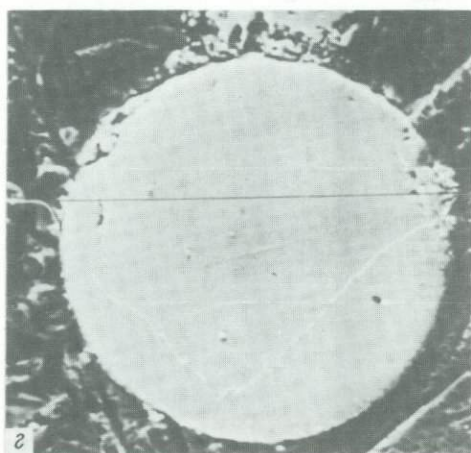
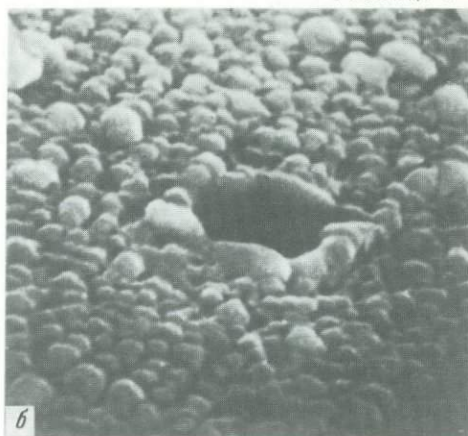
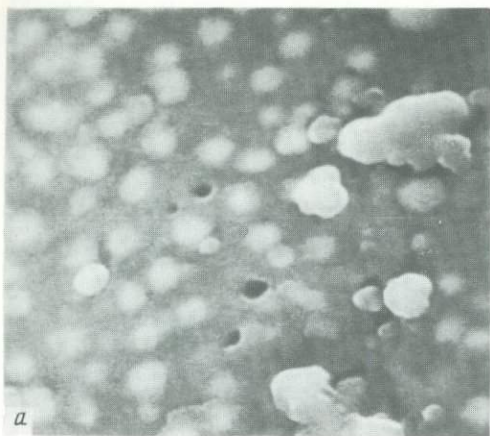
¹ Имеются в виду микрофазы, не различимые оптическими приборами.

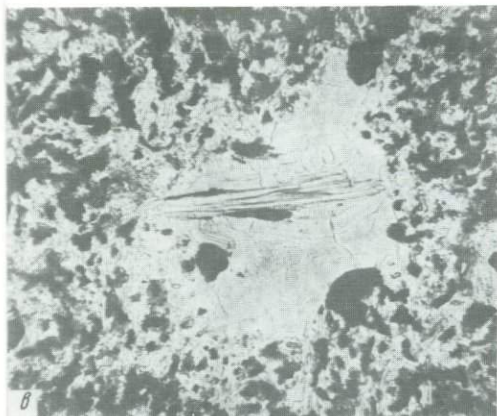
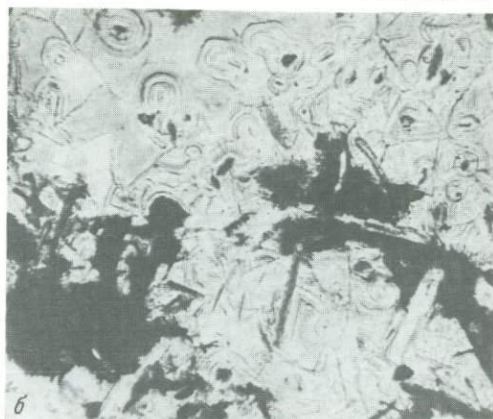
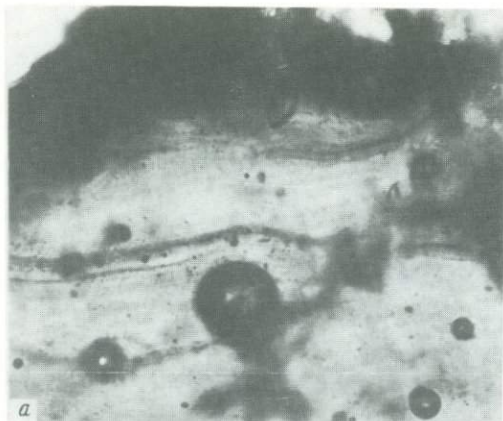


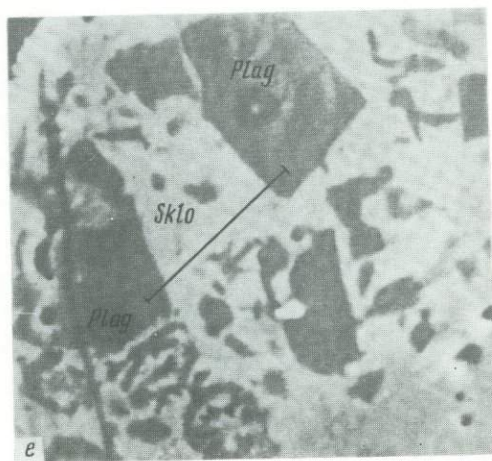
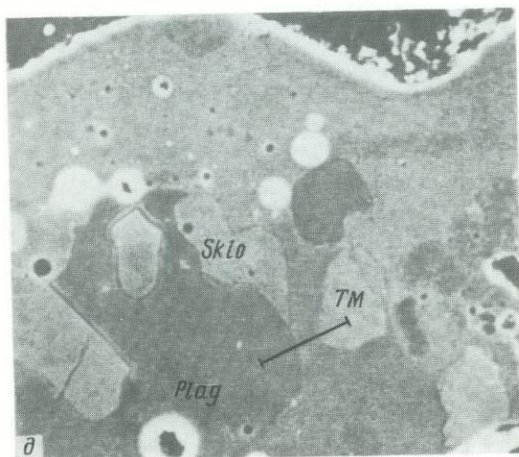
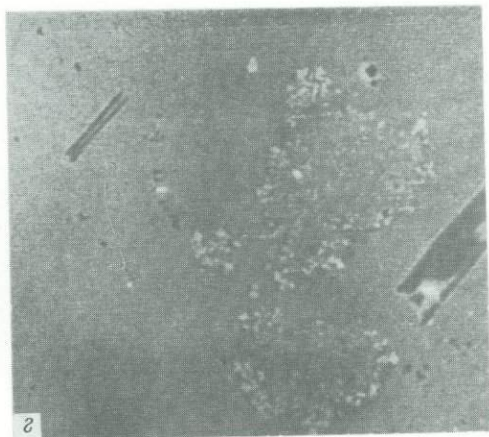
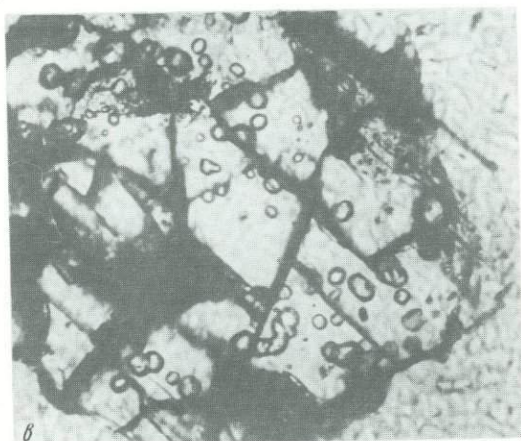
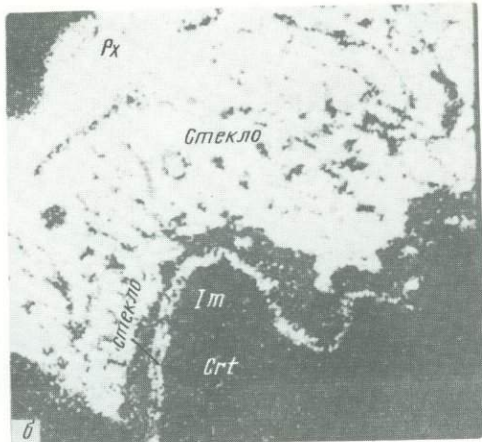
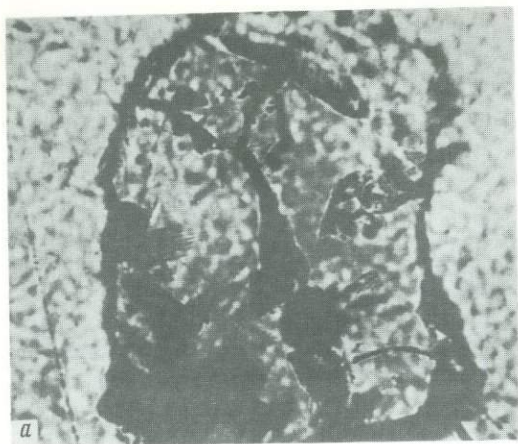


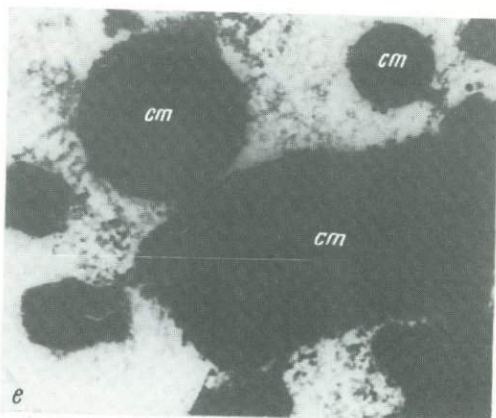
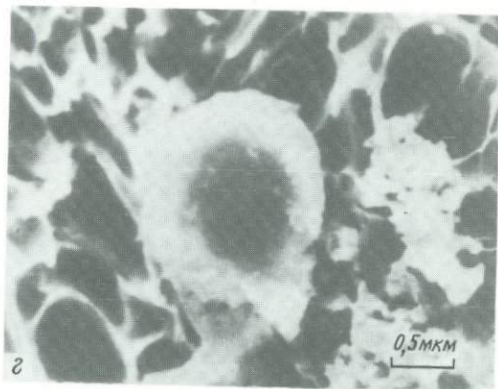
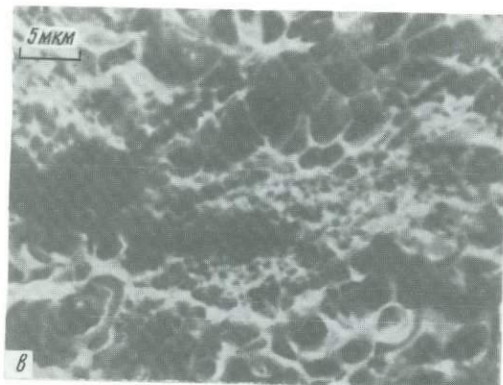
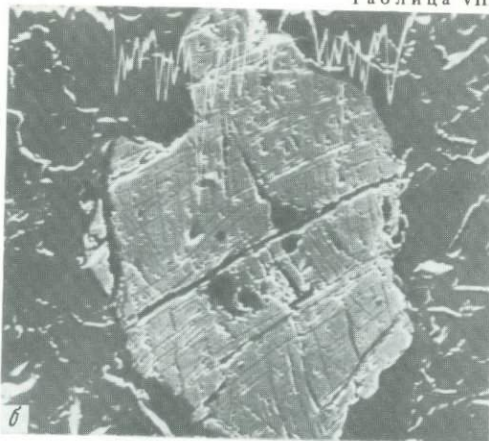
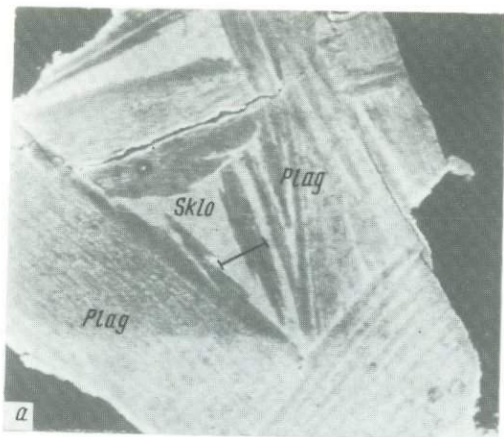




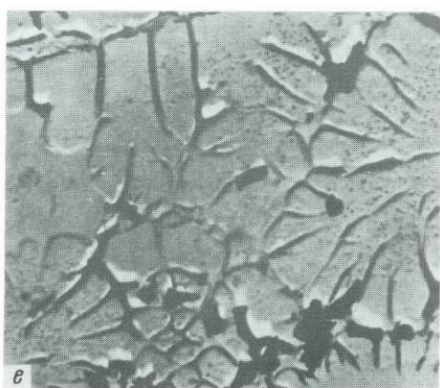
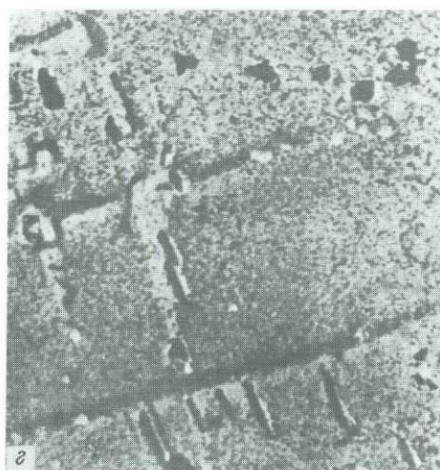
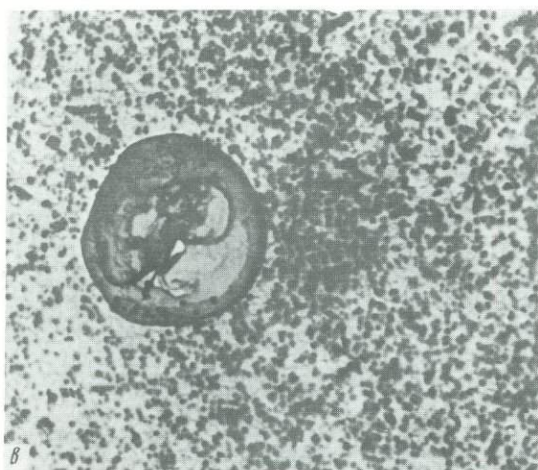
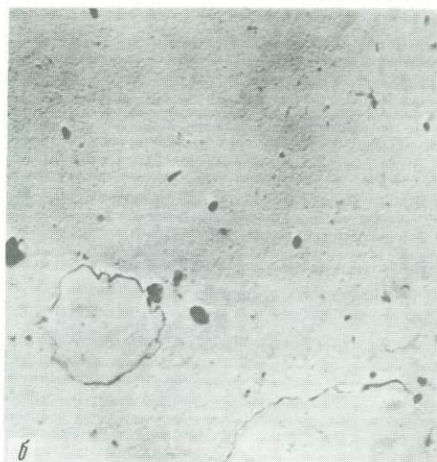
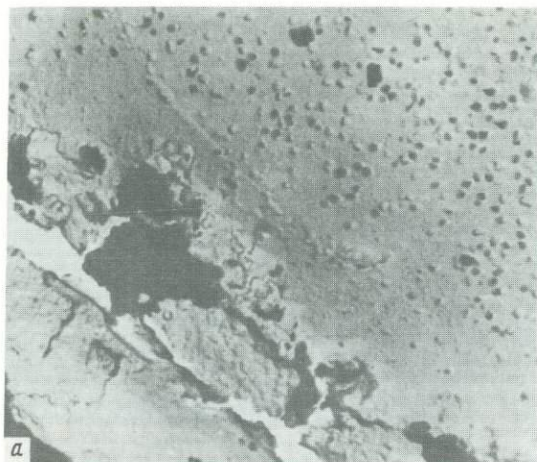


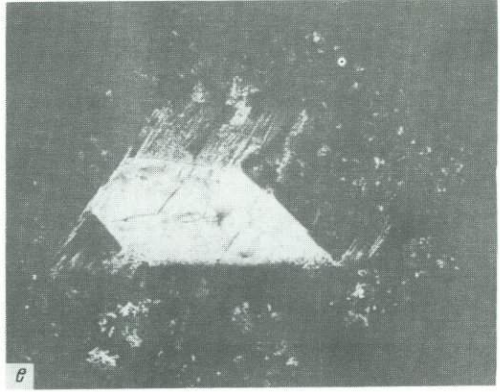
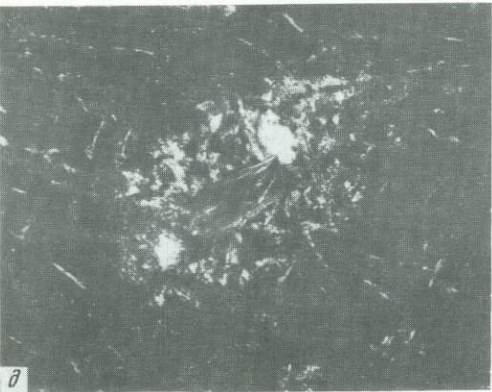
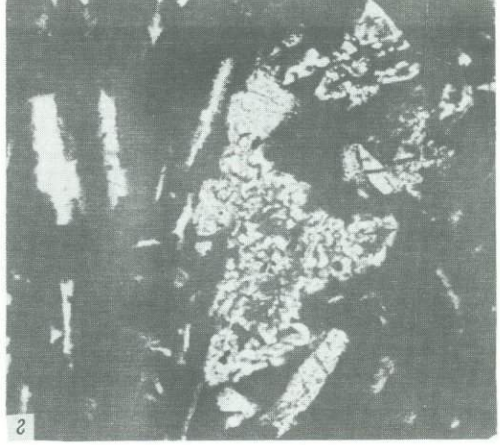
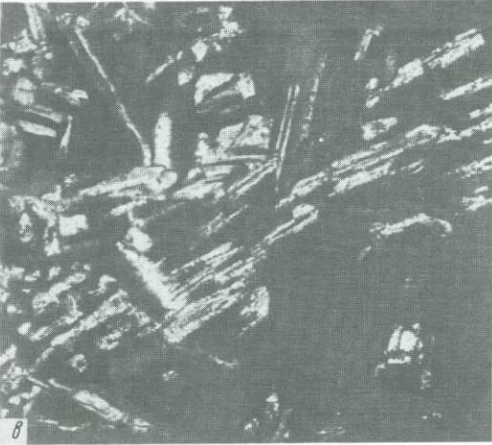
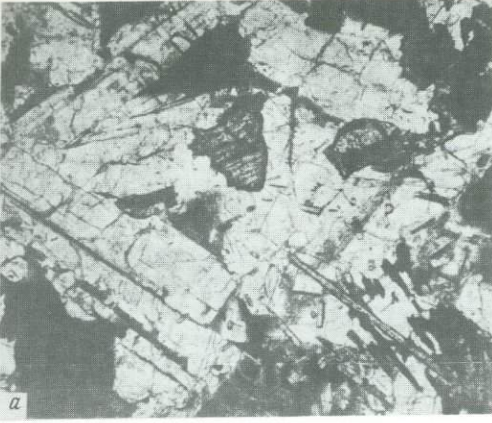


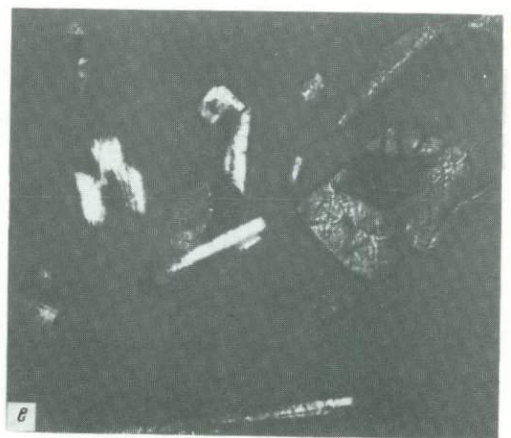
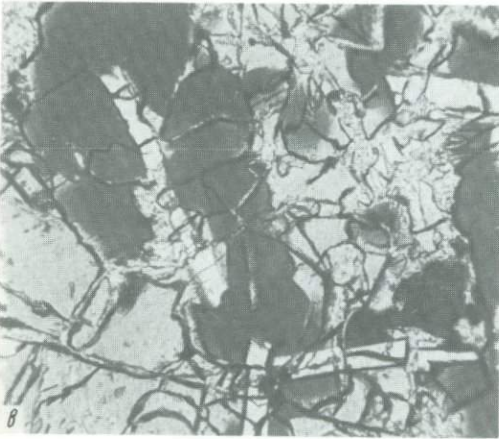
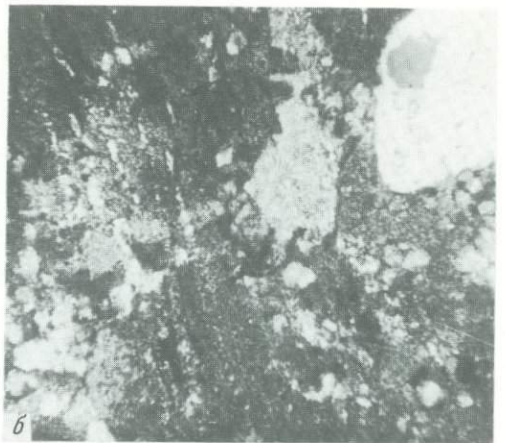
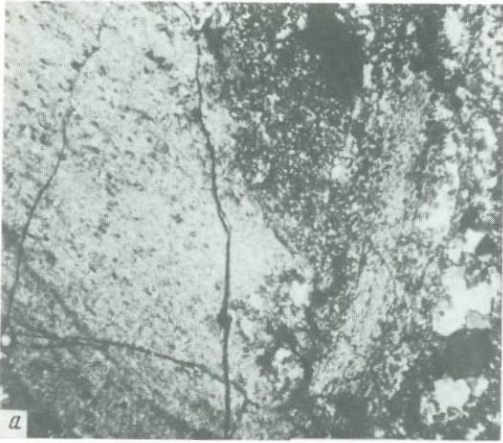


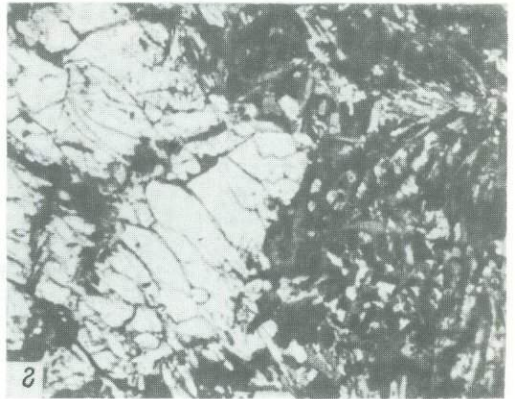
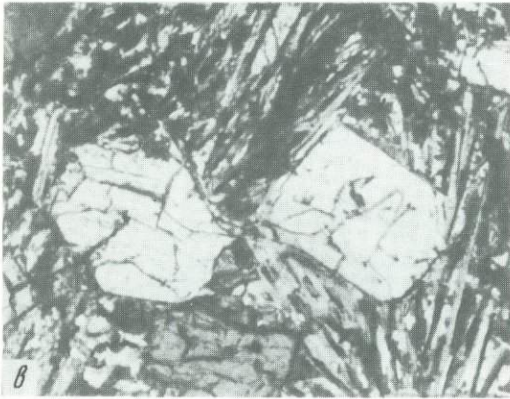
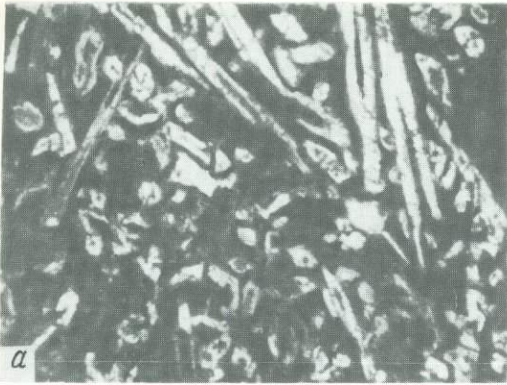


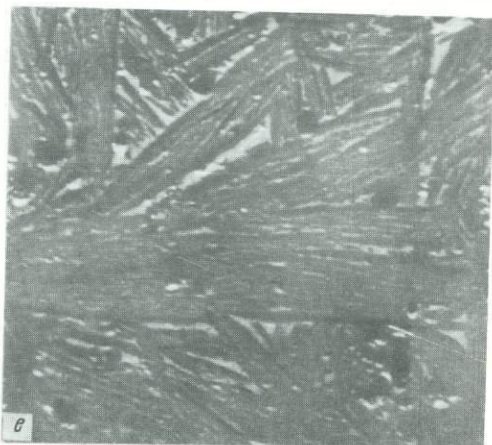
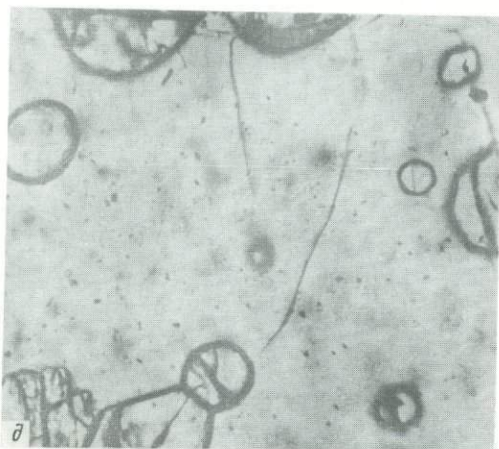
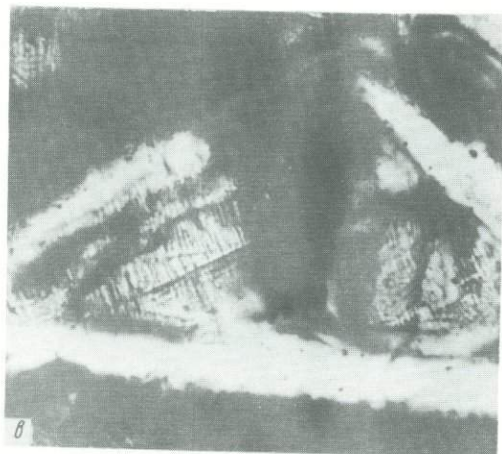
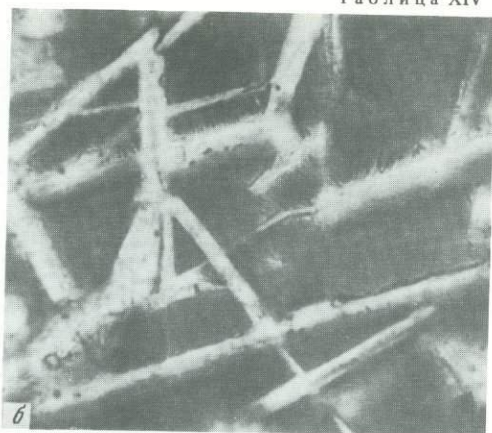
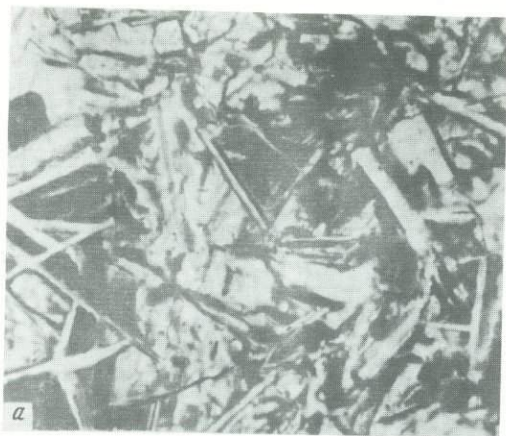


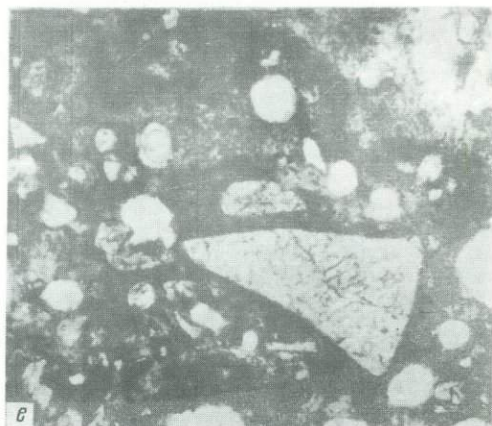
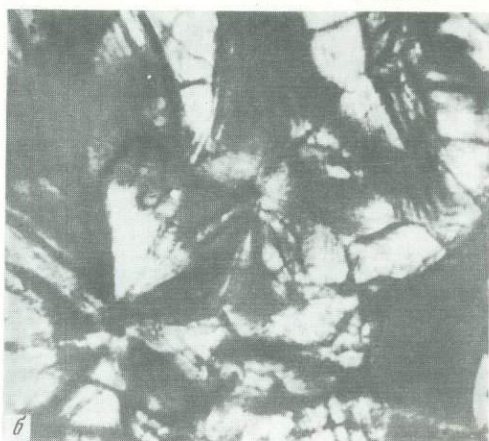


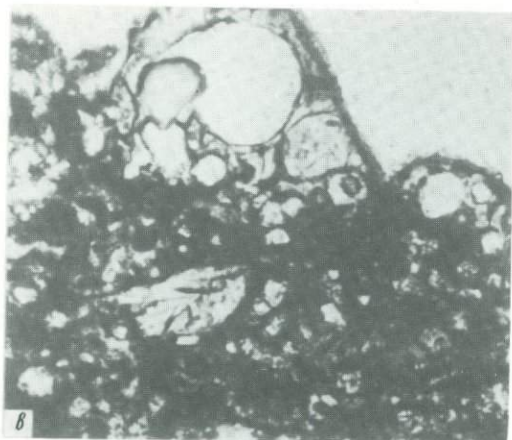
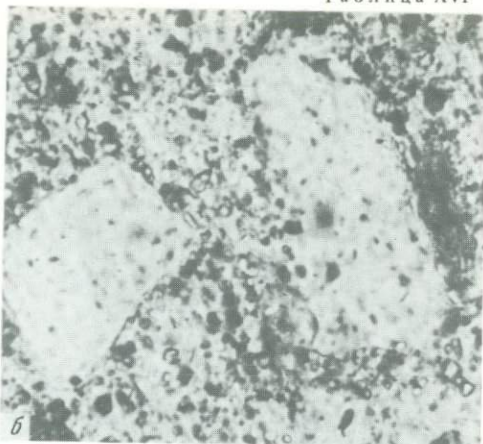
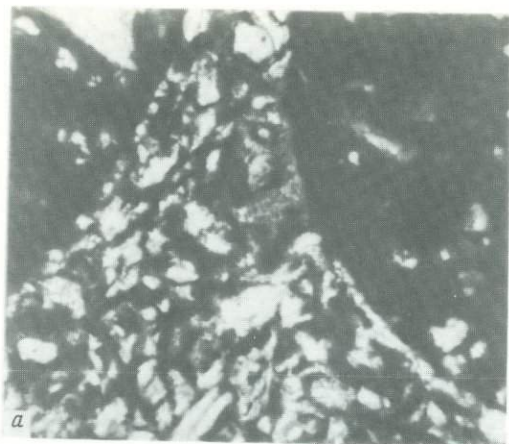












СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТЕКЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

Несмотря на чрезвычайно широкую распространенность явлений стеклообразования, до сих пор не существует не только единой теории, описывающей особенности стеклообразного состояния на атомном уровне, но и более или менее ясного представления о характере пространственного распределения атомов даже для простых двухкомпонентных стекол, не говоря уже о таких сложных системах, как природные стекла.

Господствующие представления об особенностях межатомных взаимодействий в стекле так или иначе строятся на априорном утверждении: процесс стеклообразования обуславливается нарушением дальнего порядка, тогда как характер межатомного взаимодействия внутри структурных единиц стекла и кристалла не меняется. Однако постулат этот до сих пор не получил надежного экспериментального подтверждения. Рентгеновская фотоэлектронная и эмиссионная спектроскопии позволяют получать информацию об особенностях межатомного взаимодействия в условиях ближнего порядка. Мы использовали эти методы для изучения структуры стекла, проводя сравнительное рентгеноспектральное исследование пар кристалл — стекло в силикатах, которые, обладая высокой кристаллизационной способностью, имеют канонический вид этой полосы.

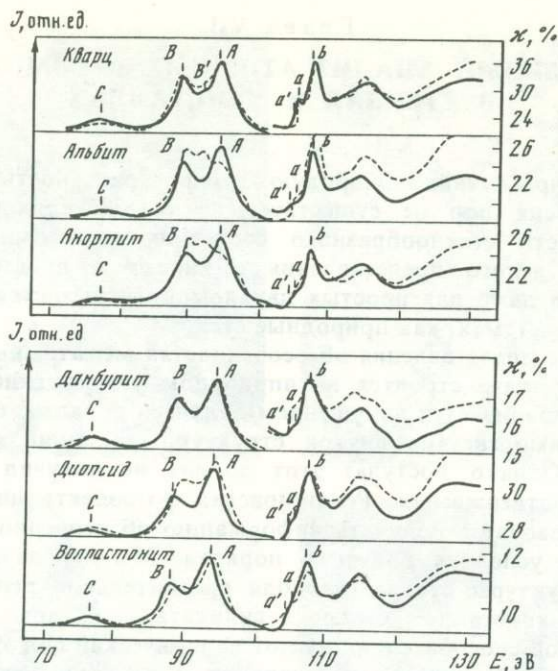
Было проведено сравнение рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров кристаллических силикатов и соответствующих стехиометрических стекол, приготовленных из кристаллических образцов. Для исследования подбирались силикатные, алюмосиликатные, силикофосфатные и титаносиликатные стекла. Так как первые три группы стекол изучались главным образом с помощью рентгеновских эмиссионных спектров и спектров квантового выхода, а для титаносиликатов широко применялась и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, то описание результатов будет строиться по методическому признаку.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

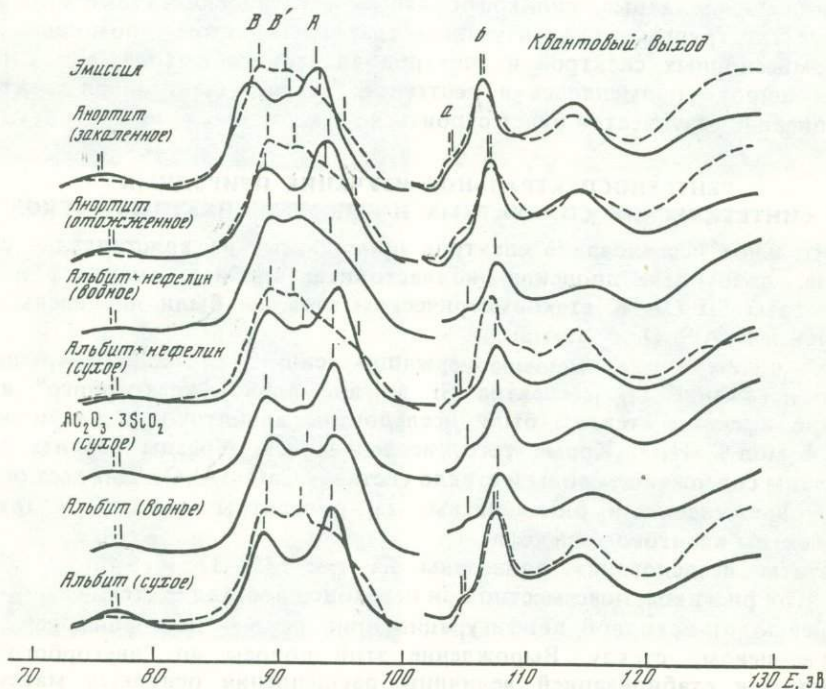
Сравнительное исследование спектров проводилось на кристаллах и стеклах из кварца, данбурита, диоксида, волластонита, альбита, анортита и синтетической фазы SiP_2O_7 . К стехиометрическим стеклам были добавлены стекла $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4$.

В связи с тем что в алюмосодержащих силикатах наличие группы OH вызывает искажение $L_{II, III}$ -спектра Si до аномально "трехгорбого" вида, в дополнение к сухим стеклам были исследованы альбитовое и альбит-нефелиновое с 4 мол. % H_2O . Кроме того, исследовались образцы перлита с высоким и низким содержанием воды и стекло состава $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Для всех образцов изучались кремниевые и алюминиевые $L_{II, III}$ -спектры эмиссии, а также K- и $L_{II, III}$ -спектры квантового выхода.

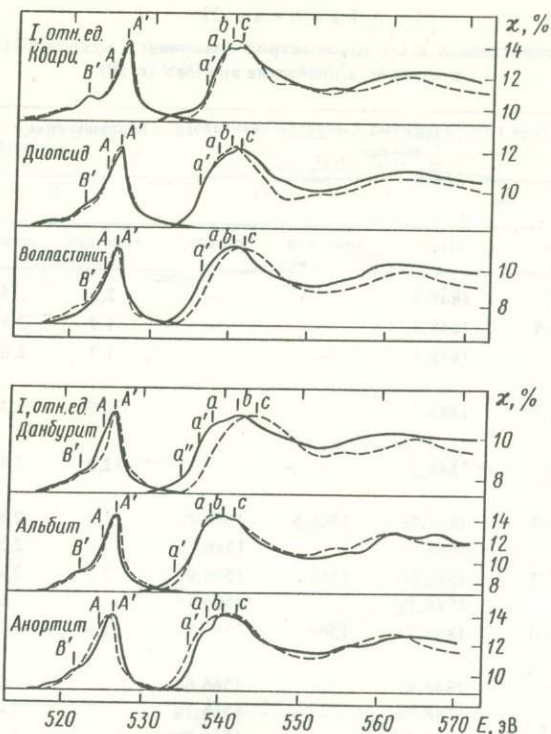
Результаты исследования приведены на рис. 35—37 и в табл. 22. Как видно из этих рисунков, повсеместно при переходе кристалл — стекло $L_{II, III}$ -полоса Si независимо от исходной конфигурации приобретает "двугорбый" вид, близкий к кварцевому стеклу. Вырождение этой полосы до "двугорбого" вида сопровождается стабилизацией величины расщепления основных максимумов $\Delta(A-B)$, которая во всех случаях оказывается близкой к 5,5 эВ, как в случае чистого SiO_2 . Одновременно эта тенденция устанавливается и для величины расщепления первых максимумов в начальной полосе поглощения: если для кристаллов $\Delta(a-b)$ находится в интервале 1,3—2,8 эВ, то в стеклах — всего



Р и с. 35. Изменение L_{II}, III -полосы при переходе из кристалла (пунктирная линия) в стекло (сплошная линия)



Р и с. 36. Изменение L_{II}, III -спектров эмиссии и квантового выхода стекол (сплошная линия) и их кристаллических аналогов (пунктирная). На спектр стекла альбит+нефелин наложен спектр кристаллического нефелина



Р и с. 37. Изменение K -спектра кислорода при переходе из кристалла (пунктирная линия) в стекло (сплошная)

лишь 1,9—2,5 эВ. То же самое, но в еще более редком виде можно наблюдать и на K -спектре квантового выхода Si: в кристаллических силикатах положение главного максимума меняется от 1848,0 до 1848,7 эВ, в то время как в стеклах этот максимум не выходит за пределы 1848,7—1848,8 эВ. Заметно унифицируется и общий контур спектра.

Для спектров алюминия характер изменения в процессе перехода кристалл — стекло достаточно близок к кремнию. Правда, при этом нужно оговорить одно обстоятельство, определяемое особенностями группировки спектров квантового выхода алюминия. В кристаллических силикатах алюминиевые K -спектры можно разделить на: 1) спектры, в которых первый низкоэнергетический максимум (c) оказывается интенсивнее всех последующих (альбит, нефелин и т.д.), и 2) спектры с редуцированным максимумом (c), при этом два следующих максимума (d и f) имеют интенсивность равную или более высокую, чем максимум c . Такой характер спектра квантового выхода присущ оксианионам Al, во второй координационной сфере которых находится и протон, или элементы с доступными для вовлечения в химическую связь p - или d -вакантными орбиталями, такие, например, как Be и Ca. Этот тип спектра наблюдался нами в гибbsite, анортите, берилле, высокоглиноземистых Ca-содержащих пироксенах [19].

Влияние второй координационной сферы аналогичным образом проявляется и на L_{II} , III-спектрах квантового выхода Al. Так, у Be- и Ca-содержащих алюмосиликатов и силикатов Al (гроссуляр, берилл, анортит, высокоглиноземистые пироксены) низкоэнергетический максимум (a) заметно редуцирован. Особенно наглядно эта редукция проявляется при сравнении альбита и анортита: у альбита интенсивность начального максимума (a) в 2 раза выше, чем

Характеристика K и $L_{II, III}$ -спектров квантового выхода в стеклах и их кристаллические аналоги (в эВ)

Минерал	Положение 1-го максимума K -спектра квантового выхода				Величина расщепления $\Delta(a-b)L_{II, III}$ -спектра квантового выхода			
	Si		Al		Si		Al	
	кристалл	стекло	кристалл	стекло	кристалл	стекло	кристалл	стекло
α -Кварц SiO_2	1848,7	1848,8	—	—	2,2	2,5	—	—
SiP_2O_7	1848,5	1848,8	—	—	1,9	2,4	—	—
Данбурит	1848,6	1848,8	—	—	1,3	2,0	—	—
$CaB_2Si_2O_8$								
Диопсид	1848,7	1848,7	—	—	1,7	2,3	—	—
$CaMgSi_2O_6$								
Волластонит	1848,7	1848,7	—	—	2,0	2,1	—	—
$CaSiO_3$								
Альбит	1848,3	1848,7с	1566,5	1566,4с	2,2	2,4с	2,6	3,0с
$NaAlSi_3O_8$		1848,8в		1566,6в		2,5в		3,3в
Анортит	1848,3	1848,8о	1566,2	1566,9о	2,2	2,4о	2,4	2,4о
$CaAl_2Si_2O_8$		1848,3з		1566,8з		1,9з		2,9з
Нефелин	1848,0	1848,7	1566,5	1566,5	2,8	2,3	3,1	2,7
$KNa_3[AlSiO_4]_4$								
Альбит-нефелиновая смесь	—	1848,8с	—	1566,6с	—	2,2с	—	2,8с
		1848,7в		1566,7в		2,4в		2,9в
$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	—	1848,8	—	1566,9	—	2,3	—	2,7
$3CaO \cdot 5Al_2O_3$	—	—	—	1566,9	—	—	—	2,9
Перлит А	—	1848,7	—	1566,4	—	2,2	—	3,1
Перлит Д	—	1848,7	—	1566,7	—	2,5	—	3,3

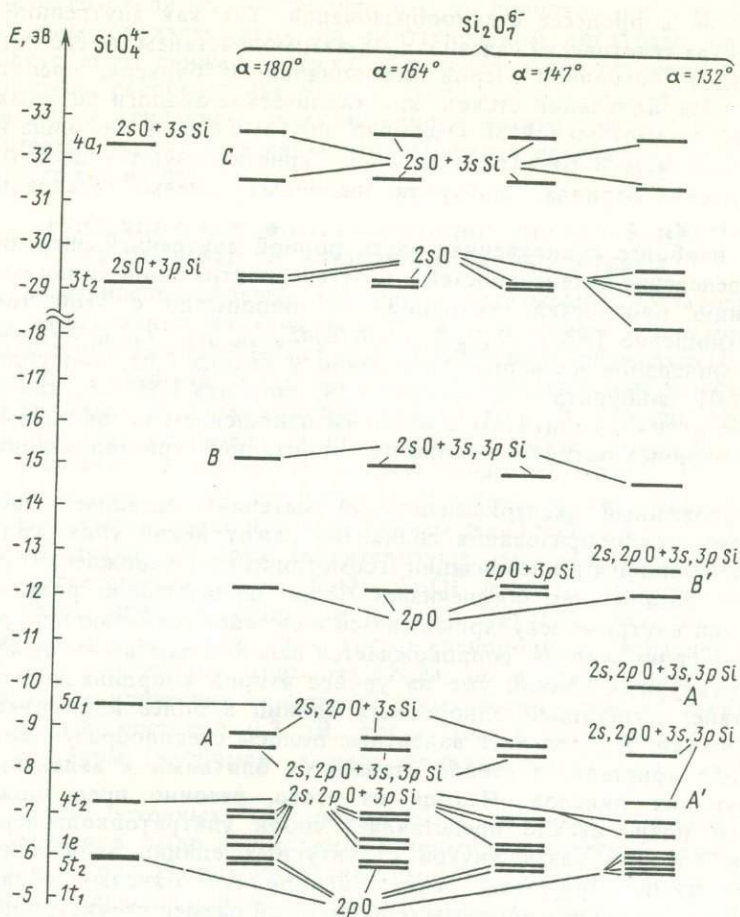
с — сухое, в — водосодержащие, о — отожженное, з — закаленное.

у анортита. При переходе же кристалл — стекло столь резкая специализация спектров Al снимается и, так же как в случае Si, происходит их усреднение, в результате которого K -спектр квантового выхода Al во всех стеклах приобретает вид, близкий к альбиту и нефелину, а в $L_{II, III}$ -спектре растет величина $\Delta(a-b)$.

Весьма примечательно, что аналогичный процесс наблюдается и в системе $SiO_2-P_2O_5$. Правда, в этом случае кристаллическая фаза SiP_2O_7 имеет аномальный "трехгорбый" $L_{II, III}$ -спектр не на кремнии, а на фосфоре, но в стекле он тоже возвращается к обычному "двугорбому" виду, характерному для ортофосфатов.

Итак, суммируя результаты рентгеноспектрального сравнения кристаллических силикатов и стехиометрических стекол, можно утверждать, что в процессе перехода кристалл — стекло характер межатомного взаимодействия внутри структурных группировок, образующих анионный радикал исходного кристалла, в стекле становится близким к соответствующему окислу (SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, P_2O_5 и т.д.).

Если обратиться к результатам теоретических расчетов силикатообразующих кластеров, то оказывается, что характер вырождения $L_{II, III}$ -полосы Si в стеклах до вида, близкого к SiO_2 , больше всего соотносится со структурой энергетических уровней однородных незамкнутых кластеров типа Si_2O_7 , Si_3O_{10} , Si_4O_{13} , у которых угол Si—O—Si не меньше, чем 145° . Это особенно наглядно проявляется на стеклах диопсидового и волластонитового состава, где максимум B , соот-



Р и с. 38. Схема молекулярных орбиталей группы $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ при разных значениях углов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (α)

ветствующий σ -связывающим МО, имеющим $3s$ -характер Si , резко сужается и смещается в низкоэнергетическую сторону на $\sim 1,2-1,5$ эВ.

Возвращаясь к расчетам идеализированных групп $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ с углом $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, равным $145-180^\circ$, и этих же групп, взятых из структур диопсида и волластонита (рис. 38), можно видеть, что сокращение расстояний между уровнями, заселенными $3s\text{AOSi}$, отвечающее сужению максимума B , соответствует идеализации самих кремнекислородных тетраэдров и спрямлению межтетраэдрического угла, т.е. в силикатных стеклах, помимо нарушения дальнего порядка, происходит и перестройка внутритетраэдрических связей в сторону их большей эквивалентности.

Особый интерес представляет переход кристалл — стекло в силикатах с анионным радикалом смешанного состава. Поскольку эти силикаты в кристаллическом состоянии отличаются "трехгорбым" характером $L_{II, III}$ -полосы Si , то, исходя из расчетов соответствующих кластеров, относительное увеличение интенсивности максимумов в низкоэнергетической части спектра можно объяснить усилением связывающей роли π -орбиталей внутри групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, или, иными словами, усилением π - π -взаимодействия. Следовательно, преобразование "трехгорбой" $L_{II, III}$ -полосы Si до "двугорбой", которая отвечает значительному пространственному разделению σ - и π -связей, является результатом снятия π - π -

взаимодействия в процессе стеклообразования. Так как внутренний максимум B' $L_{II, III}$ -спектра генетически связан с π — π -взаимодействием, то его интенсивность может служить оценочной мерой потенциального барьера, препятствующего спонтанной кристаллизации стекол, кристаллические аналоги которых обладают "трехгорбой" $L_{II, III}$ -полосой Si. Очевидно, поэтому стекла диопсида и волластонита, где максимум B развит очень слабо, кристаллизуются достаточно легко, тогда как стекла берилла, данбурита, щелочных полевых шпатов не кристаллизуются совсем.

Так как наиболее существенная часть полной внутренней энергии электронной, а распределение интенсивностей в рентгеноспектральной линии соответствует распределению плотностей состояний, то любопытно с этой точки зрения сравнить отношение $\int EN(E)dE_{\text{кристалл}}/\int EN(E)dE_{\text{стекло SiO}_2}$ $L_{II, III}$ -полосы для перечисленных минералов и кварца. Оно равно у кварца 1,05, диопсида 1,02, волластонита 1,01, данбурита 1,70, альбита 1,58, анортита 1,55, т.е., как показывают приведенные оценки, силикатам с высоким отношением необходимы значительные активационные затраты на процесс спонтанной кристаллизации исходных стекол.

Итак, изложенный экспериментальный материал позволяет предположить, что в основе стеклообразования силикатов лежит некий универсальный механизм, заключающийся в идеализации (геометрическом вырождении) структурных единиц. Эта идеализация обеспечивает более значительную роль σ -орбиталей в образовании внутримолекулярных связей и снижает связывающую роль π -орбиталей, что, в свою очередь, сопровождается ослаблением взаимодействия разнородных структурных единиц уже на уровне второй координационной сферы и, как следствие, сегрегацией однородных единиц в более или менее протяженные группировки. В результате валентные полосы стеклообразующих элементов при переходе кристалл — стекло становятся близкими к валентным полосам соответствующих окислов. Исходя из этого, резонно предположить, что в структурном плане стекло представляет собой ультратонкодисперсную смесь окислов, в которой связь внутри структурных единиц значительно сильнее, чем между ними. При этом размер однородных окисных областей может колебаться от нескольких ангстрем (собственный размер структурной единицы — случай неупорядоченной кристаллической структуры) до нескольких сотен ангстрем (состояние ликвации). Границы между отдельными областями представляют, вероятно, переходную область, в которой перемешивание разнородных структурных единиц более высокое, чем внутри самих областей, и от этих границ, скорее всего, и происходит развитие кристаллических фаз.

Специальный интерес представляют рентгеновские спектры водосодержащих стекол. Как видно из рис. 38 и табл. 21, наличие воды приводит к еще большей величине расщепления $\Delta(b-a)$ $L_{II, III}$ -спектра квантового выхода Al, которая растет, как известно [19], с уменьшением эффективного заряда. Следовательно, в водосодержащих стеклах ковалентность связи Al—O значительно выше, чем в сухих стеклах и в кристаллах, вероятно, за счет локализации протона именно вблизи алюмокислородных групп. Дополнительным подтверждением этого обстоятельства является то, что спектры квантового выхода Si очень слабо реагируют на присутствие воды в стеклах.

Вместе с тем для "водных" стекол очень развита структура $L_{II, III}$ -спектра Si эмиссии в области до -92 эВ, которая проявляется в виде внутреннего максимума B , достигающего наибольшей интенсивности в водном альбитнефелиновом стекле. Эта структура, как было установлено [19], обусловлена возмущающим действием AlO_5^- -групп на SiO_4^- -тетраэдр. Аналогичное изменение $L_{II, III}$ -спектра эмиссии вызывают и алюмокислородные октаэдры, часть вершин которых заблокирована протонами, как это видно на примере топаза и пиррофиллита. Но в любом случае появление внутреннего максимума B может

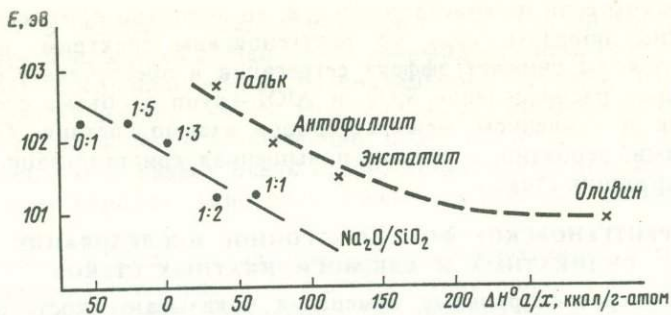
служить признаком если не кристалличности, то довольно протяженного дальнего действия. Таким образом, судя по рентгеновским спектрам, присутствие в стекле молекул воды снижает эффект сегрегации и обеспечивает статистически более однородное распределение SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} -групп в объеме стекла, которое сопровождается и усилением межкластерного взаимодействия. С последними обстоятельствами, вероятно, и связана повышенная кристаллизационная способность водосодержащих стекол.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Так как рентгеноспектральные измерения показывают достаточно высокое постоянство эффективных зарядов Si и Al в силикатных и алюмосиликатных стеклах, это обстоятельство не может не отразиться на энергии связи ($E_{\text{св}}$) остовных электронов этих элементов. Были исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры ряда двух- и трехкомпонентных стекол. В первую очередь была предпринята попытка установить зависимость $T_{\text{св}}$ $2p$ -электронов Si от типа радикала на объектах с однородным катионным составом. Из чистых реактивов Na_2O и SiO_2 были синтезированы стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с последовательно уменьшающимся отношением $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 2:3, 1:2, 1:3, 1:5. Гипотетическими анионами, которые характеризуют этот ряд синтезированных стекол, будут соответственно $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$ и $\text{Si}_5\text{O}_{11}^{4-}$. В качестве конечного члена ряда было принято кварцевое стекло. Энергия связи $\text{Si}2p$ -электронов с возрастанием степени ассоциации кремнекислородных тетраэдров (в форме гипотетических комплексных анионов) росла, но в значительно меньшей степени, чем в кристаллических силикатах. Химический сдвиг от стекла $\text{Si}_3\text{O}_8^{4-}$ к кварцевому стеклу составил 0,7 эВ, тогда как в силикатах с однородным катионным составом (например, в ряду оливин—талк) этот сдвиг достигал 2,0 эВ.

Энергию связи остовных электронов Si с различным типом анионного радикала естественно было сопоставить с термодинамической характеристикой этих радикалов. На рис. 39 приводится зависимость $E_{\text{св}}\text{Si}2p$ -электронов от энтальпии образования кремнекислородного радикала $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$ (ΔH° а/х) для ряда оливин — энстатит—антофиллит—талк и для ряда натрий-силикатных стекол (нижняя кривая). Значения энтальпий радикалов заимствованы из работы "Термические константы веществ", а для гипотетических радикалов стекол эти значения найдены интерполяцией по данным той же работы. Как видно из рис. 39, существует отчетливая корреляция между энергией связи электронов и энтальпией образования, но точки, фиксирующие энергии связи $2p$ -электронов в ряду кристаллических магнезиально-железистых минералов, за исключением оливина, лежат выше соответствующих точек для натрий-силикатных стекол. Смещение точек в данном случае связано с влиянием катионного состава, так как химические сдвиги, обусловленные сменой типа радикала при качественно однородном составе и, наоборот, изменением состава катионов при одном и том же типе радикала соизмеримы. Так что в общем случае корреляция между энергией связи электронных уровней Si и типом кремнекислородного радикала при количественно и качественно неоднородном катионном составе закономерно отсутствует, что затрудняет оценку эффективного заряда Si в многокомпонентных стеклах по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для выявления отличий в энергиях связи остовных электронов четырех- и шестикоординированного алюминия в алюмосиликатных стеклах использовалась система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой при давлении 1 атм были синтезированы стекла, характеризующиеся следующим отношением окислов: 1,5:0,5:6; 1:1:6 (альбитовое стекло); 1:1:4 (жадеитовое стекло); 1:1:2 (нефелиновое стекло). В этих стеклах, согласно [2], алюминий находится в четверной координации.



Р и с. 39. Зависимость энергии связи $2p$ -электронов Si от энтальпии образования кремнекислородных радикалов

Верхняя кривая — для магнезиальных силикатов, нижняя — для системы Na_2O-SiO_2

В качестве образцов стекол, содержащих Al^{VI} , были взяты стекла состава 0:1:3 (при давлении 1 атм) и 1:1:4 (жадеитовое стекло, полученное закалкой после плавления при 35000 атм, т.е. в области устойчивости жадеита). Присутствие шестикоординированного алюминия в этих стеклах косвенно подтверждено измерениями их плотности и показателя преломления, расчетом парциальных свойств Al_2O_3 и сопоставлением результатов с литературными данными по Al^{IV} и Al^{VI} . Сравнение положений линий Al $2p$ -электронов для образцов, содержащих алюминий в анионной форме, показало практически их полную идентичность ($E_{св} = 74,5$ эВ). Положение этой линии в жадеитовом стекле с алюминием в шестерной координации по отношению к тому же стеклу с Al^{IV} изменилось незначительно (74,7 эВ). В безнатриевом же алюмосиликатном стекле энергия связи Al $2p$ -электронов возросла до 75,5 эВ. Столь существенный сдвиг по отношению к алюмосиликатам с Al^{IV} обусловлен, возможно, в большей степени отсутствием щелочного катиона, чем переходом $Al^{IV}-Al^{VI}$, т.е. в стеклах, как и в кристаллических силикатах, $2p$ -энергия связи $2p$ -электронов Al^{IV} и Al^{VI} не является фиксированной величиной.

Положение $2p$ -электронов Si в изученных алюмосиликатных стеклах характеризуется значительным постоянством (102,7—102,9 эВ), лишь для жадеитового высокобарического стекла оно смещается на 0,5 эВ в сторону низких значений энергии связи.

Итак, в силикатных стеклах энергия связи Si и Al хотя и значительно слабее, чем в кристаллических силикатах, но меняется. Однако маскирующие эффекты катионного состава не дают возможности соотнести замеченные сдвиги непосредственно с особенностями кремнекислородного и алюминий-кремнекислородного радикала. Поэтому данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при исследовании деталей химической связи Si—O и Al—O в силикатных стеклах могут играть лишь вспомогательную роль при совмещении спектров в единой энергетической шкале, и то лишь при условии однородного катионного состава.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ И РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Хотя рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при исследовании поведения Al и Si в кристаллических и стеклообразных силикатах оказывается малоэффективной, но при изучении кристаллических титаносиликатов она дала ряд ценных сведений по особенностям взаимодействия Ti со своим ближайшим окружением.

Таблица 23

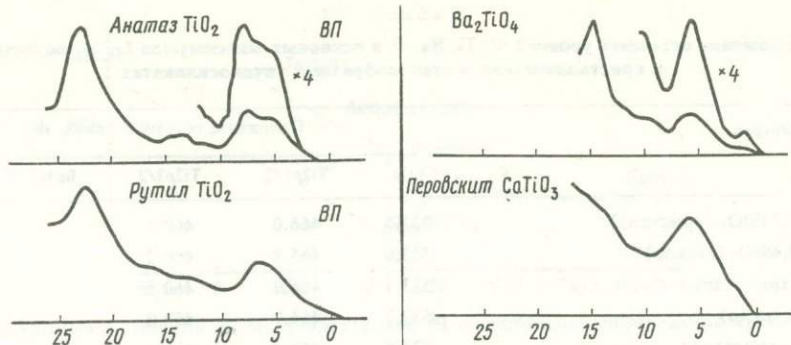
Положение остовных уровней Si, Ti, Ba, O и основных максимумов $L_{II, III}$ -полосы Si в кристаллических и стеклообразных титаносиликатах

Минерал	Положение остовных линий, эВ				
	O1s	Ti2p1/2	Ti2p3/2	Ba4p1/2	Si2p
0,06TiO ₂ + 0,94SiO ₂ (кристалл)	532,8	466,0	460,6		103,6
0,06TiO ₂ + 0,4SiO ₂ (стекло)	533,0	465,8	460,2		103,5
Na ₂ TiSiO ₅ (кристалл)	533,1	466,0	460,6		102,3
Na ₂ TiSiO ₅ (стекло)	532,7	464,7	459,0		103,3
Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁ (кристалл)	533,6	466,3	460,4		102,6
Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁ (стекло)	532,7	464,6	458,9		103,2
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (кристалл)	533,8	467,8	462,0	178,6	102,5
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (стекло)	533,2	466,8	461,1	180,8	103,0
TiO ₂ (рутил)	531,0	464,4	458,8		
TiO ₂ (анатаз)	531,0	464,8	459,0		
Ba ₂ TiO ₄	533,4	466,9	461,2	180,6	

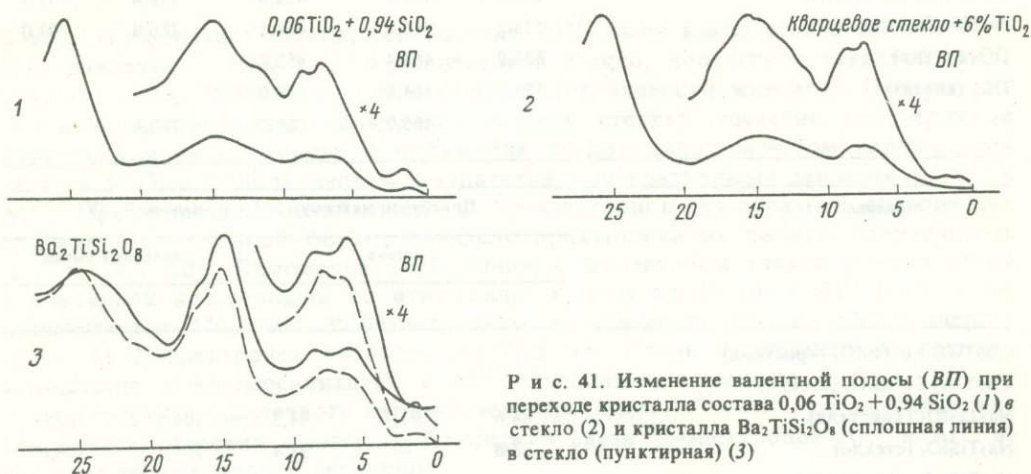
Минерал	Положение максимумов $L_{II, III}$ -полосы Si, эВ				
	эмиссии		квантовый выход		
	B	B'	A	a	b
0,06TiO ₂ + 0,94SiO ₂ (кристалл)					
0,06TiO ₂ + 0,4SiO ₂ (стекло)					
Na ₂ TiSiO ₅ (кристалл)	88,6	91,7	94,3	104,4	107,6
Na ₂ TiSiO ₅ (стекло)	88,6	—	94,4	104,1	108,0
Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁ (кристалл)					
Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁ (стекло)					
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (кристалл)	88,6	91,3	94,3	104,7	107,4
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (стекло)	88,8	—	94,4	104,8	107,6
TiO ₂ (рутил)					
TiO ₂ (анатаз)					
Ba ₂ TiO ₄					

Поэтому наряду с силикатными и алюмосиликатными стеклами было решено исследовать и ряд титаносиликатных стекол, приготовленных из минералов, содержащих титан в различных координационных состояниях. Объектами исследования были стеклообразные Ba₂TiSi₂O₈, Na₂TiSiO₅, Na₂TiSi₄O₁₁, а также твердый раствор 0,06TiO₂ + 0,94SiO₂. Для них изучались $L_{II, III}$ -полоса Si, а также положение остовных уровней Ba, Ti, Si и O. Кроме того, для твердого раствора 0,06TiO₂ + 0,94SiO₂ и фресноита (и в кристаллическом, и стеклообразном состоянии) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре исследовалась валентная полоса в интервале энергий связи 0—25 эВ. Результаты исследования приведены в табл. 23 и на рис. 40, 41.

Как видно из таблицы, эмиссионная часть $L_{II, III}$ -полосы Si кристаллических титаносиликатов в той или иной мере осложнена дополнительным внутренним максимумом B в области энергий перехода ~91,5 эВ, одновременно отмечается и некоторое снижение интенсивности максимума B' по сравнению с кристаллическим



Р и с. 40. Валентная полоса (ВП) простых и сложных окислов Тi



Р и с. 41. Изменение валентной полосы (ВП) при переходе кристалла состава $0,06 \text{ TiO}_2 + 0,94 \text{ SiO}_2$ (1) в стекло (2) и кристалла $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (сплошная линия) в стекло (пунктирная) (3)

SiO_2 . Такой характер спектра, как и в случае алюмо-, бор- и бериллийсиликатов, свидетельствует о возмущающем влиянии оксианионов $[\text{TiO}_n]^{m-}$ на эквивалентность связей в тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

При переходе титаносиликатов в стеклообразное состояние $L_{II, III}$ -полоса Si лишается внутреннего максимума, и ее контур приобретает вид, близкий к спектру чистого SiO_2 . Единственное небольшое отличие спектров титаносиликатных стекол от кварцевого стекла заключается в некотором сокращении расщепления основных максимумов A и B (до 5,4—5,3 эВ против 5,5 эВ SiO_2), причем во всех случаях основной сдвиг, приводящий к сокращению $\Delta(A-B)$ приходится на максимум B, т.е. в титаносиликатных стеклах поведение связи Si—O весьма близко к обычным силикатным и алюмосиликатным стеклам.

Более подробные сведения о переходе кристалл — стекло в титаносиликатных минералах получены из рентгеновских фотоэлектронных спектров. Как видно из рис. 40, 41 и табл. 23, этот переход сопровождается отчетливым сдвигом всех изученных линий основных электронов. При этом линии Si и Ba смещаются в высокоэнергетическую сторону, а Ti — в сторону низких энергий. Смещение линий 2p-электронов Si до значений 103,2—103,5 эВ свидетельствует о высокой степени конденсации кремнекислородных групп, близкой к SiO_2 . В то же время при образовании нарсарсукиитового стекла и стекла состава $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ видно, как происходит смещение 2p-уровней до энергий связи, близких к TiO_2 . Интересно и то, что в случае фреснонитового стекла положение 2p-уровня Ti оказывается близким не к TiO_2 , а к Ba_2TiO_4 и по значению энер-

гий связи, и по величине спин-дуплетного расщепления. Сдвиг $4p$ -уровня Ва в стекле $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ также сопровождается смещением $4p_{3/2}$ -линии Ва до значений, близких к Ba_2TiO_4 . Вместе с тем $4p$ -линия Ва в кристаллическом и стеклообразном состоянии представляет самостоятельный интерес: во-первых, у нее в кристаллическом состоянии очень сильно редуцирован уровень $4p_{1/2}$, во-вторых, в стекле тот же уровень оказывается состоящим из двух самостоятельных линий с расстоянием между ними в 2,2 эВ. Если сравнить этот спектр Ва с таким же для BaF_2 и BaCl_2 , то можно заметить, что в случае галогенидов редукция $4p_{1/2}$ -линии проявляется еще более резко, тогда как для Ba_2TiO_4 , наоборот, интенсивность этой линии относительно велика, т.е. можно предположить, что изменение интенсивности $4p_{1/2}$ -линии Ва находится в какой-то зависимости от степени ионности связи Ва—лиганд, причем с ростом ионности этой связи редукция $4p_{1/2}$ линии Ва увеличивается.

Одновременно при исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентной полосы кристаллов и стекол обращает на себя внимание появление в стекле фреснонитового состава четко выраженного максимума в районе энергий связи 1,5—2,0 эВ. Этот же максимум отмечается и для валентной полосы твердого раствора $0,06\text{TiO}_2\text{—}0,94\text{SiO}_2$ (как кристаллического, так и в меньшей степени стеклообразного) и в соединении Ba_2TiO_4 , короче говоря, во всех случаях, когда происходит снижение координационного числа Ti и сокращение среднего расстояния Ti—O. Учитывая, что этот максимум возникает в соединениях разного состава, для которых общим является лишь присутствие Ti в низкокоординированном состоянии, то его с большой долей вероятности можно приписать появлению локализованных $3d$ -состояний Ti у вершины валентной полосы, что приводит к усилению $d\pi\text{—}p\pi$ -взаимодействия на связях Ti—O.

С другой стороны, появление этого максимума в стеклообразном $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ сопровождается выполаживанием $L_{II, III}$ -полосы и исчезновением внутреннего максимума В, который отождествляется нами с $p\pi\text{—}r\pi$ -взаимодействием при образовании связи Si—O₂ в кристаллических силикатах. Как показали наши исследования, для кристаллических силикатов вообще очень характерен этот тип взаимодействия, в то же время при переходе их в стекло его роль сводится к минимуму. Интересно отметить, что отсутствие в составе стекла d -элементов резко затрудняет обратный переход стекло — кристалл (например, алюмо-боросиликатные стекла), тогда как присутствие в стеклах таких элементов, как Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Zn (сюда же можно отнести и Ca), резко повышает их кристаллизационную способность. Иными словами, на примере перехода кристалл — стекло в титаносиликатах можно предположить существование механизма "переключения кратных связей" с одной структурной группировки на другую при условии, что в исходном кристалле есть катионы, способные локализовать часть своих валентных электронов у вершины валентной полосы. Этот механизм усиливает дальнее действие и обеспечивает высокую кристаллизационную способность стекол.

Таким образом, рентгеновская и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопии являются эффективным средством исследования особенностей межатомного взаимодействия в процессе перехода кристалл — стекло.

С помощью этих методов впервые удалось показать, что процесс стеклообразования характеризуется не только нарушением дальнего порядка, но, что очень важно, и заметными перестройками внутри структурных единиц силикатов. Смысл этих перестроек заключается в повышении эквивалентности внутритетраэдрических и внутритроктаэдрических связей и распрямления межтетраэдрических углов, что, вероятно, и обеспечивает рост молекулярных объемов силикатных стекол по сравнению с кристаллами.

ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Приведенные выше представления о кристаллизации, стеклообразовании силикатных расплавов основываются на результате петрографического и геологического изучения природных стекол и стекловатых пород. Как показывает анализ, закономерности, выявленные при изучении природных объектов, не противоречат основам современных представлений об эволюции расплава (А.А. Аппен, А.В. Белов, В.А. Киреев, О.В. Мазурин, В.Н. Анфилогов, Р. Лодиз, Р. Паркер, А. Убеллоде, В. Чалмерс и др.). Вместе с тем эти объекты в отличие от искусственных силикатных систем позволяют привлечь для обсуждения процессов, протекающих в стеклообразующих системах вообще, пространственный, динамический и временной факторы, а также P — T условия во всей их полноте, зачастую нереализуемой в экспериментах. Указанные особенности природных объектов в конечном итоге могут способствовать правильному пониманию основных тенденций структурно-химической эволюции силикатных расплавов в целом.

Мы попытались поэтому дать здесь общую качественную гипотетическую схему структурной эволюции природного силикатного расплава. Схема построена на основе установленных нами в природных объектах эмпирических закономерностей. Основными из них являются наличие в магме разномасштабных неоднородностей, возможность предкристаллизационного стеклования расплава и формирования относительно неупорядоченных протоминеральных обособлений. В этих представлениях акцентированы принципиальные для петрологии вопросы о характере межатомных взаимодействий в расплаве и стеклах, о возможных агрегатных состояниях вещества при кристаллизации, о временных соотношениях стеклообразования, кристаллизации, ликвации.

Уже при образовании расплава в результате фракционного плавления полиминерального агрегата в нем остаются "на память" ассоциации компонентов, соответствующие плавившимся фазам. Затем на ранних этапах остывания расплава происходит благодаря межатомному, межмолекулярному взаимодействию дополнительное связывание частиц в относительно устойчивые химические группировки (кластеры, "миналы", сиботаксисы и т.п.). Эти ассоциации отличаются тем, что при присоединении к ним новых частиц заполнение пространства продолжается в определенном порядке и без пропусков, по принципу становления кристаллических решеток, хотя и с возможным искажением. Если состав расплава отвечает определенному химическому соединению, то расплав обогащается группировками этого соединения. При отклонении состава расплава от стехиометрического в нем (расплаве) возникают также группировки, отвечающие соединению смежного поля диаграммы равновесия; это затормаживает рост первичной фазы. Наконец, в расплавах, отвечающих по своему составу фазовой границе, сосуществуют группировки двух или нескольких соединений и вероятность роста кристаллов каждого из них здесь резко уменьшается.

С возникновением группировок внутренняя энергия системы уменьшается, система упорядочивается. Для каждого энергетического уровня эти группировки могут не являться совершенно устойчивыми и неизменными, но отражать лишь предпочтительное расположение и характер взаимного влияния слагающих их частиц. Такие группировки, означающие начало жидкостного разделения системы, возникают в разных частях системы и приводят к некоторому ориентационному либо позиционному упорядочению системы. Для силикатных систем первичные, хотя и не устойчивые минимальные группировки, по-

видимому, будут определяться теми катионами, химические связи которых дальнедействующие и наиболее сильные. Дальнейший процесс может сопровождаться разрывом прежних связей и группировок либо их агрегацией, а также образованием новых связей и новых группировок, устойчивых к изменившимся условиям. Переориентация частиц в новые группировки сопровождается преодолением некоторого энергетического барьера и требует энергии активации. Таким образом, структура группировок, а также их катионный состав не остаются постоянными, но последовательно изменяются. При этом они приближаются к составу и структуре фаз (кристаллических и жидкостных), отвечающих данной системе. Естественно, что фазовая специфика группировок определяется в первую очередь их химизмом, поскольку вклад электронного взаимодействия составляет до 90 общей энергии системы.

Катионные группировки, очевидно, различаются и по составу и по уровню структурирования. Те из них, состав которых соответствует минеральным фазам — "кристаллические кластеры" (миналы) — могут затем формировать кристаллы. Группировки, соответствующие жидкостным фазам, будут определять в дальнейшем формирование последних. При появлении фазовых границ подобные группировки могут быть отнесены уже к категории ликвидационных.

Отсутствие этих фаз в стекле означает, что начавшийся процесс их построения оказался прерванным и подавленным каким-то иным процессом. При этом подавление процесса образования фаз, начавшегося еще в жидком расплаве, происходит, с одной стороны, на фоне той же тенденции расплава к упорядочиванию и, таким образом, представляет, как это ни парадоксально, одно из проявлений последнего. С другой стороны, он сопровождается резким увеличением вязкости системы, определяющим специфику этого проявления. Возрастание вязкости означает, по-видимому, что в процессе структурирования вовлекаются наиболее распространенные и достаточно крупные составляющие компоненты расплава и что он сопровождается интенсивной полимеризацией структурных единиц. Из компонентов природных силикатных расплавов этим требованиям больше всего отвечают преобладающие в них Si, O, Al.

Образование кремнекислородных, алюмокремнекислородных группировок происходит в близких с катионными энергетических условиях. Поэтому и связь внутри минимального кластера, в данном случае $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдра, достаточно прочна и этот структурный элемент характеризуется достаточно высокой жесткостью, преодоление которой требует больших энергетических затрат (~120 ккал/моль на одну Si—O-связь). В то же время объединение тетраэдров между собой происходит при более низких значениях энергии активации. Этим, по сути дела, и определяется склонность $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -групп к агрегации, конденсации вплоть до образования непрерывного трехмерного каркаса. Геометрическая конфигурация конденсированного радикала регулируется размером и зарядом соответствующих катионов. В результате в относительно неупорядоченной матрице расплава наряду с катионными группировками возникают связи кремнекислородных радикалов, представляющие собой области с упорядоченным расположением частиц. Расплав, и это важно подчеркнуть, по своим свойствам отвечает дисперсным системам.

Дальнейшее развитие структуры расплава, таким образом, будет контролироваться развитием катионных группировок, определяющих общий план упорядоченности, и эволюцией кремнекислородных группировок. Это развитие может идти как по линии изменения составов и размеров отдельных группировок, так и по линии их структурной упорядоченности, а также конденсации. При этом напомним, что для перехода группировок, как катионных, так и кремнекислородных, из одного уровня структурно-химической упорядоченности в другой необходима энергия активации, для конденсации же группировок подобная энергия, возможно, должна быть меньше — в дисперсной системе силы

сцепления между частицами дисперсной фазы, отвечающие за эту конденсацию, наиболее успешно проявляются при уменьшении внутренней энергии системы. Для природных силикатных систем, представляющих собой естественно охлаждающийся магматический расплав, путь конденсации энергетически представляется более предпочтительным.

Другим механизмом, способствующим сближению одноименных группировок в природных процессах, может являться гидродинамическое расслоение расплава. Подвижность, динамика расплава в то же время должна "удерживать" элементарные группировки и их агрегаты (в случае соответствия их состава составу кристаллических фаз) и от структурного упорядочивания. В результате в конденсационные процессы могут быть вовлечены наряду с "ликвационными" и относительно слабо упорядоченные "кристаллические" кластеры (миналы), уровень структурирования которых еще не соответствует зародышевому. Рост и конденсация катионных "кристаллических" группировок и должны приводить в этом процессе к формированию предкристаллизационных протоминеральных обособлений.

Оформление полимерных связей кремнекислородных группировок неизбежно должно приводить к резкому возрастанию вязкости и, как следствие, при достаточно высоком содержании SiO_2 и соответствующей температуре — к ее стеклованию. В результате в природных силикатных системах стеклование может предшествовать организации дальнего порядка — кристаллизации.

В этой схеме, как видим, стеклование занимает вполне определенное положение в эволюции силикатного расплава: оно проявляется до главной фазы кристаллизации, но после появления в расплаве первых агрегаций компонентов, отвечающих минеральным фазам системы.

Согласно эмпирическому правилу Оствальда, все превращения в неустойчивой системе происходят в принципе последовательно, шаг за шагом, отделенным один от другого некоторым энергетическим барьером. Их реальное проявление зависит от кинетики процессов, степени соответствия им внешних P - T условий, энергетики системы. В этом плане проявление стеклообразования означает, что экстенсивные факторы благоприятствуют именно этому процессу, а кинетика его достаточно высока.

Развиваемые здесь представления о соотношении стеклообразования с другими процессами упорядочения силикатного расплава дают ключ к расшифровке термобарометрической истории расплавов, в частности магматических. Если вещество (порода) закристаллизовано слабо, значит условия стеклообразования оказались подавленным еще в зачаточной форме. Дальнейшее проявление процесса кристаллизации оказалось затрудненным, поскольку, в соответствии с правилом Оствальда, "не пройденными" оказались многие промежуточные шаги, ведущие к кристаллизации и требующие для своего осуществления преодоления энергетических барьеров. Если же стеклообразование проявляется на высоком уровне упорядочения, то последующая кристаллизация будет более вероятна.

Таким образом, неупорядоченное состояние расплава сменяется относительно упорядоченным, определяемым наличием химических неоднородностей — обособлений субфазового (по отношению как к кристаллическим, так и ликвационным фазам) состава, погруженных в кремнекислородную матрицу, которая в некоторых случаях определяет высоковязкое стеклообразное состояние вещества. В обеих составляющих модифицированного расплава проявляется более сильная, чем в неупорядоченном расплаве, связь между компонентами, что и обуславливает их относительно высокую степень структурирования, приближающуюся по своему значению к кристаллической. Подобное состояние расплава может быть определено как протокристаллическое.

Дальнейшая история обособлений разного вида должна различаться. Структурная упорядоченность протоминеральных обособлений более высокая в сравнении с протоликвационными, состав их близок к составу кристаллов. Именно эти обособления и могут в дальнейшем оформляться, как кристаллические фазы. При этом для них, как и для жидкостных образований, возможно предварительное становление фазовых границ. Протоликвационные обособления "созреют" в ликвационные фазы, которые и будут затем развиваться и сегрегировать по законам жидкостного разделения.

Выводы, к которым мы пришли, не соответствуют сложившимся представлениям о кристаллизации. Согласно этим традиционным представлениям, кристаллизация происходит как послойное последовательное присоединение к поверхности зародыша, а затем кристалла отдельных атомов элементов, участвующих в строении кристалла. Присоединение осуществляется в соответствии со структурным мотивом данного кристаллического вида. Доставка материала к поверхности осуществляется диффузией, поэтому процесс должен протекать достаточно медленно и для магматических пород практически целиком осуществляется в жидкой магме.

Традиционные представления находятся в противоречии с современными данными о предкристаллизационном упорядочении расплавов, выражающемся в последовательном образовании элементарных катионно-анионных ассоциаций с составом и структурой, приближающимися к таковым кристаллов. Действительно, если следовать традиционной концепции, мы должны предположить, что, будучи сформированными, предкристаллизационные ассоциации затем при дальнейшем падении температуры вновь распались на составляющие элементы, а уже последние присоединялись к плоскостям формирующихся кристаллов. Подобное предположение противоречит основным принципам термодинамики.

Результаты изучения стекловатых магматических пород показывают, что при быстром застывании магмы обнаруживаются протоминеральные образования с незавершенным уровнем структурирования. Установлено также, что закаленные минеральные фазы имеют микрокапельное строение. Эти наблюдения соответствуют представлениям о блоковом доменном росте из элементарных неоднородностей породообразующих минералов стекловатых пород.

Таким образом, при становлении стекловатых пород, ликвация, кристаллизация и стеклование представляются естественными и равноправными проявлениями в расплаве процесса упорядочения — дифференциации, начало которого относится к моменту возникновения расплава. Основная тенденция этого процесса — атомно-молекулярное агрегирование и структурирование. Последовательность и преимущественная реализация того или иного явления определяются составом расплава, динамикой и P - T условиями, однако в любом случае основой всех их являются дофазовые микро- и субмикрообособления, формирующиеся в расплаве в ранний докристаллический период. В случае, когда состав этих обособлений соответствует кристаллической фазе, они могут дать начало последней; из обособлений, соответствующих по составу ликвационным фазам, формируются ликванты; агрегация конденсаций кремнекислородных кластеров приводит к увеличению вязкости и стеклованию.

До настоящего времени магма рассматривается большинством исследователей как "взаимный раствор-расплав ряда минералов и выделяющихся из нее летучих веществ" (А. Н. Заварицкий). Однако данные о наличии разномасштабных неоднородностей в магме в докристаллическую стадию, выявленные тенденции ее микродифференциации и эволюции приводят к заключению, что магма уже на ранней докристаллической стадии представляет собой не однородный гомогенный расплав, а сложную полидисперсную систему. В полидисперсной системе — магме дисперсную среду представляет преимущественно кремнекислородная компонента (с примесями Al, металлов и других элементов), а дисперсные

обособления — протоминеральные протоликвационные, ликвационные, кремнекислородные агрегации компонентов, а также реликтовые фазы. В зависимости от размера дисперсных обособлений магма может представлять собой высокомолекулярный раствор, коллоидный золь (размер дисперсных фаз 10^7 — 10^5 см), микрогетерогенные (размер дисперсных фаз 10^5 — 10^3 см), грубодисперсные системы. Частным случаем коллоидных систем являются эмульсии.

Как известно, дисперсные системы принципиально неустойчивы. Это связано с тем, что молекулы вещества, находящиеся на поверхности дисперсных обособлений, обладают потенциальной энергией (причем с увеличением дисперсности системы, а значит с увеличением удельной поверхности возрастает и поверхностная энергия системы). Избыток поверхностной энергии и определяет неустойчивость подобных систем. Они всегда самопроизвольно стремятся к снижению дисперсности, к сегрегации обособлений дисперсных фаз. В результате в дисперсных системах проявляются полимеризация, аккреция, коалесценция, коагуляция, переход в связнодисперсное состояние — гелеобразование. Названным процессам, свойственным дисперсным системам в целом, в магматическом расплаве соответствуют описанные выше коалесценция ультрасубмикронееднородностей в протоминеральные и протоликвационные обособления, возможно, коагуляция микрофаз с образованием поликристаллических сростков, наконец, по-видимому, стеклообразование, которое в общем виде можно представить как аналог гелеобразования — переход системы в связнодисперсное состояние.

Естественное стремление к кристаллизации — состоянию с минимальной внутренней энергией — должно реализоваться в магме — дисперсной системе иным путем, чем в истинных растворах. Как и для гомогенных систем, это стремление сталкивается здесь в первую очередь с трудностями возникновения зародышей новой фазы, у очень мелких кристалликов нового вещества относительно высок изотермический потенциал, что делает эти кристаллики неустойчивыми.

Для истинных растворов лишь глубокое переохлаждение либо внесение затравок может помочь преодолеть указанные трудности возникновения новой фазы. Дисперсные же системы могут справиться с теми же трудностями за счет "внутренних ресурсов" путем естественной для них агрегации частиц дисперсной фазы. Известно, что жидкость, ненасыщенная по отношению к малым частичкам, является насыщенной и перенасыщенной по отношению к крупным обособлениям. Это положение справедливо для частиц, находящихся как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии, но в первую очередь оно должно реализоваться для аморфного вещества, обладающего сравнительно более высокой внутренней энергией. При агрегации частиц дисперсной фазы как раз и происходит увеличение размеров обособлений, уменьшение их удельной поверхности. Жидкость становится насыщенной или перенасыщенной по отношению к этим более крупным обособлениям. Эти последние уже устойчивые и не распадаются. Они и должны давать начало новым фазам, которые мы и наблюдаем.

С принадлежностью природных расплавов к категории дисперсных систем связаны, на наш взгляд, многие другие особенности их поведения. Седиментационное равновесие — характерное свойство дисперсных систем, как коллоидных, так и молекулярно-дисперсных. Оно определяется стремлением частиц дисперсной фазы (в случае, если они обладают плотностью, отличной от плотности дисперсной среды) перемещаться в вертикальном направлении. Диффузия, стремящаяся выравнять концентрации, препятствует этому перемещению. Под действием силы тяжести быстрее перемещаются относительно плотные либо крупные частицы одного и того же вещества, диффузия же быстрее протекает у мелких частиц. В результате совместного действия обоих

процессов и устанавливается состояние равновесия — постепенное изменение концентрации и размерности дисперсной фазы с высотой.

Закономерности седиментационного равновесия дисперсных систем полностью соответствуют эмпирически установленным закономерностям в пространственном распределении минеральных фаз внутри дифференцированных магматических plutонов (внизу располагаются, как правило, более тяжелые и крупные минералы). Это обстоятельство с учетом приведенных данных о возможном формировании многих кристаллических фаз без перемещения в матрице позволяет предполагать, что именно механизм формирования седиментационного равновесия, устанавливающегося в дисперсных системах в докристаллическую стадию, ответствен за дифференциацию магмы при становлении подобных plutонов.

Для дисперсных систем, кроме принципиальной неустойчивости и тенденции к агрегированию, характерны низкие значения коэффициентов диффузии и осмотического давления. Они согласуются прежде всего с предложенной нами моделью магматического минералообразования, которая предполагает, что формирование протокристаллических обособлений в расплаве происходит в результате агрегации (коалесценции) элементарных неоднородностей. Низкие коэффициенты диффузии, свойственные дисперсным системам, обеспечивают метастабильное существование обособлений, исключают возможность быстрого роста кристаллов диффузионным путем. Это свойство, так же как и низкое осмотическое давление, сохраняет и гетерогенность магм, проявленную от микро- до макроуровня. Широкое распространение стекловатых гетерогенных пород, частным случаем которых являются флюидальные и псевдослоистые породы, означает, что в магме в предкристаллизационную стадию в полном соответствии со свойствами дисперсных систем не происходит диффузионного выравнивания составов неоднородностей.

Отметим, что заключение о полидисперсной природе магмы развивает положение о роли коллоидов в природном минералообразовании, впервые глубоко разработанное Ф.В. Чухровым в 1956 г., которое обосновывает существенную роль коллоидов в образовании гидротермальных месторождений.

Приведенные здесь данные показывают, что коллоидное минералообразование распределяется и на собственно магматическую стадию и, по-видимому, играет в природе более значительную роль, чем это предполагалось ранее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа ставила своей целью раскрыть индикаторные свойства природных стекол при анализе геологических процессов. Мы использовали для анализа две категории признаков стекол и стекловатых пород: собственно-геологические и структурно-химические. При этом оказалось, что для обеих категорий признаков отмечаются существенные различия в приложении к стеклообразным объектам различного генезиса. Поэтому стекла могут быть использованы как для выявления генетической природы магматических образований, так и для идентификации условий протекания магматических процессов.

Собственно-геологические признаки стекол свидетельствуют, что стеклообразованию способствуют резкое падение температуры, давления, предшествующая подвижность магмы. Эти условия могут проявляться в различной фациальной обстановке. При этом для каждой фациальной обстановки устанавливаются свои закономерности в соотношении с парагенетически связанными кристаллическими магматическими породами, что и дает основу для анализа.

Для изверженных образований общая закономерность заключается в увеличении роли стекол при переходе от основных к кислым, от крупных геологических тел к малообъемным и от глубинных залежей к приповерхностным. Широкое развитие стекол основного и среднего состава свидетельствует, скорее всего, о криповзрывной их природе. Лунное вещество характеризуется относительно широким распространением стекол и разнообразием их составов. Повсеместное развитие на лунных частицах аморфной пленки указывает на широкое проявление здесь конденсации силикатных туманов.

Информативные возможности второй категории признаков определяются способностью стекол замораживать структурно-химическое состояние расплава, которое не остается постоянным в процессе эволюции расплава, а претерпевает ряд закономерных преобразований. При этом, хотя расплав и стремится во всех случаях к наибольшему упорядочению (кристаллизации), пути и время реализации подобного упорядоченного состояния разнятся в зависимости от генетического типа расплава и условий, в которых он существует.

Задача выявления структурно-химического состояния стекол (а стало быть, и замороженного ими расплава) — одна из наиболее сложных. Эта сложность обусловлена и кажущейся их однородностью и отсутствием в них дальнего порядка. При исследовании природных образований она, однако, оказалась преодолимой с помощью прямого петрографического изучения стекол и стекловатых пород. В последних мы выявили структурные неоднородности и кристаллические фазы, формирующиеся в застывающем расплаве без перемещения относительно матрицы. Подобные образования как бы "проявляют" структурное состояние расплава, каким оно сформировалось к моменту стеклообразования.

Проведенное мёссбауэровское рентгеновское изучение разнообразных стекол обнаружило и в оптически изотропных образованиях субмикроскопические неоднородности, соответствующие по составу традиционным для данных составов кристаллическим фазам. Результаты отвечают современным представлениям, по которым основным мотивом упорядочения расплава при всех возможных

вариациях является агрегация компонентов. Это свойство расплава означает, что и в предкристаллизационную стадию в нем формируются ансамбли частиц, отличающиеся по своим физико-химическим свойствам от окружающей матрицы. Указанное состояние расплава предопределяет возможность перемещения их при наложении внешних полей, в частности в гравитационном поле. Таким образом, в предкристаллизационную стадию должна осуществляться дифференциация расплава, которую следует учитывать при петрогенетических построениях. Очевидно, информацию об этих процессах мы можем получить, лишь изучая стекла и стекловатые породы — природные образования, в которых кристаллизация не затушевала их проявление.

Наличие неоднородностей способствует и гидродинамическому разделению магмы. Анализируя закономерности проявления флюидальной текстуры в стекловатых породах, мы пришли к выводу, что в ней зафиксирован этап высоких скоростей передвижения низковязких магматических расплавов, обусловленный их флюидизацией. В этих условиях осуществляется разделение магматического вещества на струи и перераспределение по ним ингредиентов магмы в соответствии с законами гидродинамики потока. Таким образом, данные по стекловатым породам свидетельствуют, что именно в докристаллизационную стадию расплав может быть обогащен летучими компонентами.

Способность стекловатых пород замораживать состояние расплава на разных стадиях позволяет выявлять и параметры, регулирующие особенности химического и фазового состава стекловатых пород.

Мы показали, что в стеклах и стекловатых породах подводных извержений зафиксирован процесс взаимодействия магматического вещества с морской водой. Процесс осуществляется на всех стадиях становления пород, начиная от расплавленного ее состояния, и приводит к относительному нивелированию составов подводных базальтов в соответствии с составом морской воды. Таким образом, при формировании стекловатых пород флюид, в данном случае вода, может выступать в качестве растворителя и переносчика порообразующих компонентов.

В стеклах запечатлены и условия формирования некоторых специфических минеральных фаз. Изучая импактно метаморфизованные породы Аризонского метеоритного кратера, мы обнаружили, что высококоординационные модификации кремнезема — коэзит и стишовит — парагенетически ассоциируют с пузыристым лешательеритом — кварцевым стеклом, образующимся на спаде давлений и в условиях высокой концентрации летучих. Эти наблюдения свидетельствуют, что минералы, которые обычно рассматриваются как высокобарные фазы, в природе могут формироваться и в неравновесной обстановке относительно низких давлений. Непременным условием подобного процесса должны быть обилие летучих и высокие температуры расплава. Таким образом, при формировании стекловатых пород летучие компоненты оказывают катализирующее воздействие на образование метастабильных фаз.

Обнаружено, что в земных стеклах различного происхождения законсервированы нульвалентные формы элементов Fe^0 , Ti^0 , Si^0 , возникшие в магме в результате восстановительных реакций с газовой фазой в области перехода жидкое—твердое. В то же время в лунном веществе образование нульвалентных форм не только связано с магматическим процессом, но и сопряжено с аморфизацией поверхностных зон частичек под воздействием протонов солнечного ветра.

Особый интерес представляет изучение стекол для получения информации о магматических процессах Луны как одного из тел Солнечной системы и как модели ранних этапов развития Земли. Стекла на Луне распространены значительно шире, чем на Земле, и по большей части сформировались в результате импактных процессов. Однако существенная роль среди них принадлежит и эндогенным образованиям. Прямое масс-спектрометрическое изучение лунных стекловатых образований и законсервированных в них реликтовых минералов пока-

зывает в отличие от общепринятых представлений, что лунный магматизм протекал при активном участии летучих, прежде всего водорода. Их восстановительным воздействием обусловлено, возможно, образование нульвалентных форм некоторых компонентов в лунных стеклах.

Природные стекла являются уникальным объектом по широте спектра условий их образования. Этим обстоятельством определяется перспективность их изучения для разработки общих вопросов природы и эволюции межатомных взаимодействий, структурного состояния стеклообразующих систем. Сравнительное спектроскопическое изучение стекол и их кристаллических аналогов показало, что межатомное взаимодействие внутри структурных единиц в стеклах отличается от кристаллических аналогов. В стеклах, в частности повышается эквивалентность внутритетраэдрических и внутриоктаэдрических связей, распрямляются межтетраэдрические углы.

По результатам комплексного изучения природных стекол мы пришли к заключению, что агрегация компонентов обуславливает формирование в расплаве субмикроскопических внефазовых и фазовых неоднородностей, обособлений, состав которых обогащен летучими компонентами, либо отвечает будущим кристаллическим и ликвидационным фазам системы.

Агрегация компонентов, формирование неоднородностей приводят к тому, что магма переходит в разряд полидисперсных систем, ведущим свойством которых является наличие избыточной поверхностной энергии. Принадлежность магмы к дисперсным системам определяет многие тенденции ее развития. Дисперсные системы принципиально неустойчивы, их дисперсная фаза стремится к дальнейшей агрегации, конденсации. У магмы это проявляется в формировании обособлений, отвечающих не только по составу, но и по размеру фазовым выделением пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин В.В., Гайдукова В.С., Дубинчук В.Т. Субмикроскопическая неоднородность вулканических стекол и ее связь с процессами ликвации// Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1980, N 1. С. 44—52.
2. Аптен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
3. Ашихмина Н.А., Горшков А.И., Мохов А.В. Неоднородность кристаллов пироксена "Луны-24" и включения в них// Лунный грунт из Моря Кризисов. М.: Наука, 1980. С. 178—182.
4. Ашихмина Н.А., Богатилов О.А., Фрих Хар Д.И. и др. Акагенит в лунном грунте// Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, N 3. С. 735—737.
5. Безбородов Н.А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1981. 146 с.
6. Белов Н.В. Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов// Стеклообразное состояние. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 91—98.
7. Беянкин Д.С., Петров В.П. История исследования и некоторые новые данные по тешенитам и родственным с ними цеолитсодержащим породам на территории Грузии// Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1940. Т. 69, вып. 2/3. С. 276—287.
8. Билибин Ю.Г. Проблема псевдолейцита// Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1939. Т. 68, N 1. С. 34—44.
9. Виноградов В.И. Возможные причины изменения изотопного состава углерода и кислорода архейских карбонатов Алданского щита// Докл. АН СССР. 1981. Т. 258, N 5. С. 1195—1200.
10. Вишневецкий С.А., Маслов М.А., Пальчик Н.А. Козцит в породах Карской структуры// Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, N 2. С. 446—448.
11. Волярович М.П., Корчемкин Л.И. Попыты по получению структур течения расплавов горных пород и по фильтрации расплавов, содержащих кристаллы// Труды третьего совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. С. 69—77.
12. Генштафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Кристаллизация базальта при давлении 25 кбар и температурах от 800° до 1300°// Сов. геология, 1975. N 8. С. 26—31.
13. Герасимов А.П. Тешениты с р. Иоры (Кахетия)// Тр. Гл. геол.-развед. упр. 1931. Вып. 29. 98 с.
14. Грейтон Л.К. Предположение о вулканическом тепле. М.: Госгеолгиздат, 1949. 166 с.
15. Гуров Е.П., Гурова Е.П. Геологическое строение и ударный метаморфизм вулканогенных пород метеоритного кратера Эльгыгытгын. Киев: Ин-т геол. наук, 1981. 60 с.
16. Данилова Н.П. Зависимость температурного интервала кристаллизации стекол системы Na₂O—CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ от состава// Стеклообразное состояние. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 160—162.
17. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Эпитаксиальный синтез алмаза в метастабильной области// Успехи химии. 1970. N 12. С. 46—53.
18. Диков Ю.П., Богатилов О.А., Немошкаленко В.В. и др. Особенности состояния породообразующих элементов в поверхностных слоях реголитовых частиц "Луны-24"// Геохимия. 1977. N 10. С. 1524—1533.
19. Диков Ю.П., Брытов И.А., Ромашенко Ю.Н., Долин С.П. Особенности электронного строения силикатов. М.: Наука, 1979. 200 с.
20. Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Суцеская Н.М. Первичный расплав океанского толита и состав верхней мантии океана// Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, N 1. С. 177—180.
21. Долгов Ю.А., Шугурова Н.А. Результаты исследования газов из включений в лунных стеклах// Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974. С. 356—362.
22. Жабин Г.А., Гладких В.С., Самсонова Н.С. Природные ультраосновные магматические стекла// Изв. АН СССР. Сер. геол. N 8. С. 93—102.
23. Иванов А.В., Флоренский К.П., Назаров М.А. Некоторые проявления процессов испарения и конденсации при образовании частиц лунного реголита// Докл. АН СССР. 1975. Т. 221, N 2. С. 18—27.
24. Йодер Х. Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979. 238 с.
25. Кадик А.А., Луканин О.А. Зависимость дегазации магм от условий массопереноса в вулканическом очаге// Геохимия, 1974. N 5. С. 717—728.
26. Кейл К., Курат Г., Принц М., Грин А. Фрагменты пород, стекла и хондры из грунта "Луны-16"// Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974. С. 250—262.
27. Кинг Дж.Р. Вариации содержания главных химических элементов в базальтах дна океана// Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973. С. 91—102.
28. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Л., М.: Госгеолгиздат, 1940. 524 с.
29. Летников Ф.А. О распределении флюидных компонентов в магматических и метаморфических породах// Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, N 2. С. 463—465.
30. Летников Ф.А., Медведев В.Я., Иванова Л.А. Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами. Новосибирск: Наука, 1978. 151 с.
31. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Физические

- свойства магматических расплавов. М.: Наука, 1979. 200 с.
32. *Ляхович В.В.* К минералогии палагонита// Минерал. сб. Львов. геол. о-ва при ун-те. 1957. N 11. С. 193—222.
33. *Мананков А.В., Шарапов В.Н.* Кинетика фазовых переходов в базитовых расплавах и магмах. Новосибирск: Наука, 1985. 170 с.
34. *Мананков А.В.* Особенности начальной стадии кристаллизации пироксеновых стекол// Катаклазированная кристаллизация стекол: Материалы Всесоюзного симпозиума. М.: Наука, 1978. С. 49—50.
35. *Маракушев А.А.* Петрогенезис и рудообразование. М.: Наука, 1979. 263 с.
36. *Масайтис В.Л., Райхлин А.И., Решетняк Н.Б.* Козсит из Попигаевского кратера (первая находка в СССР)// Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1974. Т. 103, вып. 1. С. 122—127.
37. *Масайтис В.Л., Маццак М.С., Соколова И.Ю.* Гипербарические фазы кремнезема в Терновской астроблеме// Докл. АН СССР, 1980. Т. 255, N 3. С. 709—713.
38. *Милюков Е.М., Касимова С.С.* Несмешивающиеся расплавы и стекла. Ташкент: Фан, 1981. 176 с.
39. *Мурдмаа И.О., Рудник Г.Б., Скорнякова Н.С.* Новый морфологический тип глубоководных изменений базальтовой лавы// Докл. АН СССР. 1973. Т. 205, N 5. С. 1205—1208.
40. *Нечаева И.А., Архангельская В.Н., Дубинчук В.Т.* Стекла из Селигдарского апатитового месторождения// Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, N 3. С. 664—668.
41. Очерки сравнительной планетологии. М.: Наука, 1981. 326 с.
42. *Петров В.С.* О физико-химических процессах кристаллизации алмаза// Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1974. N 6. С. 83—86.
43. *Реддер Э., Вейблен П.* Включения силикатного расплава и стекла в образцах грунта из керна, доставленного "Луной-16"/Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1974. С. 250—262.
44. *Соболев В.С.* Образование магм и магматических горных пород// Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1976. С. 112—147.
45. *Тамман Г.* Стеклообразное состояние М.; Л.: ОНТИ, 1935. 136 с.
46. Тектиты/Под ред. Дж. О'Кифа. М.: Мир, 1966. 304 с.
47. *Флоренский П.В.* Метеоритный кратер Жаманшин (Северное Приаралье) и его тектиты и импактиты// Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. N 10. С. 73—86.
48. *Фогель В.* О ячеистой структуре стекла// Стеклообразное состояние. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 24—30.
49. *Фрих-Хар Д.И., Лучицкая А.И.* Поздне-мезозойские вулканы и связанные с ними гипабиссальные интрузивы Монголии. М.: Наука, 1978. 167 с.
50. *Фрих-Хар Д.И.* Кристаллизация магматического стекла и некоторые вопросы петрогенезиса. М.: Наука, 1977. 120 с.
51. *Фролова Т.И., Митрейкина О.Б.* Явления ликвационного расслоения в океанических базальтах// Петрологические исследования базитов островных дуг. М.: Наука, 1978. С. 110—131.
52. *Фрондел Дж.* Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 303 с.
53. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
54. *Шиллинг Дж.Г.* Эволюция морского дна на основе данных по геохимии редкоземельных элементов// Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973. С. 198—241.
55. *Эпельбаум М.Б.* Формирование химических соединений в силикатных расплавах и их роль в магматических явлениях// Исследования структуры магматических расплавов. Свердловск, 1981. С. 33—40.
56. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 220 с.
57. *Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В.* и др. Об аномальности некоторых физических свойств стекла, полученного при плавлении минералов в вакууме// Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология 1973. N 6. С. 90—92.
58. *Яковлев И.О., Косолапов А.И., Кузнецов Л.В., Нусимов Н.Д.* Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме// Докл. АН СССР. 1972. Т. 206, N 4. С. 90—92.
59. *Biste M.* Geochemistry of South Sardinian granites compared with their tin potential// Miner. Assoc. Acid Magm. 1982. Vol. 6. P. 37—49.
60. *Blau P.J., Axon H.J., Goldstein J.I.* Investigation of the Canyon Diablo Metallic spheroids and their relationship to the breakup of the Canyon Diablo Meteorite// J. Geophys. Res. 1973. Vol. 78, N 2. P. 363—374.
61. *Bhattacharji S.* Mechanics of flow differentiation in ultramafic and mafic sills// J. Geol. 1967. Vol. 75, N 1. P. 101—112.
62. *Brownlee D., Tomandl D.A., Kye F.* et al. Interplanetary dust and carbonaceous chondrites// Meteoritics. 1976. Vol. 11, N 4. P. 259—260.
63. *Buddington A.E., Lindsey D.H.*// J. Petrol. 1964. vol. 5. P. 310—357.
64. *Butler P.* Recognition of Lunar glass droplets produced directly from endogenous liquids// The evidence from S—Zn coatings: Proc. Lunar Sci. Conf. 10th. 1978. Vol. 2. P. 1459—1471.
65. *Cadenhead D.A.* "An Auger — ESCa study of Taurus-Littrow" orange soil, origins of mare basalts and their implications for Lunar evolution// LSC Contribution. Houston, 1975. N 234.
66. *Choy C.L., Boyntoy W.V., Sundberg P.V.* et al. Volatiles on the surface of Apollo 15 green glass and trace-element distributions among Apollo 15 soils// Proc. Lunar Sci. Conf. 6th. Houston, 1975. P. 1701—1727.
67. *Delano J.W., Livi K.* Mare volcanic glasses: a tale of two arrays// Lunar and Planet. Sci. 1981. Vol. 12. P. 226—228.
68. *Demay A.* Sur la structure et la genèse de quelques types de microgranites, présentant quelques caractères microgranitiques// 19 Intern. géol. Congr. Algérie, 1953. Vol. 6. P. 139—151.

69. Dence M.R., Douglas J.A.V., Plant A.G., Traill R.J. Petrology, mineralogy and deformation of Apollo 11 samples//Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Houston, 1970. P. 315—340.
70. Dence M.R., Planet A.G. Analysis of Era Mauro Saples and the origin of the Imbrium Basin//Proc. Third Lunar Sci. Conf. 1972. Vol. 1. P. 373—399.
71. Dikov Yu.P., Bogatkov O.A. et al. X-ray electron spectroscopy investigation of soil 74220//Abstr. 10th Lunar and Planet. Sci. Conf., 1979. Houston, 1979. P. 297—300.
72. Epstein S., Taylor H.P. Investigation of the carbon, hydrogen, oxygen and silicon isotope and concentration relation ships on the grain surfaces of a variety of lunar soils and in some Apollo 15 and 16 core samples//Proc. Lunar Sci. Conf. 6th. 1975. 1771—1798.
73. Fraundorf P., Shirck J. Microclaza derivation of Brownlee particles. Features which distinguish interplanetary dust from meteorites//Proc. 10th Lunar and Planet. Sci. Conf. Houston, 1979. Vol. 1. P. 951—976.
74. Ganapathy R., Brownlee D.E., Hodge P.W. Silicate spherules from deep-sea sediments: confirmation of extraterrestrial origin//Science. 1978. Vol. 201. P. 1119—1121.
75. Ganapathy R., Larimer J.W. Nickel-iron spherules in tektites: non-meteoritic in origin//Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. Vol. 65, N 2. P. 225—228.
76. Gibbons R.V., Thompson T.D., Brownlee D.E. Metal spherules in Wabar, Montaragul and Henbury impactites//7th Lunar Sci. Conf. Houston, 1976. Vol. 1. P. 863—880.
77. Gibson E.K., Andrawes F.F. Sulfur abundances in the 74001/74002 drive tube core from Shorty Crater, Apollo 17//Proc. Lunar and Planet Sci. Conf. 9th. Houston, 1978. P. 2011—2017.
78. Haggerty S.E. Apolo 17 orange glasses: Textural and morphological characteristics of devitrification//Proc. Lunar Sci. Conf. 5th. 1974. Vol. 1. P. 193—305.
79. Hajach A., Scotte R.B. Unital submarine alteration of basaltic pillow lavas: microprobe study//Amer. J. Sci. 1976. Vol. 276. N 4.
80. Hosley R.M. Modeling lunar volcanic eruptions//Proc. Lunar and Planet Sci. Conf. 9th. 1978. P. 1473—1484.
81. Humphkis S.E. The hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater//Unpubl. manuscript. 1976.
82. James O.B., McGree J.J. Petrology of more-type basalt clasts from consortium breccia 73255//Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. 11th. 1980. P. 67—86.
83. Jedwab J.//Geochim. et cosmochim. acta. Suppl. 1973. Vol. 4.
84. Jumbon A., Sement M.P. Lithium diffusion in silicate glasses of albite orthoclase and obsidian composition: an ion-microprobe determination//Earth and Planet. Sci. Lett. 1978. Vol. 3. P. 445—450.
85. Kieffer S.W., Schaal R.B., Gibbons R. et al. Shocked basalt from Lunar Impact Crater, India and experimental analogues//Proc. Lunar Sci. Conf. Houston, 1976. P. 1391—1412.
86. Kieffer S.W. Shock metamorphism of the Coconini Sandstone at Meteor Crater, Arizona//J. Geophys. Res. 1971. Vol. 76. P. 5449—5473.
87. Kirkpatrick R.J. Crystal growth from the melt: A review//Amer. Miner. 1975. Vol. 60. P. 798—814.
88. Kopecky L., Voldán J. Krystalizace tavených hornin//Geotechnika (Praha). 1959. Sv. 25. S. 218.
89. Kurat G., Kracher A.I., Keil K. et al. Composition and origin of Luna 16 aluminous mare basalts//Proc. Lunar Sci. Conf. 7th. 1976. P. 1301—1321.
90. Kyser T.K., O'Neil J.R. Oxygen isotope relation among oceanic tholeites, alkali basalts and ultramafic nodules//Geol. Surv. Open-File Rep. 1978. N 701. P. 237—240.
91. Lofgren G.E. Devitrified glass fragments from Apollo 11 and Apollo 12 lunar samples//Proc. Second Lunar Sci. Conf. 1971. Vol. 1. P. 949—955.
92. Makoto S., Kaio K.//Mar. Sci. 1976. Vol. 3, N 3. P. 59—64.
93. MacKenzie G.D. Modern aspect of the vitreous state. L., 1964. Vol. 3.
94. Martin F.R. Role of water in Pantellerite genesis//Bull. volcanol. 1975. Vol. 38, N 3.
95. Monte M. del., Nanni T., Tagliazucca M. Origin of the cavities in black magnetic spherules//J. Geophys. Res. 1974. Vol. 79, N 29. P. 4375—4378.
96. Moore J.G. Petrology of deep-sea basalt near Hawaii//Amer. J. Sci. 1965. Vol. 263. P. 40—52.
97. Morey G.W. Properties of glass. N.Y., 1938.
98. Nabelek P.I., Taylor L.A., Lofgren G.E. Nucleation and growth of plagioclase and the development of texture in a highalumina basaltic melt//Proc. Lunar and Planet Sci. Conf. 9th. 1978. P. 725—741.
99. Nord G.L.(jun.), McGree J.J. Thermal and pyro-xene anorthosite clasts in breccia 73255//Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. 10th. 1979. P. 817—832.
100. Orvill P.M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chlorite solution: research at 700° and 2000° bars in the presence of quartz//Amer. J. Sci. 1972. Vol. 272, N 3. P. 234—272.
101. Palivcova M., Cimbalnikova A. Petrography and chemistry of vitrophytic and denaritic fragments from the Mare Fecunditatis (Luna 16) regolith//Geol. Zb. Geol. Carpat. 1981. Vol. 32. P. 317—334.
102. Philpotts A.R. Density, surface tension and viscosity of the immiscible phase in a basic, alkaline magma//Hithos. 1971. Vol. 5, N 1. P. 1—18.
103. Philpotts A.R. Silicate liquid immiscibility in the tholeiitic basalts//J. Petrol. 1979. Vol. 20, N 1. P. 98—118.
104. Ringwood A.E. Origin of the Moon: the precipitation hypothesis//Earth and Planet. Sci. Lett. 1970. Vol. 8. P. 131—140.
105. Shinamura T., Arai O. Isotopic ratios of potassium in magnetic spherules from deep-sea sediments//Ibid. 1977. Vol. 36, N 2. P. 317—321.
106. Show H.R. Comments on viscosity, crystal, settling and convection in granitic magmas//Amer. J. Sci. 1965. Vol. 263, N 2.
107. Staffler D. Coesite and stishovite in shocked crystalline rocks//J. Geophys. Res. 1971. Vol. 76, N 23. P. 5474—5488.

108. Szadeczky-Kardoss E.A. A genetical system of igneous rocks//Intern. Geol. Congr. Rep. Sess. Copengagen, 1960. P. 102—105.

109. Wasson J.T., Bounton W.K., Sundberg L.L., Wai C.M. Volatile compounds released during lava-saunting//Lunar Sci. VII: Abstr. Houston, 1976. P. 54—60.

110. Weigand P.W., Hollister L.S. Basaltic vitrophyre 15597 an indifferntiated melt sample//Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. Vol. 19, N 1. P. 61—74.

111. Wosinski J., Beall G.H., McDowell J.I. Devitrification of tectite glass//Nature. 1967. Vol. 215, N 5103. P. 839—841.

112. Zeller L.I. Highenergy protons — an large source of regolith water//Proc. Colloq. Water Planet. Regolith. Hanover: New Hampshire, 1976. P. 31—33.

113. Zemcik T., Cimbalnikova A. Identification of magnetic fraction in Lunar rock particles//Proc. Intern. Conf. Appl. Mossbauer Eff. Jaipur (India), 1981.

ОБЪЯСНЕНИЯ К ТАБЛИЦАМ

Т а б л и ц а I

- a* — контакт стекловатой дайки и катаклазированного гранита
- b* — текстура свободного турбулентного течения гранитного расплава
- в* — флюидальная текстура с различными типами складок течения в стекловатом микрограните
- г* — острые складки в фельзитовом микрограните
- д* — стекловатый микрогранит. Различаются стекловатые и девитрифицированные участки, увел. 15
- e* — фельзитовый гранит-порфир из центральной части дайки. В основной массе преобладают кварц, калиевый полевой шпат и альбит, увел. 20

Т а б л и ц а II

- a* — сложный агрегат силикатных шариков различного состава. Размер объекта 120 мкм. Кладно, ЧССР
- b* — детали строения агрегата пустотелых магнетитовых шариков того же самого агрегата. Сихотэ-Алинь
- в* — мелкий силикатный шарик на поверхности большого шарика пироксенового состава. На большом шарике хорошо видны отдельные кристаллы, слагающие большой шарик. Размер мелкого шарика 12 мкм. Кладно, ЧССР
- г* — магнетитовый шарик со стекловатой оболочкой радиальной структуры. Светлая и темная составляющие стекла отличаются содержанием Fe. Ширина оболочки до 1 мкм. Аншлиф. Кладно, ЧССР
- д* — дендритовая структура шарика. Дендриты состоят из магнетита, цемент — из фаялита и вюстита. На поверхности приварен мелкий силикатный шарик. Аншлиф, размер шарика 120 мкм. Кладно, ЧССР
- e* — пустотелый шарик пироксенового состава с мелкими выделениями Ca—Fe—Mg—Al шпинелидов. Аншлиф, размер шарика 200 мкм

Т а б л и ц а III

- a* — мельчайшие шаровидные выделения силикатного стекла на поверхности реголитовых частиц, увел. 7500
- b* — гантелевидная стеклянная частица ("Луна-16"), увел. 240
- в* — полигональные трещины усыхания на поверхности силикатного шарика, контролируемые расположением выступа ("Луна-20"), увел. 2200
- г* — структура раскристаллизации на поверхности силикатного шарика ("Луна-24"), увел. 220
- д* — тонкостенный стеклянный шарик, состоящий из одной центральной поры ("Луна-20"), увел. 450
- e* — стеклянный шарик, в котором присутствуют поры различной величины ("Луна-16"), увел. 300

Т а б л и ц а IV

- a* — монолитное строение шарика свидетельствует о том, что расплав, из которого образовался шарик, не содержал летучих компонентов ("Луна-20"), увел. 300
- b* — строение кратера от высокоскоростной частицы. Видны вал и центральная горка, увел. 1200
- в* — царапина на силикатном шарике, возникшая при механическом перемещении ("Луна-24"), увел. 2400
- г* — трещины усыхания расплава, вторично сформировавшегося в шарике ("Луна-24"), увел. 2400
- д* — шарики самородного железа на поверхности силикатного шарика, увел. 3000
- e* — лунки на поверхности силикатного шарика от выпавших металлических шариков ("Луна-20"), увел. 300

Т а б л и ц а V

- a* — пленка на поверхности силикатного шарика, удерживающая шарики металлического железа от высыпания ("Луна-16"), увел. 900
- b* — строение шероховатой поверхности при увел. 15000 ("Луна-24")
- в* — набрызги металлического состава на поверхности силикатного шарика ("Луна-20"), увел. 2200
- г* — распределение Al в обр. 24184,4—4,5—6.2 ("Луна-24"), увел. 300

д — обогащение К поверхности силикатного шарика. Снимок в характеристическом рентгеновском излучении KK_{α_1} ("Луна-24"), увел. 200

е — раскристаллизация в стеклянном шарике. Снимок в характеристическом рентгеновском излучении MgK_{α_1} , увел. 200

Т а б л и ц а VI

а — флюидальное лунное стекло ("Луна-20"), увел. 300

б — палагонитовое обособление в трахибазальте. Видны включения микролитов плагиоклаза и пироксена, увел. 140. Монголия

в — флогопит-палагонитовое обособление в трахандезите, увел. 100. Монголия

г — микролиты плагиоклаза в анальцимовом (светло-серое) цементе брекчий. Темно-серое — базальтовое стекло, увел. 100. Монголия

д — интерстициальное карбонатное вещество (светлое) с микролитами плагиоклаза. Трахибазальт, увел. 100. Монголия

е — карбонатное (белое) и анальцимовое (серое) шаровые обособления в трахибазальте. В основной массе породы видны микролиты плагиоклаза, ориентированные вдоль границ обособлений, увел. 100. Монголия

Т а б л и ц а VII

а — раскристаллизация стекла роговообманкового состава, увел. 400

б — морфология и структура стекловатых обособлений в обр. 24192,4—4,1—10.7. Снимок в характеристическом излучении CaK_{α_1} , увел. 200

в — каплевидные выделения оливина в плагиоклазе, увел. 150

г — каплевидные выделения железа вокруг скелетообразного кристалла плагиоклаза, увел. 750
д — стекловатая частица 16045. Снимок в СЭМ, увел. 600. Показана линия концентрационного профиля. *Plag* — плагиоклаз; *Sklo* — стекло; *TM* — темноцветный минерал

е — стекловатая частица 20059. Снимок в СЭМ, увел. 1500. Показана линия концентрационного профиля. *Plag* — плагиоклаз; *Sklo* — стекло

Т а б л и ц а VIII

а — лунная хондра 16019. Снимок в СЭМ, увел. 750. Показана линия концентрационного профиля. *Plag* — плагиоклаз; *Sklo* — стекло

б — ламелли ильменита в кристалле гематита, увел. 150. Снимок сделан в режиме отраженных электронов

в — пузыристый рельеф скола лешательерита. Снимок в СЭМ

г — округлое скорлуповатое включение на стенках пор лешательерита. Снимок в СЭМ. По составу это SiO_2 . Микродифракция подобных форм отвечает коэситу (?)

д — троилит в криптозернистой силикатной жилке в оливине ("Луна-24") увел. 120

е — электронно-микроскопический снимок на просвет суспензии из лунного пироксена, обр. 24184,4—4,5—13.2. Агрегаты сильвина и галита (кубики), округлые выделения стекла (*см*), увел. 5000

Т а б л и ц а IX

а — постепенный переход фенокристалла полевого шпата в лучи сферолита. Трахириолит, увел. 220. Монголия

б — скелетообразный кристалл оливина в базальте, увел. 110. Камчатка

в — бахромистые ограничения кристаллов плагиоклаза, увел. 100. Монголия

г — микролиты пироксена в краевых зонах вкрапленника плагиоклаза. Базальт, увел. 100. Монголия

д — вкрапленники плагиоклаза с включениями опациitizedированного стекла. Трахибазальт, увел. 100. Монголия

е — вкрапленник плагиоклаза включает игольчатые микролиты пироксена в базальте, увел. 50. Монголия

Т а б л и ц а X

а — микрокапельная структура плагиоклаза из мегакристаллов выбросов Толбачинского извержения 1976 г., увел. 5000

б — микрокапельная структура оливина из включения вулкана Ксудац, увел. 7000

в — микрокапельная структура и агрегатное шаровое обособление в пироксене из пикробазальта вулкана Фогу, увел. 1600

г — аморфные ламелли в пироксене вулкана Фогу (субгоризонтальные серые выделения), увел. 5000

д — агрегация "микрокапель" в структуре пироксена из включения вулкана Ксудац, увел. 5200

е — структура пироксена из включения вулкана Ксудац, увел. 10000

Т а б л и ц а X I

- a* — "сквозные" выделения раннего пироксена игольчатой формы. Трахибазальт, увел. 100. Монголия.
б, в, г — последовательные стадии формирования вкрапленников пироксена в базальте, увел. 120. Монголия
д, е — стадии раскристаллизации застеклованного расплава в дайке гранит-порфира, увел. 50. Монголия.

Т а б л и ц а X I I

- a* — формирование кристаллов калиевого полевого шпата за счет тонкофлюидального стекла, увел. 50. Монголия
б — раскристаллизация флюидального стекла трахириолита при двух николях, увел. 20
в — рост скелетообразных кристаллов плагиоклаза внутри шаро- и эллипсообразных обособлений в базальтовом стекле, увел. 120. Монголия
г — рост скелетообразного кристалла санидина внутри шарообразного обособления в стекле трахириолита, увел. 120
д, е — "недооформленные" кристаллы плагиоклаза не выражены при одном никеле (*д*) и проявляются при двух николях (*е*), увел. 120

Т а б л и ц а X I I I

- a* — скелетообразные кристаллы пироксена в гиалопилитовом лунном базальте, обр. 15125, ширина поля 4 мм [111]
б — скелетообразные футлярные кристаллы пироксена в лунном базальте, обр. 15666, ширина поля 4 мм [111]
в, е — вкрапленники пироксена с "вросшими" микролитами основной массы, обр. 15682 (*в*), 15118 (*е*), 15684 (*д*), 15116 (*е*), ширина поля 4 мм [111]

Т а б л и ц а X I V

- a* — стекло (темное) между прорастающими игольчатыми выделениями плагиоклаза в интерсертальной структуре полевошпатового базальта, обр. 16-2019, без анализатора, увел. 380
б — витроофитовая структура со стекловатым дендритовым мезостазисом между кристаллами плагиоклаза, обр. 16-3040, без анализатора, увел. 380
в — деталь дендритовой структуры в мезостазисе предыдущей породы, без анализатора, увел. 410
г — деталь дендритовой структуры, мезостазис раскристаллизованных мафитов, обр. 20-2064, без анализатора, увел. 330
д — мафиты в прозрачном плагиоклазовом стекле, обр. 20-2004, без анализатора, увел. 160
е — стебельковая структура с дендритовыми плагиоклазами и стеклом в необильном мезостазисе, MS-10, обр. 16—3042, аншлиф, снимок во вторичных электронах, увел. 200

Т а б л и ц а X V

- a* — сферолитовое серовато-желтое стекло, без анализатора, увел. 380
б — сферолитовое серовато-желтое стекло, обр. 16-2009, увел. 380
в — микролитовая структура стекловатой брекчиевидной породы, обр. 16-2023, без анализатора, увел. 300
г — фасцикулярная структура с тонкими гранулярными (до цепочек) мафитами, обр. 20-2069, без анализатора, увел. 400
д — радиально-лучистая структура в основной массе брекчиевидного и гранулированного метаморфического анортозита, обр. 20-2073, без анализатора, увел. 400
е — везикулярное стекло в основной массе стекловатой брекчи. В центре угловатый обломок изотропного трещиноватого серовато-зеленоватого стекла, обр. 16-3016, без анализатора, увел. 150

Т а б л и ц а X V I

- a* — шарики темного пеплового стекла в светлом цементе, который отвечает частично расплавленной и вновь раскристаллизованной материковой брекчи, обр. 20-20146, увел. 270
б — псевдотахилитовое стекло в раскристаллизованной мономиктной брекчи с большими обломками плагиоклазов и мелкими гранулярными мафитами, обр. 16-3026, без анализатора, увел. 380
в — пленка светлого желтоватого везикулярного стекла на поверхности темной брекчи, обр. 16-3511, без анализатора, увел. 150
г — светлое флюидальное стекло — апофиза переплавленного обломка анортозитовой брекчи, заключенного в темной полимиктной брекчи, обр. 16-3510, без анализатора, увел. 150
д — реликтовая интергранулярная структура в гранулярной анортозито-габбровой породе со "стекловатыми" плагиоклазами, обр. 16-8002, увел. 400
е — волокнистая субструктура в плагиоклазовых "стеблях" в криптокристаллическом фрагменте материкового состава, обр. 20—20147, без анализатора, увел. 400

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I	
Геологическая классификация природных стекол (Д.И. Фрих-Хар)	6
Глава II	
Общие сведения о стеклообразном состоянии вещества (Д.И. Фрих-Хар, В. Цилек)	10
Глава III	
Геологическое положение стекол — индикатор их природы (Д.И. Фрих-Хар, В. Цилек, М. Клечка, М. Кос, Й. Микеш)	18
Геологические признаки стекол интрузивной и эффузивной фаций	18
Геологическое положение стекол — индикатор генетического типа исходных расплавов	20
Изверженные стекла	20
Криповзрывные стекла	22
Геологические факторы стеклообразования	25
Стекловатые и фельзитовые гипабиссальные дайковые породы — индикаторы потенциальной рудоносности гранитоидов в молданубике Чешского массива	26
Выявление центров тектитообразования по ареалам распространения тектитов	29
Глава IV	
Поверхность стекловатых геологических тел и текстура природных стекол — индикатор условий протекания магматических процессов (А. Цимбальникова, В. Цилек, Н.А. Ашихмина, О.А. Богатики, Д.И. Фрих-Хар)	32
Земные и лунные стеклянные шарики — геологические микротела различного происхождения	32
Шарики различного происхождения в земных осадочных породах	32
Лунные стеклянные шарики	38
Флюидалность стекол — индикатор высокой скорости и низкой вязкости магмы в предкристаллизационную стадию	43
Факторы, влияющие на вязкость и скорость магмы	46
Флюидизация магмы — причина ее низкой вязкости и высокой скорости движения	48
Глава V	
Химизм стекол как показатель процессов эволюции магмы (Д.И. Фрих-Хар, Н.А. Ашихмина, О.А. Богатики, Ю.П. Диков, В. Цилек, А. Цимбальникова)	50
Ультраосновные, а также "субмономинеральные" стекловатые породы и стекла как результат предкристаллизационного жидкостного разделения магмы	50
Земные стекловатые породы ультраосновного состава, а также составов, отвечающих малому числу минеральных фаз	51
Стекловатые "субмономинеральные" обособления в земных породах	53
Стекла ультраосновного и "субмономинерального" состава на Луне	59
Особенности химизма границы стекло—кристаллическая фаза — индикатор происхождения и условий остывания лунных расплавов	67
Валентное состояние элементов в стеклах — результат проявления различных восстановительных процессов и высокой исходной температуры расплава	74
Восстановленные формы элементов в земных стеклах различного происхождения	74
Аморфизация вещества и восстановление породообразующих элементов в поверхностных слоях частичек тонкой фракции лунного реголита — результат воздействия солнечного ветра	78
Стекла — носители информации о содержании и поведении летучих компонентов в магматическом процессе	86
Стекла океанических базальтов — модельный результат взаимодействия воды с расплавом	88

Стекла — индикаторы метасбильного формирования высокобарных минералов	91
Лунные стекла — индикаторы роли летучих компонентов в лунном магматизме.....	94

Глава VI

Структурная характеристика стекол и предкристаллизационное упорядочение расплавов (М. Палицова, Т. Земчик, В. Цилек, А. Цимбальникова, Ю.П. Диков, Н.А. Ашихмина, Д.И. Фрих-Хар).....	99
Петрографическое изучение природных стекол и стекловатых пород	99
Кристаллические фазы земных и лунных стекловатых пород как индикаторы предкристаллизационной структуры и агрегатного состояния расплава	99
Генетическое значение микроструктур стекловатых и криптокристаллических частиц из реголита Луны	117
Структурные особенности расплава, выявленные при анализе последовательных стадий выветривания обсидиана	121
Предкристаллизационное упорядочение расплавов по результатам спектроскопического изучения стекол	124
Исследование природных стекол с помощью мёсбауэровской спектроскопии	124
Изучение природных стекол с помощью рентгеновской дифрактометрии	126

Глава VII

Сравнительный анализ атомных взаимодействий в стеклах и кристаллах (Ю.П. Диков)	129
Рентгеноспектральное изучение природных и синтетических силикатных и алюмосиликатных стекол	129
Рентгеновское фотоэлектронное исследование силикатных и алюмосиликатных стекол.....	135
Рентгеноспектральное и рентгеновское фотоэлектронное исследование титаносиликатных стекол.....	136

Глава VIII

Предкристаллизационная структурная эволюция магматических расплавов (Д.И. Фрих-Хар).....	140
Заключение.....	146
Литература	149
Объяснения к таблицам	153

**ПРИРОДНЫЕ
СТЕКЛА —
ИНДИКАТОРЫ
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений
петрографии, минерологии и геохимии
АН СССР*

Редактор *В.И. Бондаренко*
Художник *М.Л. Блох*
Художественный редактор *М.Л. Храмцов*
Технический редактор *О.В. Аредова*
Корректор *Л.М. Сахарова*

Набор выполнен в издательстве
на электронной фотонаборной системе

ИБ N 35169

Подписано к печати 19.03.87. Т — 05544
Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная N1
Гарнитура Таймс. Печать офсетная
Усл.печ.л. 13,0+1,3 вкл. Усл.кр.-отт. 14,7
Уч.-изд.л. 16,4. Тираж 700 экз.
Тип.зак. 1260. Цена 2р. 50к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485,
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»

готовятся к печати

Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа. — 20 л. — 3р. 60к.

В сборнике освещены проблемы геологии домезозойского ядра Большого Кавказа и фундамент Предкавказья, причем большое внимание уделяется вопросам тектоники Передового хребта. Рассматривается происхождение альпийской складчатости и ее связь с глобальными тектоническими явлениями.

Для геологов, минералогов и геохимиков.

Курбский Г.П. Геохимия нефтей Татарии. — 20л. — 3р.

В монографии рассмотрены химический состав, свойства и геохимические типы нефтей Татарии, установленные при помощи разработанного автором объективного метода идентификации нефтей первичного, нормального типа и дериватных типов, образующихся при изменении первичных нефтей под воздействием вторичных природных факторов. Геохимический тип нефти рассматривается в качестве главной характеристики химического состава, основы рациональной классификации и прогнозной оценки технологических показателей нефти.

Для геологов, геохимиков, нефтяников.

Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. — 15л. — 2р. 30к.

В книге изложены результаты исследований методом пиролиза керогена в различных областях нефтегазовой геохимии: процессах экспериментального моделирования, определения нефтегенерационного потенциала осадочных пород, выделении продуктивных горизонтов в поисково-разведочных скважинах. Рассмотрен механизм образования углеводородов в процессе пиролиза керогена.

Для геологов, геохимиков, литологов.

Фаворская М.А. Основные проблемы связи оруденения и магматизма. — 10л. — 1р. 50к.

В монографии дается критический разбор существующих представлений о связи оруденения с магматизмом как в региональном, так и в локальном плане. Процессы специализации и концентрации оруденения рассмотрены и в их взаимосвязи с составом и строением глубинных оболочек Земли. На основе всего изложенного обсуждаются факты концентрации оруденения, использование которых позволяет приблизиться к прогнозу при поисках полезных ископаемых.

Для геологов, петрологов и металлогенистов.

Маракушев А.А. Периодическая система экстремальных состояний химических элементов. — 20л. — В пер.: 3р. 50к.

В монографии на основе периодического закона обобщены данные по непосредственным свойствам элементов и свойствам, обусловленным образованием химических связей. Выявлены окислительно-восстановительные состояния элементов, при которых их свойства проходят через максимумы и минимумы. Элементы в таких экстремальных состояниях образуют четыре автономные периодичности, скоординированные в общую систему, на основе которой дана их общая геохимическая систематика. С ее использованием рассмотрены парагенезисы химических элементов и другие общие проблемы геохимии.

Для геологов, геохимиков, минералогов.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга—почтой" "Академкнига":

Магазины «Книга—почтой»:

- 252030 Киев, ул. Пирогова, 4
- 197345 Ленинград, Петрозаводская, 7
- 117192 Москва, Мичуринский пр-т, 12

Магазины «Академкнига» с указанием отделов «Книга—почтой»:

- 480091 Алма—Ата, ул. Фурманова, 91/97 /"Книга—почтой"/; 370005 Баку, ул. Коммунистическая, 51 /"Книга—почтой"/; 232600 Вильнюс, ул. Университето, 4; 690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140 /"Книга—почтой"/; 320093 Днепропетровск, пр-т Гагарина, 24 /"Книга—почтой"/; 734001 Душанбе, пр-т Ленина, 95 /"Книга—почтой"/; 375002 Ереван, ул. Туманяна, 31; 664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 289 /"Книга—почтой"/; 420043 Казань, ул. Достоевского, 53 /"Книга—почтой"/; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 252142 Киев, пр-т Вернадского, 79; 252030 Киев, ул. Пирогова, 2; 277012 Кишинев, пр-т Ленина, 148 /"Книга—почтой"/; 343900 Краматорск, Донецкой обл., ул. Марата, 1 /"Книга—почтой"/; 660049 Красноярск, пр-т Мира, 84; 443002 Куйбышев, пр-т Ленина, 2 /"Книга—почтой"/; 191104 Ленинград, Литейный пр-т, 57; 199164 Ленинград, Таможенный пер., 2; 196034 Ленинград, В/О, 9 линия, 16; 220012 Минск, Ленинский пр-т, 72 /"Книга—почтой"/; 103009 Москва, ул. Горького, 19-а; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630076 Новосибирск, Красный пр-т, 51; 630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 /"Книга—почтой"/; 142284 Протвино, Московской обл., ул. Победы, 8; 142292 Пушкино, Московской обл., МР, "В", 1; 620161 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 /"Книга—почтой"/; 700000 Ташкент, ул. Ю. Фучика, 1; 700029 Ташкент, ул. Ленина, 73; 700070 Ташкент, ул. Ш. Руставели, 43; 700185 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; /"Книга—почтой"/; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 634050 Томск, Академический пр-т, 5; 450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 /"Книга—почтой"/; 450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; 720000 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42 /"Книга—почтой"/; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 /"Книга—почтой"/

2 р. 50 к.

4937

