

А. А. ГОДОВИКОВ

ВВЕДЕНИЕ В МИНЕРАЛОГИЮ



**ИЗДАТЕЛЬСТВО „НАУКА“
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
SIBERIAN BRANCH

INSTITUTE OF GEOLOGY AND GEOPHYSICS

Vol. 164

MINISTRY OF THE HIGH AND INTERMEDIATE
SPECIAL EDUCATION OF THE USSR
NOVOSIBIRSK STATE UNIVERSITY

A. A. GODOVIKOV

INTRODUCTION TO MINERALOGY

Editor academician
V. S. SOBOLEV

PUBLISHING HOUSE «NAUKA» · SIBERIAN BRANCH
NOVOSIBIRSK · 1973

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Вып. 164

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А. А. ГОДОВИКОВ

ВВЕДЕНИЕ В МИНЕРАЛОГИЮ

*Ответственный редактор
академик В. С. Соболев*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» · СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
НОВОСИБИРСК · 1973



Книга представляет собой краткое изложение современных представлений о кристаллохимии, генезисе и онтогении минералов. Особое внимание уделяется систематическому рассмотрению различных явлений с позиций учения о физико-химическом равновесии и диаграммах состояния, возможности их использования для понимания условий образования минералов в природе. Излагаются основные положения учения о парагенетических ассоциациях, развиваемого Д. С. Коржинским. В работе использован как личный материал автора, так и многочисленные литературные источники. Книга рассчитана на читателя, впервые знакомящегося с этими вопросами, и представляет интерес для минералогов, геохимиков, физико-химиков и химиков-неоргаников, интересующихся вопросами минералогии и условиями образования минералов, а также студентов высших учебных заведений.

Ответственный редактор
Владимир Степанович Соболев

Редактор И. П. Зайцева
Художественный редактор В. И. Желнин
Художник В. И. Шумаков
Технический редактор Е. М. Елистратова
Корректоры Н. И. Жданова, М. П. Фомина

Сдано в набор 17 июля 1972 г. Подписано к печати 17 января 1973 г. МН 00111. Бумага тип. № 2, ф-т 70×108^{1/16}. 14,5 печ. л.+1,5 п. л. на мел. бум., 22,4 усл. печ. л., 21,2 уч.-изд. л. Тираж 3500 экз. Заказ № 101. Цена 1 р. 80 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография изд-ва «Наука», Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

2-9-2

584-1972(III)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прежде чем приступить к систематическому описанию минералов, необходимо познакомить читателей с основами современной теоретической минералогии — кристаллохимии, учения о генезисе минералов, учения о генезисе минеральных индивидов — онтогении минералов.

Именно подобную попытку представляет собой предлагаемая вниманию читателей книга. Естественно, при таком небольшом объеме в ней не удалось изложить все вопросы, касающиеся введения в минералогию, достаточно полно. Очень кратко рассмотрены метамиктное и коллоидное состояния, совершенно не затронуты методы изучения минералов и такие важные для минералогов физические свойства, позволяющие диагностировать минералы, как цвет, блеск, спайность и т. д., так как эти вопросы изложены достаточно хорошо в многочисленных учебниках и учебных пособиях.

Во «Введении в минералогию» автор ставил своей задачей более полно и взаимосвязанно осветить те вопросы минералогии, которые, как представляется, требуют существенных дополнений. Поэтому на первое место выдвигается кристаллохимия и весь комплекс связанных с нею проблем. Излагая этот раздел, автор стремился выделить из большого материала теоретической кристаллохимии именно то, что наиболее важно для понимания основных проблем минералогии. Поэтому много места отведено изложению представлений о кристаллической решетке, плотнейшей упаковке, типам химической связи и структурной их характеристике, что отчасти должно быть уже известно читателю из курса кристаллографии, но требует иной систематизации и дополнений. Особое внимание при изложении полиморфизма, изоморфизма уделено связи этих явлений с физико-химическими условиями и диаграммам состояния. Приводятся краткие сведения о метамиктном и коллоидном состоянии. Эта часть оканчивается описанием роли воды в минералах и, наконец, методов пересчета химических анализов минералов на их формулы.

Вторая часть «Введения в минералогию» начинается с краткого изложения учения о физико-химическом равновесии и написана в основном с использованием теоретических представлений, развиваемых Д. С. Коржинским, и может быть интересна не только минералогам, геохимикам, но и химикам, изучающим равновесные состояния.

Этот раздел является основополагающим для правильного восприятия всех остальных глав генетической части, в которых рассмотрены условия образования минералов в природе с особым упором на химическую сторону процессов. К этим главам дано приложение — таблицы важнейших парагенетических ассоциаций минералов, помещенные в конце книги.

В последней части книги рассматриваются представления о зарождении и росте кристаллов, связи их морфологии с условиями образования, появлении зонарности и все то, что привлекает особое внимание минералогов после публикации книги Д. П. Григорьева «Онтогения минералов» и в связи с резким усилением интереса к выращиванию кристаллов в лабораторных условиях.

Предлагаемое «Введение в минералогию» не столь монографично, как широко известная книга В. С. Соболева «Введение в минералогию силикатов», ставшая библиографической редкостью. В то же время в ней излагаются те разделы, которые мало или совсем не рассматривались В. С. Соболевым.

При подготовке рукописи большую помощь критическими замечаниями оказали И. Т. Бакуменко, Г. П. Барсанов, Э. Я. Гурьева, В. А. Киркинский, Г. Р. Колонин, Н. А. Кулик, а при ее редактировании — Л. А. Годовикова, за что автор всем им глубоко признателен. Фотографии минералов, приводимые в работе, выполнены большим мастером своего дела С. Г. Моториным, которому автор искренне благодарен.

Учитывая, что «Введение в минералогию» охватывает очень широкий круг вопросов, оно, безусловно, не свободно от многих недостатков. Автор будет очень признателен всем приславшим критические замечания по адресу: 630090, Новосибирск-90, Институт геологии и геофизики СО АН СССР.

Новосибирск

Январь 1971 г.

ЧАСТЬ I. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ

ГЛАВА I. О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛОВ

§ 1. Понятие о кристаллической решетке

Исследования внешней формы кристаллов минералов еще в XVII в. привели наиболее передовых ученых к представлению о том, что кристаллы состоят из частиц, расположенных в строго определенном порядке. Позже для исследования порядка в их расположении и связи его с симметрией кристаллов стали условно отождествлять отдельные частицы с точками в пространстве. Это тем более важно, что тогда не было еще возможностей получить представление о форме и размерах отдельных частиц. В то же время подобный подход позволял применять точные математические методы. Так появилось представление о *кристаллической решетке* как о бесконечном трехмерном периодическом образовании, состоящем из закономерно чередующихся точек. Отдельные точки стали рассматриваться в качестве *узлов* кристаллической решетки. Совокупность узлов, лежащих на одной прямой, получила название *ряда*. Плоскости, проходящие через любые три узла, называются *сетками*, параллелепипеды, вершинами которых являются узлы, — *ячейками решетки*. Различают ячейки примитивные и сложные. В первых узлы располагаются только в вершинах, во вторых — не только в вершинах, но и где-либо внутри или на поверхности ячейки.

Соответствие между кристаллической решеткой и реальной формой кристалла заключается в том, что каждой реальной грани кристалла отвечает определенная плоская сетка кристаллической решетки, каждому ребру кристалла, т. е. линии пересечения граней, — ряд кристаллической решетки, каждой вершине кристалла — определенный узел кристаллической решетки. В то время как кристалл представляет собою ограниченное тело, пространственная решетка рассматривается как бесконечная во всех измерениях, и в этом случае речь идет уже не о кристалле, а, как отмечал Г. Б. Боккий, о кристаллическом пространстве. При помощи такого понятия, как кристаллическая решетка, удобно описывать кристаллические структуры. Были исследованы возможные варианты кристаллических решеток. Выяснилось, что их существует 14 типов (решетки Бравэ). Эти типы кристаллических решеток образуют бесконечное число структур.

Одна из главных особенностей кристаллических решеток — повторяемость их узлов в различных направлениях, повторяемость плоских сеток, располагающихся параллельно друг другу. Всю решетку можно представить себе как повторяющуюся систему ячеек решетки. Обычно среди последних выбирают так называемую *элементарную ячейку*, с помощью которой может быть построена (путем повторений, или, как говорят, трансляций) вся кристаллическая решетка. При выборе элементарной ячейки руководствуются некоторыми требованиями, позволяющими унифицировать подход к различным решеткам и максимально упростить их описание. Так, элементарная ячейка должна обладать минимальным объемом, сингония ее — соответствовать сингонии всей решетки, число

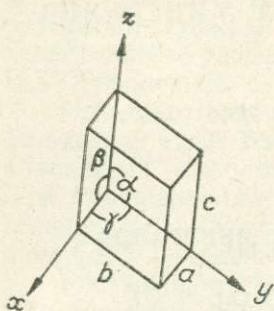


Рис. 1. Связь между параметрами элементарной ячейки (ребрами a, b, c и углами α, β, γ) и координатными осями x, y, z .

Для характеристик элементарных ячеек кристаллов кубической сингонии, очевидно, достаточно лишь одного параметра — a , поскольку все ребра элементарной ячейки должны быть равны друг другу, а все углы равняются 90° . Элементарные ячейки кристаллических структур гексагональной, тригональной и тетрагональной сингоний характеризуются двумя параметрами — a (вдоль оси x) и c (вдоль оси z), поскольку в первых двух случаях $a=b$ и $\gamma=120^\circ$, $\alpha=\beta=90^\circ$, а во втором $a=b$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Для ромбической сингонии приводят три параметра: a, b и c , тогда как $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Моноклинные элементарные ячейки характеризуются параметрами a, b, c , $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$; триклинные — a, b, c , $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

§ 2. Принцип плотнейшей упаковки

Для правильного понимания особенностей кристаллических структур и связи между структурой кристаллов и их физическими свойствами большое значение имеет выяснение основных закономерностей заполнения пространства отдельными частицами. Начнем с простейшего случая — плотнейшей укладки шаров равного радиуса.

Положим подобные шары одним слоем. Между ними остаются пустоты, число которых в два раза превосходит число шаров (рис. 2, *а*). Следующий слой шаров можно класть либо в пустоты типа *В*, и тогда пустоты типа *С* останутся свободными, либо в пустоты *С*, и тогда пустоты *В* будут свободными. Последний случай показан на рис. 2, *б*, когда

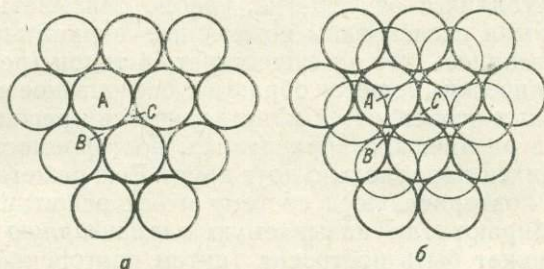


Рис. 2. Схема плотнейшей упаковки шаров равного диаметра (*а* — первый слой шаров; *б* — два слоя шаров с пустотами в верхнем слое двух типов: *А* — над центрами шаров первого слоя, *В* — над пустотами первого слоя; пустоты типа *С* заполнены шарами второго слоя).

второй (показан светлой линией) слой шаров положен в пустоты типа *C*. Во втором слое снова появляется, как и в первом, два типа пустот (*A* и *B*), и следующий слой шаров можно снова располагать двояким образом: либо над пустотами *A*, либо над пустотами *B*. Это будет повторяться в каждом новом слое, и таким образом возникает возможность бесконечного числа различных сочетаний слоев, образующих плотнейшую упаковку, в зависимости от характера которых будет изменяться симметрия плотнейшей упаковки.

Сказанное можно иллюстрировать простейшим образом на следующих примерах. Допустим, третий слой шаров такого же диаметра, что и шары двух предыдущих слоев, помещается в пустоты типа *A* второго слоя (рис. 2, б). В этом случае центры шаров третьего слоя совпадут с центрами шаров первого слоя и сам третий слой целиком повторит первый. В подобной упаковке появится ось симметрии шестого порядка (перпендикулярно плоскости укладки шаров — (рис. 2, б), а сама упаковка будет называться *плотнейшей гексагональной упаковкой*.

Плотнейшая упаковка *кубической симметрии* возникает в том случае, если третий слой шаров кладется в лунки второго слоя типа *B*, т. е. находящиеся над пустотами между шарами первого слоя. В этом случае первый слой повторится только в четвертом.

Два описанных простейших случая чередования слоев в плотнейшей гексагональной и кубической упаковках часто изображают буквенно как ... $|AB|AB|$... для двухслойной гексагональной и ... $|ABC|ABC|$... для трехслойной кубической упаковки. При этом буквы отвечают буквенному изображению пустот каждого типа.

Более сложные многослойные упаковки изображаются этим способом, например, как ... $|ABAC|ABAC|$... — четырехслойная (топазовая) упаковка, ... $|ABCABCACBACB|A...$ — двенадцатислойная плотнейшая упаковка и т. д. Схематически некоторые типы плотнейших упаковок сопоставлены на рис. 3.

В реальных кристаллах плотнейшая упаковка может реализоваться не только тогда, когда имеются однородные атомы или ионы (например, в металлической меди или плотнейшая упаковка атомов *S* в сфалерите и вюртците), но и тогда, когда отдельные частицы близки по размерам. Примером могут служить структуры металлического висмута и теллуробисмутита — Bi_2Te_3 . Оба они имеют структуру типа плотнейшей гексагональной упаковки, но в металлическом висмуте все атомы одинаковы и его упаковка двухслойная, тогда как в теллуробисмутите плотнейшая упаковка представлена чередующимися в определенной последователь-

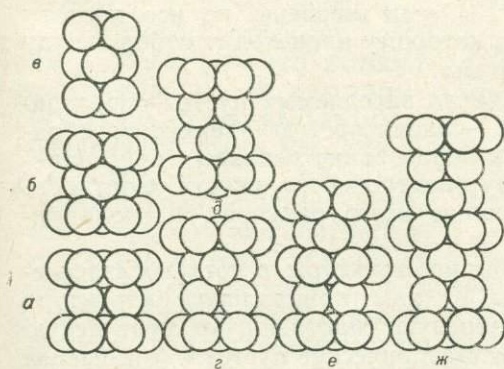


Рис. 3. Геометрические особенности расположения шаров в простейших плотнейших упаковках (*a*, *б*, *в* — гексагональная плотнейшая упаковка в трех аспектах: ... $|AB|AB|$..., ... $|AC|AC|$..., ... $|BC|BC|$...; *г*, *д* — кубическая простейшая упаковка в двух аспектах: ... $|ABC|ABC|$..., ... $|ACB|ACB|$...; *е* — четырехслойная кубическая плотнейшая упаковка — топазовая: ... $|ABAC|ABAC|$...; *ж* — шестислойная кубическая плотнейшая упаковка — раманитовая: ... $|ABCACB|ABCACB|$...)

ности слоями атомов Vi и атомов Te (в отношении 2:3) и оказывается 15-слойной.

Понятно, что при таком строении, несмотря на одинаковую геометрию структур, параметр ячейки c теллуробисмутита по оси z , перпендикулярно которой идут слои плотнейшей гексагональной упаковки, не может быть тем же, что в структуре самородного висмута. У последнего чередующиеся слои представлены только висмутом, и каждый третий слой повторяет первый. В теллуробисмутите параметр c возрастает, так как повторяющиеся слои не только должны быть одинаковы в геометрическом отношении, но и должны состоять из одних и тех же атомов. В то же время в теллуробисмутите на каждые два слоя висмута приходится три слоя атомов теллура (Vi_2Te_3). В результате повторение чередующихся слоев наступает не в каждом третьем, а лишь в пятнадцатом слое. О структурах типа рассмотренных говорят, что они подобны и что структура теллуробисмутита является *надструктурой* (или *сверхструктурой*) по отношению к структуре висмута. Для всех надструктур характерна кратность их параметров по одной или нескольким осям, параметрам ячейки исходной элементарной структуры.

§ 3. Пустоты в плотнейшей упаковке

При плотнейшей укладке шаров равного диаметра между шарами сохраняются пустоты и шары занимают лишь 74% заполняемого объема. В одном слое шаров эти «дырки» имеют треугольную форму. Если сверху такая пустота прикрывается шаром следующего слоя, она оказывается окруженной четырьмя шарами, т. е. имеет *тетраэдрическую* форму (пустоты типа A , C на рис. 2, б). Когда пустота прикрывается сверху не одним, а тремя шарами, повернутыми относительно шаров первого слоя на 60° , она находится между шестью шарами и может характеризоваться как *октаэдрическая* (пустоты типа B на рис. 2, б).

При общем числе шаров, образующих плотнейшую упаковку, равном n , число октаэдрических пустот равно n , а тетраэдрических — $2n$.

Образование структуры веществ из атомов в большинстве случаев подчиняется некоторым общим закономерностям. Из них главнейшей является стремление наиболее крупных частиц структуры приобрести плотнейшую упаковку, а мелких атомов — расположиться в тетраэдрических или октаэдрических пустотах между ними, т. е. стремление к наиболее плотной упаковке.

Касаясь сходства и различия структур минералов, Н. В. Белов сформулировал следующий вывод: различия между отдельными видами минералов требуют задания 1) типа плотнейшей упаковки; 2) сортности и числа заселенных катионами пустот; 3) если заселены не все пустоты данного сорта — то закона, узора, по которому происходит отбор между заселяемыми и незаселяемыми пустотами.

К этому следует добавить, что число заселяемых пустот определяется прежде всего типом соединения — валентностью элементов, образующих его, так как во всех случаях образование реальных кристаллических структур подчиняется правилу электронейтральности. Сортность заселяемых пустот определяется прежде всего размером располагающихся в них частиц.

Наиболее просто описываются обычно структуры, в которых «заселены» все пустоты того или иного типа. К ним принадлежит структура NaCl , в которой крупные атомы Cl образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы Na занимают все октаэдрические пустоты (отношение этих пустот к числу шаров 1:1, удовлетворяющее правилу электроней-

тральности). Структура Li_2O представляет собою плотнейшую кубическую упаковку крупных атомов кислорода, все тетраэдрические пустоты которой «заселены» мелкими атомами Li (число шаров n , число тетраэдрических пустот $2n$). Иное строение имеет структура корунда — Al_2O_3 . Основу ее составляет плотнейшая гексагональная упаковка атомов кислорода. Атомы Al располагаются в октаэдрических пустотах, но заполняют лишь $2/3$ их, поскольку отношение валентностей Al и O в Al_2O_3 отвечает 3:2 и для соблюдения правила электронейтральности одна треть октаэдрических пустот остается свободной. Свободные и «заселенные» пустоты в этом случае чередуются закономерно друг с другом, образуя характерный слоистый гексагональный узор.

§ 4. Понятие о координационном числе

Анализируя особенности структуры кристаллических веществ, особое внимание обычно обращают на взаимное расположение частиц и прежде всего на число и закономерность расположения частиц, ближайших к данной, ее «соседей». Чаще всего ими оказываются атомы других элементов и значительно реже (например, в металлах) атомы того же сорта. Число ближайших соседей данного атома, находящихся от него на равных или почти равных расстояниях в структуре, называется его *координационным числом* — КЧ.

Так, координационное число Na в разобранный выше примере с NaCl равно 6 (Na в октаэдрической пустоте), координационное число Li в Li_2O равно 4 (Li в тетраэдрической пустоте), координационное число Al в Al_2O_3 равно 6. В то же время координационное число атомов Cu в металлической меди, имеющей структуру плотнейшей кубической упаковки, равно 12 (центры соседних атомов Cu располагаются по вершинам правильного кубооктаэдра).

В кристаллических структурах минералов наиболее обычны координационные числа, равные 4, 6, 8 (данный атом находится в центре куба, вершины которого отвечают центрам окружающих его атомов) и 12 (рис. 4). В некоторых структурах известны атомы с координационными числами 2, 3, 5, 7, 9.

Координационное число является очень важной характеристикой атомов, как будет показано ниже, тесно связанной с типом химической связи и соотношением размеров частиц, образующих данную структуру.

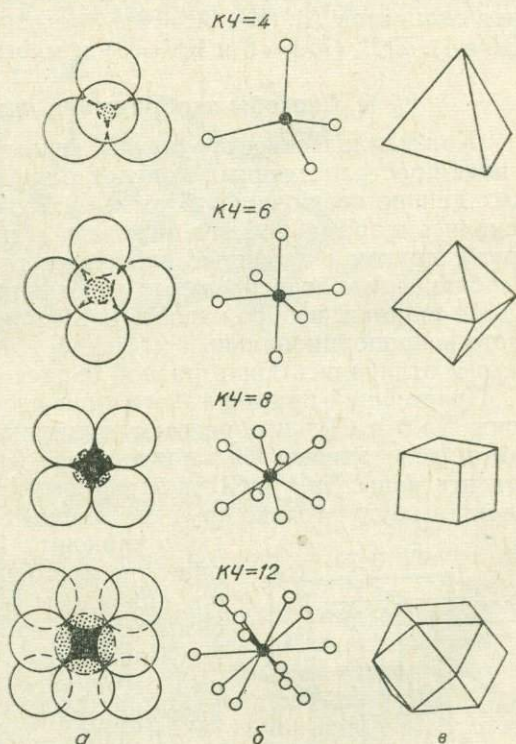


Рис. 4. Наиболее обычные координационные окружения атомов в структурах минералов, отвечающие координационным числам 4, 6, 8 и 12 (а), и их шариковые (б) и полиэдрические (в) изображения.

Большое влияние на координационное число оказывают термодинамические условия, в которых находится рассматриваемое соединение, и прежде всего температура и давление. Так, если существует несколько полиморфных модификаций соединения, повышение температуры, приводящее к расширению вещества, его разрыхлению, вызывает появление модификаций с меньшим координационным числом. Понижение температуры, как и повышение давления, дает обратный эффект. Атомы высокотемпературной модификации CsCl имеют КЧ=4 вместо 8 у более низкотемпературной модификации. Повышение давления вызывает переход в Al_2SiO_5 от силлиманита (с Al, имеющим КЧ=4 и 6) к кианиту (КЧ Al=6).

Тенденция изменения координационного числа при изменении физико-химических условий столь сильна, что приводит к появлению новых соединений. Так, ион Al^{3+} при более высоких температурах образует алюмосиликаты с КЧ Al=4. При более низких температурах вместо них или даже за счет них (например, при выветривании) образуются силикаты Al с КЧ Al=6. Точно так же повышение давления приводит к образованию за счет алюмосиликатов (КЧ Al=4) силикатов Al (КЧ Al=6), например за счет альбита $Na[AlSi_3O_8]$ или нефелина $Na[AlSiO_4]$ (с КЧ Al=4) образуется жадеит $NaAl[Si_2O_6]$ (КЧ Al=6).

Координационное число может измениться и под влиянием иных физико-химических факторов. Например, повышение активности щелочных металлов вызывает образование алюмосиликатов (КЧ Al=4) за счет силикатов Al (КЧ Al=6). Это относится также к Ti^{4+} (КЧ=6 и КЧ=4), Zr^{4+} (КЧ=8 и КЧ=6) и многим другим элементам.

§ 5. Способы изображения кристаллических структур

Кристаллические структуры веществ первоначально изображались в виде пространственных моделей размещения центров атомов, образующих данное соединение. Атомы, находящиеся в узлах структуры, обозначались шарами разного диаметра или разного цвета. Они соединялись друг с другом с помощью проволочного или какого-либо иного каркаса с соблюдением относительных расстояний между центрами шариков. Сами же шарики, изображавшие ионы или атомы, имели уменьшенный и часто непропорциональный масштаб. Иногда они имели одинаковый диаметр и отличались лишь разной окраской, символизируя центры атомов.

Простейший пример такого типа изображения дан на рис. 5. Здесь ионы Na^{1+} и Cl^{1-} изображаются шариками близкого диаметра, хотя на самом деле анионы Cl^{1-} почти вдвое больше катионов Na^{1+} . Если изобразить ионы Na^{1+} и Cl^{1-} в одинаковом масштабе, то в модели и на чертеже видны будут только крупные анионы Cl^{1-} , дающие плотнейшую кубическую упаковку. Ионы Na^{1+} , занимающие октаэдрические пустоты в ней, видны не будут. Очевидно, при таком изображении понять особенности симметрии и строения кристаллической решетки NaCl окажется значительно труднее. В еще большей степени сказанное относится к более сложным кристаллическим структурам.

Л. Полинг предложил вместо точечного или шарикового полиэдрическое изображение структур кристаллических соединений.

Выше отмечалось, что большинство структур можно свести к плотнейшим упаковкам наиболее крупных частиц, в качестве которых обычно выступают анионы, равномерно выполняющие

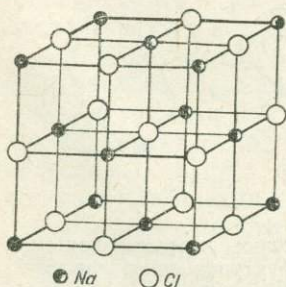


Рис. 5. Шариковая модель структуры NaCl.

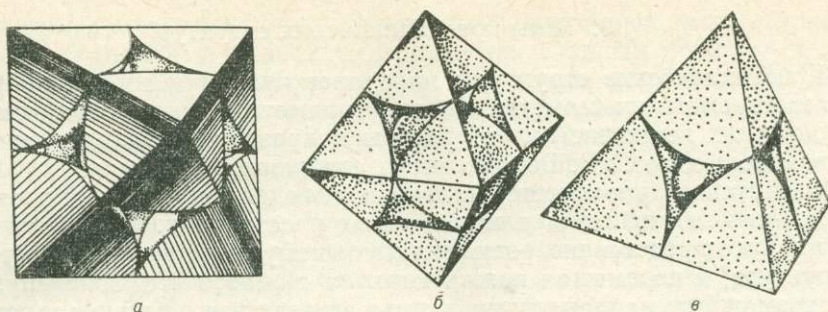


Рис. 6. Октаэдрический (а и б) и тетраэдрический (в) катионные полиэдры, вырезанные из структуры, построенной по принципу плотнейшей упаковки.

объем. В этом случае характерные черты структуры определяются типом пустот, в которых находятся катионы, и их распределением в пространстве.

Возьмем структуру с двумя типами пустот плотнейшей упаковки и вырежем катионные полиэдры, вершины которых отвечают центрам атомов, окружающих данный катион. Получится правильный октаэдр или правильный тетраэдр (рис. 6), в зависимости от того, какая из пустот заселена катионом. В дальнейшем структуру можно изображать уже не в шариковом, а в полиэдрическом виде, например для сфалерита (рис. 7) в

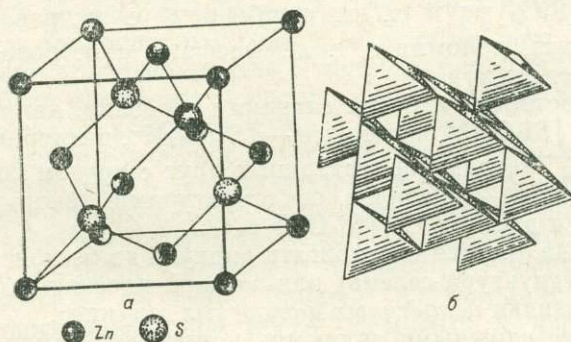


Рис. 7. Шариковая (а) и полиэдрическая (б) модели структуры сфалерита. Полиэдрическое изображение из тетраэдров с атомом Zn в центре и атомами S в вершинах дано в уменьшенном масштабе.

виде сочетания тетраэдров, каждый из которых содержит в центре атом цинка, а по вершинам — 4 атома серы (рис. 7, б).

Кроме тетраэдра и октаэдра, наиболее обычными катионными полиэдрами являются куб и кубооктаэдр (см. рис. 4, в). Существуют полиэдры и более сложной формы. Так, при КЧ центрального атома, равном 7, это может быть комбинация трехгранной призмы с полуоктаэдром, помещающимся на одной из ее сторон, для КЧ=9 — куб, одно ребро которого удлинено и имеет посередине перелом, где образуется девятая вершина, и т. д.

Иногда удобно сочетать шариковый и полиэдрический способы изображения. Кроме того, довольно часто используются проекции кристаллических структур на определенную плоскость (чаще всего на наиболее важную грань).

§ 6. Типы кристаллических структур

Кристаллические структуры минералов чрезвычайно разнообразны. В то же время в их геометрии можно подметить много сходных черт, позволяющих все известные структуры подразделить на пять основных типов, которые, по Г. Б. Бокию, имеют следующие признаки.

Представим, что имеется шариковая модель структуры, сделанная с соблюдением масштаба в межатомных расстояниях. Тогда, мысленно взяв циркулем расстояние, равное наименьшему межатомному расстоянию в структуре, и перемещая ножки циркуля с одного атома на другой по всем возможным направлениям, можно встретиться с пятью вариантами.

1. Действуя таким образом, можно обойти все атомы структуры (например, в структуре меди, алмаза, NaCl , CsCl и т. п.). Такие структуры называются *координационными*, так как их можно представить в виде правильных координационных многогранников. Особенно широко среди них распространены плотнейшие упаковки крупных анионов или реже катионов (CaF_2).

2. В других случаях, действуя подобным образом, можно обойти только ограниченное число атомов в структуре, например только атомы одной молекулы. Так, в структуре серы восемь атомов образуют замкнутую молекулу — «остров». Структуры такого типа называются *островными*.

Молекулярных островных структур типа структуры серы среди минералов сравнительно немного. Гораздо чаще встречаются острова — комплексные радикалы. Это, например, многие островные силикаты с островами-радикалами $[\text{SiO}_4]^{4-}$: оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$, гранаты $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{Al}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]_3$ и т. д., карбонаты с островами-радикалами $[\text{CO}_3]^{2-}$: кальцит, доломит и т. д., фосфаты с островами-радикалами $[\text{PO}_4]^{3-}$ и многие другие.

Бывают «острова» и более сложного строения, например в силикатах тройные — $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, четверные — $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, шестерные — $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ кольца из SiO_4^{4-} -тетраэдров, связанных друг с другом общими атомами кислорода. Пример минералов со структурами такого типа — берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ и диоптаз $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3—4. Иногда удается передвигать циркуль до бесконечности в одном направлении (структура селена) или в одной плоскости (структура графита). Это признаки *цепочечных* и *слоистых* структур.

5. Наиболее сложными являются *каркасные* структуры. Отмерив, например, расстояние $\text{Cu} - \text{S}$ в CuSb_2S_2 -тетраэдрах структуры тетраэдрита $\text{Cu}_{12}[\text{SbS}_3]_4\text{S}$, никогда не попадешь ножкой циркуля в ионы S , находящиеся в центре крупных пустот в структуре, или в ионы меди, окружающие подобную серу. То же относится к полевым шпатам, в которых SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдры объединяются в сложный каркасный анион с крупными пустотами, где размещаются катионы K^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+} и даже Ba^{2+} .

Реальные структуры можно делить на указанные пять типов, конечно, условно, поскольку имеются переходные структуры (например, эшинита, ферсмита, берилла, кордиерита).

§ 7. Связь между геометрическими особенностями структуры минералов и их свойствами

Закономерности расположения частиц в пространстве, узор и тип структуры минерала определяют многие его физические свойства. Прежде всего следует сказать о внешней форме кристаллов и зерен в агрегатах.

Минералы с координационными структурами, имеющими в основе кубическую плотнейшую упаковку, выделяются главным образом в виде изометричных (равновеликих) зерен и кристаллов ромбической или кубической сингонии. Их сингония обусловлена узором расположения катионов в пустотах плотнейшей упаковки, его симметрией.

Координационные структуры, в основе которых лежат гексагональные плотнейшие упаковки, типичны для минералов гексагональной и тригональной сингонии. Кристаллы этих минералов имеют очень часто уплощенный до пластинчатого облик, причем основные грани их $\{0001\}$ отвечают плоским сеткам, параллельным слоям плотнейшей гексагональной упаковки. В других случаях возникают бочонковидные, столбчатые до игольчатых кристаллы тригонального или гексагонального сечения. При нарушенном порядке в узоре подобных структур могут появиться кристаллы низших сингоний, особенно моноклинные.

Изометричные зерна и кристаллы, чаще ромбической или кубической сингонии, характерны и для минералов с островной и каркасной структурой.

Напротив, минералы, имеющие структуры цепочечного типа, характеризуются удлинённой до игольчатой и даже волокнистой формой кристаллов и агрегатов, относящихся к низшим сингониям.

Слоистые структуры приводят в большинстве своем к уплощенным кристаллам и листоватым до чешуйчатых агрегатам. Сингония кристаллов со слоистыми структурами определяется в первую очередь симметричностью самих слоев и их расположением относительно друг друга.

Конечно, все сказанное является правилом, от которого могут быть отклонения, обусловленные особенностями структуры (узора) или генезиса минерала. Именно подобными причинами объясняется образование, например, волокон хризотил-асбеста, трубчатых кристаллов галлузита. Структура обоих минералов слоистого типа, тогда как волокна и трубки представляют собою свернутые слои.

С геометрическими особенностями структуры теснейшим образом связаны другие свойства, в первую очередь плотность минералов. Так, среди минералов, близких в химическом отношении, имеющие структуру, максимально близкую к плотнейшей упаковке, оказываются наиболее тяжелыми, с максимальной плотностью. Наоборот, минералы каркасной структуры — наиболее легкими. Лучшей иллюстрацией сказанному может быть сопоставление плотности островных и каркасных силикатов. Первые по своей структуре ближе остальных силикатов к плотнейшим упаковкам и имеют максимальную для силикатов плотность ($3-3,5 \text{ г/см}^3$). Каркасные же — самые легкие из всех силикатов и характеризуются небольшими плотностями ($2-2,5 \text{ г/см}^3$).

ГЛАВА 2. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И ИХ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Как известно, атомы химических элементов, входящих в состав соединения, связаны друг с другом благодаря сложному электронному взаимодействию между ними. В изучении природы и сути этого взаимодействия наукой сделаны лишь первые шаги. Но многие важные закономерности можно выявить, значительно упростив истинную картину, сведя все возможные случаи связи к небольшому числу основных типов. В качестве таковых в настоящее время обычно рассматривают ионную, ко-

-валентную, металлическую и ван-дер-ваальсову связи*, хотя в действительности связь часто носит промежуточный характер, например ионно-ковалентный, ковалентно-металлический и т. д.

Прежде чем характеризовать каждый из основных типов связи, необходимо отметить, что в некоторых структурах все частицы связаны друг с другом связями одного типа, например в структуре металлической меди, алмаза, галита (NaCl). В других проявляются связи разного типа. В структуре самородной серы имеются молекулы, состоящие из восьми ковалентно связанных атомов серы, в то время как сами такие молекулы связываются друг с другом остаточными связями. Структуры первого типа называются *изодесмическими* или *гомодесмическими* (изо, гомо — одинаковый, однородный; десмо — связь), вторые — *анизодесмическими* или *гетеродесмическими* (анизо, гетеро — различные, разнородные).

§ 1. Ионная связь**

Атомы элементов, образующих соединения с *ионной* связью, стремятся приобрести наиболее устойчивые восьми- или восемнадцатиелектронные оболочки (стремление это не закон, а тенденция). При этом атомы типичных металлов отдают свои электроны и заряжаются положительно, становясь катионами, а атомы типичных неметаллов приобретают электроны, заряжаясь отрицательно, и становятся анионами.

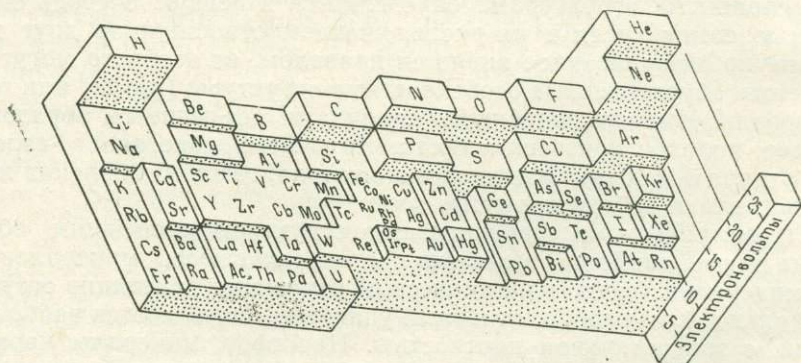


Рис. 8. Зависимость величины первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента.

Силу сродства атома к электрону характеризуют две величины — потенциал ионизации (ПИ) и энергия сродства к электрону (ЭС). Под *потенциалом ионизации* понимают энергию, которую необходимо затратить на отрыв электрона от атома и удаление его на бесконечно большое расстояние. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, называется *энергией сродства к электрону*.

Потенциал ионизации увеличивается по мере уменьшения числа электронов в атоме и резко возрастает при отрыве электронов с более глубокого электронного уровня. При сопоставлении ПИ для всех элементов периодической системы выявляется их периодичность, правда несколько осложненная (рис. 8). Максимальное значение ПИ первого электрона имеют атомы благородных газов, минимальное — атомы щелочных металлов.

* Ван-дер-ваальсова связь, строго говоря, не может рассматриваться как равноценная остальным трем типам, и поэтому некоторые авторы, например Г. С. Жданов, в качестве основных выделяют только три первых типа.

** Эта связь иногда называется полярной, гетеровалентной, электровалентной.

Стремление атомов образовывать ионы определяется не только, а в некоторых случаях не столько потенциалом ионизации, сколько возможностью образования устойчивой внешней оболочки. Атомы азота и хлора соединяются с кислородом, атомы ксенона и криптона не дают подобных соединений, хотя потенциал ионизации первого электрона у атомов этих благородных газов ниже, чем у атомов азота и хлора.

Энергия сродства к электрону определена для гораздо меньшего числа элементов (табл. 1). У типичных металлов эта величина низка, что указывает на небольшую энергетическую выгоду присоединения к ним электронов или даже, наоборот, энергетическую невыгодность этого, у типичных неметаллов — особенно фтора и хлора — она высока, что подчеркивает их склонность к присоединению электронов.

Таблица 1

Сродство к электрону

Элемент	Сродство к электрону, эВ	Элемент	Сродство к электрону, эВ	Элемент	Сродство к электрону, эВ
H	0,747	Na	0,47	Br	3,54
He	0,19	Mg	— 0,32	Ag	2,5
Li	0,82	Al	0,52	Sb	≥ 2
Be	— 0,19	Si	1,46	Te	3,6
B	0,33	P	0,77	J	3,29
C	2,1	S	2,07	Au	2,1
N	0,05	Cl	3,81	Bi	1,54
O	1,47	K	0,82	Hg	2,1
F	3,58	Cu	2,4	Tl	≥ 0,7
Ne	— 0,57	Se	3,5		

Отдавая электроны, атомы переходят в катионы. Среди последних в зависимости от электронного строения внешнего слоя различают несколько типов, каждый из которых объединяет катионы, более близкие по своим кристаллохимическим свойствам.

Катионы с восьмизлектронной внешней оболочкой (Li^{1+} , Na^{1+} , Mg^{2+} , Al^{3+} и др.) называются *благородногазовыми*, поскольку это число электронов характеризует внешнюю орбиту атомов благородных газов. Катионы с восемнадцатью электронами на внешней орбите относятся к типу *купро*, или *благородных металлов*, поскольку такое строение имеют катионы Cu^{1+} , Ag^{1+} , Au^{1+} (ионы от Cu до S, от Ag до Se, от Au до Te). Наконец, есть катионы *промежуточного* типа, с переменным количеством электронов на внешней оболочке (Fe, Co, Ni, V, Cr и т. п.).

Присоединяя электроны, атомы переходят в отрицательно заряженные анионы.

При взаимодействии катионов и анионов осуществляется ионная связь, являющаяся основным фактором, удерживающим их в соединениях ионного типа.

В качестве примера ионного соединения рассмотрим NaCl. Натрий с порядковым номером 11 имеет следующее строение электронных оболочек: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, а хлор с порядковым номером 17 — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. При ионизации атом натрия, отдавая электрон 3s, переходит в устойчивое состояние с восемью электронами (подчеркнуты) на внешней орбите. Точно так же хлор, принимая один электрон, приобретает устойчивую восьмизлектронную наружную оболочку: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Ионизация атома не ограничивается только присоединением или отдачей электрона, а сказывается и на оставшейся части электронной оболочки. В первую очередь несколько сжимается образовавшийся положительный ион, так как заряд ядра в этом случае действует соответ-



венно на меньшее число электронов. Кроме того, увеличивается радиус отрицательного иона по сравнению с радиусом нейтрального атома.

Ионы с кристаллохимических позиций удобно рассматривать как упругие сферические частицы, имеющие определенный радиус.

Сопоставим величины ионных радиусов в пределах периодов периодической системы (при КЧ=6). При зарядности катионов, равной номеру группы, т. е. возрастающей от элемента к элементу на единицу в направлении слева направо, радиусы их резко уменьшаются в том же направлении в каждом периоде. Радиусы же анионов при их максимальной зарядности, равной восемь минус номер группы, увеличиваются. Эта же закономерность наблюдается и для элементов, достраивающих подуровни более глубоких орбит. У лантаноидов, несмотря на их постоянный заряд, равный трем, радиусы постепенно уменьшаются по всему ряду. Это явление носит название *лантанидного сжатия*.

Элементы одной и той же группы периодической системы и особенно одной и той же подгруппы имеют ионы постепенно возрастающего радиуса. А. Е. Ферсман в периодической системе наметил диагональные ряды элементов, радиусы ионов которых близки.

Заряженные ионы не имеют связи направленного характера, а выступают в виде заряженных сфер, и взаимодействие между ними происходит по закону Кулона. При этом каждый ион — шар старается окружить себя максимальным числом соседей с противоположным знаком.

Если допустить существование ионов с чрезвычайно малым радиусом, то ион большого радиуса с противоположным знаком должен иметь их вокруг себя бесконечное множество. Однако на самом деле этого не происходит, так как радиусы ионов сопоставимы друг с другом, и каждый ион может окружить себя ограниченным числом ионов противоположного заряда. Число возможных соседей находится в прямой зависимости от соотношения между радиусами катиона и аниона.

Так, в структуре хлористого натрия ($r_{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ kX}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ kX}$; рис. 5) максимальное число ионов хлора, окружающих ион натрия, равно шести. Поскольку в соединении должна соблюдаться электронейтральность, структура NaCl строится таким образом, что вокруг каждого иона хлора находится также шесть ионов натрия (КЧ Na=КЧ Cl=6). В CsCl ($r_{\text{Cs}^+} = 1,65 \text{ kX}$) вокруг иона цезия, имеющего по сравнению с ионом натрия гораздо больший радиус, размещается восемь ионов хлора — КЧ Cs=КЧ Cl=8 (рис. 9).

Таким образом, на примере столь близких в химическом отношении веществ, как NaCl и CsCl, видно, что особенности строения ионных структур зависят в основном не от химического типа соединения, а от соотношения радиусов катионов r_K и анионов r_A (табл. 2). Если отношение $r_K:r_A$ отвечает условию образования КЧ=4 и 6, реальная структура ионного

Таблица 2
Зависимость между r_K/r_A и КЧ

$X = r_K:r_A$	КЧ
$0,225 < X < 0,415$	4
$0,415 < X < 0,732$	6
$0,732 < X < 1,000$	8
1,000	12

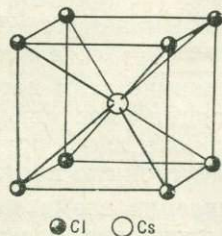


Рис. 9. Элементарная ячейка структуры хлористого цезия (КЧ Cs=8).

кристалла сводится к плотнейшей упаковке анионов, в пустотах которой по определенным законам располагаются катионы. Более крупные катионы не могут уместиться в тетраэдрических и даже октаэдрических пустотах, они как бы расталкивают плотнейшую упаковку, образуя координационные многогранники с $KЧ=8$ или 12 или менее правильные многогранники с $KЧ$ центрального иона, равным, например, 7 или 9. Сказанное позволяет понять, что соединения с ионной связью должны иметь в подавляющем своем большинстве структуры координационного типа.

§ 2. Ковалентная (гомеополярная) связь

Типичная ковалентная связь возникает между одинаковыми атомами путем спаривания холостых электронов. Рассмотрим это на примере образования молекулы Cl_2 . Атомы хлора имеют следующее строение электронных оболочек: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, т. е. на последней из них находится семь электронов. Обобществляя по одному $3p$ -электрону, каждый атом хлора в молекуле Cl_2 оказывается окруженным оболочкой из восьми электронов (рис. 10), поскольку два общих электрона попеременно бывают

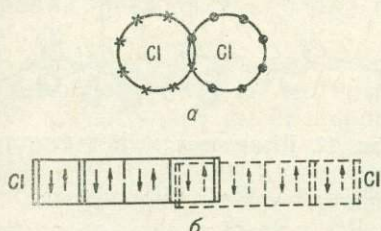


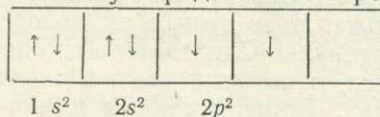
Рис. 10. Схема ковалентной связи в молекуле хлора (а — в обычном изображении; б — с указанием ориентировки спинов электронов).

то у одного, то у другого атома или, как говорят, размазываются. В результате оба атома хлора оказываются прочно связанными в молекулу, и связь эта имеет вполне определенное направление от атома к атому. При такой связи у атома хлора может быть только один сосед и молекула имеет формулу Cl_2 .

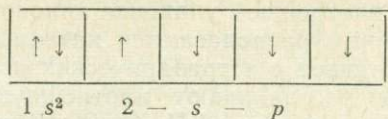
Атомы селена характеризуются двумя холостыми p -электронами, и их внешний слой имеет строение $4s^2 4p^4$. Поэтому каждый из них может связаться с двумя аналогичными атомами, вследствие чего образуются типичные для селена зигзагообразные цепочки (рис. 11).

Оба примера показывают, что число ковалентных связей данного атома с другими атомами ограничено. Это резко отличает ковалентную связь от ионной. Очевидно, число ковалентных связей атома равно числу электронов, требуемых для заполнения его внешнего слоя.

В некоторых случаях в образовании ковалентной связи могут принимать участие, помимо имеющихся в атоме холостых электронов, появляющиеся в результате возбуждения «распаренные» электроны. Например, электронные оболочки атома углерода имеют строение



т. е. углерод обладает двумя холостыми p -электронами и имеет одну свободную p -ячейку. При воздействии атомов углерода друг на друга они взаимно возбуждаются, и один из двух $2s$ -электронов переходит в свободную p -ячейку. В результате во внешнем электронном слое углерода получается четыре холостых электрона:



Энергия перехода $2s^22p^2 \rightarrow 2s2p^3$ составляет 96 ккал, что с избытком покрывается энергией образования двух дополнительных ковалентных связей.

При соединении таких атомов углерода друг с другом получается структура алмаза, в которой каждый атом углерода связан ковалентно с четырьмя атомами и находится в тетраэдрическом окружении (рис. 12).

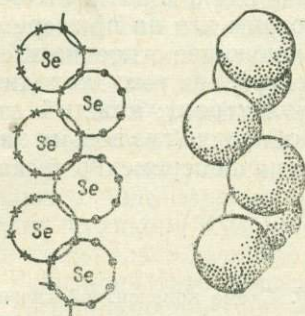


Рис. 11. Соединение атомов селена в зигзагообразные цепочки посредством ковалентных связей (двойных).

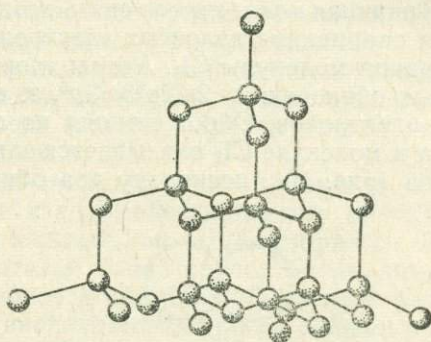


Рис. 12. Шариковая модель структуры алмаза с тетраэдрическими ковалентными связями отдельных атомов.

Здесь, очевидно, молекулой будет весь кристалл, а не группа атомов, как в случае с хлором. Иными словами, отдельную молекулу, как и в ионном кристалле, выделить невозможно.

В возникшем таким образом веществе уже нельзя различать бывшие $2s$ - и p -электроны. Все четыре электрона сместились со своих орбит и находятся на смешанных, так называемых гибридных орбитах, или, как говорят, произошла гибридизация s - и p -электронов.

Возбуждение валентностей имеет место также для атомов второй и третьей групп периодической системы. Поэтому, например, бериллий двухвалентен, а бор трехвалентен, хотя в основном состоянии у бора только один, а у бериллия вообще нет неспаренных электронов.

Разновидностью ковалентной связи являются донорно-акцепторная и дативная связи. Донорно-акцепторная связь возникает за счет неподеленной пары электронов одного атома (донора) и свободной ячейки на орбите другого (акцептора). Дативной называют донорно-акцепторную связь, образуемую неподеленной парой d -электронов.

Структура ковалентного соединения прежде всего определяется числом связей, которые может дать атом. Так, галогены могут образовывать только двухатомные молекулы. Следовательно, они не могут дать гомодесмических твердых тел, в которых все частицы связаны друг с другом связями одного типа. Такие молекулы имеют прочные внутренние ковалентные связи, но друг с другом они связаны с помощью ван-дер-ваальсовых (молекулярных) сил.

Двухвалентные атомы могут образовывать молекулы из двух атомов, например O_2 , бесконечные ленты (рассмотренный случай с селеном) или замкнутые молекулы в виде кольца (сера). В этом случае два атома, связываясь друг с другом, тратят по одной связи каждый, другие же две свя-

зи идут на образование связей с новыми атомами. Такие структуры также не могут быть гомодесмическими. То же относится и к структурам трехвалентных элементов.

Только начиная с четвертой группы элементов появляется возможность образования трехмерных гомодесмических структур типа алмаза. Такой же структурой, как алмаз, обладает цинковая обманка, в которой половина атомов представлена цинком, половина — серой, причем атомы обоих типов имеют тетраэдрическую координацию. Структура типа цинковой обманки (алмаза) может возникать в любом случае, когда общее число валентных электронов в четыре раза больше числа атомов. Ею обладают, например, CuFeS_2 , CuFeSnS_4 и многие другие соединения.

Важным отличительным свойством ковалентной связи является то, что отдельные ее составляющие, т. е. конкретные связи, направлены обычно под определенным углом в сторону друг от друга. Так, в возбужденном атоме углерода эти связи идут от него по направлению вершин правильного тетраэдра, что приводит к построению структуры алмаза с тетраэдрической координацией углерода. В атомах селена две ковалентные связи направлены под углом в 105° , что приводит к образованию зигзагообразных бесконечных цепочек. Направленность связей зависит от конфигурации электронного облака, в виде которого электроны «размазаны» по орбите.

В идеальном случае связи за счет тех или иных электронов должны были бы обладать той же симметрией, что и форма электронного облака. Облако s -электронов имеет шаровую симметрию, облако p -электронов — в виде объемной восьмерки с центром в центре атома и осями симметрии восьмерки по декартовым координатам с началом в центре атома. Облако d -электронов имеет более сложную конфигурацию. Однако при соединении атомов конфигурация распределения электронов искажается. Так, даже в молекуле воды угол между атомами водорода и кислорода не 90° , как должно быть в случае чистых p -связей, а значительно больше (105°), что объясняется появлением гибридной орбиты за счет неподеленных пар $2s^2$ -электронов.

Пространственное распределение ковалентных связей определяется типом гибридизации (рис. 13).

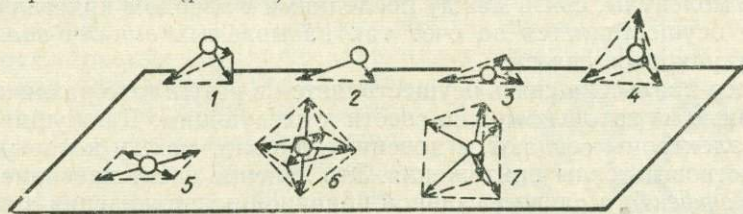


Рис. 13. Направление ковалентных связей, создаваемых разными группами электронов (1 — взаимно перпендикулярные связи электронов p^3 ; 2 — угловая связь $p^2(d^2)$ -электронов; 3 — плоскотрехугольная связь sp^2 -электронов; 4 — тетраэдрическая связь $sp^3(d^3s)$ -электронов; 5 — плоскоквадратная связь $dsp^2(d^2s^2)$ -электронов; 6 — октаэдрическая связь $d^4sp(d^5p)$ -электронов; 7 — тригонально-призматическая связь d^5p -электронов. Порядок перечисления отвечает увеличению относительной прочности связи — см. табл. 7).

Итак, структуры ковалентных соединений строятся строго в зависимости от числа связей и их направления (угла между ними). В анизодесмических структурах с ковалентной связью последняя вызывает образование определенных островных элементов, таких, например, как молекулы S_8 в структуре серы, тетра-

эдрические радикальные группы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , плоские треугольники CO_3^{2-} и т. д. Поэтому анизодесмические структуры такого типа в большинстве своем являются островными.

§ 3. Металлическая связь и ее структурная характеристика

Металлическую связь в настоящее время представляют как связь между атомами одного сорта, образующими положительно заряженные остовы (ионы), удерживаемые в кристаллической решетке «электронным газом» обобществленных электронов.

Притяжение между положительными ионами — атомными остовами и электронами «электронного газа», естественно, не ограничивает пространственно металлическую связь. Связи каждого атомного остова в этом случае, как и при ионной связи, можно рассматривать как сферически распределенные в пространстве. Они будут действовать на такое число соседних атомов, которое может разместиться вокруг положительного атомного остова по геометрическим соображениям, т. е. стремиться к максимально более плотной упаковке. Поэтому основная масса металлов имеет структуру типа плотнейших кубических или гексагональных упаковок.

Если в ионных кристаллах количественные соотношения между разноименно заряженными ионами определялись требованиями электронейтральности, что приводило к определенным целочисленным отношениям ионов в формуле вещества, то, очевидно, при металлической связи подобные соотношения могут и не выполняться. Именно поэтому часто состав многих сплавов и интерметаллидов оказывается непостоянным, отклоняющимся от целочисленных отношений атомов, входящих в данное вещество, т. е. они являются типичными бертоллидами.

§ 4. Ван-дер-ваальсова (остаточная) связь; водородная связь

Если атомы или ионы отдельных элементов прочно связаны друг с другом в молекулы, связь между последними в твердом кристаллическом веществе осуществляется за счет так называемых *ван-дер-ваальсовых*, или молекулярных, связей.

Ван-дер-ваальсова связь осуществляется в результате различных причин, главные из которых можно свести к следующим. Движущиеся в молекулах электроны создают мгновенные диполи, между которыми начинают действовать силы притяжения. Это явление носит название *дисперсионного эффекта* и служит главной причиной возникновения ван-дер-ваальсовой связи. Кроме того, некоторые молекулы в силу особенностей своего строения сами оказываются полярными, что также приводит к взаимодействию их друг с другом (сцеплению) — *ориентационный эффект*. Наконец, поляризующее действие соседних молекул вызывает еще так называемый *наведенный*, или *индукционный*, эффект. В разных соединениях сила каждого из этих эффектов различна (табл. 3).

Среди ван-дер-ваальсовых связей особое место занимает так называемая *водородная* связь, рассматриваемая часто как самостоятельный тип связи. Она возникает за счет коллективного использования протона двумя атомами, например, кислорода, входящего в состав воды, и кислорода стенок каркаса, в котором эта молекула воды располагается.

Водородная связь слабее ионной или ковалентной, но сильнее обычных ван-дер-ваальсовых связей. Ею объясняется аномальное поведение

Таблица 3

Составляющие ван-дер-ваальсовой связи для различных соединений*

Соединение	Эффект		
	дисперсионный	ориентационный	индукционный
CO	-67,5	-0,0034	-0,057
HJ	-382,0	-0,35	-1,68
HBr	-176,0	-6,2	-4,05
HCl	-105,9	-18,6	-5,4
NH ₃	-93,0	-84,0	-10,0
H ₂ O	-47,0	-190,0	-10,0

* В числах, выражающих энергию решетки на единицу молекулярного расстояния, в эргах 10^{-60} .

многих гидридов и прежде всего HF, H₂O и NH₃ при нагревании: их температуры плавления и кипения значительно выше таковых для всех остальных гидридов. С этим же связано появление молекул H₂F₂, H₃F₃, H₄F₄, H₅F₅ и даже кольцевых молекул H₆F₆ в газообразном фтористом водороде. Схематически для H₂F₂ эту связь можно показать в виде F⁻—H⁺—F⁻—H⁺, где пунктиром изображена водородная связь.

Для минералов наибольшее значение имеет возможность образования водородных связей молекулами H₂O. В этом случае дипольные молекулы H₂O оказываются не нейтральными, а «четырёхвалентными»: у них проявляются две положительные валентности ионами водорода и две отрицательные ионами кислорода. При переходе воды в кристаллическое состояние (образование льда) водородная связь между ионами водорода одних молекул и ионами кислорода других приводит к образованию структуры льда, в которой каждая молекула воды (или ион кислорода) имеет тетраэдрическое окружение, причем связь их друг с другом осуществляется через ионы водорода (рис. 14).

Водородная связь существует между молекулами H₂O и в жидкой воде, что приводит к появлению более крупных «молекул» типа (H₂O)_n. Точно так же она проявляется и тогда, когда вода входит в структуру минерала в виде отдельных молекул воды, например между слоями в структурах слоистых минералов (глинистые минералы) или в каналы минералов каркасной структуры (цеолиты). В этом случае водородная связь с кислородом кристаллической структуры приводит к более прочному положению молекул воды, и они удаляются из минерала, например при нагревании, с большим трудом.

В структурном отношении ван-дер-ваальсова связь формально имеет много общего с металлической и является ненаправленной. Так, у гомодесмических соединений с ван-дер-ваальсовой связью — благородных газов в твердом состоянии — многие физические свойства должны быть близкими к металлическим. В то же время можно представить себе систему «сплавов» переменного состава между подобными

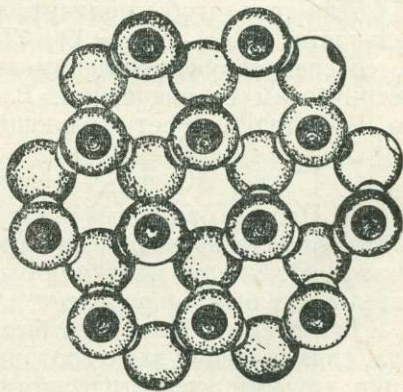


Рис. 14. Структура льда (крупные шары — атомы кислорода, мелкие — водорода).

веществами. Однако большинство веществ, в которых осуществляется ван-дер-ваальсова связь, гетеродесмические. В них имеются одного типа связи, например внутри молекул и ван-дер-ваальсовы связи между молекулами. В этом случае особенности структуры вещества определяются в первую очередь особенностями строения (формы) молекул и способом, которым они могут быть упакованы.

Очень много соединений с ван-дер-ваальсовыми связями среди органических веществ. Из минералов в качестве примеров можно назвать самородную серу, селен, сенармонтит Sb_4O_6 , брусит $Mg(OH)_2$, гидраргиллит $Al(OH)_3$, тальк $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ и много других.

Водородная связь в отличие от остальных видов ван-дер-ваальсовой связи является направленной. Ее возникновение приводит к определенной ориентировке, например, воды в ряде минералов (берилле, глинистых минералах, цеолитах).

§ 5. Связи промежуточного характера

До сих пор основные типы химической связи между частицами в твердом теле рассматривались в чистом виде. Однако в действительности веществ, в которых проявляется, например, только ионная связь, практически нет. Во многих соединениях, считающихся ковалентными, связь на самом деле также имеет характер промежуточной между ионной и ковалентной.

Количественно степень ионности (ковалентности) связи может быть определена, с известной долей упрощения, с помощью понятия электроотрицательности, введенного Л. Полингом.

Л. Полинг обратил внимание на то, что средняя энергия связи соединения атомов A и B , равная E_{A-B} , меньше полусуммы соответствующих энергий чисто ковалентных связей E_{A-A} и E_{B-B} . Эту разницу он обозначил через ΔE :

$$\Delta E = E_{A-B} - \frac{1}{2} (E_{A-A} + E_{B-B}).$$

Л. Полинг обнаружил, что $\sqrt{\Delta E}$ обладает свойством аддитивности. Эту характеристику он и назвал *электроотрицательностью* (χ). Важно, что ее величина, полученная исходя из разных пар элементов, например $A-B$, $A-D$ и $A-C$, совпадает с точностью до нескольких процентов.

Для того, чтобы получить положительную величину электроотрицательности ($\chi_I - \chi_{II} = \chi$), Л. Полинг предложил сравнивать E_{A-B} не со среднеарифметическим значением энергии связи, а со среднегеометрическим ее значением. В электрон-вольтах выражение для χ_{A-B} , по Л. Полингу, имеет следующий вид:

$$\chi_{A-B} = 0,208 \sqrt{\Delta E}.$$

Л. Полинг принял вначале электроотрицательность водорода равной 0,00 и отсюда вычислил электроотрицательность некоторых других элементов. Позже эта величина была принята им равной 2,1 и электроотрицательность была определена для значительно большего числа элементов.

Вслед за Л. Полингом было предложено большое количество формул, связывающих электроотрицательность с зарядом ионов, их радиусами и другими энергетическими характеристиками, от которых зависит сила связи. Так, Р. Мулликен предложил определять абсолютные значения электроотрицательности как полусумму потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (ЭС) каждого из атомов: $\chi = \frac{PI + \mathcal{E}C}{2}$,

А. С. Поваренных — по формуле:

$$\text{ЭО} = \frac{\text{ПИ}_n}{n} + \text{ЭС},$$

где n — валентность атома в соединении.

Атомы элементов с минимальными значениями электроотрицательности легко отдают электрон, с максимальными — охотно его присоединяют.

Таким образом, электроотрицательность характеризует способность данного атома или иона притягивать пару электронов, образующих химическую связь.

При осуществлении связи между атомами щелочного металла с низкой ЭО и атомом галогена с высокой ЭО следует ожидать образования ионов разного знака, причем процесс их образования будет тем более завершен, чем больше разность ЭО обоих элементов. При соединении элементов с близкими или одинаковыми ЭО ни один из атомов не может перетянуть валентных электронов, они оказываются общими, и возникает ковалентная связь. Во всех промежуточных случаях возникнут какие-то промежуточные состояния, более близкие к ковалентному или ионному, в зависимости от разности ЭО элементов, образующих соединение, т. е. валентные электроны в большей или меньшей степени будут перетянуты к одному из атомов (с более высокой ЭО).

Состояние связи в молекулах вещества можно характеризовать степенью ее ионности (i) или ковалентности. Если принять, что степень ионности может меняться от 1 до 0, ее можно определить, согласно Л. Полингу, по уравнению

$$i = 1 - e^{-0,25X^2},$$

где X — разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение. По более точной формуле Г. Бэрроу

$$i = 1 - e^{-0,22\Delta X^2}$$

Такая зависимость может быть выражена графически (рис. 15). При этом принимается во внимание ЭО каждого атома независимо от их количественных соотношений.

Для NaCl, который рассматривался ранее как пример ионного соединения, разность ЭО натрия и хлора равна $3,0 - 0,9 = 2,1$, и степень ионности связи в изолированной молекуле NaCl оказывается всего лишь 0,6 или 0,7, т. е. даже в молекуле такого соединения, как NaCl, степень ковалентности связи составляет 0,4—0,3. Очень интересен с этой точки зрения SiO₂. Для кремния и кислорода разница ЭО равна $3,5 - 1,8 = 1,7$, т. е. степень ионности составляет около 0,5. Следовательно, связь в молекулярной SiO₂ нельзя рассматривать ни как ионную, ни как ковалентную.

Для сфалерита ZnS разность ЭО цинка и серы составляет $2,5 - 1,5 = 1,0$, что соответствует степени ионности связи в изолированной молекуле

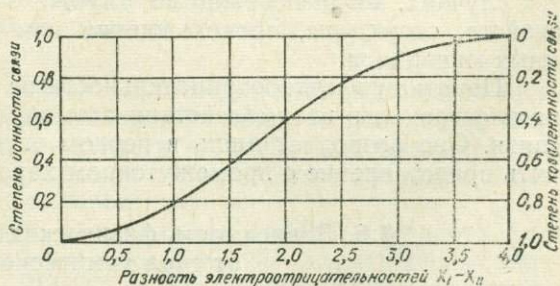


Рис. 15. Зависимость между разностью электроотрицательностей атомов и степенью ионности (ковалентности) связи.

0,2 или степени ковалентности 0,8, т. е. сфалерит можно рассматривать как ковалентное соединение.

Все эти величины относились к степени ионности (ковалентности) в изолированных молекулах. В кристаллическом теле зависимости более сложные, как правило, усиливающие ионность связи.

Так, в молекуле NaCl в газообразном состоянии имеется только два иона с КЧ каждого из них, равным единице. Это полностью соответствует одновалентному характеру обоих элементов, способных давать друг с другом связь. В кристаллическом NaCl КЧ каждого из ионов повышается до 6. В силу одновалентности Na^{1+} и Cl^{1-} и в этом случае существует одна химическая связь (ковалентная), тогда как остальные пять могут быть только электростатическими.

В то же время в координационной структуре NaCl все межатомные расстояния одинаковы и, следовательно, связи равноценны. Поэтому ковалентная составляющая связи Na—Cl равномерно распределится между всеми связями в координационном многограннике, что приведет к повышению степени ионности связи. Так, для NaCl степень ионности в кристаллическом состоянии, согласно С. С. Бацанову, повысится до 0,82, а для ZnS — до 0,48.

Существует зависимость между ионным радиусом и степенью ионности (ковалентности) связи (табл. 4). Поэтому рассматривать заряжен-

Таблица 4

Изменение размеров (в Å) ионов Na и К по мере их ионизации (i)
(по С. С. Бацанову)

i	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Na	1,57	1,44	1,36	1,28	1,22	1,16
К	2,09	1,93	1,80	1,71	1,63	1,56

i	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Na	1,12	1,08	1,04	1,01	0,98
К	1,50	1,46	1,41	1,37	1,34

ные частицы-ионы как частицы постоянного радиуса можно только в первом приближении.

Учитывать ионно-ковалентный характер связи и изменение ионных радиусов в зависимости от степени ионизации очень важно, особенно в тех случаях, когда необходимо глубже понять некоторые особенности свойств, структуры, происхождения или химического состава тех или иных минералов.

Понятием электроотрицательности не исчерпывается сложная картина электронного взаимодействия атомов, проявляющегося в химической связи. Оно позволяет лишь в первом упрощенном приближении получить представление о промежуточном характере реальной связи.

§ 6. Зависимость физических свойств минералов от типа химической связи

При характеристике отдельных типов связи уже затрагивался вопрос о том, сколь велико их влияние на геометрические особенности структуры, а следовательно, и на все те свойства минералов, которые в первую

очередь ими определяются (см. § 7 предыдущей главы). Типом химической связи определяются и другие свойства минералов.

Так, специфическим свойством веществ с металлической связью является ковкость. Это их свойство очень просто объясняется, если исходить из изложенных выше представлений о сути металлической связи: структуру, состоящую из атомных остовов и «электронного газа», легко деформировать, не вызывая ее разрушения. В то же время ионные и ковалентные соединения, как правило, хрупки. Хрупки и вещества с вандер-ваальсовой связью.

Характер распределения электронов в кристаллической структуре, степень их закрепления или, наоборот, концентрация несвязанных электронов определяют такие важные свойства минералов, как электропроводность в твердом состоянии и в расплаве, цвет минерала, его показатель преломления, прозрачность и отражательную способность (блеск).

Все минералы, в которых преобладает ионная связь, являются диэлектриками в твердом состоянии и имеют высокую проводимость в расплавах, когда электропроводность осуществляется заряженными ионами. Напротив, ковалентные соединения отличаются очень низкой проводимостью в расплаве. Многие из них обладают полупроводниковыми свойствами в твердом состоянии. Вещества с металлической связью — хорошие проводники электричества как в твердом состоянии, так и в расплаве. Вещества с вандер-ваальсовой связью — диэлектрики и диамагнитны. Их электрические свойства почти аналогичны свойствам отдельных молекул и сохраняются в твердом, газообразном и жидком состоянии.

Ионные соединения, большинство веществ с вандер-ваальсовой связью — прозрачные, бесцветные. Металлы из-за высокой концентрации свободных электронов непрозрачны, с сильным блеском (высокой отражательной способностью). Среди ковалентных соединений больше цветных (особенно комплексных). С ростом металличности связи уменьшается прозрачность и, наконец, образуются непрозрачные вещества с сильным металлическим блеском.

Ионные соединения растворяются, диссоциируют в средах с низкой диэлектрической постоянной. Напротив, ковалентные соединения нерастворимы в этих условиях и могут переходить в раствор лишь при разложении. Этим объясняется резкое отличие свойств, и в первую очередь показателя преломления, у подобных растворов и твердых тел. В то же время у ионных соединений эти свойства в обоих случаях близки.

ГЛАВА 3. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

§ 1. Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки

Хорошо известно, что при образовании соединения выделяется энергия, а на разрушение его необходимо затратить какое-то количество энергии. Работу, которую необходимо затратить, чтобы разорвать грамм-молекулу кристаллического вещества на составляющие его ионы, называют *энергией кристаллической решетки*.

Для того чтобы лучше понять, из чего складывается эта работа, рассмотрим этапы синтеза кристаллического NaCl из элементарных натрия и хлора: $2[\text{Na}] + (\text{Cl}_2) \rightarrow 2[\text{NaCl}] + 2Q$, где в квадратные скобки взяты твердые вещества, в круглые — газообразные и $2Q$ означает тепловой эффект реакции при образовании двух грамм-молекул. Этот процесс можно разделить на следующие этапы.

1. Сублимация металлического натрия и перевод атомов металла в газообразное состояние. При этом придется затратить энергию, равную теплоте сублимации (δ): $2[\text{Na}] \rightarrow 2(\text{Na}) - \delta$.

2. Перевод атомов газообразного натрия в ионное состояние с затратой теплоты ионизации (I): $2[\text{Na}] \rightarrow 2\text{Na}^{1+} - 2I$.

3. Разрыв молекул Cl_2 , существующих в газообразном состоянии, на атомы с затратой теплоты диссоциации (D): $2(\text{Cl}_2) \rightarrow (\text{Cl}) - D$.

4. Присоединение к свободным атомам хлора электронов, освобожденных при ионизации натрия, т. е. ионизация хлора с выделением энергии электронного сродства (E): $2(\text{Cl}) \rightarrow 2\text{Cl}^{1-} + 2E$.

5. Образование твердого кристаллического NaCl с выделением энергии кристаллической решетки (U): $2\text{Na}^{1+} + 2\text{Cl}^{1-} \rightarrow 2[\text{NaCl}] + 2U$.

Эта энергия равна по абсолютной величине и противоположна по знаку работе, которую необходимо затратить на разрыв грамм-молекулы вещества на составляющие его ионы.

Из термохимии известен закон Гесса, который гласит, что теплота образования данного соединения одна и та же, независимо от того, образовалось ли это соединение сразу или как продукт ряда последовательных реакций. Учитывая это, суммируем тепловые эффекты перечисленных стадий образования $[\text{NaCl}]$: $2Q = -\delta - 2I - D + 2E + 2U$ или $Q = -\delta - I - \frac{D}{2} + E + U$, откуда $U = Q + \delta + I + \frac{D}{2} - E$. Подставляя соот-

ветствующие величины, определенные для каждой стадии опытным путем, получим $U_{\text{NaCl}} = 97,7 + 26,91 + 117,7 + \frac{53,81}{2} - 87,4 = 183,31$ ккал/моль.

Такой способ позволяет получить во многих случаях лишь приближенные результаты, особенно когда расчеты ведутся для более сложных соединений. Однако, несмотря на ряд неточностей, подобный круговой процесс признается пока единственным экспериментальным методом определения энергии кристаллической решетки.

§ 2. Теоретические формулы для энергии кристаллической решетки

Возможные пути теоретического определения энергии кристаллической решетки рассмотрим на примере того же бинарного соединения — NaCl . Прочность решетки ионных соединений, как уже говорилось выше, должна определяться, во-первых, силами притяжения разноименно заряженных ионов (f_1):

$$f_1 = \frac{W_1 \cdot W_2 \cdot e^2}{D},$$

где W_1 и W_2 — валентности; e — заряд электрона; D — расстояние между центрами ионов, т. е. $r_K + r_A$, и, во-вторых, силами отталкивания

$$f_2 = \frac{B}{D^{m-1}},$$

где B — постоянная величина; m — коэффициент отталкивания.

Вокруг каждого иона в решетке NaCl на равных от него расстояниях находится шесть ионов противоположного знака. Энергия взаимодействия центрального иона со всеми шестью соседями равна $6e^2/d$, где d — период повторяемости (параметр) решетки. В данном случае это расстояние между ионами Na^{1+} и Cl^{1-} .

Кроме того, в решетке NaCl на расстоянии $d\sqrt{2}$ от выбранного центрального иона находится вторая координационная сфера из 12 ионов

того же знака, взаимодействие с которыми даст вклад в энергию, равный $12e^2/d\sqrt{2}$, но противоположный по знаку.

Следующая координационная оболочка содержит 8 ионов, имеющих заряд противоположного знака, а расстояние до них от центрального иона равно $d\sqrt{3}$.

Суммируя все эти слагаемые, получим медленно сходящийся ряд:

$$\frac{e^2}{d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right).$$

Величина, заключенная в скобках, является константой для данной решетки и называется *постоянной Маделунга*, которую обычно обозначают буквой a . Для решетки типа NaCl $a=1,75$, ее значения для решеток иного типа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Константа Маделунга (a) для решеток разного типа

Тип решетки	Константа Маделунга	Число ионов в молекуле (Σn)	Тип решетки	Константа Маделунга	Число ионов в молекуле (Σn)
Хлористого натрия	1,7475	2	Куприта	2,06	3
» цезия	1,76	2	Рутила	2,40	3
Сфалерита	1,64	2	β -кварца	2,22	3
Флюорита	2,52	3	Корунда	4,17	5

Учитывая все сказанное, константа Маделунга, очевидно, должна быть множителем в суммарной формуле определения энергии кристаллической решетки, которая первоначально была выведена для бинарных веществ М. Борном в 1919 г. в виде

$$U = \frac{a \cdot W_1 \cdot W_2 \cdot e^2 \cdot N}{D} \left(1 - \frac{1}{m} \right),$$

где m — коэффициент отталкивания, который для многих соединений можно принять равным 9; D — постоянная решетки (в Å), равная $r_K + r_A$; N — число Авогадро, равное $6,024 \cdot 10^{23}$.

Подставляя в эту формулу значения отдельных величин, известных для NaCl, получим $U=183,3$ ккал, что совпадает с цифрой, полученной опытным путем из термодимических данных.

Для бинарных веществ, подставив постоянные значения величин e , N , m , будем иметь:

$$U = 293 \frac{a \cdot W_1 \cdot W_2}{r_K + r_A} \text{ ккал/моль.}$$

А. Ф. Капустинский, обратив внимание на пропорциональность в первом приближении константы Маделунга числу ионов в молекуле (Σn), предложил еще более упростить формулу для энергии кристаллической решетки:

$$U = 256,1 \frac{\Sigma n \cdot W_1 \cdot W_2}{r_K + r_A} \text{ ккал/моль.}$$

Из этой формулы* следует, что энергия кристаллической решетки вещества, а значит, и те свойства, которые в первую очередь зависят от

* Уточненная формула Капустинского имеет вид:

$$U = 287,2 \frac{\Sigma n \cdot W_1 \cdot W_2}{r_K + r_A} \left(1 + \frac{0,345}{r_K + r_A} \right).$$

энергии — твердость, температура плавления или сублимации, растворимость и многие другие, определяются прежде всего количеством структурных единиц в данном веществе (Σn), их размером (r_K и r_A), валентностями (W_1 и W_2). Вычисленные по этим формулам величины, естественно, тем больше отклоняются от найденных экспериментально, чем дальше тип связи в веществе отклоняется от чисто ионного (табл. 6).

Таблица 6

Энергия кристаллических решеток (по А. А. Саукову)

Соединение	Тип решетки	Энергия кристаллической решетки		
		экспериментальная	по формуле Борна	по формуле Капустинского
NaCl	Хлористого натрия	183,3	183,3	183,6
KBr	« »	157,8	155,6	155,6
FeO	« »	964	952,7	952,7
Al ₂ O ₃	Корунда	3618	3873	4065
β -SiO ₂	β -кварца	3097	3042	3594
TiO ₂	Рутила	2813	2731	2983
CaF ₂	Флюорита	617,2	617,8	643
ZnS	Сфалерита	852	748	797,3

Особенно велики расхождения опытной величины и вычисленных по формулам М. Борна и А. Ф. Капустинского для ZnS, что, как уже отмечалось, объясняется промежуточным характером связи в сфалерите.

Значительно сложнее определять энергию кристаллической решетки ковалентных соединений, для которых пока не имеется столь простого подхода, как для ионных кристаллов. При определении энергии ковалентных связей (их прочности) исходят из того, что она примерно пропорциональна плотности взаимно перекрывающихся электронных облаков связывающих орбит. А. С. Поваренных, принимая прочность одной s-связи за единицу, вычислил относительную прочность связей для разных случаев гибридизации (табл. 7).

Таблица 7

Типы гибридизации и относительная прочность связи (по А. С. Поваренных)

Число связей	Тип гибридизации (используемые электронные орбиты)	Расположение связей	Относительная прочность связей
1	s	—	1,000
3	p ³	Взаимно перпендикулярное	1,732
2	sp	Линейное	1,932
3	sp ²	Плоское (треугольник)	1,991
4	sp ³	Тетраэдрическое	2,000
4	dsp ²	Плоское (квадратное)	2,694
6	d ² sp ³ (sp ³ d ²)	Октаэдрическое	2,923
6	d ⁴ sp	Тригонально-призматическое	2,983

Еще менее разработан вопрос об энергии решеток веществ с металлической и другими типами смешанных и промежуточных связей.

§ 3. Зависимость физических свойств минералов от энергии кристаллической решетки

Энергия кристаллической решетки — мерило прочности кристаллической структуры. Особенно отчетливо это проявляется у изодесмических структур, тогда как прочность анизодесмических структур определяется

прежде всего энергией разрыва слабейших, например ван-дер-ваальсовых, связей. Чем выше энергия решетки соединений с изодесмическими структурами, тем выше их твердость, тем более они химически стойки и тугоплавки.

Сказанное легче всего иллюстрировать определением твердости H изодесмических бинарных соединений (табл. 8) по формуле, в основе ко-

Таблица 8

Вычисленные и экспериментальные значения твердости бинарных соединений
(по А. С. Поваренных)

Минерал	Твердость		Минерал	Твердость	
	вычисл.	эксперим.		вычисл.	эксперим.
Галит NaCl	2,27	2,25	Халькозин Cu ₂ S	2,88	2,5—3
Вильомит NaF	2,67	2,75	Акантит Ag ₂ S	2,24	2—2,5
Сильвин KCl	1,75	1,75	Гессит Ag ₂ Te	2,42	2—3
Флюорит CaF ₂	3,99	4,01	Цинкит ZnO	4,50	4,5
Куприт Cu ₂ O	3,97	4,01	Сфалерит ZnS	4,02	4,0
Метациннабарит HgS	3,46	3,00	Касситерит SnO ₂	6,21	6,5
Корунд Al ₂ O ₃	9,04	9,00	Алмаз C	15,10	15,1
Кварц SiO ₂	6,96	7,0	Гематит Fe ₂ O ₃	6,80	6,75
Рутил TiO ₂	6,98	6,5	Полианит MnO ₂	7,02	7,0

торой лежит упрощенная формула для определения энергии кристаллической решетки:

$$H = \alpha K \frac{W_K \cdot W_A}{(r_K + r_A)^2} \beta \gamma,$$

где H — твердость изодесмических бинарных соединений; W_K, W_A — эффективные валентности различных атомов; $r_K + r_A$ — сумма радиусов ионов или межатомное расстояние в Å; α — коэффициент, учитывающий силы отталкивания между атомами в различных валентных типах соединений; K — коэффициент, учитывающий долю ковалентности; β — коэффициент ослабления прочности связи за счет не участвующих в этой связи валентных электронов; γ — коэффициент плотности упаковки.

Твердость ковалентных соединений, хотя и колеблется по своим абсолютным значениям в гораздо более широких пределах, чем для ионных кристаллов, также может быть вычислена по формуле, близкой к приведенной выше.

Вещества с металлической связью имеют, как правило, низкую твердость, которую можно определить по упрощенной формуле:

$$H = \alpha \frac{W^2}{d^2} \beta \gamma,$$

причем необходимо использовать так называемую эффективную валентность*.

Твердость веществ с ван-дер-ваальсовыми связями, имеющих молекулярные (сера, селен, арсенолит) или, например, слоистые (тальк) структуры, очень низка, поскольку их разрушение связано с разрывом слабейших связей в кристаллах и может происходить без нарушения отдельных молекул, слоев и тому подобных элементов кристаллической структуры, частицы которых прочно связаны, например ионно-ковалентно.

* Подробнее о зависимости твердости минералов от структуры см.: А. С. Поваренных. «Твердость минералов». Киев, 1966.

От величины энергии кристаллической решетки зависит и температура плавления. Например, два островных силиката — форстерит $Mg_2[SiO_4]$ и фаялит $Fe_2[SiO_4]$ имеют аналогичные структуры и тип соединения, но в форстерите в качестве катиона выступает небольшой двухзарядный ион магния, а в фаялите — ион железа, также двухзарядный, но большего радиуса. Поскольку в формуле энергии кристаллической решетки радиус частиц входит в знаменатель, легко понять, что энергия решетки у $Fe_2[SiO_4]$ должна быть ниже, чем у $Mg_2[SiO_4]$, а следовательно, и температура плавления у фаялита ниже, чем у форстерита. И действительно, для первого она равна $1205^\circ C$, тогда как для второго $1890^\circ C$.

Наименьшими температурами плавления, очевидно, должны обладать вещества с кристаллическими структурами из небольших молекул со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, что и подтверждается на практике. Такие минералы обычно очень низкоплавки и легко возгоняются (сера, арсенолит).

ГЛАВА 4. ПОЛИМОРФИЗМ

§ 1. Основные понятия

Кристаллическая структура твердых тел находится в тесной зависимости от физико-химических условий окружающей среды. Выше приводились случаи, например, изменения координационных чисел под действием температуры, давления, химического потенциала отдельных элементов. Первоначально это явление было обнаружено у веществ, способных в зависимости от условий выделяться в кристаллах разных форм (сингоний). Поэтому оно получило название *полиморфизма* (многоформности).

Различия между структурами полиморфных модификаций, важные для минералогов, Г. Б. Бокий подразделил на ряд типов.

1. Структуры полиморфных модификаций отличаются координационными числами, например две модификации $CsCl$ с КЧ Cs , равным 6 и 8, три модификации Al_2SiO_5 , одна из которых имеет Al с КЧ=6 (дистен), у другой КЧ=6 и 5 (андалузит), у третьей КЧ=6 и 4 (силлиманит), и многие другие.

2. Структуры полиморфных модификаций отличаются типом плотнейшей упаковки при одинаковом КЧ. Например, модификации ZnS (сфалерит — кубическая плотнейшая упаковка ионов S^{2-} , вюртцит — гексагональная плотнейшая упаковка ионов S^{2-}), три модификации TiO_2 (рутил — гексагональная плотнейшая упаковка ионов O^{2-} , анатаз — кубическая плотнейшая упаковка ионов O^{2-} , брукит — четырехслойная плотнейшая упаковка смешанного типа).

3. Тип упаковки и КЧ модификаций одинаковы, но различен мотив расположения атомов одного из элементов: колумбит и мооссит $FeNb_2O_3$. В первом по оси z чередуются ионы $Fe-Nb-Nb-Nb-Fe-$, а во втором $Fe-Nb-Nb-Fe-$.

4. Структура одной полиморфной модификации отличается от другой небольшим поворотом некоторых структурных групп в процессе полиморфного превращения. Например, β -кристобалит (SiO_2) отличается от кварца тем, что угол $Si-O-Si$ в первом 180° , а во втором 160° . Еще меньше различия между α - и β -кварцем.

Энергия кристаллической решетки полиморфных модификаций одного и того же вещества неодинакова, и поэтому переход (превращение) одной модификации в другую сопровождается тепловым эффектом. При

этом низкотемпературная модификация обычно имеет более высокую энергию кристаллической решетки. Тепловые эффекты полиморфных переходов фиксируются в виде температурных остановок на кривых нагревания соответствующих веществ.

Пока еще не выработан единый способ обозначения различных модификаций одного и того же соединения. Металлурги, имеющие дело с кристаллизацией расплава, обычно первую высокотемпературную модификацию обозначают греческой буквой α , а все последующие — следующими буквами греческого алфавита (β , γ и т. д.). Переход от α -модификации к β -, γ -модификации и т. д. отвечает в этом случае последовательному переходу ко все более и более низкотемпературным из них. Напротив, в минералогии α -модификацией чаще всего обозначают низкотемпературную — ту, которая первой исследовалась минералогами. Новые, высокотемпературные модификации обозначаются как β -, γ -модификации и т. д., т. е. здесь порядок прямо противоположен принятому металлургами. Точно так же модификацию, устойчивую при обычном давлении, обозначают буквой α , а все последующие, появляющиеся при увеличении давления, как β , γ и т. д. Все сказанное необходимо иметь в виду и при сопоставлении различных экспериментальных данных.

Поскольку любая структурная перестройка связана с преодолением энергетического барьера, очевидно, полиморфное превращение в общем будет происходить тем легче, чем проще структурная перестройка, чем слабее связи в данной структуре. И действительно, например, для такого вещества, как элементарная сера, в которой отдельные молекулы соединены в структуру слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, переход одной полиморфной модификации в другую совершается легко и при невысоких температурах. В то же время алмаз, характеризующийся очень прочными ковалентными связями внутри структуры и соответственно низкой упругостью пара и высокой температурой плавления, при обычном давлении превращается в графит лишь при 3000° .

В заключение отметим, что термин «полиморфизм» по отношению к простым телам (элементам) часто рассматривают как синоним термина «аллотропия». Однако эти понятия необходимо различать, поскольку под аллотропией понимается более широкий круг явлений, включающих не только кристаллические разновидности, но и твердые аморфные разновидности и разновидности простых тел в жидком (например, $S_8 \rightleftharpoons 2S_4$) и газообразном (например, $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$) состоянии.

§ 2. Полиморфизм и диаграммы состояния однокомпонентных систем

Вначале полиморфные превращения рассматривались как явления, происходящие при определенной температуре. Однако это правильно лишь в том случае, если сравниваются температуры превращения при постоянном, чаще атмосферном, давлении. Изменение давления приводит к изменению температур превращения, особенно если они сопровождаются значительными объемными эффектами, например при полиморфных превращениях с изменением координационного числа.

Зависимость температур полиморфных превращений от давления изучается экспериментально, и полученные результаты обычно представляются в виде графиков с координатами температура — давление. На эти же графики наносятся зависимости температур плавления от давления (границы раздела твердая фаза — расплав) и зависимости температур возгонки от давления (границы раздела между различными полиморфными модификациями и парообразным веществом), а также границы раздела между паром и расплавом (кривые упругости пара).

Диаграммы с этими данными называются диаграммами состояния однокомпонентных систем (вещество, компонент на каждой диаграмме одно — сера, углерод, Al_2SiO_5 и т. п., хотя полиморфных модификаций оно может иметь и несколько).

В качестве примера можно рассмотреть диаграмму состояния серы (рис. 16), для которой известно несколько модификаций. Наиболее обычной, низкотемпературной является ромбическая α -сера. Она при $95,6^\circ C$ и давлении 1 атм переходит в высокотемпературную модификацию — β -серу. Последняя

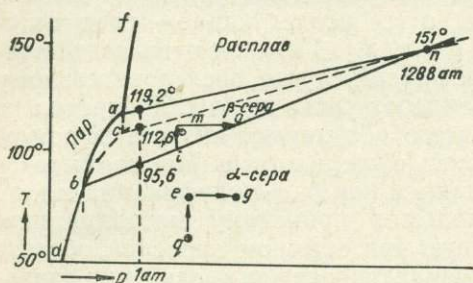


Рис. 16. P — T -диаграмма состояния однокомпонентной системы (сера); точка n нанесена не в масштабе диаграммы. Линии bc , ac и nc — линии равновесия в метастабильном состоянии, т. е. при переохлаждении расплава или его перегревании (объяснения в тексте).

при $95,6^\circ$ лишь при атмосферном давлении. С повышением давления эта температура повышается, и, наконец, при 1228 атм α -сера непосредственно переходит в расплав при $151^\circ C$.

Линия зависимости температуры плавления β -серы от давления ($a-n$) наклонена менее круто, чем линия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода, что и приводит к их пересечению и исчезновению поля β -серы при давлении 1288 атм (в точке n).

Ломаная $dbaf$ представляет собой границы между паром серы и твердой или расплавленной серой. На участке db — это граница между паром и α -серой, ba — между паром и β -серой, af — между паром и расплавом серы. Между ломаной $dbaf$ и осью ординат (T) находится однородная область пара (газообразной серы). Это означает, что при любых давлениях и температурах, отвечающих точкам, лежащим в этой области диаграммы, сера устойчива только в парообразном состоянии.

Поле dbn — поле α -серы, ban — поле β -серы, область fan — поле расплава. При любых давлениях и температурах, отвечающих точкам, лежащим в каждом из этих полей, сера может быть лишь в виде α -, β -модификации или расплава соответственно.

Рассматривая диаграммы состояния с позиций физико-химического равновесия, говорят о числе переменных физико-химических параметров — степеней свободы**, которые можно менять, не изменяя состояния системы. Если взять α -серу в условиях температуры и давления, отвечающих точке q (T_q и P_q), и изменять температуру до T_e , а затем изменить давление до P_q , то во всех этих точках сохранится α -сера. Очевидно, она сохранится при изменении T и P в любых интервалах, ограниченных кривой упругости пара db , границей $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода (bn) и границей α -с-

* Чаше такие границы представляют собой не прямые линии, а кривые, в некоторых случаях даже с максимумом (при высоких давлениях).

** Определение физико-химических терминов дано в § 1 гл. 1 части II настоящей книги.

ра — расплав (правее точки n), т. е. в поле α -серы она остается неизменной, несмотря на изменение двух переменных — T и P . В этом случае говорят, что система обладает двумя степенями свободы или что она *дивариантна*.

Иное дело на линиях, представляющих собой границы между разными модификациями, например линия $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода (bn). Каждая точка, лежащая на ней, отвечает одновременному существованию двух фаз: α - и β -серы. Повышение температуры при постоянном давлении приведет к исчезновению α -серы и переходу всей серы в β -модификацию, например при переходе от точки i к точке m . Очевидно, для сохранения прежнего двухфазного состояния системы при температуре T_m необходимо повысить давление до P_0 и перевести систему в точку o . Таким образом, двухфазное равновесие в однокомпонентных системах сохраняется лишь в том случае, если произвольное изменение одной из переменных (степеней свободы) сопровождается закономерным изменением второй переменной, что отвечает в нашем примере отрезку bn . Такие равновесия называют *одновариантными*, или *моновариантными*.

На рассмотренной диаграмме существуют также три тройные точки b , a и n , в которых одновременно сосуществуют по три фазы: α -сера + β -сера + пар (в точке b), β -сера + расплав + пар (в точке a), α -сера + β -сера + расплав (в точке n). Такое равновесное существование трех фаз возможно лишь при строго определенных значениях T и P . Любое их изменение ведет к переходу от тройного равновесия к равновесию двух фаз (по границам раздела) или к одной фазе (поле соответствующей фазы). Такое равновесие, не допускающее ни одной степени свободы, называется *безвариантным*, или *новариантным*.

§ 3. Другие факторы, влияющие на полиморфные превращения

Кроме температуры и давления, на полиморфные превращения оказывают влияние другие факторы. Это прежде всего примеси, особенно входящие непосредственно в кристаллическую решетку, — изоморфные (подробнее об изоморфизме говорится в следующей главе). Например, экспериментально М. Л. Кейтом и О. Ф. Таттлом установлено, что присутствие Ge повышает температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения кварца на 40° , а Al^{3+} и Li^{1+} снижают ее приблизительно на 120° . Однако в большинстве природных кварцев подобные примеси редки, и температура перехода может быть принята постоянной (573°C).

Точно так же значительные (более 100°C) изменения в точке перехода вюртцит \rightleftharpoons сфалерит в зависимости от содержания примесей железа установил Г. Куллеруд.

Если соединение имеет переменный состав и, в частности, может отклоняться от стехиометрии, на возникновение той или иной модификации сильно влияют и другие факторы физико-химического равновесия, в первую очередь кислотность — щелочность (pH) и окислительно-восстановительный потенциал (E_h).

По-видимому, именно причины подобного рода приводят в природе к образованию вюртцита в результате процессов, идущих при значительно более низкой температуре (ниже $300\text{—}400^\circ$), чем установленная точка перехода сфалерит \rightarrow вюртцит ($900\text{—}1020^\circ \text{C}$ в зависимости от железистости*). С этим связано, вероятно, образование в одних случаях арагонита,

* Имеются высказывания (Бартона) о том, что снижение температуры перехода сфалерит \rightarrow вюртцит может быть следствием незначительных изоморфных примесей к сфалериту цинкита (ZnO), имеющего структуру вюртцита и стабилизирующего последнюю.

в других — кальцита или пирита и марказита, или киновари и метациннабарита. Примеров подобного рода можно привести достаточно много.

§ 4. Метастабильные состояния; параморфозы

Экспериментально установлено, что при переходе одной полиморфной модификации в другую могут возникать *метастабильные* (неустойчивые) состояния (например, переохлаждения или перегрева). Они устанавливаются даже для серы, кристаллическая структура которой характеризуется слабыми ван-дер-ваальсовыми связями. На диаграмме (рис. 16) границы метастабильного состояния показаны пунктиром. Они соответствуют температурам (при определенных давлениях), до которых можно переохлаждать расплав или перегреть α -серу до начала появления β -серы или расплава соответственно.

В еще большей мере метастабильные состояния обычны для веществ с более высокими значениями энергии кристаллической решетки или для переходов, связанных с радикальной ее перестройкой. Поэтому многие полиморфные модификации способны сохраняться длительное, даже в геологическом смысле, время в метастабильном состоянии. Это обстоятельство позволяет использовать особенно высокотемпературные модификации для определения условий образования ассоциаций минералов, в которых они встречаются.

Для этих же целей используются так называемые *параморфозы*, когда новая низкотемпературная модификация развивается по кристаллам высокотемпературной модификации, сохраняя их внешнюю форму.

Зная диаграммы состояния соответствующих веществ, подобные факты можно использовать в геотермометрии и геобарометрии. При этом особое внимания заслуживают минералогические ассоциации, отвечающие неинвариантным точкам (например, одновременному существованию силлиманита, андалузита и кианита), соответствующим строго определенным температурам и давлениям. Вместе с тем при интерпретации их надо быть достаточно осторожным, памятуя о влиянии на температуры полиморфных превращений многих других факторов.

§ 5. Полиморфизм и политипизм

Полиморфные модификации, как было сказано, отличаются друг от друга в структурном отношении, причем переход от одной модификации к другой сопровождается тепловым эффектом, величина которого определяется разностью энергий кристаллической решетки рассматриваемых модификаций. Такие полиморфные переходы носят название *фазовых переходов первого рода*.

Разница в энергиях кристаллической решетки двух веществ одинакового состава зависит от того, насколько велики различия в их структуре. Так, при переходе $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -кварц, связанном с небольшим изменением в структуре, тепловой эффект значительно слабее, чем при переходе дистен \rightleftharpoons силлиманит или алмаз \rightleftharpoons графит, когда полиморфные модификации имеют совершенно различные структуры.

В некоторых случаях энергетические различия в структурах оказываются столь малы, что переход одной структуры в другую может происходить постепенно и каждая из структурных разновидностей не будет иметь определенного термодинамического поля устойчивости. Напротив, при одних и тех же температуре и давлении сможет существовать несколько веществ одного состава с различной структурой. Такие явления наиболее обычны для соединений со слоистой структурой, когда

тонкие различия в структуре могут выражаться небольшим сдвигом слоев относительно друг друга. С подобным явлением мы уже сталкивались, когда рассматривали плотнейшие упаковки, отличающиеся последовательностью чередования слоев, т. е. параметром идентичности по направлению, перпендикулярному их поверхности (см. рис. 3).

Согласно А. Верма и П. Кришна, способность вещества кристаллизоваться в нескольких различных модификациях, причем у всех этих модификаций два параметра элементарной ячейки одинаковы, а третий является переменным целочисленным кратным одной и той же общей величине, называется *политипизмом*. Сами же вещества, различающиеся этим путем, называются *политипами*.

Число политипов у разных соединений может быть различным. Так, для графита их всего два — обычный гексагональный графит с последовательностью чередования слоев вдоль оси $c \dots |AB|AB| \dots$ и ромбоэдрический с последовательностью слоев $\dots |ABC|ABC| \dots$. Два политипа известно и у молибденита — гексагональный и ромбоэдрический.

Большое число политипов установлено для слюд, а у сульфида цинка их известно более тридцати пяти. У карбида кремния их более сорока. Причем один из политипов SiC является 594-слойным с параметром ячейки $c \approx 1500 \text{ \AA}$ (у двуслойного политипа SiC этот параметр $\approx 5 \text{ \AA}$).

Политипы чаще всего обозначаются заглавными буквами латинского алфавита, отвечающими сингонии данного политипа, перед которыми ставится цифра, обозначающая число слоев. Гексагональный графит обозначается $2H$, ромбоэдрический $3R$. Те же обозначения будут для политипов молибденита. 594-слойный SiC с ромбоэдрической ячейкой обозначается $594R$. Соответственно $2M$ — двухслойный политип моноклинной сингонии, $3O$ — трехслойный политип ромбической сингонии.

Единой теории возникновения политипов нет. Наиболее полно отвечают установленным фактам две из них. Одна объясняет связь между политипами постепенным переходом от порядка к беспорядку при повышении температуры вследствие изотропизации кристаллического поля, другая связывает возникновение политипов с особенностями роста кристаллов.

Так, политипы ZnS ($4H$, $6H$, $15R$, $3R$) существуют в интервале температур $600\text{--}1020^\circ\text{C}$, выше 1020°C они переходят в политип $2H$ — вюрцит, который можно рассматривать как структурно неупорядоченный по сравнению с политипами $4H$, $6H$, $15R$, $3R$.

Особенно широко распространены представления о возникновении политипов в связи с закономерными дефектами роста — винтовыми дислокациями. Рост идет путем разрастания спирали, появляющейся когда частицы присоединяются к ступеньке, возникающей при деформации плоского зародыша кристалла на самой начальной стадии роста. Ступенька имеет высоту, кратную периоду идентичности, а в случае ромбоэдрической структуры — кратную $2/3$ от этой величины. Полный оборот растущей спирали вызовет появление надструктуры с параметром, отвечающим высоте дислокационной ступеньки.

Переход от одного политипа к другому при нагревании в обоих случаях происходит по схеме порядок \rightleftharpoons беспорядок или путем перекристаллизации.

Важно подчеркнуть, что эти процессы не сопровождаются резким выделением тепла, как переход от одной полиморфной модификации к другой, а идут постепенно, ускоряясь с повышением температуры. В то же время для каждого вещества существует своя критическая темпера-

тура, выше которой устойчив лишь наименее упорядоченный политип. Например, для ZnS это, при обычном давлении, $1020^\circ C$.

Известны и другие фазовые переходы, протекающие от упорядоченных состояний к неупорядоченным или наоборот. Примером этого может быть изменение магнитных свойств ферромагнетиков при нагревании с полной потерей их при достижении критической температуры (в точке Кюри). Такие изменения называют *фазовыми переходами второго рода*.

Г Л А В А 5. ИЗОМОРФИЗМ

§ 1. Основные понятия

Изоморфизм — явление замещения атомами, ионами или молекулами друг друга в кристаллах с сохранением исходной кристаллической структуры.

Это понятие было введено в 1819 г. Э. Митчерлихом как означающее сходство (*изо*) внешней кристаллической формы (*морфе*) у веществ, родственных по химической формуле и образующих кристаллы переменного состава.

Наблюдая кристаллизацию из водного раствора K_2HPO_4 и K_2HAsO_4 , Э. Митчерлих установил, что если из чистых растворов каждой из этих солей выделяются кристаллы $K_2H[PO_4] \cdot 12H_2O$ или $K_2H[AsO_4] \cdot 12H_2O$ соответственно, то из растворов переменного состава выделяются не смеси этих кристаллов, а однородные кристаллы переменного состава, определяемого составом исходного раствора. Их формула будет иметь вид $K_2H[(P, As)O_4] \cdot 12H_2O$ или $K_2H[(As, P)O_4] \cdot 12H_2O$ в зависимости от преобладания в кристаллах фосфора или мышьяка.

Подобные кристаллы переменного состава называются *изоморфными смесями, твердыми растворами* или же *смешанными кристаллами*.

Изоморфизм, при котором наблюдается полный переход от одного крайнего члена изоморфной смеси до другого, называется *полным* или *совершенным*. Такой изоморфизм имеет место в рядах $K_2H[PO_4] \cdot 12H_2O$ — $K_2H[AsO_4] \cdot 12H_2O$, PbS — $PbSe$, $Mg_2[SiO_4]$ — $Fe_2[SiO_4]$ и во многих других случаях. Однако чаще встречаются примеры *ограниченного, неполного изоморфизма*, когда крайние члены изоморфной смеси не могут образовывать непрерывного перехода от одного к другому, и изоморфные смеси достигают какого-то предельного для каждого из крайних членов состава. В одних случаях это ограничение может составить десятки процентов (например, в сфалерите может быть до 50% изоморфной примеси FeS), в других — единицы процента (до 8% Na_2O вместо Li_2O в сподумене $LiAl[Si_2O_6]$), но чаще всего — десятые или даже сотые доли процента (вхождение Ag_2S в галенит — PbS).

По валентности частиц (ионов), замещающих друг друга, различают *изовалентный* и *гетеровалентный* изоморфизм. Примером изовалентного изоморфизма может служить изоморфное замещение P на As в кристаллах $K_2H[PO_4] \cdot 12H_2O$, S на Se в $Pb(S, Se)$, Li на Na в $LiAl[Si_2O_6]$ и т. д. Гетеровалентный изоморфизм проявлен в плагиоклазах $Na[AlSi_3O_8]$ (альбит) — $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (анортит) с замещением группы $NaSi$ на $CaAl$, суммарная валентность которых одинакова, тогда как валентность отдельных катионов различна.

Особый случай гетеровалентного изоморфизма — изоморфные смеси, в которых частицы замещаются не одна за одну, а в иной пропорции: например изоморфное замещение Pb^{2+} на Bi^{3+} в галените по схеме $3Pb^{2+} \rightleftharpoons 2Bi^{3+}$. Здесь вместо формулы галенита PbS образовавшиеся твер-

дые растворы имеют формулу $Pb_{1-x}Bi_{2x/3}S$. Появление висмута вместо свинца приводит к тому, что ряд узлов в кристаллической решетке, отвечающих положению атомов Pb, остается незаполненным. Возникают так называемые *твердые растворы вычитания*.

Противоположное явление наблюдается при так называемом *изоморфизме с заполнением пространства*, т. е. когда для соблюдения электронейтральности требуется большее число замещающих ионов по сравнению с замещаемыми. В качестве примера можно привести изоморфизм $Y^{3+} \rightleftharpoons Ca^{2+}$ в флюорите (CaF_2). В последнем крупные катионы Ca^{2+} образуют структуру типа плотнейшей кубической упаковки, а ионы F^{1-} занимают все тетраэдрические пустоты, число которых в два раза больше числа катионов. Замещение ионов Ca^{2+} на Y^{3+} требует для сохранения электронейтральности вхождения дополнительных ионов F^{1-} , которые располагаются в свободных октаэдрических пустотах структуры флюорита, т. е. происходит дополнительное заполнение пространства. Такие изоморфные смеси иногда называют *твердыми растворами внедрения**. Очевидно, если это же изоморфное замещение Ca^{2+} на Y^{3+} рассматривать со стороны YF_3 , то можно говорить о твердых растворах вычитания.

Изоморфные смеси, которые возникают в результате замещения одних катионов другими в пропорции частица за частицу — $Pb(S, Se)$, $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, называются *изоморфными смесями первого рода*. Изоморфные смеси (твердые растворы) вычитания или внедрения относят к *изоморфным смесям второго рода* или твердым растворам с переменным числом атомов в элементарной ячейке.

Кроме того, известны кристаллические тела переменного состава, в которых происходит замещение не атом за атом, а более крупными частицами, например отдельными блоками или слоями, имеющими размеры, соизмеримые с радиусами атомов или ионов. Такие вещества представляют собой переход от изоморфных соединений к закономерным сростаниям веществ разного состава. Тем не менее их иногда рассматривают как *изоморфные смеси особого рода*.

К их числу относятся минералы промежуточного состава группы скуттерудита, представляющие собой тонкозональные сростания скуттерудита ($CoAs_{3-x}$) и богатого никелем арсенида ($(Ni, Co, Fe)As_{3-x}$). Среди силикатов к подобным случаям В. С. Соболев относит появление фосфат- и сульфат-ионов в цирконе $Zr[SiO_4]$, фосфат-иона в мурманите $NaTiOH[SiO_4]$.

§ 2. Свойства изоморфных смесей

Свойства изоморфных смесей находятся в прямой зависимости от их состава и в большинстве своем аддитивны. Этим широко пользуются для определения состава изоморфных смесей по их свойствам, и наоборот.

* Твердыми растворами внедрения называют также внедрение в пустоты кристаллической решетки одного вещества нейтральных атомов или молекул другого вещества, обычно имеющих небольшой размер. Например, поглощение кристаллическим палладием атомов водорода (до 82 атомов H на 100 атомов Pd!). Образование подобных твердых растворов имеет прямо противоположную изоморфизму кристаллохимическую природу. Если при изоморфизме, как будет показано ниже, определяющую роль играет кристаллохимическое сходство изоморфных атомов, и прежде всего близость их радиусов, то для образования рассматриваемых твердых растворов требуются максимальные возможные различия в радиусах, когда мелкие нейтральные атомы оказываются в пустотах кристаллической структуры, не замещая в ней ни одной из частиц. Таким образом, понятие «твердый раствор» включает в себя изоморфную смесь, но шире последнего термина.

Простейшая изоморфная смесь — смесь, состоящая из двух компонентов. Для такой смеси в идеальном случае зависимость любых ее свойств от состава может быть выражена уравнением прямой $y = ax + b$, где y — какое-то свойство изоморфной смеси, а x — количество (обычно в мол. %) одного из компонентов этой смеси. Подобную зависимость часто выражают графически, откладывая на осях координат соответствующие значения x и y .

Наиболее ярко эта закономерность проявляется в изоморфных смесях первого рода, что нашло свое отражение в законе Ретгерса, гласящем: объем изоморфной смеси равен сумме объемов смешиваемых веществ.

Если обозначить через V , V_1 и V_2 удельный объем бинарной изоморфной смеси и крайних ее членов соответственно, а через P_2 — весовое количество в ней второго компонента в процентах, получим

$$V = V_1 + \frac{P_2}{100} (V_2 - V_1).$$

Аналогично можно определить плотность бинарной изоморфной смеси

$$d = d_1 + \frac{P_2}{100} (d_2 - d_1).$$

Если в изоморфной смеси соблюдается закон Ретгерса для объемов, то приблизительно выполняется и закон Вегарда: параметр элементарной ячейки изоморфной смеси есть аддитивная, линейная функция ее состава.

Однако некоторые изоморфные смеси обнаруживают отклонения от законов Ретгерса и Вегарда, связанные обычно с изменением силы химической связи и энергии решетки при переходе от одного крайнего члена к другому или с образованием изоморфных смесей второго рода. На графике объем — состав или параметр ячейки — состав в этом случае вместо прямой линии наблюдается кривая, изогнутая вверх или вниз по отношению к этой прямой. Реже зависимость эта S-образна, т. е. сначала кривая, например, отклоняется вниз, а затем, начиная с какого-то состава, вверх. Изучение подобных зависимостей имеет большое значение для понимания кристаллохимических особенностей изоморфных смесей.

Многие минералы представляют собой изоморфные смеси не двух, а большего числа компонентов, например четырех, а иногда и пяти в гранатах $(Mg, Fe, Ca)_3(Al, Fe)_2[SiO_4]_3$, четырех и больше в сфалеритах $(Zn, Fe, Cd, Mn)S$ и т. д. В них физические свойства также являются функцией состава, но значительно более сложной, хотя многие из них могут быть описаны уравнением типа

$$y = ax + bu + cz + \dots + g,$$

где y — измеряемое свойство; x , u , z — количество каждого из компонентов, входящих в состав смеси. Так, для хлоритов, имеющих состав $A_m(OH)_8[X_4O_{10}]$, где $A = Mg, Fe^{2+}, Fe^+, Mn, Al^{VI*}$ и ряд других элементов, $X = Si, Al^{IV}$ и др., а m колеблется от 4 до 6, будем иметь следующие зависимости среднего показателя преломления \bar{N}_m и плотности d от состава:

* Римской цифрой вверху справа от символа элемента обозначается КЧ соответствующих атомов.

$$N_m = 1,5757 + 0,00023\text{Si} + 0,0040 \text{Al}^{\text{VI}} + 0,0164 \text{Fe}^{3+} + 0,0218 \text{Fe}^{3+} - 0,0010 \text{Mg};$$

$$d = 3,5769 - 0,2452\text{Si} - 0,0658 \text{Al}^{\text{VI}} + 0,0685 \text{Fe}^{3+} + 0,0845 \text{Fe}^{2+} - 0,0320 \text{Mg},$$

где Si, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Al^{VI} — содержания соответствующих катионов в единицах кристаллохимической формулы, рассчитанные на 18 O²⁻.

Иногда в изоморфных смесях, особенно при целочисленных соотношениях компонентов, наблюдается *упорядочение*: замещающие ионы занимают строго определенные положения в решетке, вызывая появление надструктуры, или сверхструктуры (рис. 17). Таким образом, в изоморф-

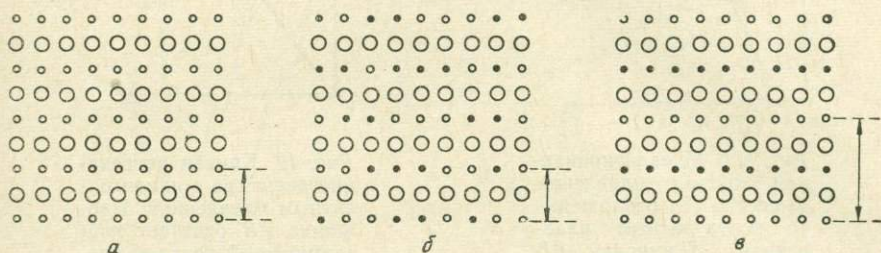


Рис. 17. Схема образования неупорядоченного твердого раствора и упорядоченного соединения, возникшего на его основе: *а* — исходное соединение; *б* — статистическое распределение изоморфной примеси (точки), замещающей часть атомов исходного вещества (мелкие кружки); *в* — образование упорядоченной структуры, в которой замещенные и замещившие атомы располагаются закономерными рядами. Стрелка указывает период идентичности, возрастающий вдвое при образовании упорядоченного соединения со сверхструктурой.

ном ряду образуется как бы новое соединение с отличной от его соседней структурой. Такой упорядоченный твердый раствор обладает специфическими физическими свойствами. На графиках зависимости физических свойств, в том числе параметров ячейки, от состава это отразится, как и в случае индивидуальных соединений, в виде точек перегиба, минимумов или максимумов, носящих название *особых* (или *сингулярных*) точек.

§ 3. Поведение изоморфных и неизоморфных смесей при плавлении и диаграммы состояния двойных систем

Температуры плавления индивидуальных соединений и их смесей имеют большое значение для минералогов, особенно для понимания процессов кристаллизации минералов из магмы. Существенное значение эти характеристики имеют и для многих других генетических выводов. Поэтому на общих закономерностях изменения температур плавления смесей различных веществ необходимо остановиться подробнее.

Явления плавления обычно изучаются с помощью кривых плавления, т. е. кривых, получаемых на графике с координатами температура t° — время τ . Для индивидуальных веществ эти кривые бывают двух типов.

В простейшем случае температура тела при нагревании повышается до какой-то строго постоянной при данном давлении (для данного вещества) величины, когда оно начнет плавиться. Эта температура носит название *температуры плавления*, причем до тех пор, пока вещество

не расплавится полностью, она остается постоянной, несмотря на продолжающийся подвод теплоты (нагревание), так как подводимое тепло расходуется на разрушение кристаллической решетки. Его величина, известная как *скрытая теплота плавления*, является одной из важных термодинамических констант вещества.

Поглощение скрытой теплоты плавления выразится на кривой плавления (рис. 18) горизонтальной площадкой *A — B*.

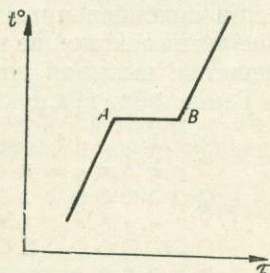


Рис. 18. Идеализированная кривая плавления вещества без разложения (с конгруэнтным плавлением). Площадка *AB* отвечает температурной остановке, связанной с поглощением теплоты плавления (t° — температура, τ — время нагревания).

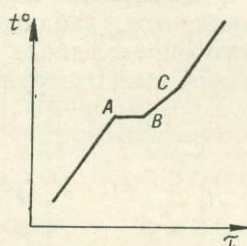


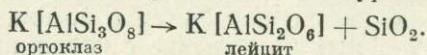
Рис. 19. Кривая нагревания вещества с incongruentным плавлением. Площадка *AB* отвечает изотермической реакции разложения исходного соединения, *BC* — постепенному переходу нового соединения в расплав (t° — температура, τ — время нагревания).

После перехода всего вещества в расплавленное состояние подводимое тепло тратится на повышение температуры расплава, т. е. после горизонтальной площадки на кривой плавления появится перегиб, и кривая снова пойдет вверх.

Вещество будет в твердом состоянии на участке от начала нагревания до точки начала плавления (*A*) и однородным (жидким) выше точки *B*, тогда как в условиях, соответствующих на кривой отрезку *A—B*, будет существовать смесь еще не расплавленного твердого тела с расплавом.

Вещества, имеющие подобную картину плавления, называются *конгруэнтными*, или веществами с *конгруэнтным плавлением*. Их особенность состоит в том, что состав жидкости, получающейся при плавлении, соответствует с самого начала составу расплавляемого твердого тела.

Наряду с этим имеются вещества (среди них много важных минералов, в том числе породообразующих силикатов), которые при плавлении разлагаются на жидкость и твердое вещество, отличающееся от исходного по составу. Примером таких веществ может служить калиевый полевой шпат — ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$. При нагревании до температуры $1150 \pm 20^\circ C$ ортоклаз начинает разлагаться по уравнению



Подобное явление сопровождается образованием нового твердого вещества — $K[AlSi_2O_6]$ (лейцита) и расплава, богатого кремнеземом. Как и в случае конгруэнтных веществ, образуется смесь расплава и твердой фазы, однако состав последней отличен от состава исходного вещества, и она более тугоплавка. Поэтому окончательное расплавление наступит при более высокой температуре. На кривой плавления (рис. 19) это

выразится появлением второй точки перегиба — *C*. Отрезок *A* — *B* соответствует изотермической реакции разложения исходного вещества с образованием нового твердого тела и расплава. За точкой *B* исходное вещество уже не существует. Отрезок *B* — *C* соответствует сосуществованию двух фаз — расплава и нового химического соединения. Последнее сразу же после своего образования, реагируя с возникшей жидкостью (расплавом), растворяется в ней. Этот процесс продолжается с повышением температуры, причем расплав все больше обогащается вновь образовавшимся соединением (в нашем примере лейцитом). Наконец, при какой-то температуре (точка *C*) образуется однородный расплав, состав которого соответствует составу исходного вещества.

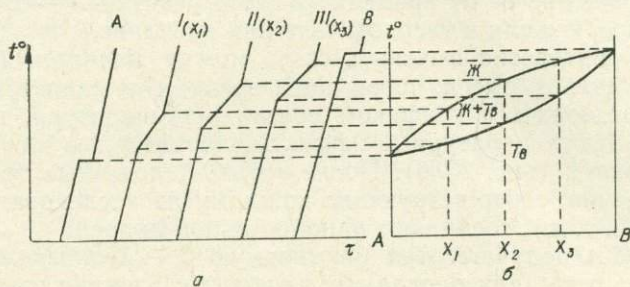


Рис. 20. Кривые плавления чистых веществ *A* и *B* и изоморфных смесей этих веществ — I, II, III состава X_1 , X_2 и X_3 (а) и схема построения на их основе T — X -диаграммы состояния (температура — состав) двойной системы с неограниченной изоморфной смесимостью компонентов (б); t° — температура; τ — время; X_1 , X_2 , X_3 — состав промежуточных образцов; Ж — жидкость (расплав), Т — твердое тело.

Химические соединения, в том числе минералы, плавящиеся с разложением, называются *инконгруэнтными*. Точка начала их разложения называется *температурой инконгруэнтного плавления*. Реакция образования расплава и другого твердого вещества за счет инконгруэнтного плавления называется *перитектической реакцией*, или *перитектикой*. Температура начала плавления называется также иногда перитектической, а точка плавления — *перитектической точкой*.

Кристаллизация инконгруэнтных веществ при охлаждении расплава идет обычно труднее, чем конгруэнтных, поскольку должно произойти не просто выделение твердого тела из расплава, а реакция образовавшегося первым твердого тела с расплавом, дающая новую твердую фазу — инконгруэнтное соединение*.

Теперь рассмотрим температуры плавления смесей, которые могут образовывать два конгруэнтных вещества, дающих непрерывный изоморфный ряд, а затем полностью неизоморфных и частично изоморфных.

Температура плавления изоморфных смесей, как и прочие их физические свойства, является функцией состава, но не линейной, а более сложной. На кривых плавления изоморфных смесей в отличие от их крайних членов (*A* и *B*) будут не горизонтальные, а наклонные площадки, соответствующие постепенному плавлению исходной смеси, с более плавным, чем в твердом теле, подъемом температуры (рис. 20, I—III), с температурами начала и конца плавления, определяемыми составом

* Подробнее этот вопрос рассматривается при описании магматического процесса генезиса минералов (§ 2, гл. 3 части II).

X_1, X_2, X_3 и т. д.). Появление наклонной, а не горизонтальной площадки на кривой плавления связано с тем, что изоморфные смеси плавятся также с разложением, но в отличие от инконгруэнтных веществ твердая фаза, образующаяся при плавлении, непрерывно изменяет свой состав, обогащаясь постепенно более тугоплавким компонентом. Одновременно расплав первоначально имеет состав, максимально богатый для данной смеси легкоплавким компонентом, постепенно меняющийся при повышении температуры за счет все большего растворения твердой фазы, которая исчезает полностью при температуре, отвечающей второй точке перегиба на кривой нагревания. В связи с этим и температура смеси твердой фазы с расплавом изменяется постепенно от точки начала плавления, хотя приращение ее от времени (наклон участка $A-B$ на кривой плавления) иное, нежели в твердом теле или расплаве.

Поскольку интересно выяснить связь между началом (и концом) плавления и составом смеси, координата времени не является основной. Удобнее воспользоваться графиком состав — температура, на который можно снести все температурные эффекты, характерные для отдельных кривых нагревания (рис. 20, б). После этого аналогичные точки начала и конца плавления, соответствующие каждому из исследованных составов (X_1, X_2, X_3 и т. д.), соединяют одной плавной линией.

В результате получают так называемую $T-X$ -диаграмму состояния двойной системы, или диаграмму плавкости. Каждая из полученных кривых на такой диаграмме соответствует функциональной зависимости температуры начала плавления (нижняя кривая) или конца плавления (верхняя кривая) от состава изоморфной смеси. Нижняя кривая разграничивает область однородных твердых растворов — $Tв$ (книзу от нее) от области сосуществования твердой фазы и расплава ($Ж+Tв$). Эта кривая носит название *кривой солидуса*, или иногда просто *солидуса* данной системы (солидус — твердое тело). Выше верхней кривой существует однородный расплав ($Ж$). Эта кривая называется *кривой ликвидуса*, или просто *ликвидусом* (ликвидус — жидкое тело).

Из подобной диаграммы легко уяснить особенности поведения изоморфной смеси при плавлении. Возьмем изоморфную смесь произвольного состава X (рис. 21). При нагревании с нею не будет происходить, очевидно, никаких изменений вплоть до температуры начала плавления t_1° . Выше было сказано, что в начале плавления образуется расплав, максимально обогащенный легкоплавким компонентом (в нашем примере компонентом A). Состав этого начального расплава можно найти, опустив перпендикуляр на ось состава $A-B$ из точки пересечения кривой ликвидуса с изотермой. На рис. 21

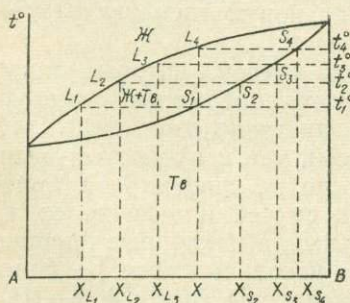


Рис. 21. Особенности плавления изоморфной смеси веществ A и B , имеющей состав X (пояснение в тексте).

этот состав будет X_{L_1} . Продолжая нагревание образца, например, до температуры t_2° , мы будем оставаться в области двух фаз, причем состав их определится из точек пересечения линий ликвидуса (L_2) и солидуса (S_2) с изотермой t_2° . При температуре t_3° состав жидкости будет X_{L_3} , а твердой фазы X_{S_3} . Наконец, при температуре конца плавления (t_4°) остатки твердой фазы состава X_{S_4} растворятся в расплаве, и выше этой температуры будет существовать однородный расплав исходного состава X .

Таким образом, состав твердой фазы меняется в процессе плавления от X через X_{S_2} , X_{S_3} до X_{S_4} , т. е. она постепенно обогащается тугоплавким компонентом B , хотя количество ее при этом уменьшается. Расплав изменяет свой состав от максимально богатого легкоплавким компонентом расплава состава X_{L_1} через X_{L_2} , X_{L_3} до X , т. е. постепенно также обогащается тугоплавким компонентом B , причем количество его увеличивается.

Итак, солидус и ликвидус являются не только кривыми, разделяющими области твердой фазы от области сосуществования твердой и жидкой фаз и последней от расплава, но и кривыми постепенного изменения состава твердой и жидкой фаз в процессе плавления. Точки на кривых солидуса и ликвидуса, полученные в местах их пересечения с одной из изотерм, соответствуют составам, сосуществующим при данной температуре твердой фазы и расплава, находящихся друг с другом в состоянии равновесия.

Рассмотренная сигарообразная диаграмма состояния известна как *диаграмма плавкости первого типа* по Розебуму (рис. 22, I). Некоторые изоморфные смеси имеют диаграмму состояния, в которой линия солидуса сливается в одной из точек с линией ликвидуса. Это слияние может быть либо точкой максимума (*второй тип диаграмм* по Розебуму, рис. 22, II), либо точкой минимума на кривых плавления (*третий тип диаграмм* по Розебуму, рис. 22, III). На каждой из этих диаграмм вместо

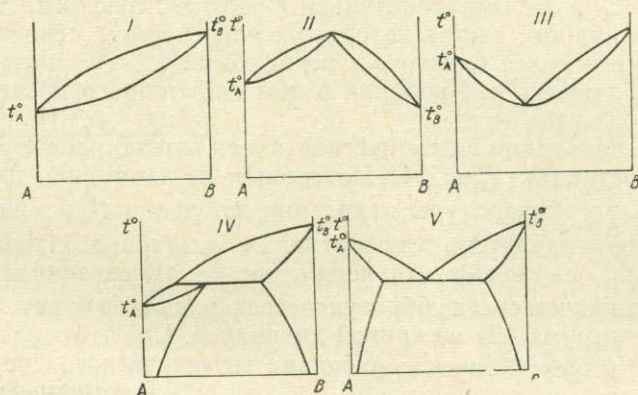


Рис. 22. Основные типы $T-X$ -диаграмм состояния двухкомпонентных систем по Розебуму (I — полная изоморфная смесь между компонентами; II — то же, с максимумом температуры плавления; III — с минимумом температуры плавления; IV — с перитектикой; V — с ограниченной изоморфной растворимостью и эвтектикой).

большой «сигары» диаграммы первого типа имеются две малые «сигары», направленные своими сопряженными концами либо вверх (II тип), либо вниз (III тип).

Характерно, что в точках перегиба изоморфная смесь имеет кривую плавления, аналогичную конгруэнтному индивидуальному веществу — с горизонтальной площадкой и одним температурным эффектом.

Диаграмма состояния системы из двух веществ, не обладающих изоморфной смесимостью, отличается от рассмотренных диаграмм весьма существенными особенностями. Экспериментальное изучение плавления подобных смесей позволило установить, что при некотором соотношении исходных компонентов (A и B) образуется смесь строго определенного для данных веществ состава. Ее температура плавления ниже, чем каж-

дого из исходных веществ, а кривая плавления того же типа, что и у конгруэнтных соединений. Подобные смеси называют *эвтектическими* (иногда просто *эвтектиками*), температуры их плавления носят название *эвтектических температур*. Под микроскопом видно, что при образовании таких смесей из расплава возникает очень тонкая закономерно ориентированная смесь зерен компонентов *A* и *B* с типичной эвтектической структурой взаимного срастания (табл. I*), характеризующейся одновременным выделением из расплава зерен обоих компонентов.

При отклонении состава смеси от эвтектического кривая плавления приобретает вид, аналогичный кривой плавления инконгруэнтных веществ. При этом начало плавления во всех случаях соответствует эвтектической температуре. Продолжительность соответствующей температурной остановки пропорциональна количеству эвтектики в образце. По мере удаления от состава эвтектики к одному из крайних членов смеси температура конца плавления повышается (кривые нагревания и полученная на их основе диаграмма состояния приведены на рис. 23). В этом случае линией солидуса является *эвтектическая линия* (изотерма t_E°). Ни же ее в рассматриваемой системе могут существовать лишь механические смеси, состоящие из твердых крайних членов.

Кривая ликвидуса ($t_A^\circ - E - t_B^\circ$) имеет минимум в эвтектической точке (*E*). Выше ее существует расплав (*Ж*). Между этой кривой и кривой солидуса существует смесь одной из твердых фаз (*A* или *B* для участков между эвтектической линией и соответствующими ветвями ликвидуса) с расплавом, состав которого с нагреванием меняется от эвтектического до все более близкого к исходному составу смеси по мере все большего и большего растворения в нем избыточного против эвтектики компонента.

Процесс плавления эвтектической смеси можно рассмотреть на примере смеси состава X_C (рис. 24). Нагревание ее не вызовет никаких изменений вплоть до температуры плавления эвтектики (t_E°), когда на кривой плавления появится температурная остановка (горизонтальные участки при t_E° на кривых плавления, рис. 23, *a*), связанная с плавлением эвтектики, причем состав образующегося расплава будет X_E , т. е. отвечает точке минимума (*E*) на кривой ликвидуса. После расплавления всей эвтектики образуется смесь из расплава эвтектического состава с зерна-

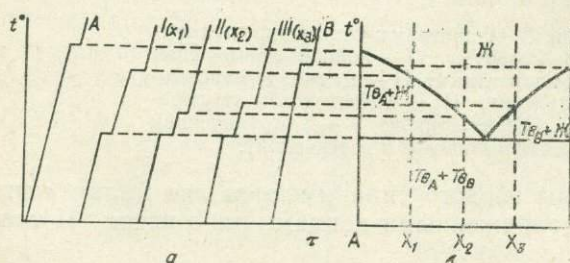


Рис. 23. Кривые нагревания (*a*) веществ *A* и *B* и их смесей I, II, III состава X_1 , X_2 , X_3 , характеризующихся образованием эвтектики, и способ построения по этим кривым соответствующей *T-X*-диаграммы состояния (*б*). $T_{вA}$, $T_{вB}$ — вещества *A* и *B* в твердом состоянии; *Ж* — жидкость (расплав).

ми компонента *A*. На диаграмме состояния это выражается тем, что один конец изотермы t_E° для смеси состава X находится в точке *E*, а другой — на вертикальной координате состава *A*.

С повышением температуры до t_1° твердая фаза *A* частично растворится в расплаве, состав которого изменится до X_{L1} и будет богаче по сравнению с эвтектическим ком-

* Все фотоиллюстрации (табл. I — XXXIV) помещены в конце книги (см. приложение 2 — «Фототаблицы»).

понентом A . Одновременно с этим, очевидно, количество твердой фазы уменьшится. Дальнейшее повышение температуры приведет к еще большему растворению компонента A в расплаве (X_{L_2} при t_2°), и наконец, при температуре t_3° последние порции твердой фазы A растворятся в расплаве и возникнет расплав состава X_C .

В этом случае кривая ликвидуса также является кривой постепенно-го изменения состава расплава, сосуществующего с компонентом A (доэвтектические смеси) или B (заэвтектические смеси) в зависимости от температуры. Все доэвтектические (как и заэвтектические) смеси на первой стадии плавления дают эвтектический расплав, состав которого изменяется по единой схеме (по мере растворения в нем компонента A или B).

Эвтектическая точка E всегда сдвинута в сторону более легкоплавкого компонента, благодаря чему кривая ликвидуса в большинстве случаев асимметрична.

Известно также много примеров полной изоморфной смесимости двух веществ при высокой температуре и ограниченной смесимости при низкой. Рассмотрим диаграмму состояния системы $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (рис. 25). При высокой температуре (выше 495°C) эта система имеет диаграмму состояния III типа по Розебуму. Однако ниже 495°C твердые растворы

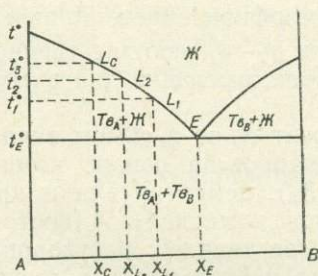


Рис. 24. $T-X$ -диаграмма плавкости смесей веществ A и B , полностью неизоморфных друг с другом и образующих эвтектику состава X_E с температурой плавления t_E (объяснение в тексте).

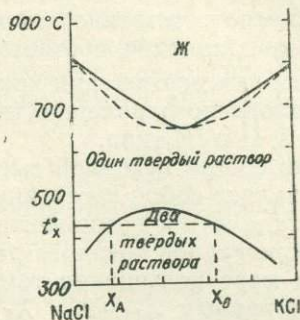


Рис. 25. $T-X$ -диаграммы состояния системы $\text{NaCl}-\text{KCl}$.

устойчивы уже не во всем интервале составов, причем интервал их устойчивости снижается по мере понижения температуры. На диаграмме состояния

появляется поле существования двух твердых растворов, отделенное от поля однородного твердого раствора кривой сольвуса. Эта кривая определяет состав сосуществующих твердых растворов при заданной температуре, например твердые растворы состава X_A и X_B при температуре t_x . Распад твердых растворов приводит к возникновению типичных структур распада, пример которых приведен на табл. I, б.

Особый (V) тип диаграммы состояния (см. рис. 22) характеризуется тем, что в нем сливается кривая сольвуса с кривой солидуса. Образование его можно представить, подняв кривую сольвуса диаграммы состояния системы типа $\text{NaCl}-\text{KCl}$ до момента соединения ее с кривой солидуса.

На диаграмме состояния V типа (рис. 26) линией солидуса является ломаная линия $t_A - a - E - b - t_B$, которая на участке

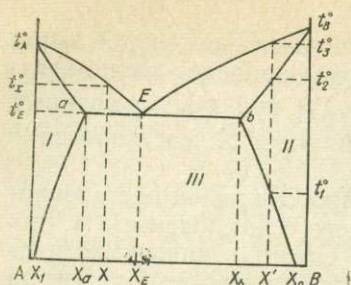


Рис. 26. T - X -диаграмма состояния веществ A и B с ограниченной изоморфной смесимостью и схема плавления веществ разного состава (объяснение в тексте).

$t_A^\circ - a$ соответствует остатку линии солидуса одной из малых «сигар» диаграммы III, на участке $a - E - b$ — эвтектической линии и на участке $b - t_B^\circ$ — остатку линии солидуса другой малой «сигары» диаграммы III. В соответствии с этим область солидуса распадается на три части: I) $A - X_1 - a - t_A^\circ$ — твердый раствор на основе компонента A ; II) $B - X_2 - b - t_B^\circ$ — твердый раствор на основе компонента B ; III) $X_1 - a - b - X_2$ — механические смеси обоих твердых растворов с эвтектической (при составе X_E), доэвтектической (при составе от X_1 до X_E или заэвтектической (при составе от X_E до X_2) структурой.

Линия ликвидуса на этой диаграмме аналогична линии ликвидуса диаграммы эвтектического типа, которую можно рассматривать как вырожденную диаграмму V типа при полном отсутствии изоморфизма. Она, как правило, также асимметрична, и точка E сдвинута в сторону более легкоплавкого компонента.

Если исходный состав смеси находится на отрезках $A - X_1$ или $X_2 - B$, т. е. соответствует твердым растворам на основе компонентов A и B соответственно, процесс плавления ничем не отличается от процесса плавления соответствующей изоморфной смеси. Плавление их начнется при достижении кривых $t_A - a$ или $b - t_B$ соответственно и будет аналогично плавлению твердых растворов, имеющих диаграмму состояния I, II и III типа.

Если состав исходной смеси соответствует X , то в самом начале она представляет собой эвтектику твердых растворов на основе компонента A (состава X_1) и компонента B (состава X_2), цементирующую крупные зерна кристаллов твердого раствора на основе компонента A (состава X_1).

По мере повышения температуры состав твердых растворов меняется по кривым $X_1 - a$ и $X_2 - b$ вплоть до предельного их состава X_a и X_b соответственно. Эти составы будут достигнуты при эвтектической температуре t_E° , когда в расплаве появится эвтектика состава X_E , а твердая фаза будет представлена твердым раствором B в A , максимально богатым компонентом B . Дальнейшее повышение температуры приведет к изменению состава твердой и жидкой фаз по схеме диаграммы I типа — сопряженное изменение состава по кривым $a - t_A^\circ$ и $E - t_A^\circ$ для твердой и жидкой фазы соответственно. Наконец, при t_x° наступит полное расплавление исходной смеси.

Иная картина наблюдается, если исходный состав смеси находится в пределах $X_1 - X_a$ или $X_2 - X_b$, как, например, X' . В этом случае составы сосуществующих твердых растворов постепенно меняются в сторону обогащения вторым компонентом вплоть до температуры t_1° , когда образуется однородный твердый раствор на основе компонента B . Он существует до температуры t_2° , когда начнется его плавление по обычной схеме плавления изоморфных смесей вплоть до температуры t_3° , когда образуется расплав состава X' .

На диаграмме V типа хорошо видно, как предел изоморфной смесимости для твердых растворов на основе каждого из компонентов меняется в зависимости от температуры. При исходной температуре он равен X_1 и X_2 для твердых растворов на основе компонентов A или B со-

ответственно. При эвтектической температуре (t_E°) состав первого твердого раствора должен соответствовать точке a и будет X_a . Для твердого раствора на основе компонента B состав при той же температуре будет X_b , т. е. будет соответствовать точке b .

Из диаграммы хорошо видно, что состав X_a отличается от состава X_1 более высоким содержанием компонента B в твердом растворе на основе компонента A . Точно так же состав X_b отличается от состава X_2 более высоким содержанием компонента A в твердом растворе на основе компонента B . Одновременно составы X_a и X_b соответствуют пределам изоморфного вхождения веществ B и A в твердые растворы на базе веществ A и B соответственно. Кривые $a-X_1$ и $b-X_2$ являются кривыми изменения состава каждого из твердых растворов в зависимости от температуры. При ее повышении возрастает изоморфная смесимость каждого твердого раствора в направлении от X_1 до X_a и от X_2 до X_b . При охлаждении происходит обратное — изоморфная смесимость уменьшается, но состав соответствующих изоморфных смесей при каждой температуре изменяется по тем же кривым.

Кроме рассмотренных основных типов диаграмм состояния, имеется еще один тип — диаграммы состояния с перитектикой (IV тип по Розебуму, рис. 22, IV). Этот тип будет рассмотрен ниже (§ 2, гл. 3 части II).

Для многокомпонентных смесей диаграммы плавкости значительно сложнее. Так, при трех компонентах вместо эвтектической точки двойной диаграммы появляется эвтектическая линия, вместо линий солидуса и ликвидуса — поверхности солидуса и ликвидуса. Еще большие осложнения возникают при появлении четвертого, пятого и т. д. компонентов.

§ 4. Кристаллохимические факторы изоморфизма

Первоначально возможность проявления изоморфизма связывали с близостью (подобием) кристаллических форм и одинаковым типом соединений. Позже было установлено, что изоморфизм может проявляться (правда, чаще ограниченный, но иногда значительный) между веществами с разной кристаллической структурой (например, между ZnS , имеющим в чистом виде кубическую сингонию, и FeS , кристаллизующимся в гексагональной сингонии) и с разным типом формул (например, между YF_3 и CaF_2).

При замещении одних частиц в структуре вещества другими кристаллическая решетка должна сохраняться скорее всего тогда, когда эти частицы в наибольшей степени подобны друг другу. При этом первостепенное значение имеют размер частиц, их электронное строение, характер связи в конечных членах изоморфного ряда, энергия их кристаллических решеток, термодинамические условия образования изоморфной смеси и те условия, в которые она попала после своего образования.

Влияние размера частиц как фактора, ограничивающего изоморфизм, нашло свое выражение в правиле Гримма — Гольдшмидта, гласящем, что изоморфная смесимость (при температурах, лежащих не очень близко к температурам плавления) в значительной мере проявляется в том случае, если радиусы соответствующих структурных единиц отличаются один от другого приблизительно не более чем на 15% (в процентах от меньшего радиуса).

Конкретизируя это правило, В. С. и О. С. Соболевы показали, что при $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ до 10—15% изоморфизм совершенный при любых температурах вплоть до нормальной; при $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ от 10—15 до 25—40% непрерывный изоморфизм проявляется только при кристаллизации из расплавов, а при понижении температуры происходит распад этих смесей. При $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ больше 25—40% изоморфизм становится несовершенным даже при температурах плавления.

Влияние на изоморфизм электронного строения частиц можно показать на примере ионов разного типа, но близкого радиуса. Na^{1+} и Cu^{1+} имеют близкие радиусы (0,98 \AA) и одинаковую валентность. Однако в то время как ион Na^{1+} относится к ионам благородногазового типа, ион Cu^{1+} имеет строение, характерное для ионов типа «купро». Изоморфизм между Na^{1+} и Cu^{1+} практически отсутствует.

Влияние характера связей на степень проявления изоморфизма легче иллюстрировать соединениями с ионно-ковалентным типом связи. Соединения с ионной, т. е. не имеющей определенной направленности, связью более благоприятны для проявления изоморфных замещений, чем соединения, ковалентные с жестко фиксированными связями, которые должны сохранять свою направленность и при изоморфных замещениях.

При замене в кристаллической решетке одного иона другим, даже если оба иона обладают близкими свойствами, происходит ее искажение. Термодинамически это проявляется в изменении энергии связи между атомами в данном твердом растворе (U_{AB}) по сравнению с исходными простыми телами $A-A$, $B-B$, определяемом как энергия смешения

$$U = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}),$$

где U_{AA} и U_{BB} — энергия взаимодействия между атомами в решетке чистых соединений AA и BB ; U_{AB} — энергия связи между атомами в в смешанной решетке изоморфной смеси.

Энергия смешения может быть как отрицательной, так и положительной. Так, вхождение более крупных катионов той же валентности в структуру при сохранении КЧ вызывает деформацию, ослабляющую структуру — снижающую энергию решетки, и в этом случае энергия смешения имеет отрицательный знак. Наоборот, вхождение меньшего катиона или катиона большей валентности повысит энергию решетки, и энергия смешения в этом случае положительна.

Из термодинамики известна связь концентрации растворенного вещества в каждом из образующихся твердых растворов с энергией смешения и абсолютной температурой. Соотношением между энергией смешения в расплаве на основе компонентов A и B (U^e) и энергией смешения в твердом растворе на основе тех же компонентов (U^s) определяется тип диаграммы плавкости двойной (бинарной) системы, а следовательно, и пределы изоморфной смеси*

Первый тип диаграммы плавкости Розебума («сигара») имеет место в том случае, когда энергия смешения в твердой и жидкой фазах не

* Более полные сведения по указанному вопросу можно найти в работах Б. Я. Пинеса «Очерки по металлофизике» (Харьков, 1961), В. А. Киркинского и А. А. Ярошевского (Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, ч. 96, № 5, 1967) и В. С. Урусова (сб. «Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах». М., 1971).

различается, т. е. $U^e = U^s < 2kT$, где k — константа Больцмана $k = \frac{R}{N}$, R — универсальная газовая постоянная, N — число Авогадро), T — абсолютная температура, при которой определяются условия изоморфизма. Подобное явление для кристаллических веществ может иметь место при близкой величине радиусов замещающих друг друга ионов, близком характере связи в каждом из крайних членов твердого раствора. Именно для этих случаев выполняется правило Гримма — Гольдшмидта во всей области концентраций.

Второй тип диаграммы плавкости Розебума имеет место при $U^s < U^e < 2kT$. Поскольку энергия смешения в расплаве (U^e) близка к нулю, энергия смешения в твердой фазе должна быть в этом случае отрицательной. Это возможно лишь в металлических системах, когда замена одного металла другим приводит к увеличению доли ионной связи и, следовательно, к значительному увеличению энергии решетки, т. е. в природе среди благородных металлов.

Третий тип диаграммы плавкости имеет место при $U^e < U^s < 2kT$. Этот тип диаграммы должен быть самым обычным, если различия в радиусе замещающихся ионов и характере химической связи значительны. При очень большом различии в этих характеристиках мы приходим к диаграмме плавкости V типа, когда $U^e < 2kT$ и $U^s < 2kT$, а в конечном случае даже к полной несмесимости и к диаграмме плавкости только с эвтектикой.

При $U^e < 2kT < U^s$, $T_A \ll T_B$ имеет место диаграмма плавкости четвертого типа.

Из сказанного ясно, что наиболее широко распространенными среди минералов должны быть диаграммы плавкости III и V типов.

Таким образом, изоморфизм оказывается полярным явлением, т. е. в одном направлении он протекает легче, чем в противоположном. Эта особенность изоморфизма подчиняется *правилам полярности*, главные из которых сводятся к следующим.

1. При одинаковом типе иона катионы меньшего радиуса легче входят в решетку соединений с ионами большего радиуса, чем наоборот.

2. Катионы типа «купро» легче входят в решетку переходного типа, особенно с катионами типа благородных газов, чем наоборот.

3. Атомы, образующие более ковалентное соединение, легче входят в соединение с атомами, характеризующимися менее ковалентной связью, чем наоборот.

§ 5. Термодинамические и химические факторы изоморфизма

Важнейшими термодинамическими параметрами, определяющими состояние веществ, являются температура и давление.

Влияние температуры однозначно и выражается в расширении пределов изоморфной смесимости при нагревании или сокращении при охлаждении, вплоть до распада многих изоморфных смесей с образованием двух или большего числа самостоятельных соединений. Примерами могут служить все вещества, состояние которых описывается диаграммой плавкости V типа. Влияние температуры учитывается и дополнениями В. С. и О. С. Соболевых к правилу Гримма — Гольдшмидта.

Влияние давления выражается более сложно. Здесь в основе лежит принцип Ле-Шателье, в соответствии с которым повышение давления должно расширить области существования более плотных твердых растворов и сузить менее плотных, т. е. обладающих меньшим молекулярным объемом по сравнению с исходными компонентами.

Этим В. В. Щербина объясняет появление Mg-слюд на больших глубинах вместо Fe-слюд ближе к поверхности и появление следующих изоморфных рядов (от минералов более высокого давления к минералам более низкого давления):

а) Mg-ильменит \rightarrow Fe-ильменит \rightarrow Mn-ильменит;

б) $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ (пироп) \rightarrow $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$ (альмандин) \rightarrow
 \rightarrow $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ (спессартин) \rightarrow $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ (гроссуляр) \rightarrow
 \rightarrow $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$ (андрадит).

Все они отвечают постепенному переходу от минералов с более низким к минералам с более высоким удельным объемом.

Увеличение давления приводит к перераспределению изоморфных элементов из-за общей тенденции повышения КЧ при повышении давления. Так, если ион элемента-примеси в твердом растворе имеет меньшее КЧ, чем в собственном соединении, давление способствует распаду изоморфной смеси, если большее — под давлением область твердых растворов расширится. Пример: $ZnS - FeS$; у Zn и Fe в ZnS $KЧ=4$, а у Fe в FeS $KЧ=6$, поэтому увеличение давления снижает концентрацию Fe в $(Zn, Fe)S$.

На диаграммах состояния с максимумом или минимумом, т. е. двумя типами твердых растворов, давление расширит область твердых растворов на основе более плотного компонента. Таким образом, при определенном давлении эта область может разрастись вплоть до полной смесимости. С этой точки зрения интересна смесимость в системе $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$ и появление ромбической модификации Bi_2Se_3 при высоких давлениях.

Влияние давления на изоморфную смесимость в значительной мере осложняется наличием полиморфных превращений, хотя в целом в этом случае эффект влияния давления подчиняется тому же принципу Лешателье. С появлением новой модификации у вещества-примеси или вещества-хозяина может понизиться или увеличиться растворимость, что приводит к большому числу различных комбинаций.

Наконец, в заключение несколько слов о влиянии давления на твердые растворы внедрения. При их образовании плотность возрастает. Поэтому повышение давления должно способствовать их образованию и расширять границы устойчивости подобных фаз на диаграммах состояния.

Между минералами, выделившимися при распаде твердых растворов, существуют очень своеобразные структурные взаимоотношения (табл. I, б). Эти структуры получили название *структур распада*. Зная поля устойчивости таких твердых растворов, структуры распада можно использовать в качестве геологических термометров (разумеется, при определенном давлении).

Химические факторы изоморфизма, согласно В. В. Щербине, могут сказываться, например, в явлениях следующего типа:

1. Принудительное вхождение изоморфной примеси в случае избыточной концентрации данного элемента. Примером служит образование богатого стронцием апатита в среде, обогащенной PO_4^{3-} -анионом, при недостатке кальция.

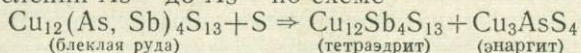
2. Протекание сопряженных химических реакций, ход которых определяется изменением окислительно-восстановительного потенциала, кислотности-щелочности растворов, активности серы и т. п. факторами.

В качестве примеров В. В. Щербина приводит следующие случаи.

а) Повышение изоморфной примеси Fe^{3+} , замещающего Al^{3+} в минералах, образующихся в более щелочной среде, вызывающей окисление $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

б) Понижение содержания изоморфной примеси железа в сфалерите при повышении активности серы и образовании пирита за счет реакции типа $(Zn, Fe)S + S \rightarrow ZnS + FeS_2$.

в) Разделение изоморфной смеси As и Sb при повышении активности серы и окислении As^{3+} до As^{5+} по схеме



3. Повышение давления, вызывающее изменение химического состояния элементов и перераспределение их в изоморфных смесях. Это связано с тем, что повышение давления благоприятствует процессам восстановления, переходу сульфидов в окислы, разрушению комплексных соединений.

В природе на процессы образования минералов накладываются дополнительные чисто генетические ограничения. Наибольшее значение имеет *концентрационный фактор*: изоморфное замещение ограничивается не кристаллохимическими особенностями минералов и элементов, образующих изоморфную смесь, а отсутствием в минералообразующей среде достаточных концентраций того или иного элемента, входящего в изоморфную смесь. Так, изоморфное замещение Mg^{2+} на Ni^{2+} в оливинах $(Mg, Fe, Ni)_2[SiO_4]$ достигает лишь нескольких десятых долей процента, тогда как, судя по лабораторным данным, может быть получен непрерывный изоморфный ряд от $Mg_2[SiO_4]$ до $Ni_2[SiO_4]$. Другой пример — ограниченное вхождение Cd и Mn в сфалерит, хотя в лабораторных условиях для систем $ZnS - CdS$ и $ZnS - MnS$ установлен непрерывный изоморфизм.

Изоморфизм имеет очень большое значение для минералогии. Зная закономерности изоморфизма, можно не только правильно трактовать особенности химического состава и генезиса минерала, но и предвидеть возможные элементы-примеси в нем. Эти же законы позволяют отделить элементы, входящие в структуру минералов в качестве изоморфной примеси, от элементов, находящихся в виде механической примеси других минералов.

Как уже отмечалось, зная закономерности изоморфизма, можно по химическому составу минерала определить ряд его физических свойств и, наоборот, по физическим свойствам определить состав минерала.

Изоморфизм имеет также большое практическое значение. Например, основная масса селена добывается из сульфидных руд, в которых селен изоморфно замещает серу, особенно в халькопирите $CuFeS_2$, галените PbS ; значительная часть никеля — из пирротина $Fe_{1-x}S$, в котором никель изоморфно замещает железо; основной рудой на Cd, In, Ge является сфалерит ZnS , содержащий изоморфные примеси этих элементов, и т. д.

При выветривании минералов те же законы изоморфизма приводят к разделению отдельных элементов и значительной концентрации некоторых из них. Так возникают при разрушении оливинов в коре выветривания крупные вторичные никелевые месторождения.

§ 6. Двойные и более сложные соединения

Если кристаллохимические свойства элементов сильно различаются и они не способны образовывать изоморфную смесь, могут возникать двойные или более сложные соединения, т. е. соли нескольких катионов. Такие соединения известны среди сульфидов (станнин Cu_2FeSnS_4 , халькопирит $CuFeS_2$), окислов (ильменит $FeTiO_3$, перовскит $CaTiO_3$, колумбит $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$), силикатов (диопсид $CaMg[Si_2O_6]$, тремолит $Ca_2Mg_5(OH, F)_2[Si_4O_{11}]_2$), карбонатов (доломит $CaMg[CO_3]_2$), сульфа-

тов (алузит $KAl_3(OH)_6[SO_4]_2$), галогенидов (карналлит $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) и других классов минералов, причем число их особенно велико среди силикатов.

С кристаллохимических позиций условия возникновения двойных соединений противоположны условиям образования изоморфных смесей. В их составе обычно принимают участие ионы разного размера, разной валентности, разного строения, разной электроотрицательности, причем их отношения в подобных соединениях целочисленны и постоянны. Сложные минералы при нагревании могут перейти в изоморфные смеси, хотя число таких примеров ограничено.

Причина образования сложных, в том числе двойных, солей с химической точки зрения, согласно Д. И. Менделееву, заключается в том, что один из металлов таких солей (например, К) легко дает кислые соли, другой (например, Al и др.) — основные; в первом преобладают свойства резких основных элементов, во втором они ослаблены и образуемые им соли носят характер кислот, например, соли алюминия во многих случаях действуют как кислоты. При взаимном соединении оба эти свойства соединяющихся солей как бы «находят удовлетворение».

Выясняя роль отдельных элементов в образовании сложных силикатов, В. С. Соболев разделил катионы, принимающие участие в их составе, на три группы: 1) сильные катионы: K^{1+} , Ca^{2+} , Na^{1+} и т. п., 2) катионы средней силы: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и т. п. и 3) слабые катионы: Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и т. п. Катионы первой группы образуют сложные соли с катионами третьей группы и отчасти второй, катионы второй группы — с катионами как первой, так и третьей, могут находиться с ними в изоморфных отношениях, а также чаще других образуют простые силикаты.

Так как кремнекислота и ее производные являются очень слабыми кислотами, силикаты наиболее сильных оснований К и Na вообще не встречаются в природе в виде простых силикатов. Их обычный спутник — алюминий, причем калий ведет себя всегда активнее натрия. В случае нехватки алюминия часть натрия совместно с катионами других групп, в первую очередь с Fe^{3+} (эгирин, рибекит), Ti^{4+} (астрофиллит), Zr^{4+} (эвдиалит, катаплент), Nb^{5+} (ферсманит) и даже Fe^{2+} (арфведсонит), образует сложные силикаты. На долю кальция приходится лишь остаток алюминия, и он частично входит в сложные соли с Mg^{2+} , а иногда образует самостоятельные силикаты (чаще всего волластонит).

Слабые катионы третьей группы также, как правило, не образуют простых силикатов (кроме основного низкотемпературного силиката Fe^{3+} — нонтронита), а алюминий дает только окисные и основные соли; простой и весьма устойчивый силикат образует лишь Zr^{4+} , в этом отношении приближающийся к катионам второй группы.

Г Л А В А 6. АМОРФНОЕ, КОЛЛОИДНОЕ И МЕТАМИКТНОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Аморфное состояние

До сих пор рассматривалось кристаллическое состояние, для которого характерно строго закономерное расположение частиц в пространстве. Частица в этом случае имеет определенное ближайшее окружение, т. е. кристаллическое тело характеризуется определенным *ближним порядком*. Помимо этого, каждая частица, будучи фиксирована в определенном месте структуры, характеризуется и *дальним порядком*. Следствием этого является анизотропия свойств природных кристаллов.

При нагревании кристаллических тел и увеличении амплитуды тепловых колебаний частиц в структуре наступает такой момент, когда вещество плавится и переходит в жидкое состояние. Исчезает дальний порядок, хотя ближний порядок для частиц сохраняется*.

Обычные жидкости имеют невысокую вязкость и, как следствие, легко принимают форму любого сосуда, куда они налиты. Отсутствие дальнего порядка приводит к изотропности свойств подавляющего большинства жидкостей.

Иногда можно переохладить жидкость и повысить ее вязкость настолько, что она утратит текучесть и превратится в твердое тело, хотя дальний порядок у такого вещества отсутствует. Так возникает *аморфное состояние*. Из-за отсутствия дальнего порядка аморфные тела не вызывают дифракции рентгеновских лучей и обладают изотропностью свойств. Типичным примером веществ этого типа являются стекла (кварцевое, силикатное, халькогенидное).

Для аморфного вещества характерны не только изотропность свойств, но и отсутствие определенной температуры перехода в жидкость. При нагревании оно постепенно начинает размягчаться, становится пластичным, а затем переходит в расплав. Именно пластические свойства аморфных тел используются, например, в стеклодувном деле.

В природе аморфные тела встречаются сравнительно редко. Они возникают при быстром охлаждении излившегося силикатного расплава (обсидиановые стекла) или расплава, получившегося при ударе метеорита (кварцевое стекло — лешательерит). Наконец, аморфные вещества иногда образуются при разрушении кристаллической структуры минералов, например при окислении или метамиктном распаде (см. ниже).

Аморфное состояние термодинамически неустойчиво. Поэтому аморфные тела со временем раскристаллизуются (появление сферолитов кристобалита в обсидиане) и легко изменяются под действием различных факторов (так, из вулканических стекол легко выщелачиваются различные компоненты, что приводит иногда к крупным скоплениям боратов, известным в Калифорнии, и других минералов).

§ 2. Коллоидное состояние

Коллоидное состояние можно определить как тонкодисперсное состояние вещества (*дисперсной фазы*), находящегося в ионно-молекулярном взаимодействии с окружающей средой (*дисперсионная среда*), когда система, приобретающая ряд специфических свойств, во многих отношениях выступает как единое целое, несмотря на свою гетерогенность.

Примерами коллоидных систем могут быть тончайшие суспензии частичек глины в воде, не выпадающие в осадок и способные длительное время сохраняться в таком состоянии, студенистые осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Al}(\text{OH})_3$, возникающие при взаимодействии растворов солей с основаниями, студень кремнекислоты и т. д.

Появление особых свойств подобных систем и образующихся из них твердых тел связано с тонкодисперсным состоянием вещества. Куб с ребром 1 см имеет поверхность, равную 6 см². После деления его на 8 равных частей их общая поверхность станет 12 см². Дальнейшее деление полученных кубиков приведет к еще большему возрастанию их

* Исключения составляют жидкие кристаллы, известные для некоторых органических веществ, обладающие структурой и дальним порядком в расположении молекул наряду со свойствами, характерными для жидкостей.

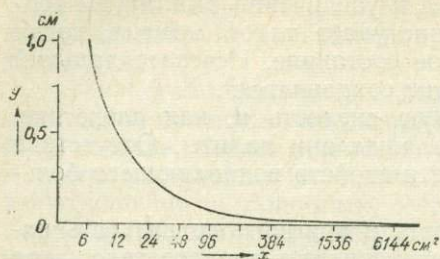


Рис. 27. Зависимость между размерами зерен y и их суммарной поверхностью x .

суммарной поверхности подчиняющемуся уравнению $x = \frac{6}{y}$, где x — суммарная поверхность частиц, а y — величина ребра получающегося куба (рис. 27). Так, при ребре кубика в 0,1 см их поверхность составит 60 см^2 , а при ребре в 1 миллимикрон, т. е. при величине, отвечающей коллоидной частице, суммарная поверхность кубиков будет 6000 м^2 . Число кубиков при этом составит 10^{21} . В то же время их общий объем останется прежним — 1 см^3 .

Поверхность каждой кристаллической частицы имеет некомпенсированные заряды. Их относительно большее число на поверхности мельчайших частиц приводит к способности адсорбировать различные ионы и даже целые молекулы из дисперсионной среды. В результате образуются сложные одинаково заряженные частицы — *мицеллы*, удерживающиеся во взвешенном состоянии силами отталкивания одноименных зарядов. В электрическом поле в зависимости от своего внешнего заряда такие частицы будут двигаться либо к аноду, либо к катоду.

Возникновение заряда можно пояснить на примере образования мицелл AgBr, внешний заряд которых зависит от природы дисперсионной среды. Если она содержит ионы K^+ и Br^- , внешний заряд мицелл AgBr отрицателен, если же ионы Ag^+ и NO_3^- , он положителен (рис. 28).

Приведенная схема возникновения заряда показывает, что при внешнем отрицательном заряде мицелла имеет внутренний слой из по-

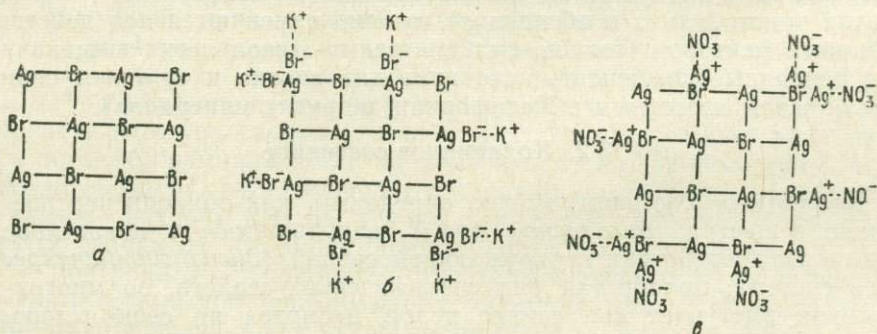


Рис. 28. Схема адсорбции коллоидной частицей AgBr (а) ионов Br^- из раствора KBr (б) и ионов Ag^+ из растворов AgNO_3 (в) с образованием отрицательно (б) и положительно (в) заряженных мицелл.

ложительных катионов, адсорбированных кристаллической частицей, и наоборот, т. е. структура адсорбированного слоя ионов отвечает двойному электрическому слою.

Системы, состоящие из мицелл, находящихся в устойчивом взвешенном состоянии в дисперсионной среде, называются *золями*. Мицеллы находятся во взвешенном состоянии до тех пор, пока по каким-то причинам не разрушается двойной электрический слой. В этом случае происходит слипание частиц и их выделение в осадок — *коагуляция* золя. Осадки, возникающие при коагуляции, называются *гелями*. Несмотря на то, что каждая из частиц геля обладает кристаллической структурой и может даже иметь характерную огранку, весь гель обычно

выступает как аморфное тело, так как дальний порядок в нем нарушен.

Для минералога основное значение имеют коллоидные системы, в которых дисперсная фаза твердая, а дисперсионная среда — водный раствор или твердое тело. Такие системы соответственно называются *гидрозолями, гидрогелями* и *кристаллозолями, кристаллогелями*.

В природных условиях коллоидные системы могут возникать различными путями: в результате истирания, дезинтеграции минералов, при химических реакциях с образованием тонкодисперсных частиц, при выщелачивании катионов из силикатных минералов и образовании коллоидального каркаса силикагеля. Первый и последний способы наиболее характерны для поверхностных процессов, следствие которых — появление разнообразных коллоидов в зонах окисления рудных месторождений, корях выветривания, почвах.

Образование коллоидных систем и коллоидных осадков в результате химического взаимодействия может протекать как в поверхностных условиях (образование осадков гидроокислов Fe, Mn при смешении пресных вод с морскими), так и глубинных, обычно в гидротермальных месторождениях, особенно при резкой смене физико-химических параметров. Этим путем образуются гидрогели кремнекислоты, двуокиси олова, двуокиси урана, сульфидов цинка, свинца и других веществ. Гидрогели при этом могут образоваться из истинных растворов, и их появление еще не доказывает изначально коллоидной природы гидротермальных растворов.

Из-за большой свободной поверхностной энергии гидрогели в термодинамическом отношении неустойчивы и легко раскристаллизовываются и перекристаллизовываются, т. е. переходят в мелко- и даже крупнокристаллическое состояние. Эти процессы в гидротермальных месторождениях идут значительно интенсивнее, чем в поверхностных условиях. Поэтому собственно коллоидов в глубинных месторождениях обычно не обнаруживают, вновь образующиеся агрегаты сохраняют лишь отдельные черты прошлого коллоидного состояния, которые далеко не всегда легко установить.

От коллоидного состояния имеется постепенный переход к *скрытокристаллическому состоянию*, когда из-за тонкодисперсности вещество рентгеноаморфно, хотя отдельные его частицы имеют кристаллическое строение и могут быть даже окристаллизованы, но условия, в которых находится данное вещество, не позволяют образоваться коллоидной системе.

Скрытокристаллическое состояние характерно для многих природных веществ (минералы семейства кремнезема, глинистые минералы, многие слюды). Агрегаты скрытокристаллического строения могут быть от землистых до плотных фарфоровидных с раковистым изломом.

Из-за большой свободной поверхностной энергии коллоидные и скрытокристаллические минералы могут содержать разнообразные адсорбированные примеси, т. е. их состав может быть очень сложным и непостоянным. Последнее связано со способностью к обмену адсорбированных примесей при изменении физико-химических условий.

§ 3. Метамиктное состояние

Некоторые кристаллические вещества существуют в природе ограниченное время, а затем распадаются. При этом происходит не только разрушение кристаллической структуры, но и распад исходного соеди-

нения на ряд более простых, например силиката (циркона) или сложного окисла (самарскита) на смесь окислов. Это явление известно под названием *метамиктного распада*. Образующееся вещество может быть аморфным или представлять скрытокристаллическую смесь нескольких новых соединений, и тогда говорят о его *метамиктном состоянии*.

Метамиктный распад характерен для минералов со сложным составом, особенно тех, которые содержат радиоактивные примеси. Он происходит по крайней мере из-за двух причин:

1) малой прочности кристаллической решетки, содержащей большое число примесей, особенно если подобные атомы значительно различаются кристаллохимически;

2) радиоактивного распада элементов примесей, приводящего к появлению новых, кристаллохимически чужеродных, атомов и выделению дополнительной энергии, благоприятствующей структурной перестройке.

При переходе минерала в метамиктное состояние в его составе появляются новые элементы не только за счет радиоактивного распада, но и за счет адсорбции, являющейся следствием резкого увеличения поверхностной энергии при разрушении кристаллической структуры. Поэтому метамиктные минералы содержат значительное количество воды. Одновременно снижается твердость, возникает характерный для аморфных и скрытокристаллических тел раковистый излом. При метамиктном распаде происходит увеличение объема, достигающее иногда 30%, что приводит к растрескиванию окружающих минералов. В трещины попадают вторичные продукты, часто бурого цвета. Возникают так называемые *плеохроичные дворики* — бурые трещиноватые ореолы вокруг зерен метамиктных минералов.

Многие из метамиктных веществ, будучи нагретыми до определенной температуры, не только теряют воду, но и в результате взаимодействия образовавшихся при метамиктном распаде окислов или раскристаллизации образовавшегося аморфного вещества переходят в кристаллическое состояние (иногда этот процесс сопровождается вспышкой).

В основном эти новые структуры аналогичны структурам веществ, существовавших до распада (циркон, ортит, ферсмит и многие др.). В то же время известно возникновение кристаллических соединений, отличных от существовавших до распада. Чаще всего это бывает либо при образовании новых полиморфных модификаций, либо при окислении продуктов метамиктного распада.

Температурные эффекты перехода вещества из метамиктного состояния в кристаллическое могут использоваться как диагностические признаки.

ГЛАВА 7. РОЛЬ ВОДЫ В МИНЕРАЛАХ

Ряд минералов при нагревании выделяет воду. Количество ее и температура, при которой она выделяется, являются важными характеристиками подобных минералов.

Поведение минералов при нагревании изучается с помощью термического анализа в сочетании с термовесовыми исследованиями. Первый позволяет фиксировать температуру выделения воды на кривых нагревания, вторые — потери веса, сопровождающие эти явления, в том числе количество воды, теряемое при определенной температуре. Для выяснения природы воды, выделившейся из минерала, используют также рентгенографическое изучение материала до и после потери воды, определе-

ние его плотности, показателя преломления и других физических свойств.

Роль воды в минералах наиболее полно была рассмотрена В. С. Соболевым, который выделил следующие ее типы.

Конституционная вода входит непосредственно в структуру минералов в виде существенных ее составляющих — ионов OH^- , H^+ , H_3O^+ . Первые два иона характерны для так называемых основных или кислых солей. Как известно из химии, их образованию благоприятствует различие в силе основания и кислоты, входящих в состав соли. В меньшей степени этому способствует многоосновность кислоты. Кислые соли могут образовывать только сильные основания. Слабые же основания, наоборот, наиболее склонны к образованию основных солей.

Ранее говорилось о том, что основная масса сильных катионов входит в состав минералов в виде двойных и более сложных соединений. Очевидно, следует ожидать, что кислые соли среди минералов будут очень редки. В действительности их известно всего около полутора десятков, причем большинство встречается сравнительно редко. Из наиболее распространенных назовем нахколит NaHCO_3 . Для класса силикатов кислые соли совершенно неизвестны.

Напротив, поскольку известно очень большое количество минералов, являющихся соединениями слабых оснований, основные соли среди них распространены чрезвычайно широко. Они известны не только среди сульфатов или фосфатов, являющихся солями сильных кислот, но и среди силикатов и других кислородных солей и соединений.

Именно потому, что алюминий очень слабое основание, формулу его минерала — бемита, имеющую эмпирический вид HAlO_2 , нельзя писать в таком виде, а следует писать в виде $\text{AlO}(\text{OH})$, подчеркивая, что вода в данном случае присутствует в соединении в виде иона OH^- .

Ионы OH^- , как правило, очень прочно связаны в кристаллической решетке, их выделение происходит при сравнительно высокой температуре (например, NaOH отдает воду только при плавлении — при 1388°), тогда как ионы H^+ связаны гораздо слабее и значительно легче выделяются из минералов.

Роль иона оксония H_3O^+ в минералах недостаточно полно освещена, хотя В. С. Соболев и считает, что иногда она может быть весьма существенной. В качестве примера приводится процесс гидратации слюды, когда из нее выщелачивается калий и на его место становится оксоний (образование гидрослюды).

Кристаллизационная вода. В кристаллохимической трактовке этого типа воды еще много неясного. Ее подразделяют на *кристаллогидратную* и *цеолитную*.

Кристаллогидраты наиболее характерны для солей слабых оснований и сильных кислот или сильных оснований и слабых кислот. Кристаллизационная вода в этом случае как бы усиливает слабое основание в солях первого подтипа или слабую кислоту в солях второго. В связи с этим и выделяют кристаллогидраты *катионного* и *анионного* подтипов.

Катионный подтип очень хорошо выражен в таких соединениях, как $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где каждый ион Mg^{2+} окружен шестью молекулами H_2O и образует с ними комплексный ион $[\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2+}$. Анионный подтип кристаллогидратов как будто не обладает столь характерным строением, но главной чертой здесь должна быть связь каждой молекулы воды с несколькими анионами. К кристаллогидратам анионного подтипа относится большинство природных боратов и сода.

Иногда в соединениях присутствуют оба подтипа кристаллогидратной воды, например в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ четыре молекулы воды связаны с сульфат-ионом, а одна — с катионом Cu^{2+} .

Термическая диссоциация минералов с кристаллогидратной водой, как правило, происходит при более низких температурах, чем выделение конституционной воды, хотя в некоторых случаях требуется температура до 600°C (например, в диоптазе $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). При этом вода выделяется или сразу, или ступенями, но с четкими термическими эффектами. Одновременно разрушается или существенно перестраивается структура.

Особое место занимает *цеолитная* вода. Эта вода выделяется при нагревании вплоть до сравнительно высоких температур (как правило, до $300\text{--}400^\circ\text{C}$, в особых случаях, например в берилле, до 1000°C). При этом структура минерала не разрушается, и при охлаждении во влажной атмосфере она вновь поглощает то же количество воды, которое содержалось раньше, до нагревания. Количество этой воды в разных минералах неодинаково, но постоянно для каждого из них.

Адсорбционная вода по своей природе резко отличается от воды двух предыдущих типов, и прежде всего тем, что очень слабо связана с содержащим ее минералом. В основном она выделяется до 110°C , причем постепенно, и на термограммах регистрируется нечеткий (размазанный) эффект.

Адсорбционная вода делится на три подтипа: *гигроскопическая*, *коллоидная* и *межслоевая* (межплоскостная). Гигроскопический и коллоидный подтипы не нуждаются в особых пояснениях. Межплоскостная вода удерживается очень долго в минерале, иногда до 500°C , выделяясь при нагревании постепенно. Она является как бы переходной между кристаллизационной и адсорбционной. Эта вода установлена в силикатах с типичной слоистой решеткой, получивших особенно большое развитие в почвах (монтмориллонит). Каждый слой кристаллической структуры в таких минералах становится как бы двухмерной коллоидной частицей, адсорбировавшей воду на своей поверхности, и слои структуры минерала отделяются друг от друга слоями воды. Структура минерала оказывается подвижной в одном направлении, и кристалл без существенных изменений структуры слоев распухает или сжимается при поглощении или отдаче воды, что сопровождается закономерным изменением соответствующего параметра элементарной ячейки. При этом, как и в цеолитах, устанавливается равновесие между внешним давлением водяного пара и содержанием воды, хотя в обычных условиях оно может изменяться в гораздо более широких пределах, что находит свое выражение в появлении в формулах переменных, часто дробных коэффициентов.

В то время как при выделении цеолитной воды плотность и показатель преломления минерала понижаются, при выделении межплоскостной воды сокращается объем вещества с повышением его плотности и показателя преломления.

Когда вода входит в состав минерала в виде отдельных молекул, они удерживаются в структуре минерала с помощью водородных связей. Наиболее характерно сказанное для цеолитной и межслоевой воды. Так, в цеолитах, в которых молекулы воды оказываются в тетраэдрическом окружении из двух катионов и двух кислородов каркаса, когда все «валентности» H_2O насыщены, эта вода наиболее прочно связана в структуре. То же относится и к тройному окружению молекул воды, когда отрицательные ее «валентности» компенсируются двухвалентным катионом, а положительные — кислородом каркаса структуры, как, например, в томсоните: $2\text{O}=\text{H}_2\text{O}=\text{Ca}$. Напротив, в более крупных полостях в

структурах минералов вода может образоваться благодаря водородным связям между отдельными ее молекулами более крупные и менее устойчивые по отношению к нагреванию группировки. В межслоевой воде молекулы связаны друг с другом водородными связями часто в гексагональные ячейки, образующие непрерывный слой (например, в гидрослюдах), т. е. водородные связи делают более прочным положение воды и затрудняют ее удаление при нагревании.

ГЛАВА 8. РАСЧЕТ ФОРМУЛ МИНЕРАЛОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. Общие положения

Химический состав минералов (содержание элементов или окислов, входящих в состав минерала) определяют с помощью химического анализа. Результаты анализа выражаются в весовых процентах. Например, состав халькопирита CuFeS_2 представляется в виде суммы процентных содержаний меди, железа и серы. Для окислов или солей кислородных кислот компонентами анализа являются окислы, например SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 и др. Только некоторые компоненты в этом случае даются в пересчете на элементы — в первую очередь F, Cl. Вода всегда определяется как H_2O , независимо от ее роли в структуре минерала. Ее характер выясняется позже на основании дополнительных данных.

Сумма компонентов анализа должна быть близка к 100%. Хорошим признается анализ, в котором она находится в пределах 99,50—100,75%. Однако иногда она может быть и в хорошем анализе выше 100,75%, особенно если в минерале при пересчете на окислы не учитывается один из реальных компонентов, связывающих катион, изображаемый в виде окисла, например F, Cl и т. п. Подробнее это рассматривается при разборе конкретных примеров.

Результаты анализов пересчитываются на формулы минералов. Рассмотрим некоторые примеры таких пересчетов.

Результаты химического анализа показывают весовые соотношения между компонентами в минерале. Для того чтобы по ним рассчитать формулу минерала, надо получить соотношения между отдельными атомами (ионами), входящими в его состав. С этой целью весовые проценты компонентов приводят к величинам, пропорциональным числу атомов (ионов) в веществе, т. е. получают так называемые *атомные количества*. Для этого весовые проценты каждого из компонентов (p) делят на соответствующие атомные веса (A). Теперь, очевидно, поделив на минимальную из этих величин все остальные, получим *целочисленные соотношения элементов*. Этого достаточно для написания формулы халькопирита (табл. 9).

Для пересчета химического анализа аналъцима (табл. 10) с той же целью, что и раньше, весовые проценты (p) делят на соответствующие молекулярные веса ($M_{\text{Атом}}$) компонентов ($A_m O_n$), причем получают уже не атомные, а *молекулярные количества*. С полученными величинами поступают так же, как и с атомными количествами при пересчете результатов химического анализа халькопирита, т. е. на наименьшее из всех значений делят все остальные. Получают отношение между окислами, от которых легко перейти к эмпирической формуле, т. е. формуле, не учитывающей кристаллохимическую роль отдельных элементов и структурные особенности соединения. Для аналъцима она имеет вид $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$, или $\text{NaAlH}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Таблица 9

Расчет формулы халькопирита по результатам химического анализа

Компонент	Содержание компонента, вес. % (p)	Атомные колич. (p/A)	Отношение между атомными колич.	Формула
Fe	30,47	$\frac{30,47}{55,85} = 0,544$	1	CuFeS ₂
Cu	34,40	$\frac{34,40}{63,5} = 0,541$	1	
S	35,87	$\frac{35,87}{32,066} = 1,120$	2	
Сумма	100,74			

Учитывая крайне ограниченное распространение среди минералов кислых солей и отсутствие их среди силикатов, легко прийти к выводу, что подобная эмпирическая формула анальцима не соответствует его структурной формуле. И действительно, судя по особенностям поведения воды в анальциме, она носит цеолитный характер, и его формула должна иметь вид $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если в этой формуле выделить алюмокремнекислородный радикал, получим структурную формулу анальцима: $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Точно так же эмпирические формулы малахита и каолинита будут иметь вид $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{CO}_5$ и $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ соответственно, тогда как структурные их формулы — $\text{Cu}(\text{OH})_2[\text{CO}_3]$ и $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$.

В написании формул минералов, согласно В. С. Соболеву, придерживаются следующих правил.

1. Катионы пишут в начале формулы, располагая их (в двойных и более сложных солях) от сильных к слабым, анионы — в конце.

2. В некоторых силикатах, особенно Ti, Nb и Zr, в структуре которых можно выделить сложные элементы, состоящие из Si, Ti, Zr, Nb и т. д. полиэдров, появляются дополнительные к кремнекислородному радикалу анионы. Обычно это O^{2-} , $(\text{OH})^-$ или F^- . Они входят в качестве равноправных частиц в состав плотнейшей упаковки, но при пересчете формул оказываются за кремнекислородным радикалом. Их до

Таблица 10

Расчет формулы анальцима по результатам химического анализа

Компонент	Вес. % (p)	Молекулярные колич. $\left(\frac{p/M}{A_{\text{мол}}}\right)$	Отношение между молекулярными колич.	Эмпирическая и кристаллохимическая формула
SiO ₂	55,12	$\frac{55,12}{60} = 0,919$	4	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $= 2\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Al ₂ O ₃	22,99	$\frac{22,99}{102} = 0,225$	1	
Na ₂ O	13,57	$\frac{13,57}{62} = 0,218$	1	
H ₂ O	8,27	$\frac{8,27}{18} = 0,459$	2	
Сумма	99,55			

недавнего времени называли дополнительными анионами, хотя они кристаллохимически резко отличаются от таких дополнительных анионов, как $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, Cl^- , имеющих в ряде силикатов (например, канкринит, содалит) и располагающихся обычно в больших пустотах каркаса из кремнекислородных тетраэдров. Последний тип анионов действительно является дополнительным на фоне структуры минерала в целом. Анионы первого типа пишутся до радикала (например, кремнекислородного), второго типа — после этого радикала.

3. В круглые скобки, отделяя друг от друга запятыми, заключают атомы, образующие изоморфные смеси, а также в случае необходимости дополнительные анионы обоих типов. В квадратные скобки помещают радикал (например, кремнекислородный или более сложный — алюмокремнекислородный).

4. В большинстве случаев гетеровалентный изоморфизм представляют в виде соответствующих рядов, например $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ для плагиоклаза, а не $(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]$.

5. Формулы сокращаются только до радикала, независимо от числа получившихся единиц в элементарной ячейке. Такой подход объясняется отсутствием дискретных частиц — молекул в структурах большинства минералов и различием их радикалов (у силикатов, боратов и т. п.), в частности по периодам идентичности. Поэтому формулу диоптаза, например, следует писать в виде $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а не $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, поскольку радикалом в нем являются шестерные кремнекислородные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$.

Подчеркнем, что при пересчете химического анализа необходимо твердо знать роль каждого элемента структуры, иначе можно получить результаты, трудно сопоставимые друг с другом или с уже известными формулами. Кроме того, просто отбрасывать те или иные элементы, установленные химическим анализом, не связывая их в какие-то минералы-примеси, нельзя, даже в виде окислов и несмотря на то, что их количества могут показаться незначительными. Связывать же элементы в минералы-примеси можно только на основании данных минералогических исследований. При всех пересчетах надо твердо помнить, что данные достоверного химического анализа заслуживают гораздо большего доверия, чем любая логическая формула, даже если эта формула кристаллохимическая.

Наконец, если речь идет о рентгеноаморфном материале, нельзя, как это часто делается, вести пересчет результатов его химического анализа, опираясь на кристаллохимическую формулу, полученную для прокаленного вещества. Дело не только в том, что прокаленный материал, как правило, не содержит некоторых компонентов (в первую очередь воду), присутствовавших в исходном рентгеноаморфном материале. Существенно и то, что исходный материал мог вообще первоначально быть в коллоидном состоянии, и говорить об его структуре в этом случае не имеет смысла. Кроме того, если рентгеноаморфный материал образовался как продукт метамиктного распада, исходный неметамиктный минерал мог иметь иную структуру, чем прокаленный. Во всех случаях химический состав рентгеноаморфного материала лучше изображать в виде отношения окислов. В лучшем случае можно отсюда получить соотношения между изоморфными компонентами, представляющими особый интерес, если речь идет о составе исходного минерала, претерпевшего метамиктный распад.

При пересчете результатов химического анализа минерала на кристаллохимическую формулу для окислов, силикатов и других кислородных солей за основу чаще всего берется количество атомов кислорода,

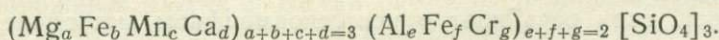
входящих в формулу минерала, поскольку оно меньше всех других величин подвергается изменению при изоморфизме, особенно в решетке, построенной по типу плотнейшей упаковки.

Однако против такого подхода имеется ряд возражений. Основным из них следует считать то, что кислород никогда не определяется прямым химическим путем, а появляется в анализе в результате пересчета. Что же касается воды и фтора, которые тоже совместно с кислородом иногда кладутся в основу пересчетов как заместители O^{2-} , то как тот, так и другой определяются наименее достоверно с помощью химического анализа.

§ 2. Пересчет результатов химических анализов силикатов на кристаллохимические формулы

Минералы отличаются от соединений, с которыми обычно приходится иметь дело химикам, тем, что они имеют почти всегда гораздо более сложный состав. Это связано с изоморфным замещением одних элементов другими. Поэтому теоретические, в том числе кристаллохимические, формулы минералов выражают их состав в общем, часто весьма схематизированном виде, когда в формуле отмечается либо главный компонент, либо условной буквой обозначается группа элементов, близких кристаллохимически.

Так, формула граната пироба пишется обычно в виде $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, хотя ни один из природных пиропов не отвечает этой формуле, так как часть Mg^{2+} в них замещается на Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , а Al^{3+} на Fe^{3+} , Cr^{3+} и т. д. Поэтому состав природного пироба выражается либо формулой типа $(Mg, Fe, Mn, Ca)_3(Al, Fe, Cr)_2[SiO_4]_3$, либо соотношением компонентов — *миналов*, входящих в состав данного граната: $a Mg_3Al_2[SiO_4]_3 \cdot b Fe_3Al_2[SiO_4]_3 \cdot c Mn_3Al_2[SiO_4]_3 \cdot d Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ и т. д. При этом при пересчете конкретного анализа на формулу первого типа определяются коэффициенты в виде формульных единиц при каждом из элементов, например



Кристаллохимическая формула граната может быть дана в общем виде: $A_3B_2[XO_4]_3$ с пояснениями, что $A=Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}$ и т. п., $B=Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$ и т. п., $X=Si(Al)$.

При пересчете конкретного анализа на кристаллохимическую формулу особое значение приобретают теоретические соображения о кристаллохимической роли отдельных элементов, которые можно объединить в группы, играющие сходную кристаллохимическую роль в минерале. В рассмотренных примерах это катионы групп Mg и Al для формулы $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$ или групп A, B, X для формулы $A_3B_2[XO_4]_3$. Первостепенное значение при этом имеют координационные числа отдельных элементов в минералах рассматриваемого класса и кристаллохимического типа. В качестве первого приближения можно пользоваться координационными числами элементов, установленных для сульфидов и силикатов (табл. II), в зависимости от того, к какому из указанных классов данный минерал ближе. Лучше, однако, использовать данные кристаллохимического изучения непосредственно рассматриваемого минерала.

Характерные координационные числа элементов, входящих в состав сульфидов и силикатов

КЧ	Катионы
	Сульфиды
2	Ag, Hg, Tl
3	Cu, Tl, As, Sb, Bi, (Ag)*
4	Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Ge, Sn, (Ag, Hg)
(5)	Cu
6	Fe, Co, Ni, (Hg, Bi)
7	Pb, Tl
8	Pb
9	Pb
	Силикаты
3	B
4	B, Be, Si, Al, Ti, (Fe ³⁺ , Mg, Li, Fe ²⁺ , Zn, Na, K)
(5)	Al
6	(Si), Al, Ti, Fe ³⁺ , Mg, Fe ²⁺ , Zn, Zr, Mn, (Na, Ca, Sc, Ba, K)
(7)	Ca
8	Mg, Fe ²⁺ , Zr, Na, Ca
(9)	Ba
(10)	K
12	K, Ba

* В скобках указаны элементы, объединяемые в данную группу редко, при особых обстоятельствах, оправданных кристаллохимическими данными.

Пересчет анализов начинают обычно с той группы, которая имеет наиболее постоянный коэффициент в кристаллохимической формуле. Например, при пересчете анализов силикатов первой обычно комплектуют группу катионов с КЧ=4, куда входят Si⁴⁺, а также Al³⁺, Ti⁴⁺, иногда Fe³⁺ (в полевых шпатах) и некоторые другие элементы. После этого комплектуют катионную группу с КЧ=6. Это Mg²⁺, Fe²⁺, оставшиеся от первой группы Al³⁺, Ti⁴⁺, реже Si⁴⁺ и т. п. элементы. Все последующие шаги при пересчете строго согласуются с кристаллохимическими данными.

Наибольшие трудности при пересчетах возникают тогда, когда характер воды неопределенный, т. е. она входит в состав минерала не только в виде (ОН)⁻ или адсорбированных молекул H₂O, но и в виде иона оксония H₃O⁺.

В. С. Соболев предлагает считать возможной замену O²⁻ на (ОН)⁻ в кремнекислородных радикалах лишь в двух случаях: 1) в редких силикатах наиболее сильных оснований (без алюминия или других слабых катионов) — натрия (пектолит) и кальция; 2) если не хватает SiO₄, т. е. при замене по схеме [SiO₄]⁴⁻ → (ОН)₄⁴⁻, особенно в гранатах. Во всех остальных случаях, за исключением минералов, содержащих H₃O⁺, избыточная вода, по В. С. Соболеву, должна рассматриваться как адсорбированная.

Однако такой подход может привести к некоторой неопределенности, особенно если неизвестно, в каком виде вода присутствует в данном минерале. Тогда правильнее за основу для пересчета принимать, как делает И. Д. Борнеман-Старынкевич, сумму катионов наиболее постоянной для данного минерала кристаллохимической группы.

В качестве примера рассмотрим простой случай пересчета данных химического анализа амфибола. Он рассчитывается на 24 кислорода (табл. 12), имеющихся в кристаллохимической формуле амфиболов: $A_{2-3}B_5X_8$ (O, OH, F)₂₄ или $A_{2-3}B_5$ (OH, F) [X₄O₁₁]₂, где A=Ca, Na, K, (Mn, Mg), B=Mg, Fe²⁺, Mn, Fe³⁺, Al, Ti (Cr, V, Ni); X=Si, Al (Ti). Исходными данными, как и при любом пересчете, служат процентные содержания различных окислов (A_mO_n).

Таблица I

Схема пересчета данных химического анализа роговой обманки

Компонент	p, вес. %	Молекулярные кол-ч. $\left(a = \frac{p}{M_{\text{т}} \cdot n} \cdot 10^4\right)$	Атомное кол-ч. кислорода (a · n)	Число атомов кислорода, рассчитанное на 24 $\left(\frac{a \cdot n}{z} = q\right)$	Число атомов катионов, приходящихся на 24 атома кислорода $\left(x = q \frac{m}{n}\right)$
SiO ₂	40,26	6700	13400	11,90	5,95
TiO ₂	3,77	4722	944	0,84	0,42
Al ₂ O ₃	13,23	1298	3893	3,46	2,31
Fe ₂ O ₃	7,19	450	1351	1,20	0,80
FeO	6,48	902	902	0,80	0,80
MnO	0,18	25	25	0,02	0,02
MgO	13,18	3269	3269	2,90	2,90
CaO	12,20	2175	2175	1,93	1,93
Na ₂ O	1,73	279	279	0,25	0,50
K ₂ O	0,56	59	59	0,05	0,10
F	0,08	42	42	0,04	—
H ₂ O+	1,25	694	694(OH)	0,62	1,22
H ₂ O	0,22	—	—	—	—
Сумма	100,33	—	27033	24,01	—
Поправка на F ₂ =0	0,04	—	-21	-0,02	—
Сумма	100,29	—	27012	23,99	—

Примечание. Общий делитель $z = \frac{27012}{24} = 1125,58$; (Na_{0,50}K_{0,10}Ca_{1,93})_{2,53}(Mg_{2,91} × Fe²⁺_{0,80}Mn_{0,02}Fe³⁺_{0,80}Al_{0,68})_{5,21}(F_{0,04})(HO)_{1,22}O_{0,74})_{2,00}(Al_{1,63}Ti_{0,42}Si_{5,95})_{8,00}O₂₂; сумма валентностей катионов: 1,93×2+0,50+0,10+0,68×3+0,80×2+0,80×3+0,02×2+2,91×2+5,95×4+0,42×4+1,63×3=46,74; сумма валентностей анионов: 22,74×2+1,22+0,04=46,74. H₂O— вода, выделившаяся из минерала при нагревании до 110°С (главным образом адсорбированная), H₂O⁺— вода, выделившаяся из минерала при нагревании выше 110°С.

В приведенном химическом анализе имеется фтор, на который делается обычно поправка, ибо в анализированном материале фтор связан с катионами, замещая кислород. Это находит свое отражение и в кристаллохимической формуле, где в одной скобке помещаются (O, OH, F). Вместе с тем химики условно все компоненты выражают в виде кислородных соединений. Следовательно, в результате получается завышенная сумма, так как в ней учитывается этот кислород да еще содержание фтора.

Для исправления суммы надо пересчитать количество фтора на эквивалентное количество кислорода (F₂=O) и полученную величину вычесть из общей суммы анализа. Точно так же следует поступить и при обнаружении в составе минерала хлора. Учитывая величины атомных весов F, Cl, O и то, что 2Cl или 2F играют по валентности роль одного кислорода (Cl₂=F₂=O), получают следующие поправочные множители: 0,47 для F; 0,23 для Cl. Умножив на соответствующий множитель содержание F или Cl, выраженное в весовых процентах, получают соот-

ветствующее им содержание кислорода в весовых процентах, которые и следует вычесть из суммы анализа*.

Первой при пересчете операцией, как и раньше, будет определение молекулярных количеств окислов (a) путем деления p на молекулярный вес соответствующего окисла M_{AmO_n} . Затем для каждого окисла определяется атомное количество кислорода путем умножения a на n — индекс при кислороде в формуле данного окисла. Из полученной таким образом суммы атомных количеств кислорода по всем окислам, приведенным в анализе (она в рассматриваемом примере равна 27033), вычитается число атомов кислорода, эквивалентное числу атомов фтора (или хлора) — в нашем случае эта величина равна 21. Полученная сумма пересчитывается на 24 кислорода (и подобных ему анионов — (OH), F), исходя из идеализированной кристаллохимической формулы амфибола. Число атомов кислорода, соответствующих 24 кислородам кристаллохимической формулы (q), можно получить, решая для каждого окисла соответствующую пропорцию, в которой вся сумма кислородов анализа (27012) соответствует 24 кислородам формулы, а число кислородов, отвечающее данному окислу, требуется найти. Учитывая, что во всех пропорциях имеется две постоянные величины (в нашем примере 27012 и 24), обычно определяют общий делитель

$$z = \frac{\Sigma a \cdot n \text{ (с поправкой на F)}}{24}.$$

Для разбираемого примера

$$z = \frac{27012}{24} = 1125,58.$$

Затем каждое из атомных количеств кислорода того или иного окисла делят на общий делитель и получают число атомов кислорода данного окисла, рассчитанное на 24 формульные единицы:

$$\frac{a \cdot n}{z} = q.$$

Очевидно, Σq должна быть в нашем примере равна 24 (после соответствующей поправки на F), что может служить контролем правильности расчета.

Теперь нетрудно определить число атомов катионов (x), входящих в кристаллохимическую формулу. Достаточно умножить величину q на отношение коэффициентов при катионе (m) и кислороде (n) в каждом из окислов, т. е. $x = q \frac{m}{n}$.

* Поправка на летучие (F, Cl) вводится только тогда, когда они определялись из отдельной навески. Чаще же они получаются в виде «потерь при прокаливании». В этом случае сумма анализа правильнее (ближе к 100%), чем при определении F, Cl из отдельной навески. Дело в том, что при прокаливании летучие удаляются, но связанные с ними в минерале катионы не остаются сами по себе, а соединяются с кислородом воздуха. За счет этого вес навески увеличивается на величину веса кислорода, эквивалентного весу выделившихся из минерала при прокаливании фтора и хлора. Потери при прокаливании непригодны для пересчета, поскольку определяют как разность между выделившимися летучими и эквивалентным им количеством кислорода (на которое потяжелела навеска). Вместе с тем содержание остальных нелетучих компонентов в анализе не изменится (если, конечно, соблюдались условия предотвращения окисления, например FeO в Fe₂O₃ и т. п. реакций). Поэтому в суммарном анализе следует либо полностью исключить из суммы потери при прокаливании, заменяя их соответствующими летучими и делая необходимые поправки, либо оставляя часть потерь при прокаливании, остающихся после удаления из них фтора, хлора и пересчета на кислород (например, за счет CO₂ и т. п.).

Полученные коэффициенты могут быть непосредственно использованы для написания кристаллохимической формулы, при этом отдельные группы комплектуются катионами обычно в определенной последовательности, начиная с наиболее постоянных для данного минерала. Для амфибола сначала комплектуется группа X, затем В и, наконец, А. Особенно важно соблюдать эту последовательность для элементов, играющих двойственную кристаллохимическую роль, прежде всего для Al^{3+} , который может иметь КЧ, равное 4 и 6, и входить в катионы как группы X, так и группы В и т. п.

Группа X формируется следующим образом. В нее прежде всего помещают весь Si^{4+} — индекс 5,95, однако по формуле необходимо иметь X_8 . Учитывая, что Ti может быть в нашем случае только в тетраэдрической координации, сюда же добавляют $Ti_{0,42}$ и получают $(Si_{5,95} Ti_{0,42})_{6,37}$. Нехватку в $8 - (5,95 + 0,42) = 1,63$ до X_8 пополняют за счет части Al^{3+} , который может быть как в четверной, так и в шестерной координации.

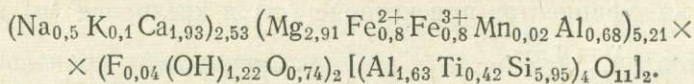
Таким образом получают $X_8 = Al_{1,63} Ti_{0,42} Si_{5,95}$. Условно индекс 8 ставится за скобкой, объединяющей все катионы группы, и в этом случае пишут $(Al_{1,63} Ti_{0,42} Si_{5,95})_8$.

Суммарный индекс катионов ставится за круглой скобкой и в том случае, если он не равняется точно величине, требуемой по кристаллохимической формуле. Эти индексы могут сокращаться. Можно, например, писать вместо $(Al_{1,63} Ti_{0,42} Si_{5,95})_8 O_{22}$ радикал в виде $[(Al_{1,63} Ti_{0,42} Si_{5,95})_4 \times O_{11}]_2$, причем коэффициенты при катионах определяют относительную роль каждого из них в данной кристаллохимической группе.

После укомплектования группы X переходят к комплектованию группы В. Прежде всего в нее относят весь оставшийся $Al^{3+}_{0,68}$. Сюда же добавляют Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} . Получают $(Mg_{2,91} Fe_{0,8}^{2+} Fe_{0,8}^{3+} Mn_{0,02} \times Al_{0,68})_{5,21}$, т. е. сумма атомов катионов группы В не равна точно 5. В таком виде эта группа войдет в кристаллохимическую формулу. Ту же операцию проделывают с группой А.

Из анионных группировок для рассматриваемого случая наибольшую сложность представляет комплектование $(OH)_2$ -группы. Сюда относят $(OH)_{1,22} F_{0,04}$ плюс недостающее до двух количество кислорода $(O_{0,74})$. Получается $(F_{0,04} (OH)_{1,22} O_{0,74})_2$.

После пересчета кристаллохимическую формулу проанализированного амфибола можно записать в виде



Правильность формулы контролируется сопоставлением сумм зарядов катионов и анионов, которые должны быть равны. И действительно, для приведенной выше формулы разница в их зарядах всего 0,01, что находится в пределах точности пересчетов.

Учитывая, что сумма катионов группы В более постоянна, и считая, что часть Mg^{2+} , согласно И. Д. Борнеман-Старынкевич, может быть в группе А, от избытка катионов группы В в 0,21 можно избавиться, перенеся $Mg_{0,21}$ в группу А. Получим $A_{2,74}$ (т. е. в пределах A_{2-3}), а B_5 .

Анализируя особенности химического состава амфиболов, И. Д. Борнеман-Старынкевич показала, что в каждом конкретном случае надо избирать свой способ пересчета, и не всегда наилучшим оказывается приведенный выше вариант пересчета на $\frac{(O, OH, F)}{24}$. В качестве основы пересчета анализов для амфиболов, исходя из приведенной выше кри-

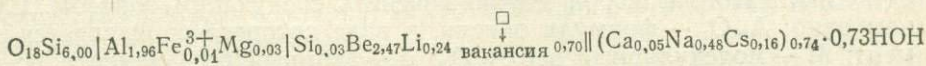
сталлохимической формулы, она берет, кроме разобранного, следующие варианты: $V+X=13$, общий делитель в этом случае будет $\frac{B+X}{13}; Si+Al+Ti=8$, общий делитель $\frac{Si+Al+Ti}{8}; Si+Al=8$, делитель $\frac{Si+Al}{8}; A+B+X=15$, делитель $\frac{A+B+X}{15}$. При пересчете иногда следует попробовать все указанные варианты и остановиться на наиболее близком к кристаллохимической формуле.

Еще один пример пересчета данных силикатного анализа на структурную кристаллохимическую формулу — выполненный по нашей просьбе В. В. Бакакиным пересчет результатов химического анализа берилла $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (табл. 13).

Таблица 13

Пересчет результатов химического анализа берилла

Компонент (A_mO_n)	p , вес. %	Молекулярные колич. $\left(a = \frac{p}{M_{A_mO_n}} \cdot 10^4\right)$	Атомные колич. кислорода ($a \cdot n$)	Число атомов кислорода, рассчитанное на 18 $\left(q = \frac{a \cdot n}{z}\right)$	Число атомов катионов $\left(x = q \cdot \frac{m}{n}\right)$	Кристаллохимическая группа в формуле
SiO ₂	61,88	10298	20596	12,06	6,03	I
TiO ₂	0,01	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	17,10	1677	5031	2,95	1,96	II
Fe ₂ O ₃	0,08	5	15	0,01	0,01	III
BeO	10,54	4214	4214	2,47	2,47	R _Ф
CaO	0,44	78	78	0,05	0,05	II
MgO	0,22	55	55	0,03	0,03	III
Li ₂ O	0,60	201	201	0,12	0,24	
CS ₂ O	4,13	146	146	0,08	0,16	
Na ₂ O	2,50	403	403	0,24	0,48	R _Ф
П. п. п. (H ₂ O ⁺)	2,26	1254	—	0,73	—	
H ₂ O ⁻	0,16	—	—	—	—	
Сумма	99,92		30739	18,01 (без H ₂ O)		
$d_{\text{акс}}$	2,78					
$d_{\text{рентген}}$	2,73		$z = \frac{30739}{18} = 1707,72$			



Исходными для пересчета являются следующие кристаллохимические предпосылки: 1) не может быть дефицита анионов (в данной структуре), 2) кислородный анионный каркас количественно постоянен и равен 18 на формульную единицу, 3) возможен дефицит катионов, особенно группы Be, 4) вода, определяемая в некоторых бериллах, не входит в каркас минерала.

С учетом сказанного обычная схема пересчета анализов берилла на 18 атомов кислорода будет близка к приведенной выше для роговой обманки, рассчитанной на 24 атома кислорода, но при определении общего делителя (z) кислород в виде воды не учитывается.

Группы катионов комплектуются в следующей последовательности: катионы группы Si⁴⁺ (I группа), катионы группы Al³⁺ (II группа) и, наконец, катионы группы Be²⁺ (III группа), в которой может наблюдаться некоторый дефицит (□).

Отдельно группируются крупные катионы (R_Ф), входящие в каналы структуры. Возможны такие варианты: 1) идеальные стехиометрические количества катионов в группах I, II, III; 2) дефицит в группе III

с компенсацией зарядов крупными катионами (R_{ϕ}), количество H_2O при этом, как правило, соизмеримо с компонентами R_{ϕ} ; 3) небольшой избыток катионов II группы $Si > 6$ или $Al > 2$ (при заполнении I группы). Это может свидетельствовать (если не ссылаться на некоторую неточность анализов) о небольшой замене O^{2-} на OH^- , т. е. в расчет надо включить часть H_2O . Но сколько? В этом случае: а) ее количество можно рассчитать на основе $\frac{\sum Si + Al}{8}$ (в сумму включаются все катионы с КЧ=8 — Mg, Fe и др.); б) все коэффициенты несколько уменьшаются по сравнению с I группой, сумма валентностей будет несколько меньше 36 (18×2); в) разница покрывается за счет H_3O^+ , и соответственно уменьшается количество воды, пересчитываемой на HOH .

Расчет воды (цеолитной) производится отдельно, поскольку количество ее в составе берилла непостоянно.

В результате пересчета приведенного анализа находим в III группе катионов некоторый дефицит в зарядах (5,30 вместо 6,00). Этому дефициту соответствует суммарная зарядность катионов группы R_{ϕ} (0,74). Полностью соответствует этой величине и содержание в данном берилле воды (0,73).

Приведенные примеры не исчерпывают всего многообразия вопросов, возникающих в каждом конкретном случае пересчета*.

§ 3. Пересчет анализов при неизвестной кристаллохимической формуле

Если кристаллохимическая формула неясна, но известны плотность минерала и параметры его элементарной ячейки, можно воспользоваться способом пересчета, предложенным М. Хеем и позволяющим определить количество атомов каждого элемента в элементарной ячейке. Для этого используется фактор Хейя

$$F = \frac{V \cdot d}{1,6603S},$$

где V — объем элементарной ячейки (по данным рентгеноструктурного анализа); d — плотность минерала, определенная опытным путем; S — сумма весовых процентов химического анализа.

Смысл этого фактора можно пояснить следующим образом. Пусть нам дано: A_mO_n — формула окисла, в виде которого определяется элемент; M — молекулярный вес A_mO_n ; a — атомный вес элемента A ; p — процентное содержание окисла A_mO_n в минерале; V — объем элементарной ячейки минерала, Å^3 ; d — плотность, г/см^3 ; $6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро — количество атомов или молекул вещества соответственно в грамм-атоме или грамм-молекуле элемента или соединения. Требуется определить X — число атомов A в элементарной ячейке, весящей W граммов.

1. Определяем процентное содержание X_1 элемента A в веществе. Вес окисла A_mO_n в граммах, равный молекулярному (M), соответствует $a \cdot m$ граммов элемента A . В этом случае

$$\frac{M}{a \cdot m} = \frac{p}{X_1};$$

откуда

$$X_1 = \frac{a \cdot m \cdot p}{M}.$$

* Интересующимся этим вопросом рекомендуем обратиться к работам В. С. Соболева, И. Д. Борнеман-Старынкевич, В. В. Бакакина и Н. В. Белова, А. Г. Булаха, посвященным пересчету анализов минералов.

2. Находим вес W элементарной ячейки из имеющихся величин V и d : $W = V \cdot d \cdot (10^{-8})^3 = V \cdot d \cdot 10^{-24}$, поскольку $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$.

3. Определяем количество граммов X_2 элемента A в элементарной ячейке весом W , зная, что в веществе содержится X_1 % элемента A :

$$X_2 = W \cdot X_1 = \frac{V \cdot d \cdot 10^{-24} \cdot p \cdot a \cdot m}{M}$$

4. Находим X — число атомов A в элементарной ячейке весом W из пропорции $\frac{a}{6,023 \cdot 10^{23}} = \frac{X_2}{X}$:

$$\begin{aligned} X &= \frac{X_2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{a} = \frac{V \cdot d \cdot m \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{a \cdot M} = \\ &= \frac{V \cdot d \cdot p \cdot m \cdot 6,023}{10 M} = \frac{V \cdot d \cdot p \cdot m}{\frac{10}{6,023} M} = \frac{V \cdot d \cdot p \cdot m}{1,6603 M} \end{aligned}$$

Если сумма анализа не 100%, как обычно бывает, а равна какой-то величине S ,

$$X = \frac{V \cdot d \cdot p \cdot m}{1,6603 \cdot S \cdot M} = F \frac{p \cdot m}{M}$$

В этом выражении

$$\frac{V \cdot d}{1,6603 \cdot S} = F$$

есть постоянная для данного минерала величина и является фактором, предложенным М. Хеем. Умножая на него число атомов данного элемента (катиона или аниона), получаемое при элементарном расчете каждого анализа, можно сразу получить число атомов данного элемента в элементарной ячейке. Сократив эту формулу до радикала, придем к кристаллохимической формуле минерала.

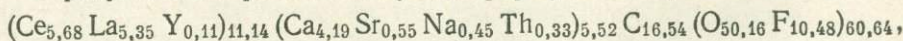
В качестве примера можно привести расчет этим методом формулы паризита, заимствованный у А. Г. Булаха (табл. 14). При вычислениях из результатов анализа было исключено все количество SiO_2 , обязанное присутствию в пробе кварца. В соответствии с этим была пересчитана плотность по формуле

$$d_{\text{испр}} = \frac{S d_{\text{изм}} + X d_x}{S - X},$$

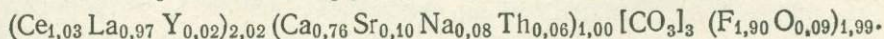
где S — сумма анализа; X — содержание в пробе минерала-примеси; d_x — плотность минерала-примеси. Исправленная плотность оказалась равной $4,18 \text{ г/см}^3$ вместо $4,154 \text{ г/см}^3$ в загрязненном материале. У данного паризита $a_0 = 7,082$ и $c_0 = 27,91 \text{ \AA}$, сумма анализа $S = 99,90 - 0,55$ (нерастворимый остаток SiO_2) = $99,36$. Фактор Хейя

$$F = \frac{1212,37 \cdot 4,18}{1,6603 \cdot 99,36} = 30,72.$$

В результате пересчета получена формула минерала:



или после сокращения коэффициентов на общий делитель (5,52):



Расчет формулы паразита по методу М. Хей
 $(a_0 = 7,082\text{Å}; c_0 = 27,91\text{Å})$

Компонент	p , вес. %	Молекулярные колич. $a = \frac{p}{M_{\text{А}} \text{Оп}}$	Число молекул в ячейке ($F=30,72$) $F \cdot a$	Число атомов в элементарной ячейке	
				металлов и металлоидов $F \cdot a \cdot m$	кислорода и фтора $F \cdot a \cdot n$
ThO ₂	2,84	0,0107	0,329	0,329	0,658
Ce ₂ O ₃	30,34	0,0924	2,839	5,678	8,517
La ₂ O ₃	28,36	0,0870	2,673	5,346	8,019
Y ₂ O ₃	0,41	0,0018	0,055	0,110	0,165
CaO	7,65	0,1364	4,190	4,190	4,190
SrO	1,86	0,0180	0,553	0,553	0,553
Na ₂ O	0,45	0,0073	0,224	0,448	0,224
CO ₂	23,69	0,5383	16,573	16,537	33,074
F	6,48	0,3411	10,478	—	10,478
Н. о.*	0,55	—	—	—	—
Сумма	102,63				65,878
Поправка на F ₂ =O	-2,73				-5,239
Сумма	99,90				60,639
Плотность ($d_{\text{изм}}$)	4,154				Число атомов кислорода равно 60,639— —10,478=50,161

* Механическая примесь кварца.

Подобную формулу удобно сравнивать с теоретической — Ce₂Ca[CO₃]₃F₂, что позволяет легко выяснить наиболее существенные особенности данного паразита.

Ч А С Т Ь II. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ (ГЕНЕЗИСА) МИНЕРАЛОВ

Г Л А В А I. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

§ I. Термодинамические системы и состояние равновесия

Говоря об образовании минералов, имеют в виду конкретные условия — прежде всего конкретный химический состав среды, из которой они образовались, химический состав рассматриваемых минералов, физико-химические условия процесса, обусловившие их появление. При этом как бы изолируют изучаемую совокупность минералов от окружающей их обстановки и выясняют, как она вела себя или будет вести, например, при изменении температуры, давления и т. п. факторов, определяющих ход физико-химических процессов.

Именно так мы поступали, рассматривая полиморфные превращения серы: изолировали серу от всего остального и изучали зависимость ее поведения от температуры и давления. Изучение велось поэтапно. Сравнивались возможные состояния серы при определенных фиксированных значениях температуры и давления, например точка q с точкой e , точка e с точкой g (см. рис. 16) и т. д. Тот же метод использовался и при рассмотрении диаграмм плавкости. Такой подход обычен при анализе развития любого процесса. При этом для выделенной в какой-то момент совокупности тел допускается возможность их обмена между собой теплотой (температура постоянная, т. е. одинаковая для всех них) и веществом (протекает химическая реакция до установления равновесия; вещество плавится и твердое тело находится в каком-то определенном для взятых температуры и давления количественном соотношении с расплавом и т. д.).

Совокупность тел, между которыми обеспечена возможность теплообмена или обмена по крайней мере одной из составных частей, называется *термодинамической системой* или просто системой. В простейшем случае термодинамическая система может быть представлена не совокупностью нескольких тел, а одним телом.

Система, как бы отделенная от окружающей среды жесткой оболочкой (мысленно, для удобства рассмотрения), не позволяющей изменять ее объем или производить обмен со средой ни в какой форме (фиксированные температура, давление, состав и т. д.), называется *изолированной*. Изолированной, например, является система, состоящая только из серы при определенных фиксированных температуре и давлении.

Система, для которой допускаются (или возможны) изменение объема и обмен с окружающей ее средой теплом, но не веществом, называется *закрытой*. Говоря об изменении серы при изменении температуры или давления, мы имели дело именно с закрытой системой. Закрытая система — понятие более широкое, чем изолированная, это как бы совокупность бесчисленного множества изолированных систем.

Наконец, если система и среда обмениваются веществом, такая система называется *открытой*. Подробнее на особенностях поведения подобных систем мы остановимся позже.

Компонентами системы называются индивидуальные химические вещества, которые можно рассматривать как исходные, необходимые для ее образования, и наименьшее число которых достаточно для образования как всей системы, так и любой ее части. Число компонентов — одна из важнейших характеристик системы. Различают одно-, двух-, трех-, четырех- и т. д. компонентные системы. Системы с четырьмя и более компонентами называются иногда *многокомпонентными*.

Разобранная ранее система с полиморфными превращениями серы является *однокомпонентной*. В ней рассматривалось одно вещество, несмотря на то, что система могла быть гомогенной или гетерогенной.

Точно так же однокомпонентной будет система с полиморфными превращениями вещества Al_2SiO_5 , имеющего, как уже отмечалось, три полиморфных модификации. Для ее образования достаточно одного компонента — Al_2SiO_5 . Элементы Al, Si и O или окислы Al_2O_3 и SiO_2 , из которых состоит соединение Al_2SiO_5 , не могут быть в этом случае компонентами, поскольку они не только находятся в определенной пропорции, но и связаны друг с другом в химическое соединение, не диссоциирующее в данных условиях.

Однако в более широких условиях, например при изменении состава системы от Al_2O_3 до SiO_2 , соединение Al_2SiO_5 в такой системе отвечает одному из возможных состояний. Система же в целом является двухкомпонентной. Ее компонентами будут Al_2O_3 и SiO_2 , при реакции которых друг с другом в определенных условиях образуется Al_2SiO_5 .

Все разобранные диаграммы плавкости — это двухкомпонентные системы, когда система имеет два крайних члена — A и B, являющихся ее компонентами, несмотря на то, что они могут образовать друг с другом неограниченные или ограниченные твердые растворы, эвтектические смеси, а иногда могут и не смешиваться друг с другом. Ясно, что любую часть подобных систем можно получить, беря лишь два исходных компонента — A и B в определенных пропорциях и при определенных условиях.

Для системы, состоящей из CaCO_3 , CaO и CO_2 , достаточно также двух компонентов, например CaO и CO_2 . Третью составную часть можно получить в результате взаимодействия этих двух компонентов. В качестве компонентов можно выбрать два любых вещества, например CaCO_3 и CaO, поскольку CO_2 может быть получен в этом случае при диссоциации CaCO_3 . Это также пример двойной (бинарной) системы.

Точно так же для системы, состоящей из солей, способных к реакциям взаимного обмена, например для системы $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KBr} + \text{NaBr}$, мы будем иметь не четыре компонента, а лишь три, поскольку концентрацию любой четвертой соли можно найти из закона действия масс для реакции взаимного обмена: $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KCl}$. Подобная система называется *тройной взаимной* в отличие от *простых трехкомпонентных*, в которых реакций химического обмена нет.

Таким образом, общим правилом для определения числа компонентов системы может быть следующее.

Число компонентов системы равно числу составных частей, являющихся индивидуализированными химическими веществами, минус число реакций, которые могут происходить между этими составными частями. При этом учитываются лишь независимые реакции, т. е. те, которые не являются следствием других реакций, идущих в той же системе.

Фаза — однородная часть системы, одинаковая по своим свойствам (химическим и агрегатному состоянию) независимо от массы, отделенная от других фаз данной системы физическими поверхностями раздела.

Так, фазой может быть любое твердое тело системы. Твердые тела разного химического состава представляют собой разные фазы (химическая неоднородность), а твердое тело одного химического состава, даже если оно состоит из большого числа отдельных индивидов (зерен), разобщенных друг от друга, является одной фазой. Существуют, кроме того, жидкая и газообразная фазы. Даже если твердое тело, жидкость и газ (над жидкостью) имеют одинаковый химический состав, говорят о трех фазах, соответствующих каждому из агрегатных состояний вещества.

Жидкость, как и газ, это в большинстве случаев одна фаза. Однако иногда могут сосуществовать две жидкие фазы разного состава: раствор воды в феноле и фенола в воде или воды в керосине и керосина в воде. Обе жидкие фазы в подобной паре могут находиться в равновесии, причем вся система в этом случае распадается на два слоя (расслаивается).

При высоких давлениях, когда начинают проявляться межмолекулярные силы взаимодействия в газах, последние могут расслаиваться на две газовые фазы разного состава.

Таким образом, разными фазами будут разные химические соединения, т. е. разные минералы. Кроме того, разными фазами будут кристаллическое тело — минерал, его расплав или раствор и пар над ним. Изучение жидкой и газообразной фаз имеет важное значение для выяснения условий образования минералов, хотя вещества в жидком и газообразном состоянии не рассматриваются в настоящее время как минералы.

В системе в равновесии может находиться различное число фаз. Даже в однокомпонентной системе их может быть больше одной. В приведенных выше примерах различных состояний в однокомпонентной системе (сера) во всех тройных точках сосуществуют три фазы (см. рис. 16): две твердые α и β -модификации + пар (точка b), твердая (β -сера) + жидкая + газообразная (точка a), две твердые и расплав (точка n), на кривых раздела однофазных полей существуют равновесия между двумя фазами.

В зависимости от числа фаз, находящихся в равновесии, различают двух-, трех-, четырех- и т. д. фазное равновесие, одно-, двух-, трех- и т. д. фазовое состояние системы или просто n -фазные системы. Однофазные системы являются, очевидно, во всех случаях *гомогенными*, двухфазные и более сложные — *гетерогенными*.

Величины, при помощи которых может быть описано (задано) состояние системы, называются *параметрами*. *Интенсивными* (или основными) называются параметры, величина которых не зависит от размеров системы, например, температура, давление, концентрация, химический потенциал и т. д. *Экстенсивными* (*extension* — дополнительный, добавочный) параметрами называются такие, величина которых зависит от размеров системы или фазы, например масса, объем, теплосодержание и т. д.

Рассматривая систему, обычно выясняют, завершились ли все процессы, возможные в ней при заданных (выбранных) интенсивных параметрах, иными словами, является ли данная совокупность тел результатом законченного (или незаконченного) процесса. Говоря о законченном процессе в какой-то системе, имеют в виду, что система находится в таком состоянии, когда в ней завершились все возможные химические и физические превращения, т. е. все фазы системы находятся в состоянии равновесия.

Под *равновесным состоянием* понимают термодинамическое состояние системы, не изменяющееся во времени, причем эта неизменяемость

не обуславливается протеканием какого-либо внешнего по отношению к системе процесса.

Так, термодинамически равновесно состояние системы, отвечающей тройной точке n на диаграмме фазовых превращений серы. Этой точке отвечают строго фиксированные давление (1288 атм) и температура (151°С), при которых все три фазы находятся в состоянии равновесия. Изменение любого из этих условий, как отмечалось, выведет систему из трехфазного равновесия, и оно станет двухфазным, если изменения произойдут вдоль одной из кривых раздела фазовых полей. На каждой такой кривой находятся в равновесии друг с другом две фазы, например α - и β -модификации на кривой $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода и т. д.

Изменения состояния системы могут вызвать и переход ее от точки трехфазного равновесия в одну из трех однофазных областей — расплава, β - или α -серы.

Термодинамическое равновесие, когда всякое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, носит название *устойчивого (стабильного)* равновесия (двухфазное и трехфазное равновесие для серы и т. д.).

Однако наряду с подобными равновесиями может существовать и такое термодинамическое равновесие, когда бесконечно малое воздействие (совместимое с наложенными условиями) может вызвать конечное изменение термодинамического состояния системы. Такое равновесие называется *метастабильным, неустойчивым или лабильным* (пересыщенные растворы, которые могут какое-то время находиться в состоянии неустойчивого равновесия, неустойчивые полиморфные модификации до монотропного превращения и т. д.). Достаточно бесконечно малого воздействия на такую систему, чтобы состояние ее было резко нарушено и она перешла, например в результате выделения кристаллов или монотропного превращения, в состояние устойчивого равновесия.

Интенсивные параметры системы, находящейся в равновесии, которым можно придавать произвольные значения, не изменяя числа фаз, называются *степенями свободы*. При рассмотрении диаграммы фазовых переходов серы мы встречались с этим понятием, говоря о том, что однофазные области характеризуются двумя степенями свободы (т. е. в этом случае можно менять произвольно как давление, так и температуру, оставаясь в пределах однофазной области), линии двухфазного равновесия — одной степенью свободы, а точки трехфазного равновесия — отсутствием степеней свободы: изменение любого параметра системы ведет к исчезновению трехфазного равновесия, которое может иметь место лишь при строго определенных значениях температуры и давления.

Число степеней свободы — очень важная характеристика термодинамического равновесия. Системы с числом степеней свободы, равным нулю, называются *безвариантными (нонвариантными, инвариантными)*, с одной степенью свободы — *одновариантными (унивариантными, моновариантными)*, с двумя — *двувариантными (дивариантными, бивариантными)*, с тремя — *трехвариантными (тривариантными)*, с числом степеней свободы больше трех — *многовариантными (поливариантными, мультивариантными)*. Точно так же выделяются *безвариантные, одно-, двух- и т. д. вариантные равновесия*.

Равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -серы — пример одновариантного равновесия (одновариантной системы), так как, не изменяя двухфазного состояния системы, произвольно можно менять лишь один из термодинамических параметров. Равновесная система из β -серы, расплава и пара — это безва-

риантная система, так как все три фазы могут сосуществовать только при строго определенном давлении и температуре.

§ 2. Основные правила, которым подчиняется состояние равновесной термодинамической системы

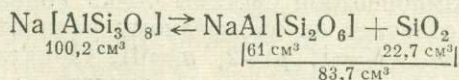
Принцип Ле-Шателье

Принцип Ле-Шателье хорошо известен из элементарного курса химии. Он гласит: если система, находящаяся в равновесии, подвергается воздействию, изменяющему равновесие, то в системе происходит реакция, противодействующая этому воздействию.

Так, нагревание благоприятствует развитию в системе процессов, идущих с поглощением тепла, и, наоборот, охлаждение приведет к развитию процессов, идущих с выделением тепла (первый закон Вант-Гоффа). Нагревание двухфазной системы лед — вода вызовет таяние льда, идущее с поглощением тепла за счет теплоты плавления, а охлаждение приведет к появлению нового количества льда, т. е. к процессу, протекающему с выделением тепла за счет теплоты кристаллизации.

При повышении давления в системе протекают процессы, приводящие к уменьшению объема, и наоборот (второй закон Вант-Гоффа). Известно, что типичные металлы сжимаются при затвердевании. Прилагая давление к расплавленному металлу, можно добиться перехода его в твердое состояние, сопровождающегося скачкообразным уменьшением объема. Иными словами, увеличение давления приводит к повышению точки плавления типичных металлов. Так ведет себя большинство других веществ. Напротив, такие вещества, как висмут, вода, проявляют обратную тенденцию, поскольку переход их в твердое состояние сопровождается не уменьшением, а увеличением объема.

Точно так же под давлением возникают более плотные полиморфные модификации, и прежде всего с более высокими КЧ. Давление вызывает и появление новых фаз, если суммарный объем системы при этом уменьшается по сравнению с исходным. Подобные отношения можно иллюстрировать множеством реакций, например образование жадеита ($\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) и кварца (SiO_2) за счет альбита ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$):



Реакция, идущая слева направо, сопровождается уменьшением объема ($\Delta V = 16,5 \text{ см}^3/\text{моль}$) и протекает при повышенном давлении. Наоборот, реакция справа налево, идущая с увеличением объема, пойдет при снижении давления, когда за счет жадеита и кварца будет образовываться альбит.

Все эти законы, вытекающие из принципа Ле-Шателье, имеют не только качественное, но и количественное выражение, например в уравнении Клаузиуса-Клапейрона и ряде других уравнений термодинамики. Используя их и значения термодинамических параметров, можно вывести основные случаи взаимоотношений фаз друг с другом в системах из различного числа компонентов. Они же позволяют вывести основные правила, которым должны подчиняться графические изображения фа-

зовых взаимоотношений в термодинамических системах. Эти вопросы из-за их сложности здесь не затрагиваются, хотя иногда и используются те или иные правила без их термодинамических выводов.

Правило фаз (правило Гиббса)

Другим важным правилом, которому подчиняется состояние равновесной системы, является правило фаз, простейшим образом связывающее число степеней свободы (n) с числом компонентов (K), числом фаз (F) и числом интенсивных параметров (p): $n = K - F + p$. Чаще всего исследование системы ведется при изменении двух интенсивных параметров — температуры и давления. Для этого случая, когда $p = 2$, правило фаз имеет вид: $n = K - F + 2$. Если же система находится при постоянном давлении, но переменной температуре или наоборот, правило фаз примет вид: $n = K - F + 1$.

Пользуясь правилом фаз, можно определить максимальное число фаз в системе: $F = K + p - n$. Количество степеней свободы в любой системе, очевидно, не может быть меньше нуля. Если $n = 0$, то $F = K + p$. Таким образом, максимальное число фаз в системе, состоящей из K компонентов, на p больше числа компонентов. Следовательно, в наиболее обычном случае при $p = 2$ в однокомпонентной системе ($K = 1$) число возможных фаз не может быть больше трех, т. е. рассмотренные ранее примеры однокомпонентной системы, состоящей из трех фаз — тройные точки диаграммы серы, являются предельным случаем с максимально возможным для однокомпонентной системы числом фаз.

При появлении одной степени свободы число фаз уменьшается на единицу и в приведенном примере станет равным двум — линии двухфазного равновесия на диаграмме состояния серы. Наконец, если $n = 2$ (можно изменять T и P в определенных пределах без изменения состояния системы), число фаз в однокомпонентной системе станет равным 1, что, естественно, является другим предельным случаем ее состояния, так как не может быть системы, содержащей меньше одной фазы. На диаграмме серы примером подобного состояния может служить поле устойчивости α -серы или поле устойчивости β -серы и т. д.

Из равенства $F = K + p - n$ следует, что в системах, обладающих одинаковым числом степеней свободы, число фаз возрастает на единицу с увеличением на единицу числа интенсивных параметров. То же наблюдается и при усложнении системы, т. е. увеличении числа компонентов. Так, для трехкомпонентной системы точка невариантного равновесия, когда $n = 0$, отвечает не трехфазному равновесию, как в однокомпонентной системе ($K = 1, p = 2, n = 0$), а пятифазному ($K = 3, p = 2, n = 0$). Точно так же точка невариантного равновесия трехкомпонентной системы, находящейся в изобарических условиях ($p = 1$), отвечает четырехфазному равновесию ($K = 3, p = 1, n = 0$).

Правило фаз позволяет определить и число степеней свободы в системе. Так, в однокомпонентной системе, состоящей из одной фазы, при $p = 2$ число степеней свободы $n = 1 - 1 + 2 = 2$. Это значит, что в такой системе можно независимо менять два интенсивных термодинамических параметра — температуру и давление, что полностью соответствует сказанному об однофазных полях диаграммы серы.

Появление второй фазы накладывает ограничение на систему, и число степеней свободы, например для системы $\alpha + \beta$ -сера, в этом случае $n = 1 - 2 + 2 = 1$. Это значит, что при сохранении двухфазного равновесия в однокомпонентной системе можно менять лишь один ин-

тенсивный параметр, тогда как второй тесно связан с изменением первого. Примеры тому рассматривались, когда речь шла об условиях существования α - и β -серы, β -серы с расплавом и т. д.

Наконец, трехфазное равновесие в однокомпонентной системе при $p=2$ будет безвариантным (инвариантным): $n=1-3+2=0$. Это было показано на примере тройных точек для серы.

В то же время увеличение числа компонентов приводит к росту числа степеней свободы. Так, для трехкомпонентной системы при $p=2$ трехфазное равновесие будет не инвариантным, как в однокомпонентной системе, а дивариантным ($K=3$, $F=3$, $p=2$): $n=3-3+2=2$. В свою очередь, как показано выше, моновариантным является четырехфазное равновесие, а инвариантным — пятифазное.

Итак, увеличение числа компонентов системы на единицу приводит к увеличению в ней на единицу числа фаз или числа степеней свободы.

Используя принцип Ле-Шателье и законы, из него вытекающие, можно определить характер сдвигов, которые могут произойти в системе под влиянием изменения интенсивных параметров, или, иными словами, тип и направление химических реакций. Используя же правило фаз, можно определить число фаз, находящихся при определенных условиях в данной системе в состоянии равновесия, особенности изменения их химического состава при изменении интенсивных параметров.

§ 3. Физико-химические диаграммы

Фазовые состояния системы принято изображать графически на диаграммах состояния, используя в качестве осей координат прежде всего интенсивные параметры. На примере серы и двухкомпонентных изоморфных и неизоморфных систем было показано, как выглядят некоторые из этих диаграмм в простейших случаях и как они строятся. В основе их построения лежит экспериментальное определение числа фаз и их состава для системы, находящейся в состоянии равновесия при определенных интенсивных термодинамических параметрах. Из них главнейшими, как уже отмечалось, являются температура T , давление P , молекулярный объем V , концентрация $C(X)$ для двухкомпонентных и более сложных систем.

Простейшую диаграмму состояния имеет однокомпонентная система. Изменения, которые претерпевает эта система при изменении только температуры и давления, когда значения других интенсивных параметров (например, молекулярного объема) остаются постоянными, можно изобразить на плоской диаграмме состояния — в двухмерном пространстве с осями координат T и P , как и было сделано для диаграммы состояния серы (см. рис. 16).

Однако, если допустить изменение и молекулярного объема однокомпонентной системы, то для ее изображения двух координат уже недостаточно и приходится воспользоваться диаграммой в трехмерном пространстве, когда, например, перпендикулярно исходной плоскости $T-P$ располагается третья координата для фиксирования изменения молекулярного объема. В этом случае рассмотренная ранее $P-T$ -диаграмма является сечением более полной трехмерной диаграммы при постоянном значении величины, откладываемой по третьей координатной оси (в нашем примере V). $P-T-V$ -диаграммы называются иногда *полными* диаграммами состояния в отличие от сечений, которыми могут быть не только $P-T$ -сечения, но и $P-V$ - и $T-V$ -сечения.

Еще более сложный вид имеют полные диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Для их изображения требуется по крайней мере четвертое измерение (концентрация). Поэтому для многокомпонентных систем обычно используют либо проекции пространственных геометрических образов, отвечающих областям существования определенных фаз в полной диаграмме, на плоскость, либо изотермические, изобарические, изотонические (одинаковые концентрации) плоские сечения более сложных пространственных диаграмм. Подобные сечения широко используются при изучении конкретных систем и для практических целей.

Так, разобранные ранее диаграммы плавкости двойных систем являются изобарическими $T-X$ (состав)-сечениями более полных диаграмм $P-T-X$ или изобарно-изохорическими сечениями диаграмм $P-T-X$ двухкомпонентных систем.

Диаграммы состояния отображают взаимоотношения фаз, подчиняющиеся правилу Гиббса. В то же время с их помощью можно получить и весьма существенную дополнительную информацию. Так, на основании геометрического анализа кривых, отвечающих границам областей существования отдельных фаз, можно установить наличие химического соединения в системе, чего нельзя сделать с помощью правила фаз.

В качестве примера можно привести диаграмму плавкости двухкомпонентной эвтектической системы с одним соединением промежуточного между A и B состава — A_2B , плавящимся конгруэнтно (рис. 29). Диаграмма как бы составлена из двухкомпонентной эвтектической диаграммы A и A_2B и подобной диаграммы A_2B-B . На диаграмме системы $A-B$ имеется две эвтектические точки (E_1 и E_2) для эвтектик $A+A_2B$ и A_2B+B соответственно, причем наличие промежуточного соединения A_2B фиксируется максимумом на кривой ликвидуса, отвечающим температуре его плавления.

Диаграммы состояния незаменимы и при анализе поведения системы в зависимости от изменения тех или иных параметров, например в условиях непрерывного понижения или повышения температуры, давления и т. д. Именно таким образом они чаще всего и используются минералогами, петрологами, геохимиками, металлургами.

Состав двухкомпонентной системы, как было показано на диаграммах плавкости, откладывается обычно на линейной шкале, крайние точки которой соответствуют стопроцентному (в атомных или, реже, весовых процентах) содержанию каждого из компонентов (рис. 30). В любой точке такой шкалы сумма обоих компонентов равна 100%, причем по мере движения по шкале слева — от компонента A направо — к компоненту B количество первого постепенно уменьшается (от 100% до 0), а второго увеличивается (от 0 до 100%).

Для изображения состава трехкомпонентной системы часто пользуются равнобедренным треугольником (рис. 31), каждая вершина которого отвечает 100%-ному содержанию соответствующего компонента. Каждая сторона такого треугольника соответствует только что рассмотренной линейной шкале составов между каждой парой компонентов: $A-B$, $B-C$ и $A-C$. Состав каждой точки внутри треугольника (M) отвечает смеси всех трех компонентов, составляющих в сумме 100%. В этом случае три прямые, проведенные через точку M , параллельно трем сторонам треугольника, делят каждую из них на отрезки a , b и c , пропорциональные содержанию компонентов A , B и C , отвечающему точке M . Поскольку $a+b+c=100\%$, их легко выразить в процентах. Очевидно, для построения любой точки внутри треугольника достаточно отложить величину c по оси $A-C$ и величину b по оси $A-B$. Иско-

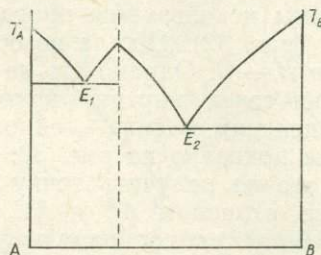


Рис. 29. T - X -диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одним промежуточным конгруэнтным соединением (A_2B) и двумя эвтектиками (E_1 и E_2).

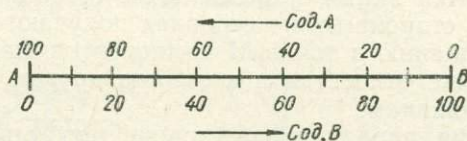


Рис. 30. Изображение состава двухкомпонентных смесей веществ A и B отрезком прямой AB , один из концов которого отвечает 100% вещества A , другой — 100% вещества B .

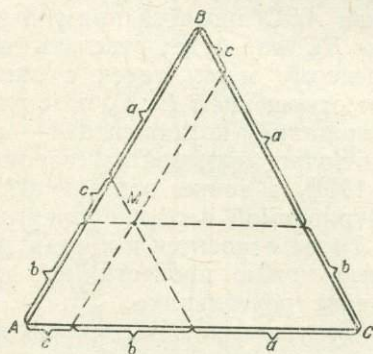


Рис. 31. Изображение состава трехкомпонентной системы ($A-B-C$) с помощью равнобедренного треугольника (объяснения в тексте).

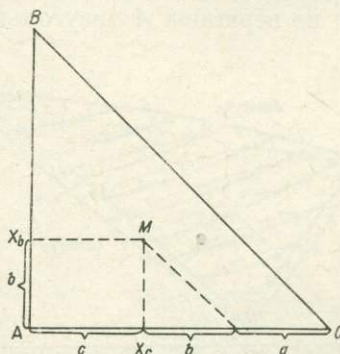


Рис. 32. Изображение состава трехкомпонентной системы ($A-B-C$) с помощью прямоугольного треугольника. Отрезки a , b , c на стороне AC пропорциональны содержанию компонентов A , B и C в смеси, отвечающей точке M ($a+b+c=100\%$).

мая точка будет лежать на пересечении прямых, выходящих из полученных точек, параллельных сторонам AB и AC соответственно.

Кроме равностороннего треугольника, для изображения состава трехкомпонентной системы используется иногда прямоугольный равнобедренный треугольник (рис. 32). Шкала по осям $A-B$ и $A-C$ отличается от шкалы по оси $B-C$. Однако это не имеет особого значения, поскольку для нанесения точек внутри треугольника достаточно его двух сторон, а для определения состава — одной. Состав точки M может быть определен так, как показано на рис. 32, т. е. величинами a, b, c . Для ее нанесения достаточно получить точку на пересечении прямых, параллельных, например, сторонам AB и AC , выходящих из точек X_c и X_b соответственно. Подобную операцию удобно производить на миллиметровой бумаге, откладывая по соответствующим осям процентное содержание компонентов, отвечающее искомой точке, тогда как для диаграммы типа равностороннего треугольника требуется специальная бумага.

Отметим некоторые характерные особенности треугольных диаграмм состава или, как их иногда называют, *треугольников состава*.

1. В равностороннем и прямоугольном треугольниках координаты точки M , лежащей внутри них, находятся одним и тем же способом: через точку проводятся линии, параллельные сторонам треугольника, до их пересечения со сторонами; на сторонах получаются отрезки, пропорциональные содержанию в точке M компонентов, находящихся в углах треугольника. То же относится и к любым другим, в том числе косоугольным, треугольникам.

2. Любая линия, параллельная стороне треугольника и находящаяся внутри него, отвечает геометрическому месту точек с постоянным содержанием противоположного компонента. Так, линии, параллельные стороне AB , характеризуются постоянным содержанием компонента C , линии, параллельные стороне BC , — компонента A , а линии, параллельные стороне AC , — компонента B .

3. Линии, выходящие из вершины треугольника, отвечают геометрическому месту точек с постоянным отношением двух противоположных компонентов и с меняющимися количествами третьего компонента. Так, если из вершины A треугольника состава ABC провести прямую к стороне BC , она будет отвечать геометрическому месту точек с одинаковым отношением $B : C$, но с разным содержанием компонента A — от нуля в точке, лежащей на стороне BC , до 100% в точке, отвечающей рассматриваемой вершине треугольника. То же относится и к прямым, которые можно провести из других вершин треугольника.

Треугольники состава являются обычно основанием диаграммы трехкомпонентной системы, имеющей в простейшем случае вид трехгранной призмы, по высоте которой откладывают один из параметров, например температуру. Каждая сторона такой призмы представляет собой плоскую $T-X$ -диаграмму двойной системы (рис. 33). Такая про-

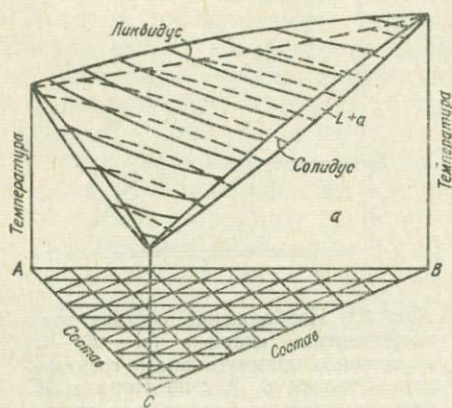


Рис. 33. $T-X$ -диаграмма тройной системы $A-B-C$ с полной изоморфной смесимостью компонентов (a — твердая изоморфная смесь, L — расплав).

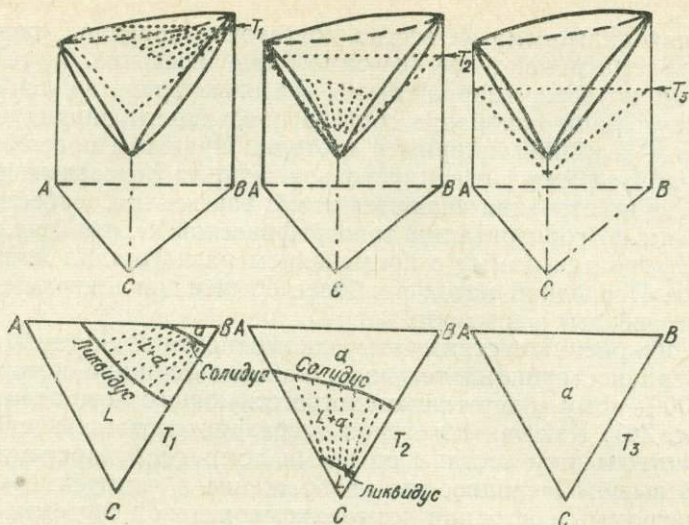


Рис. 34. Изотермические (при T_1 , T_2 и T_3) сечения T - X -диаграммы состояния тройной ($A-B-C$) системы.

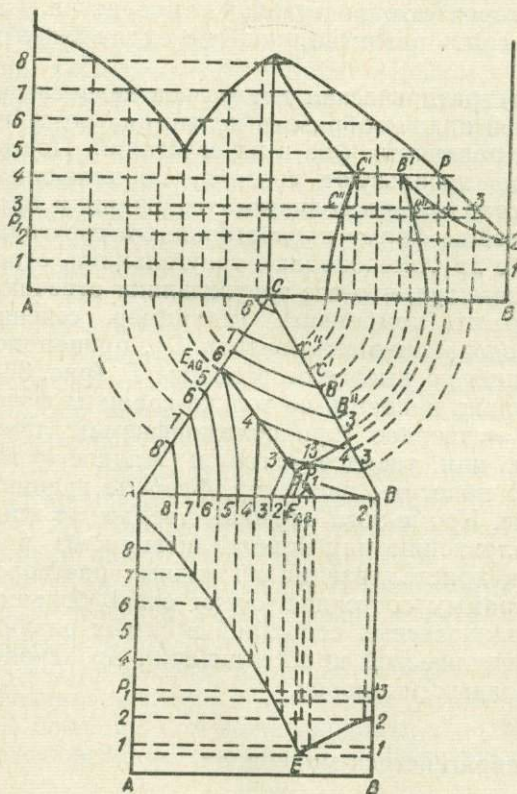


Рис. 35. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы $A-B-C$ на треугольник состава и ее связь с T - X -диаграммами соответствующих двойных систем.

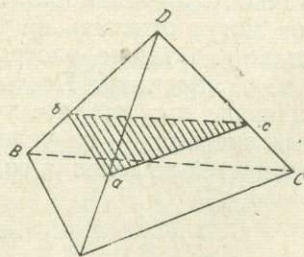


Рис. 36. Тетраэдр состава четырехкомпонентной системы $A-B-C-D$ и его сечение abc , отвечающее постоянному содержанию компонента D .

странственная диаграмма не всегда достаточно наглядна, поэтому часто либо рассматривают ее сечения при постоянной температуре (рис. 34), на которых изображаются фазовые границы, либо проецируют на треугольное основание состава поверхности ликвидуса или солидуса в виде изолиний, например изотерм. При этом поверхности ликвидуса и солидуса могут проецироваться либо на отдельные диаграммы и особенности их строения читаются точно так же, как особенности рельефа местности по горизонталям топографической карты (рис. 35), либо на одну и ту же диаграмму с применением разного типа линий для их обозначения. Последний метод наиболее обычен для диаграмм состояния с областями твердых растворов.

Для изображения состава четырехкомпонентной системы можно использовать равносторонний тетраэдр, каждая вершина которого будет отвечать 100%-ному содержанию соответствующего компонента — *A*, *B*, *C* и *D* (рис. 36). Каждая из сторон тетраэдра соответствует равностороннему треугольнику состава со всеми теми особенностями, которые отмечались выше. Очевидно, что изображение в четырехмерном пространстве диаграммы состояния четырехкомпонентной системы невозможно, ибо тогда каждый тетраэдр состава должен рассматриваться как изотермический и изобарический. Для сопоставления состояний такой системы, например при изменении температуры, строится ряд подобных тетраэдров, каждый из которых отвечает определенной температуре. Такое сопоставление позволяет выяснить развитие процесса охлаждения в четырехкомпонентной системе.

Однако ясно, что подобная тетраэдрическая диаграмма недостаточно наглядна, особенно если на ней надо изобразить целый ряд возможных промежуточных соединений, различных фаз и их сочетаний. Поэтому очень часто вместо тетраэдра используют сечения, параллельные одной из сторон, отвечающие составам с постоянным содержанием противоположащего компонента и имеющие форму равностороннего треугольника. Можно сопоставлять друг с другом подобные треугольники, отвечающие изменениям в системе, памятуя, что все треугольники отвечают постоянному содержанию четвертого компонента (например, сечение *abc*, отвечающее постоянному содержанию компонента *D*), пропорциональному расстоянию этого сечения по высоте от вершины *D* (рис. 36).

На диаграммы состояния можно наносить не только границы фазовых превращений типа твердое \rightleftharpoons твердое (при полиморфизме), твердое \rightleftharpoons жидкое (при плавлении) или твердое \rightleftharpoons газ и жидкое \rightleftharpoons газ (при испарении). На них можно наносить, например, фазовые границы жидкость \rightleftharpoons жидкость, газ \rightleftharpoons газ. Кроме того, границы твердое \rightleftharpoons жидкое могут отвечать не только плавлению или кристаллизации из расплава, но также растворению и кристаллизации из водных растворов и т. п. явлениям. Поэтому диаграммы состояния имеют очень большое значение при анализе условий равновесных состояний в самых различных системах — от условий магматической кристаллизации до закономерностей выделения солей из водных растворов.

§ 4. Понятие парагенезиса минералов

Издавна было замечено, что минералы встречаются определенными группами, повторяющимися в разных частях земного шара. Так, кварц, слюда (мусковит) и полевой шпат характерны для гранитов, где бы эти граниты ни встречались. Точно так же магнетит во многих месторождениях связан со скарнами — тяжелыми силикатными породами, состоящими в основном из граната, пироксена и эпидота. В то же вре-

мя некоторые минералы, например нефелин с кварцем, кордиерит с диопсидом, никогда не встречаются вместе. Выяснилось, что подобные явления связаны с условиями образования минералов.

Совместное нахождение минералов, объясняющееся генетической связью между ними, а также сама эта совокупность минералов называется *парагенезисом*. Связь эта может быть результатом одновременного или последовательного образования их в ходе единого процесса, последовательного образования их одного из другого в результате замещения и т. д.

Понятие парагенезиса известно в том или ином виде очень давно. Знакомы с ним были и наши крупные ученые, в том числе М. В. Ломоносов, В. М. Севергин, хотя сам термин предложен лишь в 1848 г. И. Брейтгауптом, собравшим все известные к тому времени сведения о парагенезисе в книге «Парагенезис минералов».

Установление наиболее типичного парагенезиса минералов представляет большой практический интерес, поскольку позволяет рационально вести поиски необходимых для промышленности минералов как членов определенного парагенезиса.

Как отмечалось в самом определении парагенезиса, минералы, составляющие его, могут образоваться при одном или разных процессах. Соответственно парагенезис подразделяют на *парагенетические ассоциации** минералов, характеризующиеся едиными условиями образования. Так, сульфидные месторождения, оказавшиеся в поверхностных условиях, характеризуются парагенезисом сульфидов, возникших при глубинных процессах, например галенита, сфалерита, пирита и халькопирита, с минералами, образовавшимися при их окислении — гидроокислами железа, карбонатами свинца, цинка, меди и т. д. Поэтому здесь можно выделить гипогенную (глубинную) парагенетическую ассоциацию минералов — галенит, сфалерит, пирит и халькопирит — и гипергенную (поверхностную) — гидроокислы железа (лимонит), карбонаты свинца (церуссит), цинка (смитсонит), меди (малахит и азурит).

Для установления последовательности образования минералов используют:

- 1) появление жилок позднего минерала в трещинках более раннего или выполнение полостей между зернами раннего минерала,
- 2) замещение поздним минералом раннего с сохранением реликтов последнего,
- 3) образование псевдоморфоз, когда новое вещество сохраняет форму кристаллов раннего минерала,
- 4) степень огранки (идiomорфизма) минералов — ранние минералы имеют более хорошую огранку,
- 5) последовательность смены одних минералов другими в минеральных агрегатах — нарастание кристаллов и корок одного минерала на другой и т. п. признаки.

При анализе парагенетических ассоциаций минералов прежде всего возникает вопрос: при каких условиях эта ассоциация образовалась? К решению его можно подойти с позиций учения о физико-химическом равновесии и используя соответствующие экспериментальные данные.

* Общепринятой точки зрения в определении парагенезиса и парагенетической ассоциации пока нет. Наряду с данными определениями существуют прямо противоположные, т. е. под парагенезисом понимают совокупность минералов, образовавшихся совместно в ходе единого процесса; совокупность парагенезисов определяют как минеральную ассоциацию (см. журнал «Геология рудных месторождений», вып. 6, 1967).

В результате можно определить не только условия возникновения ассоциации, но и то, является она равновесной или нет, как развивался процесс ее образования, какое место она занимает в общей эволюции, генетическую связь отдельных парагенетических ассоциаций друг с другом.

Основоположником физико-химического учения о равновесии был В. М. Гольдшмидт. Дальнейшее развитие оно получило в трудах П. Эскола, П. Ниггли, Н. Л. Боуэна, Тернера, Ферхугена и многих других ученых. В нашей стране особенно большие заслуги в этой области принадлежат Д. С. Коржинскому и В. С. Соболеву.

§ 5. Особенности минералообразующих процессов и условия применения к ним учения о физико-химическом равновесии

В природе практически отсутствуют не только состояния, аналогичные изолированной системе, но и отвечающие закрытой системе. Процессы образования минералов, их разрушения, возникновения за их счет новых минералов идут непрерывно. Они идут при кристаллизации магмы, перемещении пород при тектонических явлениях, обнажении их при денудации, разрушении, образовании осадочных пород, погружении их в геосинклиналях в области больших температур и давлений, где происходят их новые изменения вплоть до плавления, и т. д. Кроме того, все эти процессы протекают на фоне тепловых потоков из глубинных частей Земли к ее поверхности, сопровождаемых перемещением различных элементов, и прежде всего воды, углекислоты, различных легколетучих соединений, в верхние части земной коры. Навстречу этому потоку идет поток поверхностных вод, обогащенных кислородом и многими растворенными солями, который, нагреваясь в глубинах, смешивается с потоком летучих из глубин Земли.

Как видим, общий процесс образования минералов включает множество мелких процессов, каждый из которых приводит к образованию определенных парагенетических ассоциаций минералов, устойчивых в определенной физико-химической обстановке. Таким образом, из всего многообразия явлений можно выбрать физико-химические комплексы — системы, которые во многих случаях можно рассматривать как закрытые и даже изолированные.

Рассмотрим, вслед за Д. Коржинским, изменение парагенетических ассоциаций минералов силикатных горных пород, обнажающихся на морском дне, под влиянием солей и газов, растворенных в морской воде, и самой воды. Процесс этот длительный, идет с небольшой скоростью, и подобная система является типичным примером открытой системы. Но его можно, очевидно, подразделить на сколь угодно малые (по времени) отрезки. Каждый последующий отрезок будет отличаться от предыдущего дальнейшим сдвигом химического состава силикатов в сторону равновесия, которое было бы достигнуто в изолированной системе силикаты+морская вода, когда между морской водой и силикатными минералами установилось бы определенное равновесие, т. е. вода и растворенные в ней соли и газы полностью прореагировали бы с силикатами. Однако такую систему можно вообразить себе чисто умозрительно, поскольку количество солей и газов в морской воде непрерывно меняется за счет химического выветривания континентов и обмена ее с атмосферой.

В то же время образовавшуюся на каком-то этапе парагенетическую ассоциацию минералов можно представить себе как равновесную, условно изолировав ее от окружающей среды, лишив возможности обмена химическими компонентами. Подобная изоляция аналогична изоляции системы от обмена, например, теплотой с окружающей средой (изолированные системы рассматриваются при анализе явлений полиморфных переходов, плавления и т. д.).

Состояние системы при таком подходе определяется тем, на каком отрезке времени она изолирована и какова концентрация солей и газов в исходной морской воде. Весь же природный процесс разобьется в этом случае на большое количество ступенек, ячеек мозаики, отражающих картину развития целого (процесса). Поэтому природный процесс можно рассматривать как *мозаично-равновесный*.

Не все химические компоненты в ходе развития описанного процесса ведут себя одинаково. С одной стороны, мы имеем постоянное количество силикатных минералов, с другой — непрерывно изменяющееся в открытой системе количество растворенных в морской воде солей и газов, которые можно рассматривать по отношению к силикатным минералам так же, как и любые другие интенсивные параметры, в том числе температуру и давление.

При достижении равновесия в изолированной системе, как уже отмечалось, прекращаются все процессы (разница температур отдельных фаз выравнялась, все, что могло реагировать, прореагировало и т. д.), кроме равновесных, таких, как обмен ионами между твердой солью и насыщенным раствором той же соли. Итак, компоненты изолированной системы не взаимодействуют друг с другом, не образуют новых химических соединений, новых фаз, новых состояний, т. е. в этом смысле они инертны.

В открытой системе, кроме таких инертных компонентов, могут быть компоненты, количество которых изменяется за счет обмена со средой, наподобие солей и газов в морской воде. Такую систему можно считать равновесной, если мысленно изолировать ее от среды и считать постоянными не только температуру и давление, но и содержание указанных компонентов. Выяснить же влияние изменения их концентрации можно, сравнив ряд систем с разными концентрациями этих компонентов и постоянными остальными интенсивными параметрами, точно так же как для выяснения влияния, например, температуры, сопоставляют состояние систем с постоянными составом, давлением и другими интенсивными параметрами, но с разными температурами.

Учитывая эти различия в поведении отдельных химических компонентов в ходе природных процессов, Д. С. Коржинский ввел понятие об инертных и вполне подвижных компонентах.

Инертные компоненты — те, массы (или моли) которых являются факторами равновесия системы. В закрытых системах, как было показано, все компоненты инертны. Их массы постоянны. Инертны и компоненты открытых систем, концентрация которых или химический потенциал не меняются в ходе процесса, т. е. те, которые не имеют обмена со средой. В приведенном выше примере ими являются силикатные минералы.

Вполне подвижные компоненты — те компоненты в открытых системах, концентрация которых, химическая активность, химический потенциал вместо массы являются факторами равновесия и которые при анализе систем задаются постоянными для каждой из них внешними условиями. В описанном примере это соли и газы, растворенные в морской воде.

Вполне подвижные компоненты в открытых системах играют ту же роль, что и другие интенсивные параметры в закрытых системах. Поэтому при анализе их с позиций физико-химического равновесия вполне подвижные компоненты отделяются от инертных, которые и выступают единственными компонентами равновесия.

Чаще всего парагенетические ассоциации минералов очень сложны по химическому составу. Химическим анализом в природных парагенетических ассоциациях можно обычно установить до 20—30 различных элементов. Их число значительно возрастает, если определять содержание малых примесей с помощью спектрального анализа. Сложный состав систем затрудняет применение для их анализа графических методов.

Поэтому для анализа сложных систем, как уже отмечалось, используются объемные диаграммы либо треугольники состава, причем на последних максимальное число компонентов равно трем. Для изображения состава четырехкомпонентных систем можно воспользоваться тетраэдром, но такие тетраэдры отвечают только изолированным системам. Следить за состоянием, например, закрытой системы в ходе развития процесса, т. е. при изменении каких-то интенсивных параметров, можно лишь сопоставляя отдельные тетраэдры или их разрезы при различных значениях каждого интенсивного параметра.

Очевидно, такой метод неудобен и недостаточно нагляден. Поэтому стараются максимально уменьшить число компонентов в системе — до трех, изредка четырех. Этого часто можно добиться, если учесть роль отдельных компонентов в рассматриваемой системе. По этому признаку инертные компоненты Д. С. Коржинским разделены на пять групп:

1) *компоненты-примеси*, т. е. компоненты, содержание которых в силу их незначительности не вызывает появления новых минеральных фаз. Эти компоненты содержатся в виде несущественных изоморфных примесей в минералах анализируемой парагенетической ассоциации, причем их присутствие не изменяет парагенетических отношений минералов и существенно не влияет на содержание других компонентов, что дает возможность не принимать их во внимание при построении диаграмм, т. е. приравнивать их содержание нулю;

2) *изоморфные* компоненты, которые в данной парагенетической ассоциации изоморфны и потому могут быть объединены в один суммарный компонент;

3) *обособленные* компоненты, каждый из которых выделяется в чистом виде или в соединении с вполне подвижными компонентами в виде особого минерала и не входит в состав остальных минералов данной парагенетической ассоциации, а если и входит в существенном количестве, то не изменяет их парагенетических отношений. Обособленные компоненты также не наносятся на фазовые диаграммы;

4) *избыточные* компоненты, представляющие существенную часть нескольких минералов и присутствующие во всех парагенетических ассоциациях данной группы в избытке, в виде общего для всей ассоциации компонента, т. е. минерала, сложенного данным компонентом, одним или в соединении с вполне подвижными компонентами. Избыточные компоненты также не наносятся на диаграммы состава, хотя и учитываются во всех выводах как фон;

5) *виртуальные* (англ. virtual — эффективный, потенциальный) компоненты — все остальные инертные компоненты, соотношение между которыми определяет разнообразие фаз (минералов) в данной парагенетической ассоциации. Именно они и наносятся на диаграммы состава.

Такой подход значительно облегчает применение правила фаз к анализу парагенетических ассоциаций, хотя иногда и необходимо пользоваться несколькими диаграммами состава, если число виртуальных компонентов больше трех или четырех.

Г Л А В А 2. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. Диаграммы состав — парагенезис

Представим себе, что исследованиями горной породы установлены в качестве главных ее минералов диопсид, гранат и кварц. Кроме того, в ней имеется рутил, небольшое количество амфибола, цоизита, слюды. Такая горная порода называется эклогитом.

Изучение взаимоотношений минералов друг с другом показало, что амфибол, цоизит и слюда развиваются в качестве продуктов замещения по диопсиду и частично гранату. Диопсид же, гранат, кварц и рутил имеют признаки близко одновременной кристаллизации, хотя гранат и рутил имеют лучшую огранку, чем диопсид. Каких-либо реакционных границ, следов замещения этих минералов друг другом не установлено. Нет признаков и резко одновременного выделения, таких, например, как секущие жилки диопсида в гранате.

Таким образом, в рассматриваемом парагенезисе имеется две парагенетические ассоциации: 1) первичная — диопсид+гранат+кварц+рутил и 2) вторичная — амфибол+цоизит+слюда.

Выясним особенности первичной ассоциации — равновесна она или нет, какие минералы ей могут соответствовать, каковы должны быть особенности их состава, каково положение ее среди других, близких по условиям образования парагенетических ассоциаций. Следует учесть прежде всего то, что минералы, слагающие эту ассоциацию, образованы близко одновременно, т. е. условия температуры и давления в момент их кристаллизации можно принять постоянными. Следовательно, этот парагенезис можно анализировать как изолированную систему, тем более что никаких признаков присутствия в ней вполне подвижных компонентов нет.

Химическое изучение минералов этой ассоциации показало, что они имеют состав, в основном отвечающий формулам: $(Ca, Mg, Fe)_3 \times (Al, Fe)_2 Si_3 O_{12}$ — для граната, $(Ca, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_2 O_6$ — для диопсида, SiO_2 — кварц, TiO_2 — рутил. Кроме того, в них установлены небольшие примеси MnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 , Na_2O и K_2O (не более десятых долей процента) и немного воды за счет вторичных минералов.

Состав всей системы может быть выражен окислами: CaO , MgO , FeO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 , Na_2O , K_2O , H_2O , т. е. она оказывается четырнадцатикомпонентной. Однако, учитывая сказанное ранее, число компонентов можно уменьшить. Так, компоненты-примеси MnO , NiO , CoO , Cr_2O_3 можно не рассматривать. Можно исключить и TiO_2 — окисел, не входящий в существенных количествах ни в один из указанных минералов. Увеличение или уменьшение его количества не вызовет никаких изменений в других минералах, т. е. не вызовет никаких фазовых изменений. TiO_2 в этом случае является типичным примером обособленного компонента.

Отвлечшись на время от замещения Si на Al в пироксене, так как Al в первом приближении можно трактовать как компонент-примесь,

все остальные компоненты рассматриваемой парагенетической ассоциации, учитывая изоморфные замещения между ними, можно свести к четырем, а именно $R_2O = Na_2O + K_2O$, $RO = CaO + MgO + FeO$, $R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$ и SiO_2 .

Для изображения состава такой системы, очевидно, необходим тетраэдр с вершинами R_2O , RO , R_2O_3 и SiO_2 . Для удобства дальнейших построений вместо тетраэдра рассматривается его сечение, отвечающее постоянному содержанию R_2O , т. е. равносторонний треугольник состава с компонентами RO , R_2O_3 и SiO_2 в его вершинах.

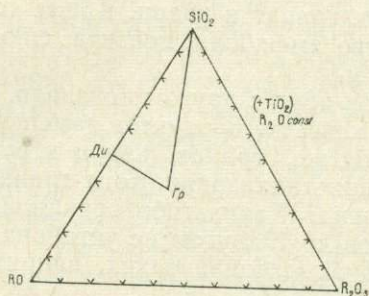


Рис. 37. Изображение состава основных минералов эклогитов — диопсида (Ди) и граната (Гр) на треугольнике $RO - SiO_2 - R_2O_3$.

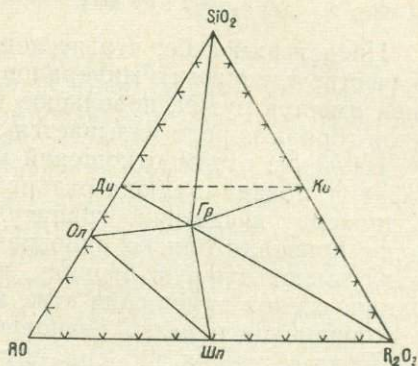


Рис. 38. Возможные ассоциации фаз (фазовые треугольники) в системе $RO - SiO_2 - R_2O_3$: $RO + Ол + Шп$; $Ол + Гр + Шп$; $Ол + Ди + Гр$; $Гр + Шп + R_2O_3$; $R_2O_3 + Гр + Ки$; $Ди + Гр + SiO_2$ и $Гр + SiO_2 + Ки$ или $Ди + Гр + Ки$ и $Ди + SiO_2 + Ки$ ($Ол$ — оливин, $Ди$ — диопсид, $Шп$ — шпинель, $Гр$ — гранат, $Ки$ — кyanит).

Составу диопсида, принимаемого пока в виде $(Ca, Mg, Fe)_2Si_2O_6 = 2(Ca, Mg, Fe)O \cdot 2SiO_2$, будет отвечать точка на середине стороны $RO - SiO_2$ диаграммы (рис. 37), поскольку $RO : SiO_2$ в диопсиде равно 1 : 1 и он состоит на 50% из RO и на 50% из SiO_2 .

Состав граната окажется внутри треугольника $RO - SiO_2 - R_2O_3$ на прямой $Ди - R_2O_3$ поскольку его можно представить в виде $3RO \cdot R_2O_3 \cdot 3SiO_2$, т. е. отношение $RO : SiO_2$ в нем, как и в диопсиде, равно 1 : 1. В то же время из сказанного ранее следует, что подобному отношению отвечает линия $Ди - R_2O_3$. Точка Гр будет иметь следующие координаты: 42,9% RO , 42,9% SiO_2 и 14,3% R_2O_3 . Соединив прямыми точку состава Гр с вершиной SiO_2 и точкой Ди, получим новый треугольник состава $Ди - Гр - SiO_2$, внутри которого должна находиться точка М, отвечающая исходной эклогитовой ассоциации: $Гр + Ди + SiO_2$.

Получив подобный треугольник, его можно использовать для определения количественных соотношений граната, диопсида и кварца в породе с помощью обычной методики определения координат точки М в треугольнике, вершинами которого являются в данном случае Ди, Гр и SiO_2 .

Рассматриваемый треугольник $RO - SiO_2 - R_2O_3$ отвечает ассоциациям при постоянном давлении и постоянной температуре, и правило фаз для подобной системы (при $p=0$) имеет вид $n = K - F$. Поскольку число компонентов K равно трем (RO, R_2O_3, SiO_2) и число фаз тоже равно трем ($Ди + Гр + SiO_2$), число степеней свободы должно быть рав-

но нулю. Из этого же следует, что при подобном выборе компонентов составы указанных минералов по отношению $RO : R_2O_3 : SiO_2$ должны быть постоянны — количество степеней свободы равно нулю, и в системе не может быть каких-то изменений в составе без нарушения ассоциации фаз.

Очевидно, что в любой трехкомпонентной системе при указанных условиях ее изображения число фаз не может быть больше трех, т. е. в таких системах не может быть парагенетических ассоциаций минералов, содержащих больше трех минералов с виртуальными компонентами. Этот вывод очень важен при анализе любых трехкомпонентных систем.

В то же время разобранная ассоциация является лишь частным случаем всего треугольника $RO - R_2O_3 - SiO_2$. Так, между точкой состава диопсида и RO на стороне $RO - SiO_2$ лежит точка, отвечающая оливину (Ол) $R_2SiO_4 = 2RO \cdot SiO_2$. Для ее нахождения, очевидно, на стороне $RO - SiO_2$ необходимо отложить от угла RO 33,3%, отвечающих молекулярному содержанию SiO_2 в оливине (рис. 38). На середине стороны $RO - R_2O_3$ необходимо отметить точку шпинели (Шп) $RO \cdot R_2O_3$, т. е. при 50% RO и 50% R_2O_3 . На середине стороны $SiO_2 - R_2O_3$ появится точка кианита (Ки) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Итак, кроме парагенетической ассоциации $Ди + Гр + SiO_2$, для этой системы возможны еще шесть тройных ассоциаций: $Ди + Гр + Ол$; $Ол + Гр + Шп$; $RO + Ол + Шп$; $Шп + Гр + R_2O_3$; $R_2O_3 + Гр + Ки$; $Гр + SiO_2 + Ки$, из которых ассоциация $RO + Ол + Шп$, учитывая особенности химизма природных систем, должна быть очень редкой для минералов.

Конечно, в каждом частном случае могут быть двухминеральные (на линиях $Ди - Гр$, $Ол - Гр$ и т. д.) и мономинеральные (в точках $Ди$, $Ол$, $Гр$ и т. д.) парагенетические ассоциации, когда состав системы попадает в точку на прямой между двумя фазами (двухминеральный парагенезис) или в точку одной из фаз (одноминеральный парагенезис).

Экспериментальное изучение системы $RO - SiO_2 - R_2O_3$ показало, что подобные парагенетические ассоциации характерны для сухой (безводной) системы, находящейся при высоких температурах (около $1500^\circ C$ и выше) и высоких давлениях (примерно от 22—23 до 40 кбар*).

Анализируя возможные парагенетические ассоциации в рассматриваемой системе, легко видеть, что поле $RO - Ол - Гр - Шп$, разделяемое на два трехфазных поля линией $Ол - Шп$, может быть поделено на два трехфазных поля и линией $RO - Гр$ с образованием ассоциаций $RO + Ол + Гр$ и $RO + Шп + Гр$. Вопрос о том, какая из этих границ будет иметь место, можно решить путем расчетов, основанных на принципе Ле-Шателье, или экспериментальным изучением этих реакций в условиях соответствующих давлений и температур. В рассмотренном случае подобной реакцией будет $4RO + Гр \rightleftharpoons 3Ол + Шп$ или $4(Mg, Fe, Ca)O + (Mg, Fe, Ca)_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12} \rightleftharpoons 3(Mg, Fe, Ca)_2SiO_4 + (Mg, Fe, Ca)(Al, Fe)_2O_4$.

Оказывается, что независимо от того, какое соотношение будет между MgO , CaO и FeO , а также между Al_2O_3 и Fe_2O_3 в системе, во всех случаях переход ассоциации $3RO + Гр$ к $3Ол + Шп$ сопровождается уменьшением объема. Этим объясняется то, что при высоком давлении и температуре, отвечающих ассоциации $Ди + Гр + Кв$, устойчивой будет ассоциация $Ол + Шп$, а не $RO + Гр$. Поэтому граница тройных парагенетических ассоциаций пройдет от $Ол$ к $Шп$, а не от RO к $Гр$.

* 1 кбар = 1000 бар ~ 1000 атмосфер.

То же относится к границам Ол — Гр и Шп — Гр, определяемым реакциями $2\text{Ди} + \text{Шп} \rightleftharpoons \text{Ол} + \text{Гр}$ и $3\text{Ол} + 4\text{R}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Гр} + 3\text{Шп}$.

Иное дело границы Гр — SiO_2 и Ди — Ки (показана пунктиром на рис. 38). Оказывается, в природных парагенетических ассоциациях может иметь место как одна, так и другая, причем какая именно определяется реакцией $3\text{Ди} + 2\text{Ки} \rightleftharpoons 2\text{Гр} + 2\text{SiO}_2$ или $3\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 \rightleftharpoons 2\text{R}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{SiO}_2$. Эта реакция идет под давлением слева направо, т. е. с уменьшением объема только тогда, когда в исходной системе количество СаО меньше критического. В этом случае граница идет по направлению Гр — SiO_2 и имеют место парагенетические ассоциации Ди + Гр + SiO_2 и Гр + Ки + SiO_2 , что и соответствует исходной парагенетической ассоциации эклогита Ди + Гр + SiO_2 .

Однако при содержании СаО в системе выше некоторой критической величины реакция пойдет в обратную сторону, т. е. вместо Гр и SiO_2 будут образовываться Ди и Ки. Появится граница Ди — Ки, и возникнут иные парагенетические треугольники: Ди — Гр — Ки и Ди — Ки — SiO_2 . Первый из них отвечает парагенетической ассоциации кианитовых эклогитов (Ди + Гр + Ки).

Подобная реакция показывает, что рассматриваемую систему можно изображать как трехкомпонентную лишь условно, так как на фазовые отношения влияет не только сумма $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{FeO} = \text{RO}$, но и относительное содержание СаО, т. е. отношение $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} : \text{CaO}$. Таким образом, эта система должна быть по крайней мере четырехкомпонентной, так как компонент RO необходимо разделить не менее чем на два: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ и СаО.

С этой точки зрения становится понятным, что при определенном соотношении $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} : \text{CaO}$ реакция $3\text{Ди} + 2\text{Ки} \rightleftharpoons 2\text{Гр} + 2\text{SiO}_2$ может как бы «застрять на месте», т. е. ей будет невыгодно идти ни в ту, ни в другую сторону. Возникнет четырехфазный парагенезис Ди + Ки + Гр + SiO_2 , что имеет место на самом деле в некоторых эклогитах.

Появление четырехфазного равновесия находится в прямой связи с тем, что эта система четырехкомпонентна, так как при постоянном значении интенсивных параметров и отсутствии степеней свободы, как это было задано исходными условиями, число фаз равно числу компонентов.

На выбранной тройной диаграмме точка четырехфазного равновесия отвечает точке пересечения линий Гр — SiO_2 и Ди — Ки. Однако из этой диаграммы нельзя сделать никаких выводов. Для дальнейшей детализации фазовых отношений нужна иная диаграмма, на которой удалось бы прежде всего взять за отдельные компоненты $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ и СаО.

Если сравнить составы всех минералов эклогитовой ассоциации, легко видеть, что во всех них присутствует SiO_2 . Поэтому SiO_2 можно взять в качестве избыточного компонента. Тогда состав исследуемой парагенетической ассоциации можно выразить снова тремя компонентами, взяв таковыми $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$, СаО и R_2O_3 (рис. 39) и считая SiO_2 избыточным компонентом. Последние обычно пишутся справа сверху от диаграммы.

Учитывая, что в нашей системе SiO_2 избыточен, очевидно, среди минералов мы будем иметь не окислы, как показано в вершинах треугольника, а соответствующие силикаты: вместо $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ — Ол, вместо СаО — силикат кальция волластонит (CaSiO_3), а вместо R_2O_3 — Ки.

В этой системе диопсид состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{CaO}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \times 2\text{SiO}_2$ окажется точно на середине стороны $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ — СаО, так как

отношение в нем $(\text{Mg, Fe})\text{O} : \text{CaO} = 1 : 1$, т. е. молекулярное содержание $(\text{Mg, Fe})\text{O} = \text{CaO}$ и составляет 50%, SiO_2 как избыточный компонент в этом случае не учитывается.

Ранее было отмечено, что в диопсиде часть Si может замещаться на Al. Это нельзя было отразить на треугольнике $\text{RO} - \text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$, но можно изобразить на рассматриваемой диаграмме. Очевидно, точка Ди на стороне $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO}$ будет отвечать диопсиду, не содержащему $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Ca}(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$. Если из этой точки провести линию в R_2O_3 , вершину диаграммы, то она, как было сказано ранее, будет со-

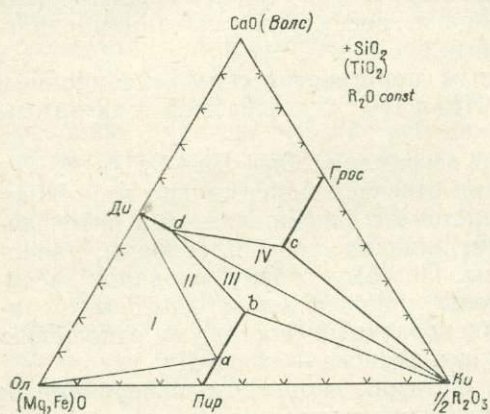


Рис. 39. Фазовые треугольники в системе $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO} - \frac{1}{2}\text{R}_2\text{O}_3$ при условии избытка SiO_2 , инертности TiO_2 и постоянном содержании щелочей R_2O : I — $\text{Ол} + \text{Гр}(a) + \text{Ди}$; II — $\text{Гр}(a-b) + \text{Ди}(\text{Ди}-d)$; III — $\text{Ди}(d) + \text{Гр}(b) + \text{Ки}$; IV — $\text{Ди}(d) + \text{Грос}(c) + \text{Ки}$; a, b, c — точки экстремального (предельного при данных P и T) состава граната; d — точка экстремального состава пироксена (диопсида); обозначения типа $\text{Гр}(a)$ или $\text{Ди}(\text{Ди}-d)$ относятся к гранату строго определенного состава, отвечающего точке a , или пироксену переменного состава от Ди до d соответственно.

ответствовать постоянному отношению $(\text{Mg, Fe})\text{O} : \text{CaO}$, т. е. тому, которое отвечает диопсиду. В то же время продвижение по этой прямой от Ди к вершине R_2O_3 будет соответствовать увеличению содержания в диопсиде R_2O_3 за счет замещения Si^{4+} на Al^{3+} у диопсида с формулой $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$. Твердый раствор $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}$ ограничен, и максимально возможное содержание Al в диопсиде при выбранных температуре и давлении будет отвечать точке d . Отрезок Ди — d соответствует диопсиду в виде твердого раствора $\text{Ca}(\text{Mg, Fe})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$.

На диаграммах состав — парагенезис отрезки прямых, отвечающих минералам переменного состава, принято изображать утолщенными линиями.

На стороне $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \frac{1}{2}\text{R}_2\text{O}_3$ необходимо изобразить точку, отвечающую Mg, Fe-гранату — пироп-альмандину. Его состав отвечает формуле $(\text{Mg, Fe})_3(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = 3(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Поскольку SiO_2 является избыточным компонентом, при нанесении на диаграмме учитывается лишь отношение $(\text{Mg, Fe})\text{O} : (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3$, равное в пироп-альмандине 3 : 1. Таким образом, чтобы получить точку Mg, Fe-граната на оси $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3$, необходимо отложить 75% компонента $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ и 25% компонента R_2O_3 . Однако это создает некоторые неудобства при анализе возникающих парагенетических ассоциаций из-за близости точки Mg, Fe-граната к стороне $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO}$. Поэтому целесообразнее брать в вершине треугольника не R_2O_3 , а $\frac{1}{2}\text{R}_2\text{O}_3$. Тогда отношение компонентов, отвечающее пироп-альмандину, можно представить в виде $3(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 2\text{R}_2\text{O}_3$ и точка, отвечающая ему, должна, очевидно, соответствовать 60% $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ или 40% $2\text{R}_2\text{O}_3$. Эта точка обозначена на рис. 39 в виде Пир.

Точно так же на стороне $\text{CaO} - \frac{1}{2}\text{R}_2\text{O}_3$ можно получить точку, отвечающую кальциевому гранату — гроссуляру $(\text{Грос}) - \text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2 \times \text{Si}_3\text{O}_{12}$.

Обе точки можно соединить линией, параллельной стороне $(\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{CaO}$, отвечающей постоянному содержанию R_2O_3 , т. е. твердым растворам гранатов от пироп-альмандина (Пир) до гроссуляра (Грос). Однако полной смешимости в этом случае не наблюдается. С одной стороны, имеется твердый раствор от пироп-альмандинового граната к гроссуляру до точки b , отвечающей предельному содержанию гроссуляра в пироп-альмандиновом гранате. С другой стороны, имеется ограниченный твердый раствор пироп-альмандинового граната в гроссуляре от чистого гроссуляра (Грос) до граната состава c .

Как и в диопсидовом твердом растворе, оба ограниченных твердых раствора на основе пироп-альмандина и гроссуляра показаны на диаграмме (рис. 39) утолщенными линиями.

Наиболее интересным природным парагенетическим ассоциациям минералов отвечают поля I, II, III и IV описываемой диаграммы (рис. 39).

Поле I соответствует трехфазной ассоциации $\text{Ол} + \text{Ди} + \text{Гр}$ (a)*. Как уже говорилось, подобная ассоциация отвечает максимально возможному числу фаз в трехкомпонентной системе с фиксированными интенсивными параметрами. Она не допускает никаких степеней свободы; равновесия, отвечающие ей, невариантны. Поэтому гранат, входящий в состав подобных ассоциаций (оливиновые пироксениты, гранатовые перидотиты), должен иметь строго фиксированный состав по отношению $(\text{Mg, Fe})\text{O} : \text{CaO}$, отвечающий точке a , а диопсид — точке Ди .

Поле II характеризуется двумя фазами: диопсидом с переменным составом от Ди до d и гранатом также переменного состава в пределах от a до b . Исчезновение одной фазы по сравнению с полем I (двухфазный парагенезис) приводит к появлению еще одной степени свободы. В данном случае это возможность изменения состава диопсида (от Ди до d) или граната (от a до b). В то же время произвольно меняться может состав только одной фазы — степень свободы лишь одна. Поэтому каждому составу граната соответствует строго определенный состав диопсида.

Это имеет место и на самом деле для распределения Mg , Fe , Ca и Al между диопсидом и гранатом в бескианитовых эклогитах, характеризующихся парагенетической ассоциацией $\text{Ди} + \text{Гр} + \text{SiO}_2$ (кварц как избыточный компонент).

Поле III отвечает трехфазной ассоциации $\text{Ди} (d) + \text{Гр} (b) + \text{Ки}$, причем составы диопсида и граната строго фиксированы. Эта ассоциация отвечает кианитовым эклогитам.

Поле IV, характерное для гроспидитов, имеет по набору минералов тот же парагенезис, однако гранат в этих ассоциациях резко отличается высоким содержанием кальция — $\text{Гр} (c)$ по сравнению с гранатом кианитовых эклогитов — $\text{Гр} (b)$.

Предельные составы, подобные составу диопсида d и граната — a , b и c , называются *экстремальными*. Их определение имеет очень большое значение для правильного анализа парагенетических ассоциаций минералов и условий их образования.

Разобранные отношения могут изменяться при появлении дополнительных виртуальных компонентов, например при необходимости разделения компонента $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ на два — MgO и FeO , т. е. в зависимо-

* $\text{Гр}(a)$ означает гранат, отвечающий составу точки a на парагенетической диаграмме (рис. 39). Аналогичные обозначения используются и в других случаях, например $\text{Гр}(c)$, $\text{Ди}(d)$ и т. д.

ти от отношения $MgO:FeO$, точно так же, как было показано для $(Mg, Fe)O:CaO$.

Если появляется необходимость учитывать и это отношение, каждая из конкретных диаграмм $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ будет отвечать не только определенным давлению и температуре, но и фиксированному отношению $FeO:MgO$. Влияние этого отношения на парагенетические ассоциации можно показать, построив ряд диаграмм при различных величинах $FeO:MgO$ и расположив их, например, в последовательности увеличения этого отношения.

Таким же способом можно отразить влияние на парагенетические ассоциации других виртуальных компонентов. Подобная методика используется и для выяснения роли вполне подвижных компонентов, о чем подробнее сказано ниже.

Диаграмма состав — парагенезис не только позволяет установить основные парагенетические ассоциации для каждой системы, но и выяснить, какие из них являются *запрещенными*. Так, из диаграммы $(Fe, Mg)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ для эклогитов следует, что ассоциации $Ol + Di + Gr$ (*a*) и Di (*d*) + $Ki - Gr$ (*b*) взаимоисключаются. Таким образом, в первой из них не может быть Di (*d*) или Gr (*b*), так же как во второй Ol , Di или Gr (*a*).

Запрещенными являются парагенетические ассоциации минералов, относящихся к разным фазовым треугольникам системы (диаграммы) или, тем более, разделенных одним или большим числом фазовых треугольников.

§ 2. Диаграммы химический потенциал — парагенезис

Определить *химический потенциал* компонента *i* можно как приращение внутренней энергии системы при добавлении к ней одной грамм-молекулы компонента *i*. Химический потенциал имеет, таким образом, размерность энергии на моль. Его значение для системы можно иллюстрировать следующими примерами.

При нагревании пирит FeS_2 начинает диссоциировать на FeS и S . При нагревании пирротина FeS с серой можно получить пирит. Эти взаимоотношения можно выразить уравнением: $FeS + S \rightleftharpoons FeS_2$. Реакция слева направо протекает с увеличением в системе содержания серы или, пользуясь понятием химического потенциала, при возрастании химического потенциала серы (μ_S).

Из соединений железа, кроме пирротина и пирита, в природе широко распространены магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 . Переход первого в последний можно представить реакцией $2Fe_3O_4 + O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3$. Следовательно, при увеличении в системе химического потенциала кислорода μ_O магнетит переходит в гематит.

Если в системе может изменяться не только химический потенциал кислорода, но и серы, появятся уравнения типа $4FeS + 3O \rightleftharpoons 2FeS_2 + Fe_2O_3$. В такой системе могут существовать, например, фазы (минералы) FeS , FeS_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 как самостоятельно, так и определенными парагенетическими ассоциациями. Какой из минералов образуется и в какой он ассоциации находится, определяется химическими потенциалами μ_S и μ_O . Эту зависимость удобно выразить графически на

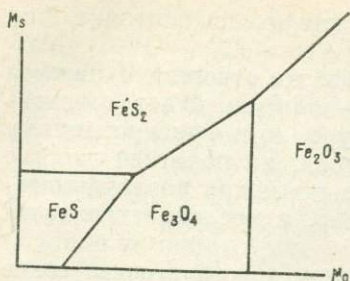


Рис. 40. Схематическая диаграмма химический потенциал — парагенезис (μ_S и μ_O — химические потенциалы серы и кислорода; FeS — пирротин, FeS₂ — пирит, Fe₃O₄ — магнетит, Fe₂O₃ — гематит).

диаграмме химический потенциал — парагенезис. При изменении в системе двух химических потенциалов такую диаграмму можно изобразить в двухмерном пространстве с осями μ_S и μ_O (рис. 40).

Подобная диаграмма напоминает фазовую диаграмму простейшей однокомпонентной системы: имеются два изменяющихся интенсивных параметра μ_S и μ_O , и правило фаз для такого случая имеет вид $F = K - n + 2$.

Рассматриваемую систему можно представить как часть трехкомпонентной системы Fe — S — O. Она является открытой системой с переменным значением химических потенциалов S и O, т. е. кислород и сера вполне подвижные компоненты. В то же время инертным будет всего один компонент — железо. Таким образом, учитывая все ранее сказанное, к ней следует применять правило фаз, как к однокомпонентной системе, т. е. при $K=1$. При этом число степеней свободы связано с числом фаз следующим образом:

Число фаз	Число степеней свободы
1	2
2	1
3	0

Сказанное полностью соответствует приведенной диаграмме (рис. 40), где выделены поля существования отдельных фаз FeS, FeS₂, Fe₃O₄ и Fe₂O₃, для точек которых характерны две степени свободы (в каждом поле фаза одна), линии двухфазного моновариантного равновесия, например FeS+FeS₂, FeS₂+Fe₃O₄ и т. д., тройные точки поливариантного равновесия: FeS+FeS₂+Fe₃O₄ и FeS₂+Fe₃O₄+Fe₂O₃.

В подобной диаграмме Fe₂O₃ не может находиться в равновесном состоянии с FeS. Тройные же парагенетические ассоциации FeS+FeS₂+Fe₃O₄ и FeS₂+Fe₂O₃+Fe₃O₄, характерные для строго фиксированных величин μ_S и μ_O , могут быть использованы как критерии соответствующих величин потенциалов серы и кислорода в минералообразующей среде. Конечно, нельзя забывать о том, что все это справедливо лишь для фиксированного значения других интенсивных параметров, прежде всего температуры и давления.

На практике вместо химических потенциалов чаще всего пользуются величинами, им пропорциональными, которые сравнительно легко измерить: упругостью (фугитивностью) летучих компонентов — в нашем случае их можно обозначить через f_S и f_O , парциальным давлением (p_S и p_O), активностью веществ в растворах (a_S и a_O), концентрациями (C_S и C_O) и т. д.

§ 3. Мультидиаграммы

До сих пор разбирались либо диаграммы состав — парагенезис, отражающие зависимость парагенетической ассоциации от виртуальных компонентов, либо диаграммы типа химический потенциал — парагенезис. Однако в природе в большинстве случаев парагенетические ассоциации определяются составом среды, отражаемой виртуальными компо-

нентами, и химическими потенциалами вполне подвижных компонентов. Поэтому часто строятся совмещенные диаграммы — мультидиаграммы.

Для знакомства с мультидиаграммой воспользуемся результатами, полученными Д. С. Коржинским при изучении парагенетических ассоциаций минералов лазуритовых месторождений Прибайкалья. В этих месторождениях установлены следующие минералы: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, шпинель MgAl_2O_4 , форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}]_4$, флогопит $\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$, лазурит $6\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot (\text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{NaCl})$.

Таким образом, в данной системе в качестве компонентов выступают CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , H_2O , CO_2 , S , SO_3 , Cl . Кроме того, в небольших количествах в виде изоморфной примеси, главным образом к форстериту и флогопиту, содержится FeO . Общее число компонентов в системе равно 13.

При парагенетическом анализе все они могут быть разделены на следующие группы:

- 1) FeO — компонент-примесь, не учитываемая при построении диаграммы;
- 2) CaO — избыточный компонент, что находит выражение в обычно большом количестве CaCO_3 , избыточного во всех наблюдавшихся ассоциациях;
- 3) MgO , Al_2O_3 , SiO_2 — виртуальные инертные компоненты, которые следует положить в основу при построении парагенетической диаграммы состав — парагенезис;
- 4) K_2O , Na_2O , H_2O , CO_2 , S , SO_3 , Cl — вполне подвижные компоненты.

Как уже отмечалось, удобнее всего графики, изображаемые на плоскости в двух координатах, например как было рассмотрено выше для однокомпонентной системы Fe , фазовый состав которой определялся двумя вполне подвижными компонентами — кислородом и серой, т. е. задавался их химическими потенциалами.

Химический состав минералов, встречающихся в описываемых лазуритовых месторождениях, определяется прежде всего концентрацией K_2O (в парагенетической ассоциации должен появиться K -минерал, каким является флогопит) и Na_2O (в ассоциации появляется лазурит). Если эти два компонента взять за основу построения парагенетической диаграммы, их химические потенциалы должны откладываться на координатных осях, а содержание остальных вполне подвижных компонентов должно быть постоянным, т. е. не изменяться для рассматриваемой системы.

Кроме того, при построении треугольника состав — парагенезис для упрощения вместо лазурита $6\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot (\text{Na}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{SO}_4, 2\text{NaCl})$ нанесем нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, поскольку по принятым условиям концентрации (химические потенциалы) S , SO_3 и Cl являются постоянными.

Возможные фазовые отношения в этом случае будут такими, как изображено на рис. 41.

Из рис. 41 видно, что для перечисленных минералов лазуритовых месторождений Прибайкалья возможно 10 тройных парагенетических ассоциаций: 1) Дол + Фор + Фл;

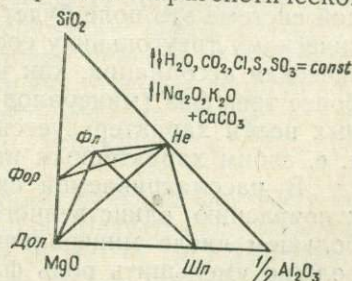


Рис. 41. Возможные фазовые парагенетические ассоциации в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl} - \text{S} - \text{SO}_3$ при CaCO_3 в качестве избыточного компонента, Na_2O , K_2O — вполне подвижных компонентах и при постоянном содержании S , SO_3 , H_2O , CO_2 , Cl .

2) Дол+Фл+Шп, 3) Шп+Фл+Не, 4) Дол+Фор+Шп, 5) Фор+Шп+Фл, 6) Шп+Фор+Не, 7) Дол+Шп+Не, 8) Фор+Фл+Не, 9) Дол+Фл+Не, 10) Дол+Фор+Не*. При этом многие границы пересекаются, например Дол—Фл и Фор—Шп, Фл—Шп и Фор—Не и т. д.

При анализе диаграммы химический потенциал — парагенезис, построенной ранее для одного инертного компонента (Fe), было показано, что трехфазное равновесие отвечает неинвариантному состоянию и изображается точкой при постоянных значениях μ_S и μ_O . Двухфазные равновесия моновариантны и изображаются линиями двухфазного равновесия, выходящими из тройной точки. Наконец, однофазные поля отвечают двухвариантному состоянию системы.

Для лазуритовых пород анализ парагенетических ассоциаций можно вести по той же схеме, учитывая, однако, что в системе имеется не один, а три инертных компонента — MgO , SiO_2 и Al_2O_3 , тогда как вполне подвижных также два — K_2O и Na_2O .

График этой сложной системы (рис. 42) в своей основе имеет горизонтальную ось μ_{Na_2O} и вертикальную μ_{K_2O} . На нем при определенных значениях μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} будет существовать точка неинвариантного равновесия (А), однако по сравнению с ранее рассмотренной системой (Fe) в ней будут сосуществовать не три, а пять фаз: Фл+Дол+Не+Фор+Шп, поскольку число компонентов в этом случае на два больше, т. е. равно трем. Действительно, правило фаз при двух интенсивных параметрах (μ_{K_2O} и μ_{Na_2O}) имеет вид $F=K-n+2$. При $n=0$ $F=K+2$. Для рассматриваемой системы $K=3$ и $F=3+2=5$.

Из неинвариантной точки А должны расходиться линии четырехфазного моновариантного равновесия: 1) вертикально вниз, отвечающая реакции $Фор+Шп \rightleftharpoons Не+Дол$ и далее по часовой стрелке; 2) $Фл+Шп \rightleftharpoons Фор+Не$, 3) $Фл+Дол \rightleftharpoons Фор+Шп$ (горизонтальная линия); 4) $Фл+Шп \rightleftharpoons Дол+Не$, 5) $Фл+Дол \rightleftharpoons Фор+Не$.

Эти линии соответствуют линиям двухфазного равновесия однокомпонентных систем химический потенциал — парагенезис.

Между ними, как и в однокомпонентных системах, должны находиться поля дивариантных равновесий, однако если в однокомпонентной системе в каждом таком поле была лишь одна фаза, в трехкомпонентной системе это поле будет отвечать определенному тройному парагенетическому треугольнику состав — парагенезис, причем каждая парагенетическая ассоциация, как и в случае с эклогитом, может содержать не более трех фаз (минералов). Таким образом, каждое из этих дивариантных полей характеризуется своим треугольником состав — парагенезис, т. е. своим характерным набором парагенетических ассоциаций.

В рассматриваемой системе повышение μ_{K_2O} должно приводить к появлению единственного калиевого минерала — флогопита во все большем числе минеральных ассоциаций. Наоборот, снижение μ_{K_2O} должно уменьшить роль флогопита, а увеличение μ_{Na_2O} , сопровождающееся образованием нефелина (лазурита), — увеличить роль последнего в парагенетических ассоциациях.

Сказанное хорошо видно на диаграмме (рис. 42). Так, верхний левый ее угол, отвечающий максимальному значению μ_{K_2O} и минимальному значению μ_{Na_2O} , характеризуется треугольником состав — парагенезис с тремя парагенетическими ассоциациями, содержащими флогопит: 1) Фл+Фор+Дол, 2) Фл+Дол+Шп, 3) Фл+Шп+Не. В то же

* Дол — доломит, Не — нефелин, Фл — флогопит, Фор — форстерит, Шп — шпидель.

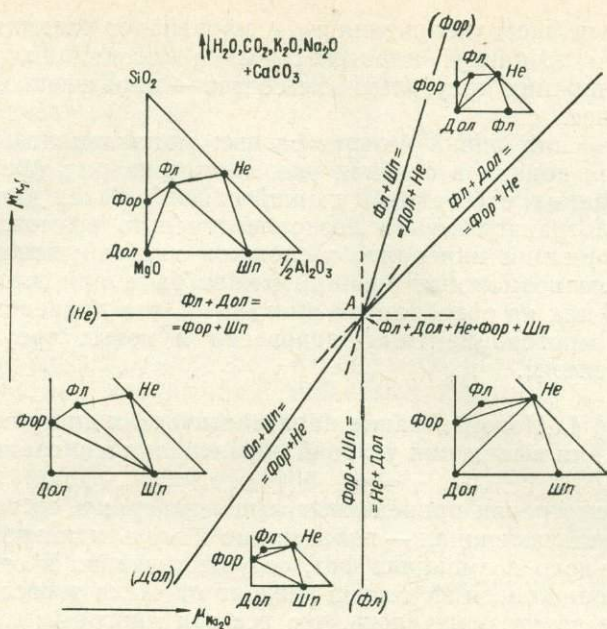


Рис. 42. Мультидиаграмма парагенетических ассоциаций метасоматических лазуритовых месторождений архея Прибайкалья (по Д. С. Коржинскому). μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} — химические потенциалы K_2O и Na_2O соответственно.

время нефелин отвечает лишь одной, последней из перечисленных парагенетических ассоциаций.

Снижение роли K_2O (уменьшение μ_{K_2O}) при том же или более низком μ_{Na_2O} приводит к реакции $Фл + Дол \rightleftharpoons Фор + Шп$, которой соответствует определенная величина μ_{K_2O} . Возникают новые парагенетические взаимоотношения и число ассоциаций с флогопитом сокращается до двух: 1) $Фл + Фор + Шп$ и 2) $Фл + Шп + Не$. Нефелин и здесь встречается лишь в одной (последней из перечисленных) парагенетической ассоциации. Кроме того, появляется новая ассоциация: $Фор + Дол + Шп$.

При некотором увеличении μ_{Na_2O} происходит реакция $Фл + Шп \rightleftharpoons Фор + Не$. Новый парагенетический треугольник отвечает лишь одной ассоциации с флогопитом: $Фл + Фор + Не$. Зато нефелин входит в две ассоциации, и, кроме указанной, для него характерна ассоциация $Не + Фор + Шп$.

При дальнейшем увеличении μ_{Na_2O} происходит реакция $Фор + Шп \rightleftharpoons Не + Дол$, и новое двухвариантное поле характеризуется парагенетическими ассоциациями, три из которых содержат Не: 1) $Не + Шп + Дол$, 2) $Не + Дол + Фор$, 3) $Не + Фор + Фл$. Флогопит остается лишь в одной.

К этому же фазовому треугольнику можно прийти от исходного треугольника, находящегося в левом верхнем углу, и иным путем. Так, при сохранении μ_{K_2O} и повышении μ_{Na_2O} при определенных значениях последнего произойдет реакция $Фл + Шп \rightleftharpoons Дол + Не$ и возникнут парагенетические ассоциации, для двух из которых характерен флогопит: 1) $Фл + Фор + Дол$ и 2) $Фл + Дол + Не$. Таким образом, число ассоциаций с флогопитом сократится с трех до двух и, кроме последней из указанных выше ассоциаций с флогопитом, нефелин будет характерен также для парагенетической ассоциации $Не + Дол + Шп$.

При дальнейшем увеличении $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ произойдет реакция $\text{Фл} + \text{Дол} \rightleftharpoons \text{Фор} + \text{Не}$ и возникнут парагенетические ассоциации, характеризующиеся правым нижним треугольником состав — парагенезис, который был разобран ранее.

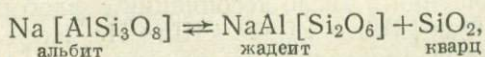
В обозначении линий четырехфазных моновариантных равновесий принято на их концах в скобках указывать минерал (фазу), не участвующий в реакции, отвечающей данной прямой. Такая диаграмма носит название мультидиаграммы и позволяет оценить возможные парагенетические ассоциации минералов в сложной многокомпонентной мульти-системе. Число возможных реакций может быть при этом значительно больше пяти, как на разобранной диаграмме, что приведет к появлению новых линий многовариантных равновесий и новых треугольников состав — парагенезис.

§ 4. Использование парагенетических диаграмм для выяснения условий образования минералов

При рассмотрении приведенных выше диаграмм состав — парагенезис, химический потенциал — парагенезис и мультидиаграммы было показано, как число возможных фаз, сосуществующих в одной парагенетической ассоциации, и их состав зависят от числа и состава компонентов. В то же время отмечалось, что все эти диаграммы являются изобарически-изотермическими, т. е. отвечают строго определенным величинам P и T . Теперь остановимся на вопросе, каким путем можно выяснить эти величины и как определять, при каких химических потенциалах отдельных компонентов могут существовать в открытых системах те или иные парагенетические ассоциации.

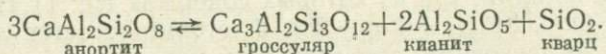
Можно использовать два способа — теоретический, расчетный, и экспериментальный.

Простейший расчетный способ был уже частично использован при определении, например, сдвига химической реакции под влиянием давления или изменения химического потенциала. Так, для иллюстрации применения принципа Ла-Шателье приводилась реакция



идущая под давлением слева направо, так как объем правой части равновесия меньше левой*. Из этой реакции следует, что альбит является минералом парагенетических ассоциаций, образующихся при более низком давлении. При более высоком давлении за счет него, т. е. при том же суммарном химическом составе, возникнет ассоциация жадеит + кварц.

Точно так же разобранная эклогитовая парагенетическая ассоциация исключает присутствие анортита, разлагающегося под давлением по реакции



Наоборот, анортит (Ан) характеризует породы более низких давлений, например так называемые гранулиты, в которых он может находиться в ассоциации $\text{Ан} + \text{Гр} + \text{Ди} + \text{SiO}_2$, причем состав граната и диопсида, естественно, иной, нежели в эклогитах.

Ранее отмечалось, что повышение химического потенциала серы приводит к образованию за счет пирротина пирита. Пирит может обра-

* При оценке направления реакции важно учитывать также изменение энтальпии отдельных соединений, чем в данном случае для простоты мы пренебрегаем.

зовываться при повышении потенциала серы и за счет магнетита или гематита (см. рис. 40). Такие же рассуждения касались и химического потенциала кислорода.

Подобный подход позволяет сравнительно просто установить принципиальный ход изменения парагенетических ассоциаций в зависимости от различных интенсивных параметров. Зная это, можно при сопоставлении парагенетических ассоциаций минералов, особенно изохимического, т. е. одинакового валового химического, состава, делать выводы о принципиальном ходе изменений интенсивных параметров, приводящих к той или иной парагенетической ассоциации или к их смене, т. е. выявить последовательность изменения этих параметров в ходе того или иного процесса и, наоборот, изменение парагенетических ассоциаций в зависимости от изменения интенсивных параметров.

Имеются более строгие методы расчета, позволяющие точно определить границы между отдельными фазами в зависимости от интенсивных параметров, тангенсы углов наклона соответствующих кривых и получить кривые реакций в любых координатах, т. е. рассчитать соответствующие диаграммы состояния. Для этой цели используются различные термодинамические константы веществ, подробно рассматриваемые, как и методы указанных расчетов, в курсах физической химии и термодинамики.

Экспериментальное изучение диаграмм состояния позволяет установить характеристики интенсивных параметров для парагенетических ассоциаций опытным путем. Так, при изучении диаграммы плавкости системы базальт \rightleftharpoons эклогит были установлены границы устойчивости каждой из минеральных ассоциаций, отвечающих указанным породам, опытным путем. Этим же путем были построены границы плавления подобной системы и верхние пределы ее устойчивости, отвечающие переходу кварца в более плотную модификацию SiO_2 — коэсит. Из подобной диаграммы (рис. 43) можно получить величины P и T , в пределах которых может существовать каждая из указанных парагенетических ассоциаций. Зная их, подобные данные, с известной оговоркой, можно переносить и на соответствующие природные парагенетические ассоциации (породы).

При таком переносе осторожность в первую очередь требует изохимического сходства природной системы с экспериментальной и особого внимания к вполне подвижным компонентам, прежде всего воде и углекислоте.

Для маркировки природных парагенетических ассоциаций по давлению можно использовать отдельные полиморфные модификации (подобный способ уже применен на только что рассмотренной диаграмме плавкости системы базальт \rightleftharpoons эклогит для ограничения верхней границы эклогитовой ассоциации прямой перехода кварца в коэсит). Можно использовать и резуль-

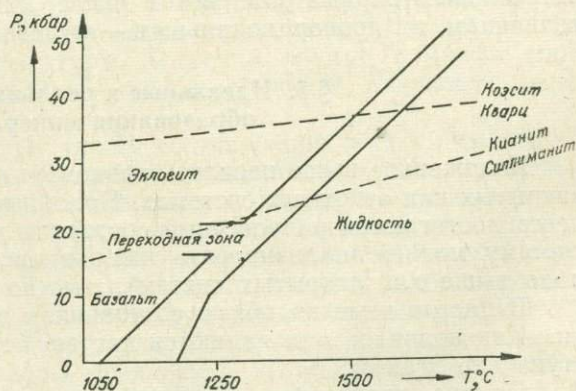


Рис. 43. P — T -диаграмма с границами перехода базальт \rightleftharpoons эклогит \rightleftharpoons расплав. Пунктиром показаны линии полиморфного превращения пар: кванит \rightleftharpoons силлиманит и кварц \rightleftharpoons коэсит.

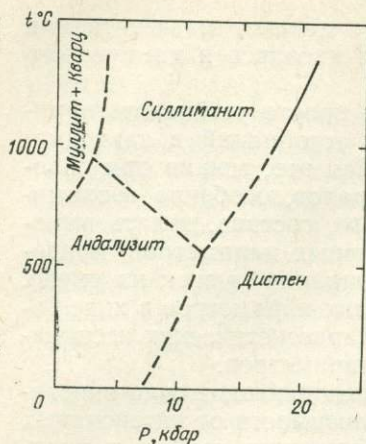


Рис. 44. P—T-диаграмма однокомпонентной системы Al_2SiO_5 .

разования имеют и минералы переменного состава. Так, при рассмотрении эклогитовой ассоциации с помощью диаграммы $(Mg, Fe)O - CaO - \frac{1}{2} R_2O_3$ было показано, что кианитовые эклогиты должны характеризоваться экстремальными (предельными) диопсидом и пироп-альмандином. В то же время этот состав отвечает лишь постоянной температуре и давлению. Установление изменения экстремального состава диопсида и граната в кианитовых эклогитах в зависимости от температуры и давления может позволить использовать эти минералы как геологические термометры или геологические барометры, т. е. по ним определять температуру и давление процесса их образования в природе.

Для этих же целей можно использовать и сосуществующие пары минералов переменного состава, какими являются, например, диопсид (состава от Ди до *d*) и гранат (состава от *a* до *b*) в бескианитовых эклогитах, т. е. в ассоциации Ди+Гр+кварц. В этих условиях определяют обычно коэффициенты распределения одних и тех же элементов (например, Mg и Fe) между сосуществующими минералами и их изменения в зависимости от *T* и *P*.

Все сказанное о *T* и *P* в той же мере относится к любым другим интенсивным параметрам, в том числе химическим потенциалам или величинам, им пропорциональным — фугитивности, активности и т. д.

§ 5. Идеальные и реальные условия образования минералов

Изложенное выше касалось равновесных процессов, протекающих в закрытых или открытых системах. Подобные условия, когда в ходе процесса достигаются равновесные состояния или когда рассматриваемую систему можно анализировать как равновесную (так, как это было сделано выше для открытых систем), можно определить как идеальные.

В чистом виде подобные состояния в природе исключительно редки. Как правило, они являются частью более сложных процессов, их ступенью, этапом.

Однако, кроме этого, в природе могут иногда протекать процессы резко неравновесные. Они наиболее характерны либо для условий резкой смены физико-химических параметров (кристаллизация эффузивных пород, образование порфировых пород, особенно с основной массой в виде стекла, процессы, сопровождающиеся различными взрывами), ли-

таты исследования полиморфных модификаций в других однокомпонентных системах, например, Al_2SiO_5 (рис. 44). Как отмечалось, особую ценность в этом случае для целей геологической термо- и барометрии представляют парагенетические ассоциации, одновременно содержащие все три полиморфные модификации Al_2SiO_5 , т. е. отвечающие невариантному трехфазному равновесию и строго фиксированным значениям *T* и *P*. Обнаружив их, можно сделать вывод, что данная ассоциация возникла именно при этих параметрах, хотя, к сожалению, парагенетические ассоциации, отвечающие невариантным равновесиям, в природе, естественно, очень редки.

Большой интерес для определения температур и давлений процессов минералооб-

бо для низких температур, когда резко снижается скорость диффузии, особенно в твердом теле, что затрудняет достижение равновесных состояний. Неравновесные процессы характерны также для метастабильных состояний и коллоидов.

Процессы образования, изменения и разрушения минералов в природе обычно тесно связаны. В чистом виде образование, например кристаллизация из расплава или рассола, или разрушение (например, выщелачивание тех же солей) минералов проходят очень редко. В большинстве случаев образование новых минералов тесно связано с разрушением и изменением ранее существовавшего комплекса.

Следует разделять процессы изменения минералов: а) идущие с разрушением кристаллической структуры, б) не затрагивающие кристаллической структуры и не приводящие к образованию новых минеральных видов (случай изоморфного или ионного замещения, например превращение микроклина в амазонит).

Некоторые минералы существуют столь короткое время, что А. Е. Ферсман предложил для их обозначения специальный термин — *хроноксены* (враждебные времени), т. е. минералы, разрушающиеся при том же геологическом процессе, при котором происходит их образование. К таким минералам относится сульфат закиси железа, являющийся промежуточным, малоустойчивым звеном при образовании сульфата окиси железа за счет пирита в зоне окисления.

Близок к ним по своим свойствам и феррибрусит $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{OH})_2$, который, будучи извлеченным на поверхность, разрушается буквально на глазах за счет окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . Быстрые изменения претерпевает в этих условиях и вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, превращающийся в считанные минуты из бесцветного или белого в ярко-синий при окислении Fe^{2+} в Fe^{3+} . Ломонит после извлечения из породы или при обнажении на поверхности Земли в течение нескольких дней переходит в леонгардит, становится мутным, легко рассыпается в порошок. Таких примеров достаточно много.

В то же время еще большее число минералов способно очень долго сохраняться в состоянии ложного равновесия при термодинамических условиях, резко отличающихся от условий их образования и состояния их равновесия со средой, из которой произошло их выделение. Такое ложное равновесие связано с большой инерцией кристаллической структуры, и возникновение нового процесса изменения и особенно разрушения минерала требует преодоления «энергетического порога».

В связи с этим особое значение приобретает прочность (энергия) кристаллической структуры. С точки зрения химизма минералов можно назвать по крайней мере два фактора, влияющих на ее величину.

На прочность структуры влияет состав соединения. Наименее устойчивы соли сильных кислот и слабых оснований, т. е. соли, которые, как известно из химии, наиболее склонны к образованию основных и кислых солей (гидролизу). Для соединения нейтрального типа (при соответствии силы кислоты и основания) прочность кристаллической структуры увеличивается от солей сильных кислот к солям слабых кислот.

Вторым важнейшим фактором, определяющим прочность структуры, является координационное число. Увеличение КЧ определенного катиона повышает устойчивость соединения и наоборот. Наиболее четко это видно на примере силикатов Al (КЧ Al равно 6) и алюмосиликатов (КЧ Al равно 4). Первые гораздо устойчивее, чем вторые. Благодаря этому в целом проявляется тенденция перехода алюмосиликатов в силикаты алюминия.

§ 6. Температура и давление процессов минералообразования

Температура и давление — важнейшие факторы, определяющие направление и скорость большинства процессов минералообразования.

В некоторых случаях эти параметры доступны непосредственному измерению. Однако гораздо чаще выводы о температуре и давлении процесса делаются косвенно, по результатам исследования соответствующих систем в лабораторных условиях, изучения их диаграмм состояния или путем теоретических расчетов.

Непосредственные измерения температуры при процессах минералообразования легче всего проводить в поверхностных условиях. Основная масса процессов, протекающих в поверхностных условиях, характеризуется минимальными температурами, которые можно принять примерно равными 0°C . С другой стороны, температуру можно непосредственно измерить в горячих источниках, фумаролах вулканов, лавовых потоках и озерах. При этом наиболее высокую температуру затвердевания имеют основные магмы, температура кристаллизации которых на поверхности обычно не выше $1200\text{—}1300^{\circ}\text{C}$.

Наиболее высокие из известных температур образования минералов на земной поверхности соответствуют, очевидно, редкому случаю кристаллизации магнетита из магнетитовых потоков (лавы), известных в Чили, температура которых должна была быть выше 1500° — температуры плавления магнетита.

На глубине с повышением давления в зависимости от содержания летучих компонентов проявляются две противоположные тенденции изменения температур кристаллизации силикатных расплавов магм — наиболее высокотемпературных сред, в которых происходит образование минералов. Температура плавления сухих магм с ростом давления повышается и может доходить, например, для магм основного и ультраосновного состава на глубине $40\text{—}60$ км (в верхней мантии Земли) при давлении $20\text{—}30$ тыс. атм до $1600\text{—}1700$ и даже 1800°C . Продуктами кристаллизации силикатного расплава в подобных условиях, очевидно, и являются пироксен-гранатовые породы с кварцем или кианитом — эклогиты, содержащие иногда алмаз и встречающиеся в виде чужеродных обломков (ксенолитов) в массе алмазоносных кимберлитов, заполняющих трубки взрыва, прорывающие земную кору.

Температура же плавления магм, богатых летучими, прежде всего водой и углекислотой, при повышении давления снижается. Подобные магмы на глубине могут оставаться в виде расплава при более низкой температуре, чем их сухие аналоги, кристаллизующиеся на поверхности.

Роль температуры при образовании и разрушении минералов сводится к следующему. Понижение температуры способствует: 1) реакциям с поглощением воды, 2) увеличению активности углекислоты и ангидритов более сильных кислот, 3) уменьшению взаимной растворимости минералов, распаду смешанных кристаллов и образованию более ограниченных изоморфных смесей, 4) образованию соединений с более высоким КЧ, 5) тенденции к ассоциации кремнекислородных тетраэдров силикатов в более сложные радикалы, 6) уменьшению подвижности компонентов — затруднению роста, образованию типичных коллоидов, 7) развитию неравновесных процессов, 8) появлению метастабильных состояний.

За нижний предел давления можно принять 1 атм. Вопрос о верхнем пределе сложнее.

Большинство процессов в земной коре, очевидно, идет при давлении не выше 20—30 тыс. атм. Именно при этих давлениях находятся, судя по экспериментальным данным, поля устойчивости некоторых метаморфических минералов, и прежде всего пироба, кианита. При тектонических движениях давления могут быть значительно выше, но определить их величины пока не представляется возможным.

Многие считают, что при таких процессах, как образование алмаза, давление достигает 50—60 тыс. атм и что они идут в более глубоких частях Земли — верхней мантии. В редких случаях и эта величина может быть превышена, даже на поверхности Земли, например при ударе метеорита и образовании в результате такого удара рутилоподобной модификации SiO_2 — стишовита (около 120 тыс. атм). Именно в этих условиях возник стишовит в метеоритном кратере в Аризоне (США).

Повышение давления является, как уже говорилось, причиной образования минералов с более высокой плотностью и повышения роли углекислоты, что приводит к увеличению роли карбонатов и замене ими других минералов.

Очень большое значение давление имеет в гидротермальных процессах, являясь иногда одним из основных факторов выделения минералов из растворов.

ГЛАВА 3. ТИПЫ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. Введение

По условиям, в которых образуются минералы, процессы минералообразования делят на эндогенные (их иногда называют также магматогенными, или гипогенными), экзогенные (поверхностные) и метаморфические.

К *эндогенным (магматогенным)* относятся все процессы, которые обусловлены поступлением вещества из глубин Земли, из магматических очагов или связаны с явлениями кристаллизации магмы. Для всех них характерны более высокие температуры, более высокие давления и в основном более низкий химический потенциал кислорода. К магматогенным относятся и процессы, связанные с вулканической деятельностью, в том числе происходящие на земной поверхности, например при излиянии лавы, образовании налетов и корок в жерлах вулканов и фумарол и т. д.

К *экзогенным (гипергенным)* относятся все процессы, развивающиеся на поверхности Земли и связанные прежде всего с выветриванием и осадконакоплением. Они характеризуются низкими температурами и давлениями, высоким химическим потенциалом кислорода и углекислоты и другими специфическими особенностями.

Метаморфические процессы протекают при погружении продуктов магматогенных или экзогенных процессов на большие глубины, переходе их в новые физико-химические условия, в основном более высоких температур и давлений, приводящие к образованию новых минералов, новых парагенетических ассоциаций.

В свою очередь эндогенные, экзогенные и метаморфические процессы делятся на ряд типов, ограниченных более узкими пределами изменения основных физико-химических параметров и характеризующихся специфическими парагенетическими ассоциациями.

Ниже процессы минералообразования рассматриваются в следующей последовательности.

1. Эндогенные процессы.
 - Магматические процессы:
 - а) интрузивные,
 - б) эффузивные.
 - Пегматитовый процесс.
 - Вулканические возгоны (экзгаляции).
 - Контактовые (контактово-метасоматические) процессы:
 - а) фенитизация,
 - б) альбитизация,
 - в) грейзенизация,
 - г) скарнообразование.
 - Гидротермальные процессы.
2. Экзогенные процессы.
 - Процессы выветривания и окисления:
 - а) коры выветривания,
 - б) зоны окисления.
 - Осадкообразование:
 - а) механические осадки,
 - б) инфильтраты,
 - в) химические осадки.
 - Биогенные процессы.
3. Метаморфические процессы.

§ 2. Магматические процессы

Температура магматических процессов наиболее высокая из всех процессов минералообразования — в основном 700—900°С для кристаллизации магмы на глубине и 1000—1200°С при излиянии ее на поверхность.

Роль давления в физико-химическом отношении в основном сводится к удержанию в составе магматического расплава летучих веществ, в частности воды и углекислоты, значительно снижающих температуру плавления, и образованию характерных для определенного давления парагенетических ассоциаций.

Магмы и магматические породы состоят в основном из SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , CaO , Na_2O , K_2O , входящих в состав главных породообразующих минералов. Кроме того, в них всегда содержится вода: количество ее гораздо больше, чем в магматических минералах (до 10%). Остальных окислов, за исключением Fe_2O_3 , меньше 1%. Это либо рассеянные, либо акцессорные компоненты.

К *рассеянным* относятся MnO , NiO , BaO и другие компоненты — те, которые не дают самостоятельных минералов, а входят в виде изоморфных примесей в состав основных минералов. Именно они относятся к числу компонентов-примесей при парагенетическом анализе. К *акцессорным* относятся те, которые уже при незначительном содержании образуют самостоятельные минералы, т. е. встречаются в резко подчиненном количестве по отношению к породообразующим, хотя и являются характерной частью парагенетической ассоциации. Это ZrO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , редкие земли (обособленные компоненты). Акцессорные минералы большей частью несиликаты — апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3 \times \times (\text{F}, \text{OH})$ рутил TiO_2 , монацит $\text{Ce} [\text{PO}_4]$ и др.; из силикатов наиболее типичны циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ и сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$.

Граница между рассеянными и акцессорными компонентами, конечно, не слишком строга. Так, TiO_2 и Fe_2O_3 частично рассеиваются уже в обычных магматических породах, входя в состав пироксенов, амфибо-

лов, слюд, а частично выделяются в виде аксессуарных сфена и титаномагнетита. В других случаях эти же компоненты могут стать главными.

В магматических образованиях очень высоко содержание SiO_2 , как правило, не ниже 24% (в обычных породах не ниже 35%) при верхнем пределе в 80%. Поэтому среди магматических минералов всегда преобладают силикаты.

По соотношению SiO_2 с другими окислами магматические парагенетические ассоциации делятся на *ультраосновные* ($\text{SiO}_2 \leq 45$ вес. %), *основные* (45—52 вес. % SiO_2), *средние* (52—65 вес. % SiO_2), *кислые* (65—75 вес. % SiO_2), *щелочные* (52—65 вес. % SiO_2).

Интересно отметить, что углекислота благодаря реакции $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$, зависящей от температуры, изменяет окислительно-восстановительный режим магмы, влияя на состав выделяющихся из нее продуктов.

Важнейшая особенность магматического процесса — кристаллизация минералов из расплава при понижении температуры. Поэтому необходимо хотя бы кратко выяснить общие закономерности кристаллизации расплава. Для этого обычно используются диаграммы состояния с интенсивными параметрами температура — давление.

Начнем знакомство с явлений кристаллизации в двухкомпонентной системе, характеризующейся диаграммой состояния I типа по Розебуму (рис. 45).

Представим себе, что исходный расплав отвечает на диаграмме состояния фигуративной точке C , которой соответствуют температура t_c° и состав X_c . При охлаждении в изобарических условиях состав не изменяется вплоть до точки d , лежащей на кривой ликвидуса, когда появится первая порция твердой фазы. Однако, как установлено экспериментально, состав ее будет не X_c , а значительно богаче по сравнению с X_c тугоплавким компонентом B . Состав этой твердой фазы можно определить, опустив перпендикуляр на ось состава $A-B$ из точки пересечения изотермой t_d° кривой солидуса, отделяющей двухфазную область от однородной области твердой изоморфной смеси. В рассматриваемом случае он будет $X_{d'}$.

Эта твердая фаза будет сосуществовать с расплавом, отвечающим составу X_c , т. е. точке пересечения изотермы t_d° с кривой ликвидуса.

При охлаждении системы до температуры t_e° состав твердой фазы должен отвечать $X_{e'}$, т. е. он изменится по линии солидуса от $X_{d'}$ до $X_{e'}$. Одновременно изменится и состав расплава (по линии ликвидуса) от X_c до $X_{e''}$, т. е. как твердая фаза, так и расплав обогатятся низкоплавким компонентом A , причем количество твердой фазы увеличится, а расплава уменьшится. Их суммарный состав, естественно, не изменится и будет X_c .

При охлаждении системы до t_f° твердая фаза изменит свой состав до $X_{f'}$, а расплав до $X_{f''}$. Твердой фазы станет еще больше, а расплава меньше.

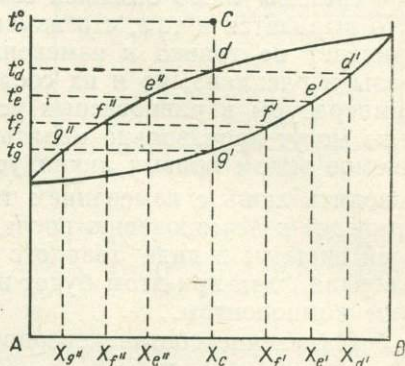


Рис. 45. Схема кристаллизации расплава состава X_c в бинарной системе с полной изоморфной смесимостью компонентов A и B (пояснение в тексте).

Наконец, при температуре t_g° останется небольшое количество расплава состава $X_{g''}$, которое, прореагировав с твердой фазой, даст однородный твердый раствор состава X_c .

Для рассмотренной системы, находящейся в условиях изменения одного интенсивного параметра (температура), правило фаз имеет вид $n = K - F + 1$. Число компонентов равно 2 и $n = 3 - F$. Поэтому исходная однофазная область расплава (точка C) будет характеризоваться двумя степенями свободы ($n = 3 - 1 = 2$) — в ней можно в определенных пределах менять T и состав, не выходя за пределы расплава. При достижении температуры t_d° появится первая порция твердой фазы, богатая тугоплавким компонентом B , находящаяся при достаточно медленном охлаждении в равновесии с расплавом. Для возникшей двухфазной системы число степеней свободы уменьшится до одной ($n = 3 - 2 = 1$). Это выразится в том, что изменение основного интенсивного параметра приведет не только к изменению количеств сосуществующих твердой фазы и расплава, но и их состава, причем для каждой фиксированной температуры в равновесных условиях эти составы строго определены и не могут произвольно меняться. Изменение их, закономерное, определяемое видом кривых ликвидуса и солидуса соответственно, будет происходить лишь с изменением температуры. Снижение последней до t_g° приведет к исчезновению последних порций расплава и кристаллизации всей системы в виде твердого раствора (твердой фазы) состава X_c . Твердая фаза при этом будет постепенно обогащаться более легкоплавким компонентом.

Изменение состава твердой фазы от исходного $X_{d'}$, отвечающего t_d° , до конечного X_c , отвечающего температуре t_g° , происходит путем непрерывного взаимодействия твердой фазы с расплавом, обмена между ними компонентами. Этот обмен является прямой функцией диффузии (ее скорости) и может достигнуть окончания для каждой промежуточной температуры лишь при достаточно медленном охлаждении. Наоборот, при быстром охлаждении выделившиеся первыми частицы твердой фазы, богатые компонентом B , не успеют прореагировать с расплавом и покроются с периферии слоем твердого раствора, более богатого компонентом A . Это будет продолжаться до температуры t_g° , когда с периферии зерна твердой фазы покроются слоем, состав которого будет отвечать расплаву $X_{g''}$, т. е. будет резко обогащен легкоплавким компонентом. Таким образом, вместо однородных зерен твердого раствора X_c возникнут зональные: с более тугоплавким, богатым компонентом B ядром и рядом зон вокруг него с изменяющимся составом (каждая следующая зона все более и более богата легкоплавким компонентом, вплоть до наружных зон состава, например, $X_{g''}$). При этом валовой состав такого агрегата, естественно, будет отвечать исходному — X_c .

По такому типу кристаллизуются в природе многие изоморфные смеси, в том числе такие важные порообразующие минералы, как плагиоклазы. Их состав может меняться от легкоплавкого альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ до более тугоплавкого анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. При быстром охлаждении возникают характерные зональные кристаллы с ядром, более богатым анортитом, и зонами, обогащенными альбитовой составляющей. Такая же схема характерна для кристаллизации пироксенов ряда $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$.

Изоморфных смесей, характеризующихся диаграммой состояния II типа по Розебуму, среди минералов мало, и они относятся лишь к самородным элементам. Условия кристаллизации в системе, характеризующейся диаграммой состояния II типа, так же как и III типа, принципиально не отличаются от разобранного случая кристаллизации в систе-

ме I типа. Следует лишь иметь в виду, что, согласно правилу фаз, в этих системах при каждой из взятых температур может быть в моновариантном равновесии не более двух фаз — жидкость и твердая фаза, отвечающая одной из малых сигар этих диаграмм, хотя изотерма может пересекать линии ликвидуса и солидуса дважды.

Ранее (см. диаграммы плавкости) были описаны основные особенности плавления бинарных смесей с диаграммой эвтектического типа (см. рис. 24). Теперь остановимся на особенностях их кристаллизации, используя в качестве примера двойную систему (рис. 46). На диаграмме плавкости эвтектической точке отвечает безвариантная точка трехфазного равновесия $A + B + \text{расплав}$, последний при снижении температуры переходит сразу же в двухфазную эвтектическую смесь. Кристаллизацию же расплава двух веществ, имеющих эвтектическую диаграмму плавкости и совершенно не смешивающихся (изоморфно) друг с другом, можно проследить на изменениях, которые претерпевает исходная смесь состава X_c , отвечающая точке C при охлаждении.

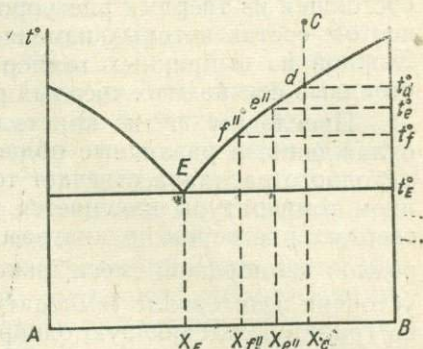


Рис. 46. Схема кристаллизации расплава состава X_c для бинарной системы эвтектического типа (объяснение в тексте).

Первоначально имеющийся расплав не изменит своего состояния при охлаждении вплоть до температуры t_a , т. е. до достижения ею линии ликвидуса. В этой точке (d) появится первая порция твердой фазы, состав которой отвечает избыточному против эвтектики компоненту (в рассматриваемом примере компоненту B). При снижении температуры до t_e состав расплава изменится до X_e , т. е. расплав обогатится вторым компонентом и его состав сдвинется в сторону эвтектического (X_E) за счет выделения избыточного против эвтектики компонента B . В еще большей степени сказанное относится к температуре t_f (расплав состава X_f). При этом в рассматриваемом интервале двухфазной области каждой температуре отвечает вполне определенный состав расплава, хотя твердая фаза, в отличие от разобранных выше случаев кристаллизации расплава по диаграмме I типа, все время имеет постоянный состав, отвечая компоненту B . Эволюция расплава по приведенной схеме при охлаждении продолжается до тех пор, пока его состав не будет отвечать эвтектическому и пока не появится новая твердая фаза, отвечающая компоненту A . Это будет наблюдаться в эвтектической точке E . Дальнейшее понижение температуры (ниже t_e) приведет к окончательной кристаллизации всего расплава, когда ранее выделившиеся и более крупные зерна компонента B будут сцементированы эвтектикой.

Примеров минералов, кристаллизующихся из расплава по приведенной схеме, много. Наиболее важными из них являются системы альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — фаялит $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ и анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ — диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$.

К этой диаграмме близка также диаграмма плавкости с одним конгруэнтно плавящимся химическим соединением. Подобную диаграмму состояния можно представить себе как сдвоенную эвтектическую диаграмму с границей, проходящей параллельно составу, отвечающему но-

вообразованному соединению. В таком случае будет по крайней мере две эвтектики (см. рис. 29). Примером может служить система $MgO - Al_2O_3$ со шпинелью $MgAl_2O_4$ в качестве промежуточного соединения.

При частичном изоморфизме (диаграмма V типа) двухкомпонентная система по условиям кристаллизации распадается на три области: две из них отвечают кристаллизации однородных твердых растворов (I и III) и одна — первичной кристаллизации твердого раствора, избыточного против эвтектики, с последующей кристаллизацией эвтектики, состоящей из твердых растворов на основе каждого из исходных компонентов, состав которых изменяется в зависимости от температуры (II). Каждой из выбранных температур отвечает вполне определенный, постоянный состав этих твердых растворов.

Проследим пути кристаллизации расплавов, попадающих при охлаждении в различные области солидуса (рис. 47). Пусть состояние исходного расплава отвечает точке C . В этом случае система с понижением температуры изменяется точно так же, как и при кристаллизации твердых растворов по диаграмме I типа, вплоть до образования однородной изоморфной смеси ниже температуры t_d° . Этот твердый раствор устойчив в интервале температур от t_d° до t_e° , когда система попадает на границу, отделяющую однородный твердый раствор области I от механической смеси двух твердых растворов — область II. Ниже температуры t_e° исходный твердый раствор, существовавший в области I, становится неустойчивым и распадается на механическую смесь двух твердых растворов — на основе компонента A , состав которого изменяется по кривой am , и твердый раствор на основе компонента B , состав которого изменяется при понижении температуры по кривой bn . Так, при t_f° эти составы будут X_{af} и X_{bf} соответственно.

Кристаллизация расплава, отвечающего точке D и исходному составу X_d , проходит по эвтектической схеме с тем, однако, отличием, что в двухфазной области расплав — твердая фаза состав последней изменяется по кривой $T_B - b$, а не постоянен, как при кристаллизации эвтектической системы с полной несмесимостью компонентов. Состав расплава в то же время изменяется по кривой $T_B - E$ вплоть до эвтектического X_E . Когда система достигнет эвтектической температуры t_E° ,

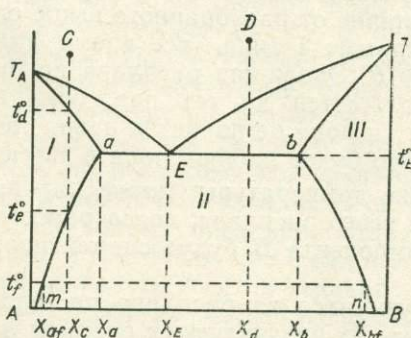


Рис. 47. Схема кристаллизации расплавов состава X_c и X_d (объяснение в тексте) для бинарной системы с ограниченной изоморфной смесимостью.

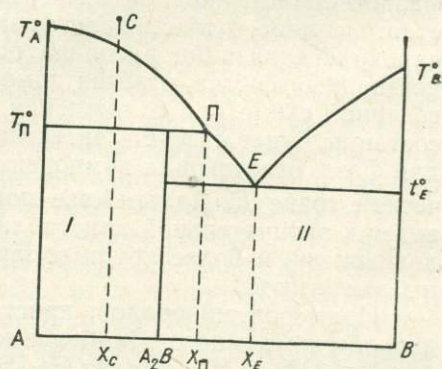


Рис. 48. Схема кристаллизации расплава состава X_c в бинарной системе с перитектическим соединением A_2B . Область солидуса представлена двумя ассоциациями: I — $A + A_2B$; II — $A_2B + B$ (объяснение в тексте).

твердая фаза будет представлена твердым раствором, отвечающим точке b , т. е. твердым раствором на основе компонента B , содержащим максимально возможное количество компонента A состава X_b ; расплав же будет отвечать эвтектическому, и при дальнейшем незначительном снижении температуры зерна твердой фазы состава X_b окажутся сцементированными эвтектикой двух твердых растворов состава X_a и X_b . Дальнейшее снижение температуры приведет к изменению состава твердого раствора X_a по кривой am , а X_b — по кривой bn . Например, при температуре t_f они будут X_{af} и X_{bf} соответственно.

Для двухфазной области II, согласно правилу фаз ($n = K - F + 1$), число степеней свободы $n = 2 - 2 + 1 = 1$. Таким образом, изменение температуры влечет за собой строго определенное изменение состава обеих твердых фаз. В то же время каждой из заданных температур отвечают строго определенные пары составов твердых растворов на основе компонентов A и B , например X_{af} и X_{bf} при температуре t_f . Частным случаем этих отношений является такой, когда одна из линий раздела, например am (между полем I и полем II), либо обе из них — am и bn вертикальны, т. е. когда ниже эвтектической линии одна или обе твердые фазы сохраняют неизменный, постоянный состав. Именно таким примером является двухфазная область рассмотренной ранее эвтектической диаграммы состояния (см. рис. 46), когда в качестве фаз постоянного состава выступали чистые компоненты A и B .

Большинство систем характеризуется диаграммой состояния V типа, часто усложненной появлением промежуточных соединений.

Наконец, рассмотрим особенности кристаллизации в системе IV типа, характеризующейся одним инконгруэнтным промежуточным соединением, приняв для простоты полное отсутствие в ней изоморфизма (рис. 48). Если взять расплав состава X_c , отвечающий точке C , то кристаллизация при охлаждении до линии солидуса, т. е. до T_{II}° , будет происходить по нормальной доэвтектической схеме, т. е. первоначально выделяется твердая фаза в виде избыточного компонента A , находящаяся в равновесии с расплавом, состав которого изменяется по кривой $T_A - II$. Однако при температуре T_{II}° , называемой перитектической, произойдет перитектическая реакция твердой фазы состава A с расплавом состава X_{II} с образованием нового химического соединения A_2B . Состав исходного расплава характеризовался избытком компонента A по сравнению с соединением A_2B , поэтому ниже T_{II}° будет существовать гетерогенная область, представляющая собой смесь веществ A и A_2B (I).

При исходном составе в интервале $A_2B - X_E$ охлаждение ниже T_{II}° вызовет образование и выделение новых порций твердой фазы A_2B , находящейся в равновесии с расплавом, состав которого меняется по кривой PE вплоть до эвтектической температуры t_E , когда произойдет кристаллизация эвтектики $A_2B + B$, цементирующей ранее выделившиеся зерна твердой фазы A_2B . Ниже эвтектической линии находится двухфазная область $A_2B + B$ (II) доэвтектической (составы от A_2B до X_E), эвтектической (состава X_E) или заэвтектической ($X_E - B$) структуры.

Систем с инконгруэнтными соединениями среди природных довольно много. Из них отметим лишь одну весьма важную: лейцит $K[AlSi_2O_6]$ — кремнезем SiO_2 , в которой промежуточным инконгруэнтным соединением является ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$.

Распространенные примеры кристаллизации двухкомпонентных систем иллюстрируют лишь принципиальные особенности процессов выделения минералов из магматических расплавов. Магмы, как уже отмечалось, по своему составу значительно сложнее, и для понимания особенностей па-

рагенетических ассоциаций, возникающих магматическим путем, необходим анализ путей кристаллизации в трехкомпонентных и более сложных системах. Однако это выходит за рамки элементарного курса минералогии и делается, как правило, в специальных курсах физико-химических основ минералогии и петрографии. В то же время ознакомление с кристаллизацией простейших двойных систем необходимо как для понимания генетических основ магматического и многих других процессов, так и для использования экспериментальных данных при описании особенностей химизма и генезиса минералов.

Используя физико-химические данные и результаты изучения парагенетических ассоциаций минералов магматического происхождения, Н. Л. Боуэн сформулировал так называемый *реакционный принцип*. Он разбил главные магматические минералы на две группы — *фемические* (железомagneзиальные) и *салические* (кальциево-кремневые). Реакционный принцип утверждает, что кристаллизация магматического расплава происходит в последовательности, известной под названием *реакционного ряда Боуэна* (рис. 49). При этом имеется в виду, что ранее

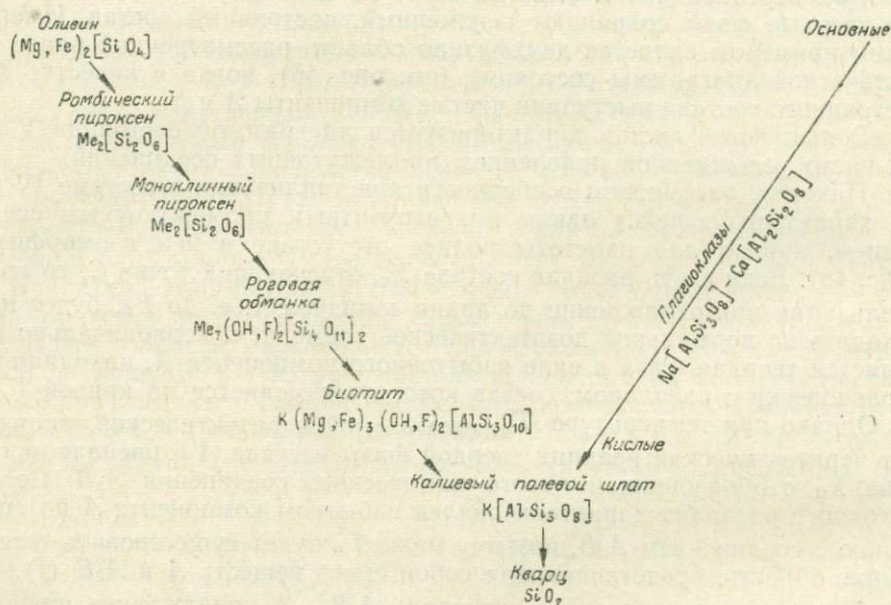
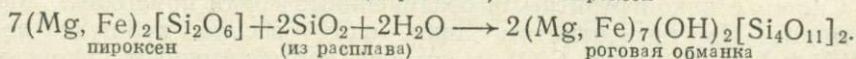
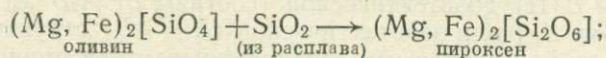


Рис. 49. Последовательность кристаллизации основных пороодообразующих минералов из магмы (реакционный ряд Боуэна).

выделившиеся минералы, реагируя с расплавом, замещаются минералами, стоящими ниже их в реакционном ряду, например:



Переход от минералов начала ряда к концу его отвечает переходу от парагенетических ассоциаций минералов ультраосновных пород (оливин; оливин + основные плагиоклазы) к ассоциациям основных (пироксен + амфибол + средние плагиоклазы), средних и кислых (слюда + калиевый полевой шпат + кварц) пород.

Эта последовательность может быть нарушена в основном двумя причинами.

Первая — изменение отношения $\text{FeO} : \text{MgO}$ в исходном магматическом расплаве. Стандартный реакционный ряд проявляется только при строго определенном отношении между этими окислами. Преобладание в магне FeO , снижающего прежде всего температуру кристаллизации оливина (для $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ она равна 1890°C , а для $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ — только 1205°C), может привести даже к обратной последовательности выделения фемических (магнезиально-железистых) минералов.

Д. С. Коржинский показал, что реакционная схема Н. Л. Боуэна — лишь один из возможных случаев реакционных отношений минералов и отвечает кристаллизации магмы с определенным химическим потенциалом щелочей. Его повышение приводит к вытеснению кальция из плагиоклазов, в результате чего роговая обманка, а затем и пироксен находятся в равновесии со все более кислыми плагиоклазами, а при повышении химического потенциала — с калиевым полевым шпатом, т. е. вместо нормальных биотитовых гранитов образуются амфиболовые и диопсидовые.

Магматические процессы часто сопровождаются явлениями дифференциации, из них главнейшие — кристаллизационная, гравитационная дифференциация и ликвация.

Кристаллизационная дифференциация — прежде всего следствие одновременного застывания всего магматического расплава. Как было показано выше при рассмотрении путей кристаллизации простейших бинарных систем, из расплава выделяется первоначально твердая фаза, обогащенная тугоплавким компонентом. Состав остающегося расплава смещается в легкоплавкую область, либо приближаясь к эвтектическому, либо при непрерывном изоморфизме накапливая легкоплавкий компонент.

Эти изменения могут иметь более сложный характер, но общее направление процесса одно — выделение на ранних этапах кристаллизации более тугоплавких фаз и одновременное обогащение расплава легкоплавкими компонентами. Кроме того, кристаллизация сопровождается накоплением в остающемся расплаве ряда элементов-примесей, отличающихся по своим кристаллохимическим особенностям от основных элементов минералов ранней стадии кристаллизации и не входящих в последние в виде изоморфных примесей, т. е. не рассеивающихся.

Если магма не полностью застыла, при благоприятной тектонической обстановке более легкоплавкий расплав, являющийся результатом кристаллизационной дифференциации, может быть перемещен на какое-то расстояние и отделен от уже выделившейся твердой фазы. Возникнет более тугоплавкая, более основная порода, оставшаяся на месте первоначальной кристаллизации, и новая более легкоплавкая, более кислая магма, кристаллизующаяся в образовавшихся тектонических полостях.

Подобное разделение может произойти и в результате *гравитационной* дифференциации, когда ранее выделившаяся фаза оседает на дно магматического очага под действием силы тяжести с образованием более легкоплавких, более основных парагенетических ассоциаций минералов магматического происхождения в нижней части очага и более легкоплавких, более кислых — в верхней его части.

Сопоставим описанные явления с рядом Н. Л. Боуэна, иллюстрирующим генетическую связь всех магматических парагенетических ассоциаций от ультраосновных до кислых. Первые из них наиболее тугоплавки. Поэтому при исходном составе магмы, отвечающем средним породам, явления дифференциации могут привести к образованию за их

счет, с одной стороны, ультраосновных пород (возникающих, например, при оседании ранее выделившихся тугоплавких минералов), с другой — кислых, вплоть до гранитных, которые могут давать при благоприятной тектонической обстановке самостоятельные интрузивы. В связи с этим именно магмы среднего состава рассматриваются многими исследователями как основные источники всего разнообразия пород.

Специфические явления дифференциации сопровождают кристаллизацию некоторых щелочных магм, особенно с повышенным содержанием CO_2 . Кристаллизационная дифференциация приводит в этом случае не только к образованию основных и ультраосновных пород, но и к накоплению в остаточном расплаве характерных для щелочных магм редких элементов — TR, Nb, Ta, Ti, редко U, а иногда и к появлению очень своеобразного карбонатного расплава, основу которого составляют кальцит и доломит, реже сидерит, анкерит. Карбонатный расплав кристаллизуется в виде тел карбонатных пород, называемых *карбонатами*, содержащих повышенные количества перовскита (CaTiO_3), его цериевой и ниобиевой разновидностей и пироклора ($\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$), составляющих иногда до 10—30% объема породы. Карбонатиты могут находиться как в пределах самих щелочных интрузивов, так и в виде секущих эти интрузивы жильных образований. Судя по экспериментальным результатам исследования системы $\text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, кальцит может плавиться уже при 650° , а при добавке некоторых солей его плавление проходит конгруэнтно даже при давлении 1 атм. Этим, в частности, объясняется то, что некоторые карбонатиты образуются совсем недалеко от земной поверхности.

В том случае, если исходная магма представляла собой две несмешивающиеся жидкости различной подвижности и плотности, проявляется *ликвационная* дифференциация. Наиболее часто она отмечается для магм с высоким химическим потенциалом серы, когда образуются два сосуществующих расплава — силикатный и сульфидный. Последний при благоприятной обстановке может достаточно полно отделяться от силикатного расплава, давая крупные залежи своеобразных $\text{Cu} - \text{Ni} - \text{Fe}$ -сульфидов либо в пределах магматического очага, либо в сопряженных с ним тектонических трещинах.

Иногда магматический процесс развивается на фоне изменения состава магмы преимущественно за счет *ассимиляции* (*контаминации*) ею отличных по составу вмещающих пород. Это прежде всего относится к изменению состава магмы, внедрившейся в известняковые толщи. Известняк резко повышает основность расплава и изменяет соответственно характер парагенетических ассоциаций не только за счет увеличения роли минералов кальция, но и в результате снижения роли кремнезема (*десиликации*). Последняя может зайти настолько далеко, что, например, вместо алюмосиликатов образуется даже корунд.

На характер парагенетических ассоциаций магматического происхождения большое влияние оказывают скорость охлаждения и давление, при котором происходит кристаллизация.

Быстрая кристаллизация приводит к возникновению вместо однородных твердых растворов агрегата зональных кристаллов, появлению различных неравновесных ассоциаций, причем максимального своего развития все эти явления достигают в случае излияния магмы на поверхность и возникновения характерных эффузивных магматических ассоциаций.

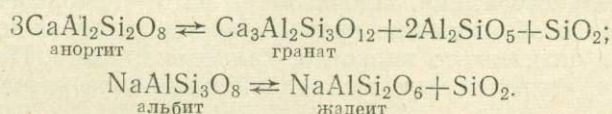
Соотношения, характерные для кристаллизации из расплава на глубине, тут могут проявляться лишь в отдельных вкраплениях. Основная же масса расплава кристаллизуется в совершенно иных условиях. В этом случае характерно не только быстрое остывание, но и более

высокая температура, низкое давление и, как следствие этого, низкая концентрация летучих. Здесь невозможно образование водных минералов — биотита и роговой обманки. В результате закалки высокотемпературных фаз расширяются пределы изоморфной смесимости, например при образовании пироксенов, причем весь парагенезис ближе к различным техническим продуктам. Вкрапленники часто становятся неустойчивыми в новых условиях, но благодаря большой скорости остывания успевают лишь немного оплавиться, частично разрушиться или измениться, сохраняясь далее в состоянии ложного равновесия.

Примером этого может быть так называемая *опацификация*, т. е. развитие магнетита при взаимодействии биотита и роговой обманки с кислородом воздуха. Кроме того, часть железа может перейти в этих минералах в окисное состояние при одновременной замене группы OH^- на O^{2-} с образованием оксилепидомелана и базальтической роговой обманки, что объясняется значительным увеличением окислительной роли кислорода.

Весьма важной особенностью эффузивных пород является также возможность образования стекла, представляющего собой не минерал, а переохлажденный жидкий силикатный расплав, сохраняющийся в метастабильном состоянии.

Влияние давления сказывается на удержании в магме летучих и, как следствие, снижении температуры ее кристаллизации, на появлении минералов, в состав которых входят эти летучие (прежде всего вода) — амфиболов, слюд и т. д. Кроме того, при кристаллизации магмы под давлением 10—15 тыс. атм вследствие стремления к минимальному объему происходит образование за счет полевых шпатов граната и жадеита по реакциям:



При этом плагиоклазы оказываются полностью неустойчивыми при кристаллизации из магмы под давлением 20—22 тыс. атм. Таким образом, плагиоклаз — минерал магматических ассоциаций средних и низких давлений. Гранат же появляется лишь при сравнительно высоких давлениях, вытесняя полностью плагиоклаз на больших глубинах.

В связи с этим парагенезис минералов магматического происхождения (см. приложение 1, табл. 1) зависит не только от кислотности магмы (содержания в ней SiO_2), но и от глубины ее кристаллизации. Последняя в первом приближении может рассматриваться как прямо пропорциональная давлению, при котором происходила кристаллизация.

Парагенетические ассоциации магматического происхождения подвергаются дальнейшим изменениям и разрушению, часто в ходе развития одного и того же процесса, когда магматическая стадия сменяется гидротермальной — изменение ранее образовавшихся минералов водными растворами, отделившимися от магмы при ее кристаллизации, например образование серпентина, асбеста, талька за счет оливина ультраосновных пород (явления *автометаморфизма*). Кроме того, изменения могут быть вызваны более поздними эндогенными или гипергенными процессами. Все это приводит к усложнению магматического парагенезиса, возникновению наряду с первичными минеральными ассоциациями наложенных, более поздних.

Процессы изменения парагенетических ассоциаций минералов магматического происхождения наиболее широко проявляются, например,

в виде перехода одних полиморфных модификаций в другие (полиморфизм калинатровых полевых шпатов), раскristализации стекла, распада ранее образовавшихся твердых растворов (пертиты калинатровых полевых шпатов, распад пироксенов, выделение пластинок ильменита в пироксене и гематита в калиевом полевоом шпате). Процессы разрушения выражаются также в развитии хлорита и гидрослюдов по стеклу, серицитизации и сосюритизации плагиоклаза.

В качестве особого случая вторичного минералообразования В. С. Соболев выделяет возникновение минералов миндалин основных эффузивных пород. Они образуются из водных растворов при сравнительно низких температурах (ниже 100 °С), причем вещество заимствуется непосредственно из самих пород, обычно претерпевающих вторичные изменения. Для парагенезиса этого типа характерны низкотемпературные минералы — хлорит, кальцит (оптический), пренит, апофиллит и особенно цеолиты вместе с опалом и халцедоном, причем минералообразование часто происходит за счет раскristализации силикатных стекол и гелей.

Подробнее изменения первичных минеральных ассоциаций магматического происхождения будут рассмотрены позже при характеристике более низкотемпературных процессов.

Магматические процессы в ряде случаев приводят к образованию повышенных концентраций некоторых минералов и образованию месторождений (алмазов, хромитов, титаномагнетита, минералов групп самородной платины, иногда магнетита, самородной меди, Cu—Ni-сульфидов ликвационного типа, минералов редких земель, Nb, Ta, Zr, Ti, иногда U, наиболее характерных для щелочных пород и карбонатитов, и др.). Кроме того, многие породы используются в качестве облицовочного и строительного камня. Процессы их аутометаморфического изменения приводят к образованию промышленных месторождений асбеста, талька, иногда оптического кальцита, халцедона, агата. Наиболее важные из этих парагенетических ассоциаций минералов указаны в табл. 1 приложения 1.

§ 3. Пегматитовый процесс

Название «пегматит» («пегма» по-гречески — крепкая связь) впервые было предложено в 1822 г. Гаюи для обозначения прорастания ортоклаза и кварца письменной структуры (табл. II). В этом узком смысле термин «пегматит» употребляется до сих пор. Однако чаще он понимается шире — как геологическое тело жильной или линзообразной формы, близкое по своему основному минералогическому составу к вмещающим породам и отличающееся от последних: 1) наличием во многих пегматитах своеобразных графических сростаний, преимущественно кварц-полевошпатовых (пегматит, по Гаюи, в узком смысле слова), 2) крупнозернистым (до гигантокristаллического) строением, 3) повышенной для многих пегматитов концентрацией редких элементов и их минералов, 4) частым наличием пустот — занорышей, стенки которых выполняются кристаллами различных минералов, 5) закономерным изменением строения от контактов к центру, 6) часто широким проявлением процессов замещения, характерных особенно для пегматитов, сложных по своему строению и характеру минерализации. Некоторые из перечисленных признаков пегматитов иногда выпадают.

На условия образования пегматитов нет единой точки зрения. Однако практически все исследователи признают участие в этом процессе

большого числа летучих и редких элементов, накапливающихся в результате кристаллизационной дифференциации магматического расплава. Это относится ко многим летучим соединениям, и прежде всего к H_2O , HF , HCl , B_2O_3 , CO_2 , CH_4 , и многим редким элементам, ионные радиусы и кристаллохимические свойства которых не позволяют им войти в виде изоморфных примесей в минералы собственно магматического процесса и рассеяться.

Так, бериллий резко отличается по ионному радиусу ($r=0,34 \text{ \AA}$) от ионов элементов основных породообразующих минералов. По этой величине он близок лишь к иону Si , от которого отличается валентностью и электроотрицательностью, что приводит к отсутствию изоморфизма между Be и Si и повышению концентрации Be в остаточном расплаве или растворе (при более значительном участии летучих, и прежде всего H_2O).

То же относится к ионам лития ($r=0,68$), отличающимся своим радиусом от ионов Na ($r=0,98$) и K ($r=1,33$) — основных элементов полевых шпатов, кристаллизующихся из магматического расплава. Это же можно сказать об ионах ниобия и тантала ($r=0,66$), цезия ($r=1,65$) и многих других элементов.

Именно подобными явлениями А. Е. Ферсман объяснял геохимическую специализацию пегматитов. Согласно А. Е. Ферсману, в гранитных пегматитах содержание Li превышает среднее его содержание в земной коре в 30 раз, Be — в 100, Nb — в 150, Ta — в 20, Ga — в 30 раз; Hf , Re , Mo , Se , Y , Sc примерно в 10 раз больше, а B , F , Si , K , Ge , Rb , Zn , Sn , Cs , Ba , TR , Th , U примерно в 2—5 раз больше среднего их содержания в земной коре. Наоборот, содержание S в 100, C , Mg , Cl , Au , Fe , Ni , Zn в 10—2 раза, H , P , Ca , Cr , Sb , I , W в 2—5 раз ниже средних содержаний этих элементов в земной коре.

Дальнейшая судьба образовавшегося таким путем остатка трактуется исследователями по-разному. Большинство из них принимает магматическую теорию генезиса пегматитов.

Согласно этим представлениям, кристаллизация магмы смещает состав оставшегося расплава в сторону, все более и более близкую к эвтектике. Для гранитных пегматитов установлены сравнительно постоянные соотношения между главными минералами — полевым шпатом и кварцем: от 23,5 до 42,8% кварца и от 72,5 до 67,2% полевого шпата (в зависимости от состава последнего). Эти цифры близки к теоретическим цифрам состава кварц-полевошпатовых эвтектик, вычисленных Юханнсоном: 24,5% кварца + 75,5% ортоклаза, 31,2% кварца + 68,8% олигоклаза, 42,8% кварца + 57,2% альбита, и экспериментам Ф. Шерера, согласно которым эвтектика отвечает смеси около 40% кварца и 60% ортоклаза ($t_{пл} 990^\circ C$) или 31,5% кварца + 68,5% альбита ($t_{пл} 1062^\circ C$). Эти цифры получены по результатам исследования сухих силикатных систем. В присутствии летучих компонентов, характерных для пегматитовых расплавов, и в первую очередь воды, может не только несколько измениться соотношение между кварцем и полевыми шпатами, но и существенно снизиться температура плавления эвтектики.

На последней стадии кристаллизации магмы, и прежде всего наиболее богатой летучими гранитной магмы, возникнет своеобразный расплав-раствор, который при быстром охлаждении магмы не сможет отделиться от нее, что приведет к образованию рассеянной вкрапленности в гранитах аксессуарных минералов, содержащих редкие элементы, — монацита, ксенотима, берилла и т. п. При медленном охлаждении может произойти достаточно полная дифференциация с возникновением специ-

фического пегматитового расплава-раствора. Накапливаясь в верхней части интрузива, он может либо застыть в виде линзообразных тел пегматита непосредственно в интрузивном массиве, либо внедриться в подходящей тектонической обстановке во вмещающие породы, образуя в них пегматитовые жилы.

В большинстве случаев пегматитовые жилы благодаря развитию процесса во времени оказываются зональными как в поперечном, так и в продольном сечении. Впервые это явление наиболее полно было рассмотрено А. Е. Ферсманом, выделявшим в развитии пегматитового процесса отдельные его фазы — *геофазы*, начиная от высокотемпературной, магматической и кончая гидротермальными и гипергенной геофазами (табл. 15).

Таблица 15

Геофазы гранитных пегматитов (по А. Е. Ферсману)

Этапы						
магматический	эпимагматический		пневматолитический		гидротермальный	гипергенный
Геофазы						
A (900—800°)	B (800—700°)	C (700—600°)	D—E (600—500°)	F—G (500—400°)	H I K (400—50°)	L (ниже 50°)
Застывание гранитного расплава; образование монацитовых, магнетитовых шпиль, турмалиновых солищ	Аллитовые, сахаронидные контактные зоны с альмандином, магнетитом, отделяющие пегматит от породы	Собственно пегматитовая (графическая) зона	$\alpha \rightarrow \beta$ -переход кварца Крупнокристаллические (пегматонные) зоны с шерлом, мусковитом, бериллом, топазом, дымчатым кварцем	Интенсивное развитие метасоматических процессов с образованием альбита, жильбертита, рубеллита, минералов лития	Образование различных гидротермальных минералов — жильбертита, сульфидов, цеолитов, карбонатов	Образование вторичных минералов

Из одиннадцати геофаз А. Е. Ферсмана к собственно пегматитовому процессу относится лишь часть, так как геофазы А и В относятся к магматической, а геофазы H—L к гидротермальной и гипергенной стадиям. Развивая учение о пегматитах, К. А. Власов разделил пегматитовый процесс на более крупные отрезки, выделив всего 4 стадии: 1) пегматитовую (образование письменных гранитов), отвечающую по А. Е. Ферсману геофазе С, 2) пегматоидную (геофазы D—E по А. Е. Ферсману), 3) надкритическую (геофазы F—G по А. Е. Ферсману), и 4) гидротермальную (геофазы H—K по А. Е. Ферсману). Кроме того, особое внимание в своей классификации К. А. Власов отводит месту и роли редкометалльных минералов.

Таким образом, К. А. Власов выделил четыре текстурно-парагенетических типа гранитных пегматитов (рис. 50), к которым позднее прибавил еще один, пятый тип (табл. 16).

Другие исследователи, к числу которых относятся А. Н. Заварицкий, В. Н. Лодочников, Н. М. Успенский, В. Д. Никитин, считают, что пегматиты — это продукты перекристаллизации исходных пород под действием остаточных растворов, категорически отрицая возможность участия в формировании пегматитов остаточного пегматитового расплава.

Однако перекристаллизация, интенсивно развивающаяся в любых пегматитах, является главной скорее всего лишь для части из них. В то же время никто из сторонников образования пегматитов из остаточных расплавов не отрицает роли перекристаллизации и замещения, иногда весьма существенной. Видимо, следует считать, что при образовании одних пегматитов преобладает кристаллизация из остаточного расплава, в других — перекристаллизация и замещение одних минералов другими под влиянием горячих остаточных растворов, в третьих — интенсивно проявляются оба процесса.

Рассматривая остаточный расплав-раствор как источник пегматитов, защитники магматической теории выделяют особо пегматиты линии скрещения, образующиеся при интенсивном взаимодействии исходного расплава-раствора с вмещающими породами, их ассимиляции. Так, при внедрении гранитного остаточного пегматитового расплава в ультраосновные породы образуются жильные тела, в которых появляются специфические минералы, например флогопит (Mg из ультраосновных пород), изумруд (Cr из ультраосновных пород), плагиоклазы и т. д., причем весь процесс характеризуется интенсивной десиликацией. При внедрении гранитного пегматитового расплава-раствора в глинистые породы возникают пегматиты линии скрещения, в которых появляются богатые глиноземом минералы (различные полиморфные модификации Al_2SiO_5 — андалузита, силлиманита, иногда кианита). При внедрении в карбонатные породы происходит *декализация*, вместо калиевого полевого шпата

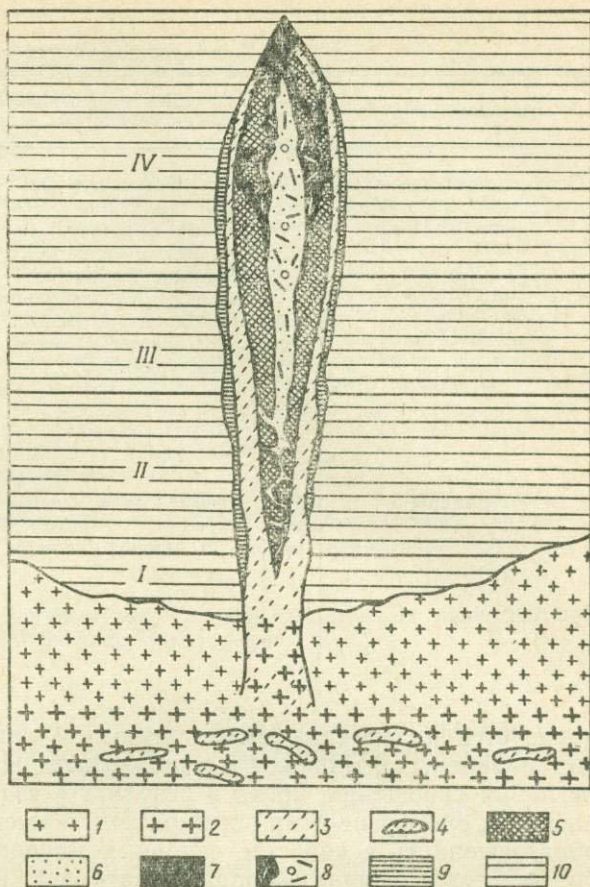


Рис. 50. Типы пегматитов (I—IV, см. табл. 16) и их взаимоотношения друг с другом и материнским интрузивом (по К. А. Власову): 1 — мелкозернистый гранит; 2 — крупнозернистый гранит; 3 — пегматит гранитной и письменной структуры; 4 — шилы пегматита в граните; 5 — пегматоидная зона; 6 — крупноблоковый кварц; 7 — зона замещения; 8 — кристаллы сподумена, берилла и других редкометалльных минералов; 9 — мусковит-кварц-альбитовые зоны и оторочки; 10 — вмещающие породы.

Название типа	I—графический и гранитный (равномернозернистый)	II—блоковый
Особенности структуры, зональности, парагенетического состава	Пегматит лиственной или гранитной структуры. Зональность не выражена, замещения практически нет. Концентрации редких металлов нет. Характерны мусковит, биотит, турмалин, иногда монацит, ксенотим, уранинит	Две зоны: 1) внешняя графическая или гранитная, 2) внутренняя, состоящая из крупных кристаллов полевого шпата, блоков кварца. Иногда сильное замещение. Иногда редкометалльные минералы: сподумен, берилл, касситерит, танталит, колумбит и др., приуроченные к центральной зоне
Примеры	Пегматитовые поля Северной Карелии, Мамского района и многих других мест	Встречается почти во всех пегматитовых полях; пегматиты Изумрудных копей, жила № 125 Тасеевского месторождения в Западной Сибири
Промышленная ценность	Мусковит, керамическое сырье, редко уранинит	Бериллий, литий, ниобий, тантал

образуется плагиоклаз, вместо кварца — пироксены и типично скарновые минералы. Возникают *плагиоклазиты*. Известны щелочные пегматиты линии скрещения, когда в результате взаимодействия пегматитового расплава с эффузивными порфиридами и вмещающими гранито-гнейсами образовывались в качестве основных минералов ортоклаз, эгирин, альбит, вместо нефелина — содалит, натролит. В них же отмечалось повышенное содержание циркона, сфена (увеличение роли Fe, Ti, Mn, Ca).

В отличие от пегматитов линии скрещения пегматиты, для которых явления ассимиляции отсутствуют или незначительны, носят название *пегматитов чистой линии*.

Пегматитообразование протекает в условиях не очень больших глубин — в основном около 1—2 км, в интервале температур от 700 до 350° С, когда пегматитовые стадии развития процесса сменяются гидротермальными, но играющими, правда, решающей роли в большинстве пегматитов.

На ход развития пегматитового процесса и конечный его результат, согласно К. А. Власову, влияют следующие факторы.

1. Химический состав исходной магмы (гранитная, щелочная, основная, ультраосновная).

2. Степень вызревания пегматитового расплава-раствора, являющаяся прямой функцией скорости охлаждения и времени тектонического вскрытия пегматитового расплава-раствора. При быстрой кристаллизации дифференциация, очевидно, будет крайне плохо выражена и вместо обособления пегматитового расплава появятся, например, граниты, обогащенные аксессуарными минералами — монацитом, бериллом, ксенотимом и т. д. Раннее вскрытие пегматитового расплава приведет к кристаллизации плохо отдифференцированного расплава с малым содержанием летучих в виде жил более простых пегматитов сравнительно с теми, которые образуются из расплава, вскрытого на более поздней стадии.

(по К. А. Власову)

III—полнодифференцированный	IV—редкометалльно замещенный	V—альбит-сподуменовый
<p>Три зоны: 1) внешняя—графическая или гранитная, 2) мономинеральная полевошпатовая, 3) центральная часть — блоковый кварц. Часто высокое содержание редкометалльных минералов — в блоковом кварце или на контакте его с полевошпатовой зоной: сподумена, берилла, уранинита, ортита</p> <p>Пегматиты Бразилии, жила № 1 Тегерецкого пегматитового поля на Алтае</p>	<p>Четыре зоны: 1) внешняя—графическая или гранитная, 2) мономинеральная полевошпатовая, 3) блоковый кварц, 4) зона замещения мономинерального полевого шпата и блокового кварца. Высокое содержание редкометалльных минералов: сподумена, лепидолита, поллуцита, танталита, колумбита, вробьевита; розовый кварц, полихромный турмалин</p> <p>Встречается редко; пегматитовые поля Монгольского Алтая</p>	<p>Зональность менее четко выражена; более мелкозернистые, чем пегматиты I—IV типов. Высокое содержание сподумена (до 25%), устойчивое содержание берилла; амблигонит, колумбит, танталит. Практически отсутствуют лепидолит, поллуцит, вробьевит, розовый кварц, характерные для III—IV типов</p> <p>Широко распространены среди всех полей сподуменных пегматитов</p>
Литий, иногда бериллий, ниобий, тантал		

3. Возможность потери летучих при внедрении в тектонические полости. Их потеря приведет к плохо выраженным явлениям перекристаллизации и замещения.

4. Степень взаимодействия пегматитового расплава-раствора с вмещающими породами.

Эти причины обуславливают тип пегматитов — структурно-морфологические особенности и характер парагенетических ассоциаций минералов. Именно они кладутся в основу систематики пегматитов, в которой учитывается степень взаимодействия пегматитового расплава-раствора с вмещающими породами и главные минералы пегматита (см. приложение 1, табл. 2). Последние в свою очередь отражают основные химико-генетические особенности образования пегматитов и их практическую ценность.

Пегматиты на земном шаре распространены неравномерно, образуя пегматитовые поля и провинции, в которых число пегматитовых тел может доходить до многих тысяч. Поля эти наиболее характерны для древних кристаллических щитов и горных районов (Северной Карелии, Кольского полуострова, Урала, Алтая, Мамского района в Восточной Сибири, Юго-Западной Африки, Южной Родезии, северо-западных территорий Канады, Южной Калифорнии, северо-восточной части Бразилии и др.).

Наибольшим распространением пользуются пегматиты, связанные с гранитными породами. Менее распространены пегматиты, связанные с щелочными породами. Еще реже встречаются пегматиты ультраосновных и основных пород — габбро-пегматиты, амфиболит-пегматиты, дунит-пегматиты.

Некоторые пегматиты, и прежде всего гранитные, в том числе линии скрещения, представляют большой практический интерес — это основные источники Li, Be. Некоторые из них эксплуатируются для получения руд Nb, Ta, U, Th, Cs, Rb. Известны пегматитовые жилы, со-

державшие до 2—3 тыс. т пятиоксида тантала, тысячи тонн окиси цезия, пегматитовые месторождения с содержанием до 2 млн. т окиси лития, десятки тысяч тонн окиси бериллия, рубидия, цезия, десятки до сотен тонн уранинита. Кроме того, пегматиты — основной источник таких драгоценных камней, как берилл, аквамарин, изумруд, александрит, топаз, турмалин, мусковита и ценного керамического сырья — полевого шпата, в некоторых из них обнаружены кристаллы оптического и пьезокварца.

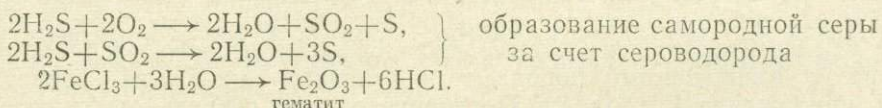
§ 4. Вулканические эксгаляции (возгоны)

Если магма непосредственно связана с земной поверхностью открытыми трещинами или иными полостями, например, жерлами вулканов, как это имеет место в вулканических областях, создаются благоприятные условия для отделения от магмы легколетучих веществ, прежде всего воды, HCl , NH_4Cl , H_3BO_3 , H_2S , CO_2 и т. п. Эти вещества смешиваются со спускающимися по трещинам поверхностными водами, обогащенными выщелоченными из вмещающих пород компонентами, нагреваемыми поднявшейся магмой и переходящими полностью или частично в парообразное состояние.

К легколетучим веществам, возгоняющимся в парообразном состоянии в вулканических областях, примешиваются легколетучие соединения некоторых металлов, и прежде всего Fe , As , Sb , Hg , преимущественно в виде хлоридов, фторидов и гидратов.

Взаимодействуя друг с другом или с кислородом атмосферы, эти летучие вулканического происхождения дают новообразования или конденсаты в виде возгонов — эксгаляций в вулканических жерлах, кратерах, побочных вулканических струях, возникающих на склонах вулканов и в районах их развития. Подобные же возгоны образуются в газовых пузырях излившихся лав и на их поверхности.

В качестве примеров идущих здесь реакций можно привести следующие:



Наиболее обычными минералами в этом случае являются самородная сера, нашатырь (NH_4Cl), сассолин (H_3BO_3), галит (NaCl), сильвин (KCl), тенардит (Na_2SO_4). Иногда образуются гематит (Fe_2O_3), пирит (FeS_2), реальгар (As_4S_4), аурипигмент (As_2S_3), антимонит (Sb_2S_3), киноварь (HgS), висмутин (Bi_2S_3). Они чаще всего тесно ассоциируют с минералами, образующимися при интенсивной переработке вмещающих пород (вулканического конуса или вулканической области) горячими богатыми летучими кислотными растворами — алунитом, квасцами, гипсом (см. приложение 1, табл. 3).

Минералы эксгаляционного происхождения выделяются в виде мелкокристаллических зернистых налетов, корочек выцветов, иногда в виде друзовых скоплений, чаще мелкокристаллических. Низкоплавкие минералы, и прежде всего самородная сера, образуют также застывшие потоки, сталактиты, каплевидные и гроздевидные натеки. При быстром застывании серы или в результате ее разбрызгивания в воздухе, или при выделении газообразных продуктов на дне озер возникает очень тонкодисперсная, вплоть до коллоидальной, самородная сера. Гроздевидные массы серы образуются и в случае попадания серного потока

в вулканическое озеро. Эксгальционные минералы образуют часто конусы и трубы, вырастающие над местом выделения газов.

Из этих минералов наибольшее значение имеют самородная сера и сассолин. Известны их промышленные месторождения в Италии (Сицилия), Японии, Курильских островах и др.

Вулканические эксгальциации — бесспорное доказательство первоначального присутствия летучих компонентов в магматическом расплаве и роли их в магмах разного состава.

§ 5. Контактные процессы

При внедрении магматического расплава в земную кору вмещающие породы претерпевают изменения в результате процессов, называемых *контактовыми*.

Процессы изменения в геологии принято называть *метаморфическими* (от греческого слова «метаморфоо» — превращаю). Изменения, возникающие в результате повышения температуры на контакте вмещающих пород с интрузивом, называются *термометаморфическими*. Контактный термометаморфизм приводит к обезвоживанию водных минералов, потере CO_2 в карбонатах, появлению новых высокотемпературных минералов, причем валовой химический состав новообразующей породы близок к исходной, но беднее такими летучими компонентами, как H_2O и CO_2 .

Типичный пример контактового термометаморфического процесса — изменение глинистых сланцев на контакте с интрузивом. В результате повышения температуры сланцы теряют воду и из пород, богатых глинистыми минералами, превращаются в так называемые *роговики* — мелкозернистые породы, состоящие в основном из кварца, полевого шпата, слюды, иногда граната, андалузита, силлиманита, кордиерита, изредка амфибола, пироксена. В зависимости от состава различаются кордиеритовые, андалузитовые, силлиманитовые, гранатовые и другие роговики.

Подобные контактовые изменения могут происходить, однако, лишь тогда, когда внедрившиеся и вмещающие породы близки по химическому составу и химически не взаимодействуют либо когда внедрившийся расплав «сухой», т. е. очень беден легкоподвижными летучими компонентами (в противном случае должны были бы обязательно возникнуть дополнительные химические изменения). Термометаморфические контактовые изменения характеризуются также постоянством давления.

Концентрация летучих компонентов повышается при переходе от ультраосновных пород к основным, средним, кислым и щелочным. При этом именно кислые и щелочные породы наиболее богаты летучими компонентами. Это обстоятельство уже отмечалось при рассмотрении пегматитового процесса. Теперь же необходимо подчеркнуть, что именно с кислыми и щелочными породами связаны наиболее обычные контактовые новообразования. Эти новообразования являются прежде всего результатом отделения летучих компонентов при кристаллизации магматического очага, скопления их в верхней, часто уже затвердевшей части интрузива и химического взаимодействия их как с затвердевшей материнской породой, так и с породами, вмещающими интрузив. Различают *эндоконтактовые* изменения, идущие от контакта с вмещающими породами в глубь интрузива, и *экзоконтактовые*, развивающиеся от контакта во вмещающие породы.

Контактные процессы развиваются, с одной стороны, на фоне постепенного повышения температуры, связанного с продвижением интрузивного фронта или прогревом вмещающих пород. С другой стороны,

они протекают на фоне изменения химического потенциала ряда химических элементов — для части из них он понижается от интрузива в сторону вмещающих пород (в первую очередь для элементов, входящих в состав летучих, выделяющихся из магмы), для других повышается (например, для магния или кальция в случае внедрения гранитного расплава в карбонатные осадочные толщи).

Таким образом, термометаморфические изменения усложняются химическими изменениями, выражающимися в замене одних минералов другими по мере достижения предельного значения химического потенциала того или иного элемента. Сказанное можно иллюстрировать мультидиаграммой лазуритовых пород Прибайкалья (см. рис. 42), когда при достижении критической величины химического потенциала К или Na изменяется парагенетическая ассоциация пород — один парагенетический треугольник сменяется другим.

Замещение одних минералов или горных пород другими с изменением химического состава в результате взаимодействия с расплавом, газовой фазой или раствором называется *метасоматозом**. Контактный процесс, сопровождаемый замещением (метасоматозом), называется *контактово-метасоматическим*.

При метасоматозе растворение (разрушение) старых и образование новых минералов происходит почти одновременно, так что порода сохраняет твердое состояние в течение всего процесса.

Поскольку для перехода одного минерала в другой необходимо достижение определенной критической величины химического потенциала одного из вполне подвижных компонентов, метасоматические изменения в пространстве происходят не непрерывно, а скачками. Каждый такой скачок сопровождается образованием зоны со свойственным только ей парагенетическим составом, устойчивым в определенном интервале изменения химического потенциала рассматриваемого компонента. Поэтому контактово-метасоматические образования обычно зональны. Зона, находящаяся вблизи контакта, характеризуется наиболее высокой температурой и максимальными химическими потенциалами элементов, входящих в состав летучих и интрузива. Наоборот, внешняя зона отвечает условиям минимальной температуры, минимальным химическим потенциалам указанных элементов и наиболее высоким химическим потенциалам компонентов вмещающих пород.

При прогрессивном развитии процесса и перемещении магматического очага его расплав постепенно поглощает приконтактные, наиболее сильно измененные зоны. В то же время внешняя зона все дальше и дальше продвигается в массу вмещающих пород.

В зависимости от механизма развития метасоматических замещений эндогенный метасоматоз, вслед за Д. С. Коржинским, принято делить на: 1) *инфильтрационный* (компоненты увлекаются быстро протекающими растворами, сравнительно бедными ими; процессы достигают значительного развития главным образом за счет своей длительности); 2) *диффузионный* (компоненты диффундируют через неподвижные поровые растворы в сторону падения их концентрации); 3) *биметасоматоз* (в метасоматическом обмене участвуют обе контактирующие породы, например известняк и гранит, причем процесс развивается в резуль-

* Метасоматические изменения могут протекать и в ходе магматического процесса или в зоне окисления, коре выветривания, при гидротермальных процессах. Процессы, при которых изменения в породе касаются только воды или углекислоты (при термометаморфизме), не относятся к метасоматическим.

тате проникновения компонентов в обе стороны от контакта путем реакционного обмена).

Все три типа эндогенного метасоматоза при формировании конкретных минералогических формаций иногда проявляются совместно, что еще больше затрудняет их понимание. В других случаях процесс происходит с резким преобладанием одного из них.

Для контактовых процессов характерна очень большая подвижность многих компонентов, особенно входящих в состав летучих, что находит свое выражение, в частности, в характерном габитусе ряда минералов.

Во многих случаях контактовые образования накладываются на парагенетические ассоциации минералов, выделившихся в собственно магматическую стадию, а на них в свою очередь накладываются ассоциации минералов, возникшие из более поздних гидротермальных растворов. Это приводит к многостадийности контактового парагенезиса и большой его сложности.

Отличительной чертой контактовых образований, особенно метасоматических тел, являются крайне прихотливые их очертания, связанные с тем, что процессы замещения в пространстве развиваются весьма неравномерно, усиливаясь вдоль каких-то ослабленных зон, например благоприятного состава пород или повышения трещиноватости.

Состав образующихся в результате контактовых процессов парагенетических ассоциаций минералов зависит от химических особенностей внедрившихся и вмещающих пород, состава летучих компонентов, температуры, давления и других физико-химических факторов. Эти признаки лежат в основе деления контактовых процессов на ряд типов, из которых важнейшими являются фенитизация, альбитизация, грейзенизация и скарнообразование.

Фенитизация

*Фенитами** называют любые силикатные породы — граниты, гнейсы, амфиболиты, песчаники, сланцы, габброиды, эффузивы и т. д., подвергшиеся интенсивному контактово-метасоматическому изменению под воздействием щелочных метасоматических агентов, возникающих при эволюции щелочных магматических расплавов. Состав фенитов может быть весьма разнообразным, особенно в том случае, когда щелочному метасоматозу подвергаются переслаивающиеся комплексы контрастных в химическом отношении пород, например гнейсов, амфиболитов, кислых и основных пород и т. д. В то же время именно тогда, когда вмещающие породы представлены подобными переслаиваниями, фенитизация достигает максимального развития.

Фениты образуют вокруг крупных массивов щелочных пород контактовые ореолы в несколько десятков и сотен метров. Кроме того, они встречаются внутри щелочных массивов и в виде пятен среди вмещающих пород на удалении 1—2 км от контакта.

Минералогический состав фенитов, с одной стороны, определяется реликтами минералов исходных пород — кварца, плагиоклаза, диопсид-авгита, биотита, роговой обманки и т. д., количество которых особенно велико во внешних зонах фенитов. С другой стороны, для них характерны минералы-новообразования, количество которых увеличивается по мере приближения к контактам с щелочными интрузивами. Из этих

* Название «фениты» происходит от района Фен в Скандинавии, где впервые были описаны подобные породы.

минералов следует указать нефелин, эгирин, эгирин-авгит, ортоклаз, арфведсонит, диопсид. В результате постмагматических наложенных процессов в фенитах появляются также альбит, игольчатый эгирин.

Фениты имеют зональное строение, состав отдельных зон зависит от состава пород, подвергшихся щелочному метасоматозу, и их расстояния от контакта (см. приложение 1, табл. 4).

Фенитизация развивается в виде фронта впереди внедряющихся щелочных магм. Поэтому внутренние, приконтактные зоны постепенно переплавляются и сливаются с кристаллизующимися щелочными породами, тогда как внешние сохраняют часто реликтовую структуру исходных пород. В связи с этим температурные условия фенитизации различны, достигая вблизи контакта $1000-1200^{\circ}\text{C}$, т. е. температуры плавления.

Фениты представляют особый интерес, поскольку в них концентрируются иногда различные редкие элементы в количествах, имеющих промышленное значение. Из минералов подобных элементов надо отметить лопарит (составляющий иногда 30—55% фенитов и являющийся ценной рудой на Nb, Ta, TR и ряд других элементов), бастнезит (редкие земли), эвдиалит и циркон (цирконий и гафний), пироклор (Nb, Ta, TR, U, Th), гельвин (бериллий). Фениты — источник руд Nb, Ta, TR, U, Th. Вопрос о возможности связи с ними крупных скоплений бериллиевых руд в настоящее время изучается.

В СССР наибольшей известностью пользуются фениты Хибинского и Ловозерского массивов на Кольском полуострове, Вишневых гор на Урале и Октябрьского массива в Сибири.

Альбитизация (образование апогранитов)

Альбитизация, т. е. образование альбита, обычно как позднего метасоматического минерала, в природе развита очень широко и проявляется в ходе развития ряда процессов. Так, она уже отмечалась как поздняя стадия пегматитообразования, накладывающаяся на пегматиты, а также как поздняя стадия процессов фенитизации. Здесь придется ограничиться лишь процессом, при котором возникают так называемые апограниты.

Согласно А. А. Беусу, апограниты объединяют группу метасоматических пород, образовавшихся в результате интенсивной постмагматической переработки гранитоидов высокотемпературными растворами, обусловившими глубокое изменение химического и минерального состава, а также строения первичной породы.

Образование апогранитов вызывается воздействием щелочных дистиллятов гранитной магмы, накапливающихся в верхней застывшей части интрузива, на ранее образовавшийся гранит. При этом происходит выщелачивание калия, концентрирующегося в виде калиевых полевых шпатов во внешних зонах, тогда как внутренние зоны апогранитов характеризуются интенсивным развитием натриевого полевого шпата — альбита. Кроме альбита, в апогранитах в значительных количествах встречаются амазонит (содержит до 1,8% Rb_2O), литиевые слюды (литниониты), берилл, колумбит, пироклор, циркон, циртолит, малакон, редкоземельные минералы.

Состав апогранитов определяется химическими особенностями пород, по которым они развивались — нормальным, аляскитовым, субщелочным или щелочным гранитам, и составом щелочных метасоматических растворов. Кроме того, в каждом из указанных случаев проявля-

ется отчетливая зональность, на подробной характеристике которой здесь останавливаться представляется излишним.

Именно с апогранитами связаны крупнейшие в мире месторождения ниобия и тантала в Северной Нигерии, поставляющие до сих пор 70—80% добычи ниобия капиталистических стран. Они представляют интерес также как источники Li, Rb, Be, TR, Zr, Hf. Апограниты в последнее десятилетие установлены и во многих районах СССР.

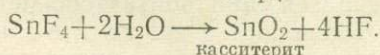
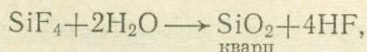
Образование грейзенов

*Грейзенами** называются контактово-метасоматические породы существенно кварц-слюдистого (мусковит, иногда циннвальдит) состава, часто с топазом, флюоритом, турмалином, полевым шпатом и такими промышленно ценными минералами, как берилл, вольфрамит, касситерит, молибденит, висмутин, иногда танталит, колумбит. Они образуются при взаимодействии высокотемпературных пневматолито**-гидротермальных растворов, богатых фтором, хлором, отделившихся при кристаллизации гранитной магмы, с алюмосиликатными породами — гранитоидами, кислыми и средними эффузивами, песчаниками, сланцами. Так, возникновение наиболее типичного кварц-мусковит-топазового грейзена можно объяснить реакцией взаимодействия HF летучих гранитной магмы, с калиевым полевым шпатом — обычным минералом различных кислых пород:



При этом высвобождаются K_2O и H_2O , ведущие себя как вполне подвижные компоненты.

Фтористый водород, вызывающий приведенную реакцию, может также возникать в результате взаимодействия летучих фторидов с парами H_2O . Важнейшие из этих реакций:



В результате в грейзенах не только возрастет количество кварца, но и появится касситерит.

Одновременно с экзогрейзенами возникают эндогрейзены, образующиеся не за счет вмещающих пород, а в результате метасоматического изменения верхней, апикальной части материнского гранитоидного интрузива, и накладывающие иногда на апограниты.

В общей схеме развития гранитного интрузива и связанных с ним образований грейзенизация занимает промежуточное положение между кристаллизацией пегматитов и образованием гидротермальных жил за счет конденсации летучих компонентов исходной магмы: затвердевание и кристаллизация гранитного массива → возникновение жильных пород (даек и пегматитов) → образование апогранитов → грейзенизация → образование гидротермальных жил.

* Термин «грейзен» применялся саксонскими рудокопами еще в XVIII в. для обозначения слюдяно-кварцевой породы, содержащей касситерит.

** Пневматолитами в геологии принято называть высокотемпературные летучие, выделившиеся из магмы и находящиеся в состоянии плотного газа при надкритической температуре.

Грейзенизация развивается на глубинах 1—5 км при литостатическом давлении 250—1300 кг/см², хотя, судя по газовой-жидким включениям, давление в ходе грейзенизации иногда в 2—2,5 раза могло превышать литостатическое, достигая 2000—2500 кг/см².

Температура грейзенизации, по современным данным (в основном по газовой-жидким включениям), оценивается в 500—300° С, т. е. в основном отвечает надкритическому состоянию растворов, находящихся в виде плотных высококонцентрированных флюидов.

При грейзенизации алюмосиликатные породы под действием кислых высокотемпературных флюидов теряют щелочи — в основном натрий. В то же время в них увеличивается относительная роль кремнезема, Al, K, F, иногда Cl и ряда редких и тяжелых элементов, выносимых из интрузива — Be, Sn, W, иногда Mo, Bi, Ti, TR, Ta, Nb, Li и др.

Грейзенизация, сопровождающаяся мобилизацией многих элементов гранитной магмы, на более поздней стадии переходит в типичный гидротермальный процесс, характеризующийся образованием оловянно-кварцевых, вольфрамо-кварцевых, оловянно-вольфрамо-кварцевых и молибденито-кварцевых жил. Они образуются либо по периферическим частям грейзенов, либо в виде многочисленных прожилков секут грейзены, либо отлагаются и там, и там. Подобные жилки иногда, будучи маломощными, пересекаясь, образуют очень сложную сетку на значительных площадях, получившую название *штокверков*.

Для грейзеновых тел также характерна метасоматическая зональность.

Как сами грейзены, так и рудные жилы, генетически тесно с ними связанные, представляют часто большой промышленный интерес как источники оловянных, вольфрамовых, висмутовых, молибденовых, бериллиевых, литиевых и редкометалльных руд. Крупные грейзеновые поля известны в Казахстане, Забайкалье и многих других местах.

Образование скарнов

Скарнами называются известково-магнезиально-железистые силикатные породы, образующиеся при контактово-метасоматических процессах. Чаще всего они возникают в результате взаимодействия гранитоидных интрузий с вмещающими карбонатными породами. Кроме того, скарны могут возникать при взаимодействии с карбонатными породами интрузивов габбро-перидотитового, щелочного и щелочно-ультраосновного состава. Известны и так называемые автореакционные скарны — продукт кальциевого метасоматоза ультраосновных и основных пород, но они играют подчиненную роль.

По составу скарны делят на магнезиальные и известковые. Для магнезиальных, развивающихся по доломитам, характерны богатые магнием минералы — форстерит, диопсид, шпинель, флогопит, иногда периклаз (MgO). Известковые скарны, образующиеся по известнякам, в качестве основных породообразующих минералов содержат пироксены ряда диопсид-геденбергит и гранаты ряда гроссуляр-андрадит. Кроме того, известны магнезиально-известковистые скарны, развивающиеся по переслаивающимся толщам доломитов и известняков.

Верхний предел глубин образования скарнов, вслед за Д. С. Коржинским, оценивается в 1—1,5 км, показавшим, что в условиях меньших глубин не проявляются характерные для скарнов гидротермальные процессы. Нижний предел принимается В. А. Жариковым в 30—40 км, причем оптимальной для формирования известковых скарнов считается глубина 12—15 км, отвечающая литостатическому давлению 3000—

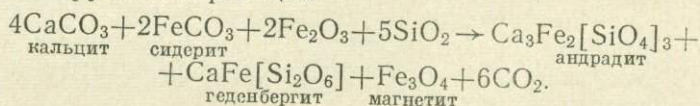
4000 кг/см². Однако против этого есть существенные возражения, не позволяющие опускать нижнюю границу ниже 5 км, так как в более глубоких частях закрываются поры в породах, т. е. гидротермальный метасоматоз здесь невозможен. Но это не исключает развития метасоматических процессов через диффузию в твердом теле.

Магнезиальные скарны являются более высокотемпературными по сравнению с известковыми. Для первых температура образования в большинстве случаев оценивается в 850—650°С, а для вторых 800—400°С, хотя иногда как для тех, так и для других она может достигать до 1000°С.

При формировании скарнов особенно большое влияние на характер парагенетических ассоциаций оказывают парциальные давления CO₂ и H₂O, которые пока нельзя еще полностью учесть. При этом H₂O, CO₂, Na, K, Ca, S, иногда Cl, Mg, Fe, Mn выступают в качестве вполне подвижных компонентов. В то же время Al, Ti, иногда Si и P являются типичными инертными компонентами.

Реакционный характер образования скарнов и сложная физико-химическая обстановка, изменяющаяся от интрузива к вмещающей породе, обуславливают зональное строение скарнов, когда отдельные зоны имеют отличный от соседних химический и минералогический состав, закономерно изменяющийся от зоны к зоне, что отвечает либо смене температурных условий, либо изменению химических потенциалов вполне подвижных компонентов, либо каким-то иным факторам физико-химического равновесия.

Возникновение типичного андрадит-геденбергитового скарна с магнетитом можно представить, например, как результат взаимодействия карбонатных кальцит-сидеритовых осадочных пород с кремнекислотой гранитного интрузива по реакции:



Необходимая в этом случае окись железа может быть примесью к карбонатным осадкам, продуктам окисления сидерита или привноситься интрузивом.

Образование скарнов обычно сопровождается и выделением более поздних рудных минералов, возникающих в результате наложенных гидротермальных процессов. При этом сами скарны могут претерпевать различные изменения, например грейзенизацию, замещение кварц-полевошпатовой породой, хлоритизацию, замещение кварц-серицитовой породой и т. д. Эти явления тесно связаны с химическим составом и температурой наложенных гидротерм. Эти процессы в совокупности приводят к образованию сложных, типичных для каждого случая парагенетических ассоциаций скарнов (см. приложение 1, табл. 4).

Скарны — источник ряда полезных ископаемых, часть которых относится к породообразующим минералам скарнов (магнетит, бораты), а часть связана с более поздними гидротермальными процессами (молибденит, шеелит, касситерит, гельвин, кобальтин, глаукоdot, галенит, сфалерит, халькопирит, самородное золото, датолит, данбурит).

Скарны имеются во многих районах СССР. Из них наибольшей известностью пользуются магнетитовые скарны Урала (горы Магнитная, Верблюжка, Лебяжка), Тургайского прогиба (Соколово-Сарбайское месторождение), магнетитовые и кобальтовые скарны Закавказья (Дашкесанское месторождение), шеелитовые скарны Северного Кавказа (Тырныаузское молибдено-вольфрамовое месторождение) и Средней

Азии (Майхуринское вольфрамовое месторождение), магнизиальные, богатые боратами скарны Якутии.

§ 6. Гидротермальные процессы

Гидротермальные процессы — это процессы образования минералов из горячих водных растворов — гидротерм или гидротермальных растворов.

Гидротермальные растворы могут являться нормальным продуктом эволюции магматического расплава и конденсации выделившихся из него летучих. Очевидно, подобное происхождение гидротерм должно определять основные их свойства — температуру, давление, а также химический состав, зависящий от состава летучих и химических особенностей материнской магмы. Долгое время так объясняли возникновение всех гидротермальных растворов, которые безоговорочно рассматривались как глубинные (ювенильные).

Исследования выходов гидротермальных вод на поверхность в виде горячих источников, условий отложения из них вещества и особенностей водного режима, в первую очередь в областях современного вулканизма, показали, что в формировании гидротерм определенную, а иногда главную роль могут играть поверхностные (метеорные) воды. Температура таких вод при проникновении их в глубь Земли постепенно повышается, они постепенно обогащаются различными компонентами за счет выщелачивания их из пород, через которые они проходят (выщелачивание тем интенсивнее, чем выше температура этих вод). Если неглубоко залегает магматический очаг, как это имеет место в вулканических областях, состав вод может меняться за счет глубинных эманацій, возникающих либо в самом магматическом очаге, вызывающем нагрев вод, либо при прогревании им вмещающих пород. Метеорные воды с глубиной постепенно теряют кислород и в конце концов могут по своему составу и свойствам стать типичными гидротермальными и даже высокотемпературными растворами*.

Возникновение гидротерм за счет глубинных магматических эманацій или метеорных вод — это два крайних возможных случая. Помимо этого, в природе имеется множество гидротермальных растворов смешанного происхождения, т. е. их формирование связано и с ювенильными, и с метеорными водами. Гидротермальные растворы могут возникать и за счет воды, образующейся при региональном метаморфизме, например при дегидратации водных минералов.

Условиями образования гидротерм определяется их состав. Высокотемпературные гидротермальные растворы, возникшие в результате конденсации летучих, на первом этапе имеют состав, целиком определяемый составом летучих или, иными словами, химическими особенностями магматического расплава. В дальнейшем в результате взаимодействия с вмещающими породами состав их непрерывно меняется: первоначально кислые растворы, богатые такими веществами, как HF, HCl, нейтрализуются, а в дальнейшем, пройдя нейтральную стадию, становятся щелочными. Кроме того, в их составе все большую роль начинают играть элементы, выщелоченные из вмещающих пород. Наоборот, состав гидротерм, обязанных своим происхождением только поверхностным водам, целиком определяется составом пород, через которые эти

* Отличить подобные гидротермальные растворы от растворов ювенильного происхождения можно часто лишь по изотопному составу кислорода и отношению в них H/D, которые различны для метеорных и ювенильных вод.

воды просачивались, и температурой вод. Точно так же состав метаморфогенных гидротерм теснейшим образом связан с составом породивших их пород и с условиями их выделения, прежде всего температурой и давлением.

Наконец, особо следует остановиться еще на одном источнике элементов для гидротермальных растворов — эксгаляционной (диффузионной) дифференциации вещества Земли. Дело в том, что, кроме летучих, связанных с магматическими очагами, в гидротермальные растворы могут попадать и вещества с высокой упругостью пара, выделяемые земным шаром в процессе его эволюции и перемещающиеся под влиянием разности температуры диффузионным путем из глубинных частей Земли к ее поверхности. Это прежде всего относится к ртути, ее сульфиду, а также к сернистой сурьме и сернистому мышьяку. Именно подобными явлениями объясняются повышенная концентрация их в поверхностных частях земной коры и возможность их активной мобилизации гидротермальными растворами. Такое же происхождение могут иметь многие другие компоненты гидротермальных растворов. Вопрос этот изучен недостаточно. Очевидно, что источники подобных эманаций нельзя искать в отдельных интрузивах, они могут лежать на значительных глубинах от земной поверхности, измеряемых десятками километров.

Температура и давление гидротермальных растворов колеблются в зависимости от условий их образования и путей эволюции. Верхним пределом температур является критическая температура растворов (370—400°С в зависимости от состава). Нижний температурный предел гидротермального процесса принимается в 50—30°С.

Давление может меняться от одной атмосферы для процессов, происходящих на земной поверхности, до 1000 атм, а иногда и нескольких тысяч атмосфер для глубинных гидротермальных растворов. Максимальные глубины гидротермальных процессов принимаются в 4,5—5 км, так как ниже литостатическое давление пород практически закрывает все поры и трещины, препятствуя тем самым движению и концентрации гидротермальных растворов.

Разнообразие путей формирования гидротермальных растворов является причиной больших различий в их составе, хотя в целом из катионов в них преобладают катионы халькофильных, переходных и некоторых сидерофильных элементов. Это Cu, Pb, Zn, Hg, Au, Fe, Mo, Co, Ni, As, Sb, Bi, а также Sn, W, U, иногда Mn и др. Кроме того, в их состав входят некоторые щелочные и щелочноземельные элементы. Из них следует отметить Na, K, Ca, Mg и Ba, входящие в состав гидротермальных карбонатов и сульфатов. Натрий и частично калий изредка фиксируются среди гидротермальных отложений в виде самостоятельных минералов (например, в виде нахколита NaHCO_3 в некоторых гидротермальных золото-кварцевых жилах Северо-Востока СССР), в растворах включений в минералах и в гидротермальных источниках, выходящих на поверхность. В гидротермальных растворах содержится также ион аммония, присутствие которого значительно увеличивает их растворяющую и комплексообразовательную способность.

Алюминий в гидротермальных растворах имеет очень низкую подвижность и активность и может перемещаться на значительные расстояния лишь при наличии сульфат-иона. Поэтому, несмотря на большое количество в растворах кремнезема и высокую его подвижность, среди гидротермальных парагенетических ассоциаций редко встречаются силикаты алюминия и алюмосиликаты. Наиболее характерны они лишь для некоторых высокотемпературных процессов, приводящих иногда к образованию полевого шпата, топаза, мусковита, турмалина,

хлорита, но и в этом случае алюминий обычно заимствуется из вмещающих пород.

Сульфиды, окислы (прежде всего кварц) и карбонаты, наоборот, очень характерны для гидротермальных процессов.

Некоторые из этих особенностей связаны с тем, что углекислота в гидротермальных условиях оказывается значительно более сильной кислотой, чем кремнекислота. Это приводит, с одной стороны, к образованию карбонатов, с другой — к выделению кремнекислоты в виде кварца или халцедона.

Гидротермальные растворы обычно богаты хлор-ионом, а в случае ювенильного происхождения также фтор-ионом и сероводородом. Кроме того, в гидротермальных растворах содержится CO_2 .

По направлению к земной поверхности в гидротермальных растворах увеличивается содержание кислорода, вызывающего изменение окислительно-восстановительной обстановки. Один из результатов этого — появление сульфат-ионов и отложение, например, барита. Экспериментальные исследования показали, что большинство труднорастворимых при обычной температуре соединений — минералов гидротермального происхождения — становится растворимым при высоких температурах и давлениях, особенно в растворах с сероводородом, углекислотой и различными минерализующими солями (например, NaCl , NH_4Cl).

Возможность высоких концентраций в них элементов, в том числе тяжелых, подтверждается и наблюдениями над некоторыми природными объектами. Так, в 1963 г. были опубликованы первые данные о прямом исследовании высококонцентрированных природных гидротерм, вскрытых скважиной на глубине 1585 м возле Ниланда в Южной Калифорнии. Температура вскрытых скважиной вод была $270\text{--}370^\circ\text{C}$. Воды оказались настолько богатыми различными компонентами, что дренажные трубы очень быстро зарастали коллоидными кремнево-сульфидными отложениями, содержащими (в %): меди около 20, железа — 7, серебра — 2, сурьмы — 0,3, марганца — 0,5, свинца и галлия — по 0,2, мышьяка и бора — по 0,15, серы — 8, а также сотые, тысячные и десятитысячные доли процента бериллия, бария, висмута, германия, стронция, никеля, кобальта, хрома, олова и ванадия. Аналогичные гидротермальные растворы вскрыты в последнее время на Челекенском полуострове.

Вопрос о формах нахождения элементов в природных гидротермах изучен недостаточно. Большинство исследователей допускает присутствие в гидротермальных растворах различных комплексных, в том числе галоидных и полисульфидных, соединений. Для многих элементов устойчивость подобных соединений в гидротермальных растворах и их характер доказаны экспериментально. Для ряда веществ растворимость в гидротермальном растворе значительно возрастает за счет высокого давления некоторых летучих. Сказанное прежде всего относится к карбонатам, растворимость которых резко возрастает с повышением давления углекислоты.

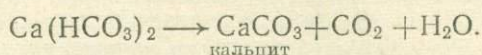
Известны многочисленные случаи повышения растворимости с температурой и давлением без образования комплексов или других химических превращений.

Таким образом, для различных элементов и соединений формы, в которых они находятся в гидротермальных растворах, могут быть различны. Поэтому причины, вызывающие образование минералов из гидротермальных растворов, могут быть весьма разнообразны.

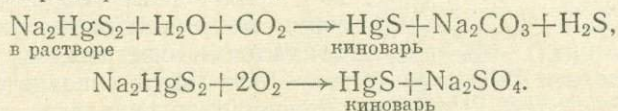
Наиболее простая из них — понижение температуры вследствие остывания гидротермального раствора при его эволюции или при встрече с более холодными породами. В этом случае выделяются минералы,

растворимость которых значительно меняется с температурой, а также минералы, образующиеся при разрушении комплексных соединений, неустойчивых в новых температурных условиях.

Другой причиной выделения минералов из гидротермальных растворов может быть снижение давления. Особенно большое значение этот фактор имеет для полисульфидных комплексов и бикарбонатных растворов, становящихся неустойчивыми в новых условиях; в результате химических реакций их разрушения в осадок выпадают сульфиды и карбонаты:



Отложение гидротермальных минералов может быть обязано изменениям химической обстановки. Так, в ряде случаев для этого достаточно простого разбавления растворов, например при встрече их с поверхностными водами. Подобный механизм осаждения был доказан А. А. Сауковым для киновари, возникающей при разбавлении растворов, содержащих полисульфидно-щелочной комплекс ртути (HgS_2^{2-}). Им же было показано, что отложение киновари может происходить и при взаимодействии указанных растворов с кислородом метеорных вод, нейтрализации их, например за счет CO_2 :



Наконец, выделение гидротермальных минералов может быть результатом взаимодействия растворов с вмещающими породами. В этом случае, с одной стороны, могут развиваться явления метасоматического замещения минералов вмещающих пород новыми минералами, достигающие иногда большого размаха. С другой стороны, изменяется химический состав самих растворов не только вследствие потери одних элементов и приобретения за счет вмещающих пород других, но и вследствие изменения рН начальных растворов.

Сказанное дает представление о том, насколько сложны и разнообразны физико-химические факторы, определяющие парагенетические ассоциации минералов гидротермального происхождения. Из них особенно внимания заслуживают рН и Eh, изменение которых происходит на фоне изменения температуры и давления. В связи с этим в последнее время усилился интерес как к теоретическому расчету фазовых равновесий в зависимости от рН и Eh (построение Eh — рН-диаграмм), так и к экспериментальной их проверке. Границы между фазовыми полями существенно зависят и от активности (фугитивности) некоторых элементов — прежде всего серы и кислорода, а также от давления углекислоты*. В общих чертах эти диаграммы (рис. 51) напоминают диаграмму химический потенциал — парагенезис для окисных и сульфидных минералов железа в зависимости от химических потенциалов (фугитивности) кислорода и серы (см. рис. 40).

Часто отложение минералов из гидротермальных растворов происходит в тектонических нарушениях — трещинах. В этом случае гидротермальные тела имеют форму жил. При последовательном отложении минералов на стенках трещин возникают *полосчатые* жилы. Иногда минералы отлагаются не только на стенках трещин, но и вокруг обломков

* Подробно об этих вопросах см., например, Гаррелс, Крайст. «Растворы, минералы, равновесия», М. «Мир», 1968.

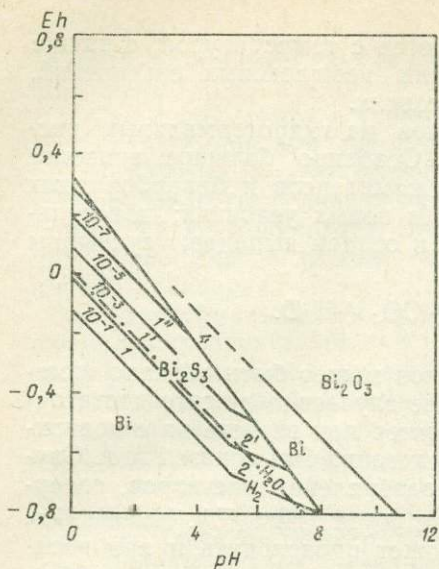


Рис. 51. Eh—pH-диаграмма устойчивости различных минералов висмута (самородный висмут — Bi, висмутии — Bi_2S_3 , бисмит — Bi_2O_3) в гидротермальных растворах при 250°C ; линии 1, 1', 1'' отвечают границе Bi — Bi_2S_3 в зависимости от активности сульфидной серы в растворе.

нетические ассоциации принято было делить на три крупные группы: высоко-, средне-, низкотемпературные. Этим же понятиям отвечали *гипо-, мезо- и эпитеpмальные ассоциации*. Однако исследования последних лет показали, что процесс выделения гидротермальных минералов часто нельзя объяснить лишь простым падением температуры. Более того, было установлено, что на одном и том же месторождении один и тот же минерал может кристаллизоваться в сходной парагенетической ассоциации при разных температурах. Наиболее показательно это для киновари, рассматривавшейся ранее как типичный низкотемпературный (эпитеpмальный) минерал. Минералотермометрические измерения на одном и том же месторождении и в одной и той же ассоциации дают иногда температуру образования киновари от 400 до $100\text{--}50^\circ\text{C}$.

Выше отмечалось, что состав гидротерм и условия выделения из них минералов зависят от генетических особенностей гидротермальных растворов, и прежде всего от того, являются ли они производными сконденсированных летучих, образовавшихся при эволюции магматического расплава, или возникли из метеорных вод. Поэтому представляется более правильным делить гидротермальные ассоциации минералов по характеру их связи с магматическими очагами и природе последних на три группы: 1) плутогенные, связанные с интрузивными образованиями; 2) вулканогенные, связанные с вулканическими образованиями; 3) телетермальные, без видимой связи с магматизмом.

Плутогенные гидротермальные ассоциации минералов образуются путем отложения из гидротермальных растворов, возникших непосредственно в результате конденсации магматических летучих в условиях сравнительно спокойной эволюции интрузивного магматического очага. Глубина их образования принимается Л. Н. Овчинниковым от $0,5$ до 5 км от земной поверхности. Учитывая, что при формировании гид-

пород, находящихся в трещинах. Так возникают брекчиевые, а иногда *крустификационные* и *кокардовые* жилы. Повторные тектонические подвижки могут привести к образованию *рудных* (жилных) брекчий, обломки которых представлены минералами ранних стадий отложения, или новых жил и прожилков, секущих более ранние. Многостадийность гидротермального процесса очень часто усложняет парагенетические ассоциации.

При значительном развитии метасоматических явлений гидротермальные жилы могут переходить в тела более сложных очертаний с нечеткими границами.

Если гидротермальные минералы выделяются при быстром изменении физико-химических условий, особенно давления, часто образуются тонкозернистые и ритмично-зональные коллоидальные агрегаты.

Поскольку основным фактором образования гидротермальных минералов первоначально считался температурный, гидротермальные парагенетические ассоциации принято было делить на три крупные группы: высоко-, средне-, низкотемпературные. Этим же понятиям отвечали *гипо-, мезо- и эпитеpмальные ассоциации*. Однако исследования последних лет показали, что процесс выделения гидротермальных минералов часто нельзя объяснить лишь простым падением температуры. Более того, было установлено, что на одном и том же месторождении один и тот же минерал может кристаллизоваться в сходной парагенетической ассоциации при разных температурах. Наиболее показательно это для киновари, рассматривавшейся ранее как типичный низкотемпературный (эпитеpмальный) минерал. Минералотермометрические измерения на одном и том же месторождении и в одной и той же ассоциации дают иногда температуру образования киновари от 400 до $100\text{--}50^\circ\text{C}$.

ротермальных тел в этих условиях непосредственная связь с поверхностью отсутствует, легко понять, что эти процессы должны протекать при сравнительно высоких давлениях и в более спокойных условиях изменения физико-химической обстановки, чем те, которые существуют при формировании вулканогенных гидротермальных ассоциаций. Температура образования плутоногенных гидротермальных минералов 420—570°С, хотя отдельные минералы тех же парагенетических ассоциаций могут образовываться пневматолитически и при более высоких температурах (до 470 и даже 570°С), выделяясь из надкритических флюидов. Давления при этих процессах могут быть наиболее высокие по сравнению с условиями формирования других гидротермальных ассоциаций и достигают иногда 3000—4000 кг/см².

Метеорные воды в большинстве случаев не принимают существенного участия в формировании типичных плутоногенных образований. Поэтому элементы, входящие в состав минералов плутоногенных гидротермальных ассоциаций, генетически связаны преимущественно с магматическими расплавами или с вмещающими породами, из которых они выщелачиваются ювенильными водами.

Наиболее высокотемпературные из плутоногенных ассоциаций выделяются непосредственно в кровле интрузивов и на небольшом расстоянии от нее. Это плутоногенные касситеритовые, касситерито-вольфрамитовые и молибденитовые минеральные ассоциации, образующие прожилки и жилы в грейзенизированных породах. Такого типа жилы широко распространены. Из них отметим рудные жилы месторождений Центрального Казахстана (Караоба, Акчатау), Забайкалья (Белуха, Букука, Джида); Северо-Востока СССР и разрабатывавшиеся еще в средние века знаменитые касситеритовые и касситерит-вольфрамитовые месторождения Рудных Гор в Саксонии (ГДР). Это же происхождение имеют и всемирно известные вольфрамовые месторождения Китая.

Плутоногенные гидротермальные ассоциации характерны для Ag — Co — Ni, Ag — Co — Ni — Bi — U и урановых месторождений, известных в тех же Рудных Горах Саксонии (ГДР) и Богемии (ЧССР), Co — Ni — As месторождений Ховуаксы (Тува), знаменитых урановых месторождений района Большого Медвежьего озера (Канада), Шинколовбе (Катанга), медных месторождений Брокен Хилл в Родезии и Цумб в Юго-Западной Африке.

Аналогичное происхождение имеют многие золото-кварцевые жилы Якутии, Северо-Востока СССР, Забайкалья и многих других районов мира, а также свинцово-цинковые месторождения Рудного Алтая, Забайкалья, Северного Кавказа. Примеры типичных плутоногенных гидротермальных парагенетических ассоциаций весьма многочисленны, наиболее важные из них приведены в табл. 5 (см. приложение 1).

Плутоногенные гидротермальные месторождения поставляют в настоящее время до 56—68% мировой добычи молибдена и урана и до 8—9% олова и меди. Они же являются основными поставщиками вольфрама, коренного золота, серебра, висмута, полиметаллов и многих других элементов.

Вулканогенные гидротермальные ассоциации образуются в тесной связи с вулканическими процессами. Поэтому они имеют специфические черты, из которых отметим лишь важнейшие. Глубина образования подобных месторождений не превышает, как правило, 1—2 км. До этих глубин обычно доходят и метеорные воды. Поэтому гидротермальные растворы, формирующие вулканогенные ассоциации, в той или иной степени (иногда существенной) обязаны своим происхождением не только ювенильным, но и поверхностным водам. В той же мере сказанное отно-

сится и к их составу, на который часто весьма существенно влияет состав поверхностных вод, обогащающихся отдельными элементами по мере своего продвижения через различные породы.

В районах активного вулканизма благодаря интенсивному прогреву верхних слоев Земли высокотемпературные вулканогенные минеральные ассоциации могут образовываться гораздо ближе к земной поверхности, чем плутогенные.

Вулканогенные процессы сопровождаются взрывными явлениями. В этом случае резко нарушаются физико-химические условия существования гидротермальных растворов, что приводит к быстрому выделению из них минералов с образованием коллоидных осадков и типичных коллоидальных структур.

Образование вулканогенных ассоциаций минералов чаще всего носит многократный характер и усиливается с каждой вспышкой вулканической активности. Это обстоятельство, вместе с резкой сменой физико-химических условий, приводит обычно к большой сложности образующихся выделений, особенно их структуры и минералогического состава.

Из вулканогенных гидротермальных месторождений следует отметить метасоматические и кратерно-озерные месторождения серы (Сицилия, Камчатка, Курильские острова), отложения киновари из горячих источников областей современного вулканизма (Сульфур Бэнк в Калифорнии; Стимбот Спринг, Невада; Монтеамиате в Италии; месторождения Японии, некоторых районов Чили, Камчатки), реальгара (Джультфа в Армянской ССР и Кагызман в Турции). К этого же типа образованиям относятся кварц-халцедоновые рудные жилы с золотом (Балей в Забайкалье), золото-серебряные месторождения сопки Рудной на Чукотке, Крипл Крик, Комсток и др. в США, Сэкрымба в Румынии, серебро-полиметаллические месторождения Пачука в Мексике, Пулакайо в Боливии, медно-мышьяковое Бьютт в США, антимонит-ферберитовое Зопхито (Северный Кавказ), медно-порфировые (Алмалык, Узбекистан), молибденовые (Шахтама в Забайкалье, Сор в Красноярском крае, Клаймекс в США), касситеритовые и касситерито-висмутные (Хинганский хребет, Приморье, Боливия) и т. д. (см. приложение 1, табл. 5).

Роль вулканогенных гидротермальных ассоциаций особенно велика для крупнейших месторождений меди (с этими месторождениями связано 45% мировой добычи меди), месторождений золота, серебра, свинца, цинка, олова, ртути и иногда бериллия, урана.

Особый случай представляет подводный (субмаринный) вулканизм, когда образуются огромные, получившие название *колчеданных залежей* скопления сульфидов, среди которых преобладает пирит. Это не только химическое сырье для получения серной кислоты, но и часто источник меди, полиметаллов, иногда золота и других элементов. Подобные месторождения широко известны на Среднем и Южном Урале, во многих местах Алтая и в других районах.

Телетермальные ассоциации минералов не только не имеют видимой связи с магматическими образованиями, но и обнаруживают четкий литологический (стратиграфический) контроль, т. е. преимущественную приуроченность к определенным вмещающим породам. Кроме того, их минеральный состав прост — всего один-три главных рудных минерала. В формировании рудных компонентов гидротерм телетермальных ассоциаций основное значение придается эманациям веществ с высокой упругостью пара, отгоняющихся от магматических очагов на большое расстояние. Именно для этих гидротерм допускается возможность поступления растворенных в них компонентов, и прежде всего соединений ртути, сульфидов, сурьмы и мышьяка, в результате возгонки из очень глу-

боких частей Земли — с глубины в несколько десятков километров. В целом телетермальные ассоциации характеризуются невысокими температурами образования, и иногда однотипные ассоциации распространены по вертикали геологического разреза на несколько километров.

К телетермальным относятся киноварно-антимонито-аурипигментовые ассоциации с флюоритом, баритом, иногда кварцем (Хайдаркан, Кадамждай в Средней Азии; Ак-Таш на Алтае; Ваньшань в Китае), галенит-сфалеритовые ассоциации (с баритом) типа Миргалимская в Казахстане и громадных месторождений вдоль Миссисипи в США. Сюда же иногда относят ряд ассоциаций месторождений серебра и золота Алдана, меди (Джезказган) и т. д.

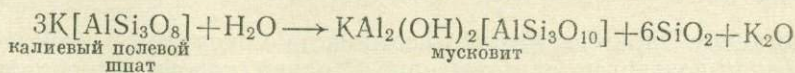
Телетермальные месторождения дают 95% мировой добычи ртути, 80 — сурьмы, 40 — свинца и цинка, 20 — меди, 30 — серебра, 10% золота. Они же служат источником оптического флюорита, исландского шпата, а также барита и плавикового шпата для металлургии.

В природе много гидротермальных ассоциаций промежуточного, например плутоногенно-вулканогенного, плутоногенно-телетермального или вулканогенно-телетермального, типа. Поэтому приведенная выше классификация, относящаяся к крайним, наиболее четким случаям, как и любая классификация природных объектов, становится менее определенной для парагенетических ассоциаций переходного характера. Например, для некоторых полиметаллических месторождений генетическая связь с интрузивом оказывается неопределенной, и они, таким образом, иногда могут рассматриваться как телетермальные, но имеют ряд признаков, характерных для плутоногенных месторождений. Сказанное в полной мере относится к гидротермально-метасоматическим, контактово-гидротермальным и т. п. ассоциациям.

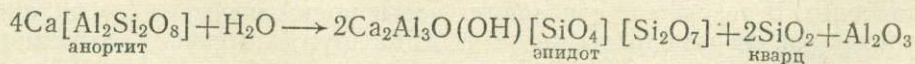
Говоря о гидротермальном процессе, особое внимание необходимо уделить гидротермальным изменениям в вмещающих породах. Они весьма разнообразны и зависят как от состава пород, так и от состава гидротерма, их температуры, скорости продвижения, изменения физико-химических условий и многих других факторов. Гидротермальные изменения иногда охватывают толщи в десятки и сотни метров мощности. Как для всех метасоматических процессов, для них характерна зональность, особенно четкая в областях современного вулканизма, где в направлении от поверхности в глубь Земли одни гидротермально измененные толщи закономерно сменяются другими. Это теснейшим образом связано с характером изменения температуры и окислительно-восстановительной обстановки.

Из гидротермальных изменений пород под действием плутоногенных растворов укажем:

1) серицитизацию, т. е. развитие мелкочешуйчатого мусковита — серицита по различным силикатам, и прежде всего полевым шпатам:



2) эпидотизацию — развитие по силикатам эпидота:



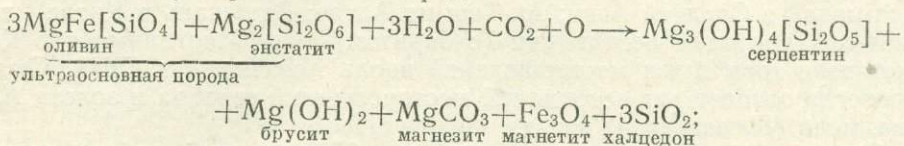
3) березитизацию — образование вторичной серицит-кварцевой породы, часто с пиритом;

4) лиственитизацию — образование вторичной карбонатной породы с хромовой слюдкой — фукситом и примесью рудных минералов (пирита, гематита) за счет ультраосновных пород;

5) хлоритизацию с образованием кварц-хлоритовых, кварц-хлорит-серпичитовых, кварц-хлорит-турмалиновых, кварц-хлорит-карбонатных и т. п. пород;

6) карбонатизацию;

7) серпентинизацию — развитие серпентина, хризотил-асбеста, магнетита за счет ультраосновных пород



8) кроме того, иногда проявляются окремнение, алунификация, каолинизация, доломитизация и другие изменения.

Вулканогенные гидротермальные процессы вызывают изменения вмещающих толщ в следующей последовательности (сверху вниз): 1) окремнение; 2) алунификация; 3) аргиллитизация, т. е. образование различных глинистых минералов; 4) монтмориллонитизация; 5) хлоритизация; 6) цеолитизация; 7) адуляризация; 8) альбитизация; 9) пропицитизация, т. е. образование за счет основных эффузивов пород сложного минералогического состава, представленных хлоритом, эпидотом, кальцитом, серпичитом, альбитом, адуляром, пиритом, иногда пирротинном; кислые эффузивы березитизируются; 10) образование вторичных кварцитов — существенно кварцевых пород с андалузитом, диаспором, корундом, зунитом, дюрортьеритом.

Телетермальные ассоциации сопровождаются в основном окварцеванием, карбонатизацией и иногда флюоритизацией.

Гидротермально измененные породы имеют большое поисковое значение, так как характер этих изменений тесно связан с особенностями гидротерм, а следовательно, с составом образующихся парагенетических ассоциаций минералов. В то же время измененные породы, имеющие часто значительно большую мощность, чем, например, связанные с ними гидротермальные жилы, гораздо легче обнаружить при геологической съемке и поисках месторождений полезных ископаемых. Кроме того, изучение гидротермально измененных пород необходимо для реконструкции исходного состава гидротермальных растворов, его изменения и эволюции всего процесса в пространстве и времени. В некоторых случаях сами гидротермально измененные толщи содержат полезные ископаемые; например, в результате серпентинизации, оталькования, алунификации и каолинизации возникают месторождения асбестов, талька, алунита, каолинита.

§ 7. Экзогенные процессы

Эндогенные парагенетические ассоциации минералов в поверхностных условиях подвергаются изменению. С одной стороны, это происходит из-за изменения основных физико-химических параметров — температуры и давления. В результате появляются новые полиморфные модификации, расплаиваются твердые растворы и т. д. С другой стороны, эндогенные ассоциации подвергаются воздействию ряда новых факторов (окисление кислородом воздуха, действие воды, CO_2 и т. д.).

Все процессы, происходящие на поверхности Земли под действием указанных факторов, называются экзогенными, или поверхностными. В простейшем случае это механическая дезинтеграция пород — физическое выветривание. Особенно большую роль здесь играют колебания

температуры, так как коэффициент объемного расширения составных частей породы неодинаков. Разрушению породы способствует замерзание проникающих в нее по трещинкам и порам поверхностных вод.

Однако физическое выветривание в чистом виде — явление довольно редкое. Обычно оно идет параллельно с химическим изменением эндогенных минералов под влиянием новых химических агентов. В результате химического выветривания, с одной стороны, часть элементов из выветрелых пород переходит в поверхностные воды, вымываясь, выщелачиваясь ими. С другой стороны, возникают новые труднорастворимые в этих условиях минералы или остающиеся вместе с продуктами физического выветривания на месте, или перемещающиеся с ними и образующие в дальнейшем *механические осадки*.

Иная судьба у элементов, поступивших в поверхностные воды. Они могут вымываться в более глубокие горизонты выветрелых или невыветрелых пород и, реагируя с ними, давать новые инфильтрационные минералы. Они могут выноситься водами рек в озера, моря и океаны. При благоприятных условиях, например при упаривании отшнуровавшихся от океана бассейнов, они могут выделяться в виде *химических осадков* (например, соли).

Иногда в процессах выветривания, выпадения из растворов и образования новых минералов активно участвуют живые организмы. Эти процессы носят название *биогенных*.

В зависимости от условий экзогенных процессов последние принято делить следующим образом:

- 1) процессы выветривания, в результате которых образуются:
 - а) коры выветривания,
 - б) зоны окисления;
- 2) процессы осадконакопления, в результате которых образуются:
 - а) механические осадки,
 - б) инфильтраты,
 - в) химические осадки;
- 3) биогенные процессы.

Ниже дается краткая характеристика каждого из перечисленных процессов и особенностей возникающих парагенетических ассоциаций (см. приложение 1, табл. 6). При этом необходимо иметь в виду, что в природе часто несколько из указанных процессов развиваются одновременно, усложняя образующиеся парагенетические ассоциации минералов.

Процессы выветривания

Характер возникающих при выветривании парагенетических ассоциаций зависит в основном от состава первичного комплекса минералов и условий выветривания.

Наиболее интенсивно процессы выветривания идут в странах влажного жаркого климата. Этому благоприятствует более высокая температура, значительные ее колебания в течение дня, обилие влаги, интенсивная жизнедеятельность организмов и растений.

Общей тенденцией процессов выветривания можно считать разрушение силикатов и сульфидов, т. е. основных гипогенных (эндогенных) минералов, с образованием за их счет преимущественно окислов, гидрокислов и солей кислородных кислот. В описанных условиях характерен переход алюмосиликатов в силикаты алюминия и различные окислы и карбонаты. Широко распространены в гипергенных ассоциациях также основные соли и кристаллогидраты. Лишь в особых восстановительных

условиях поверхностные (гипергенные) процессы могут приводить к образованию новых сульфидов.

Процессы выветривания вызывают образование коллоидов. Адсорбция, столь характерная для вещества в коллоидном состоянии, и сложный состав образующихся коллоидов приводят часто к очень сложным смесям различных минералов, содержащим большое число элементов-примесей. Эти же процессы в значительной мере определяют геохимическую историю элементов в поверхностных условиях, в частности их дифференциацию.

Наиболее наглядно это можно проследить на примере калия и натрия. Первый интенсивно адсорбируется тонкодисперсными минералами и остается на месте разрушения первичных калиевых минералов или переносится на незначительное расстояние. Натрий, адсорбция которого проявляется в значительно меньшей степени, выносится на очень большие расстояния и концентрируется в конечном счете в водах морей и океанов.

В последнее время благодаря исследованиям многих геологов, и особенно Гаррелса, стал возможен теоретический расчет полей устойчивости минералов в условиях гипергенеза по их термодинамическим константам. Результаты подобных расчетов принято изображать в виде диаграмм в координатах $Eh - pH$ или химических потенциалов и величин, им пропорциональных. Эти диаграммы помогают понять условия образования минералов и условия их изменения и разрушения.

Очень большую роль при выветривании играют и микроорганизмы, интенсифицирующие процессы окисления отдельных минералов. Деятельность микроорганизмов нарушает обычные окислительно-восстановительные взаимоотношения между элементами и затрудняет расшифровку соответствующих природных процессов. В то же время их роль иногда столь велика, что их используют в промышленности, например при извлечении меди из медных руд (США).

Если процессы выветривания развиваются по горным породам, они приводят к образованию *кор выветривания*, чаще всего в виде плащей или линз; если они развиваются по сульфидным, главным образом гидротермальным, ассоциациям, образуются *зоны окисления*, имеющие форму нашлепок — «шляп».

Коры выветривания. Различают следующие типы кор выветривания.

1. Кора латеритного типа развивается по ультраосновным, кислым и щелочным породам в условиях жаркого и влажного климата. Латериты характеризуются накоплением на месте выветрелых пород отложений, обогащенных окислами и гидроокислами железа и алюминия и глинистыми минералами. Главными составными частями латеритной коры выветривания являются лимонит, гематит, гидраргиллит (гиббсит), диаспор, бемит и каолинит. Типичный пример латеритов — бокситы. В латеритах по ультраосновным породам преобладают окислы и гидроокислы железа (Елизаветинское месторождение на Урале, железорудные месторождения Филиппин). Латериты по кислым и щелочным породам обогащены глиноземом и представляют большой интерес как руды алюминия (бокситы — месторождения Индии, Гвианы, Австралии).

2. Кора силикатно-никелевого типа развивается при выветривании массивов ультраосновных пород, чаще предварительно серпентинизированных. Среди минералов в этом случае широко распространены силикаты никеля (гарниерит, ревденскит и др.), глинистые минералы (монтмориллонит, галлуазит, нонтрониты), гидроокислы железа, халцедон, кварц, магнезит, доломит, кальцит, пиролюзит, асболан. Подобные ко-

ры выветривания известны на Южном и Среднем Урале. Это поставщики никелевых, а иногда и кобальтовых (асболан) руд.

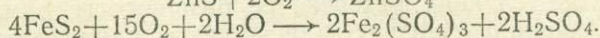
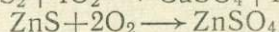
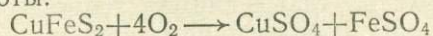
3. Кора марганцевого типа развивается обычно в условиях жаркого, богатого влагой климата по осадочным отложениям карбоната марганца — родохрозита. Иногда она достигает мощности в несколько десятков метров и представлена чистейшим пиролюзитом, который не только дает марганец, но и может использоваться непосредственно как материал для производства электрических аккумуляторов (Гана). Подобные коры известны и по породам, богатым силикатами Mn (спессартином, родонитом, тефронитом и др.), сцементированным карбонатами Mn (крупнейшее месторождение Mn в западном полушарии Морру-да-Мина, Бразилия).

4. Кора железистого типа развивается по карбонатным железистым отложениям, например по сидериту. Она представлена гидроокислами железа, достигающими мощности в десятки метров, и иногда имеет промышленное значение (Бакальское месторождение на Южном Урале).

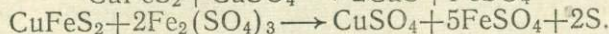
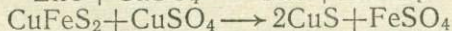
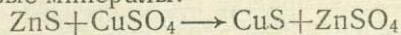
5. Кора глинисто-каолинитового типа развивается по кислым интрузивным и метаморфическим породам (гранитам, гнейсам) в условиях умеренного климата. Она состоит в основном из кварца и каолинита, отложения которых достигают мощности в несколько метров (УССР), местами до 100 м и более.

6. Гипсовые шляпы развиваются при выветривании соляных залежей. В этом случае легко растворимые соли (хлориды и сульфаты Na, K, Mg) вымываются, тогда как гипс, ангидрит и некоторые другие более труднорастворимые минералы либо остаются на месте, либо образуются при изменении первичных осадочных минералов. Последнее прежде всего относится к боратам, накапливающимся иногда вместе с гипсом и ангидритом в количествах, представляющих практический интерес (Северо-Западный Казахстан).

Зоны окисления развиваются по рудным жилам и залежам, состоящим преимущественно из различных сульфидных минералов. При этом наряду с процессами химического (и частично биогенного) окисления большое значение имеют электрохимические процессы. Окисление рудных минералов приводит к образованию в основном сульфатов и свободной серной кислоты:



Сульфатные растворы, реагируя с сульфидами первичных руд, могут образовывать новые минералы:



Таким путем в зоне окисления возникает большое число окислов и гидроокислов (куприт, лимонит), карбонатов (смитсонит, церуссит, малахит, азурит), сульфатов (англезит, гипс).

Образующиеся при окислении катионы, анионы, свободная серная кислота и уголекислота атмосферы приводят к возникновению растворов электролитов, на границе которых с сульфидами возникают электрические потенциалы, и вся система залежь — грунтовые воды превращается в своеобразный гальванический элемент с электронной проводимостью рудного тела и ионной проводимостью грунтовых вод, омывающих залежь*. Верхняя часть залежи становится катодом, а нижняя анодом. Разница в напряжении может достигать 1 в и даже более.

* Обстоятельные сведения по этому вопросу можно найти в книге Г. Б. Свешникова «Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях». Л., ЛГУ, 1967.

В верхней, катодной части залежи идут реакции типа $MeS + 2e \rightarrow Me^0 + S^{2-}$, например $Cu_2S + 2e \rightarrow 2Cu + S^{2-}$, $Ag_2S + 2e \rightarrow 2Ag + S^{2-}$. Выделяющиеся при этом Cu, Ag могут сохраняться в самородном состоянии. Что же касается иона S^{2-} , то он обычно участвует в образовании других сульфидов, осаждая металлы из циркулирующих растворов ($Fe^{2+} + 2S^{2-} \rightarrow FeS_2$, $2Cu^+ + S^{2-} \rightarrow Cu_2S$), или окисляется до SO_4^{2-} . Окисление происходит и с менее благородными, чем Cu и Ag, элементами (Fe, Pb, Zn). Так возникают гидроокислы железа, сульфаты свинца, цинка, железа. Последние два легко растворимы и могут выноситься грунтовыми водами.

В нижней (анодной) части залежи идут электрохимические реакции типа $MeS - 2e \rightarrow Me^{2+} + S^0$. Me^{2+} выщелачивается грунтовыми водами, а S^0 обычно окисляется до SO_4^{2-} , хотя иногда может сохраняться в небольшом количестве в виде самородной серы.

Катодные реакции по своей сути обратны реакциям окисления. Поэтому на некоторой глубине от поверхности устанавливается равновесие между теми и другими, в результате чего в этих участках накапливается самородная медь, серебро и такие сульфиды, как халькозин, борнит, иногда марказит. Эти зоны получили название *зон вторичного сульфидного обогащения* или *зон цементации* (минералы-новообразования цементируют вмещающую залежь и породы, заполняя в них поры и трещины). Зона цементации обычно резко отделяется от расположенной выше *зоны выщелачивания*, которая иногда представлена лишь кварцем и гидроокислами железа, из-за чего получила название *железной шляпы*.

Пары минералов, находящихся в растворах электролитов (грунтовых водах зоны окисления), выступают как микрогальванические элементы. Благодаря этому их растворение носит избирательный характер, т. е. происходит лишь с минералом, играющим роль анода. Минерал-катод при этом сохраняется. В качестве примера можно привести такие пары катод — анод: пирит — галенит, халькопирит — галенит, галенит — сфалерит, пирротин — пентландит, халькопирит — пентландит, пирит — шмальтин, пирит — раммельсбергит.

Большое влияние на формирование зоны окисления и ее минералогического состава оказывают также климат, геоморфологические условия и многие другие факторы. В более теплых районах окисление идет энергичнее. В этих же условиях интенсивнее развиваются микроорганизмы, благоприятствующие окислению. В засушливых районах электрохимические процессы могут практически не играть никакой роли. Геоморфологические условия определяют прежде всего условия водообмена. При активном водообмене концентрация электролитов в грунтовых водах низка и электрохимические процессы проявляются слабо. Наоборот, эти условия благоприятны для выщелачивания продуктов окисления и появления новообразований во вмещающих породах или иногда на значительном удалении от рудной залежи.

Процессы осадконакопления

Процессы осадконакопления могут развиваться либо в результате механического переноса материала из кор выветривания и его переотложения в виде механических осадков, либо за счет химического выделения вещества из растворов в виде инфильтратов или химических осадков. В каждом из этих случаев образование парагенетических ассоциаций подчиняется своим закономерностям.

Механические осадки. В механических осадках сохраняются и накапливаются минералы, лишь устойчивые в поверхностных условиях (кварц, каолинит, рутил, ильменит, золото, платина, алмаз, монацит, циркон, колумбит, танталит, касситерит, вольфрамит, шеелит). Для механических осадков не характерны сульфиды, карбонаты, многие силикаты, хотя некоторые из них попадают в эти породы, особенно если они находятся недалеко от областей сноса.

Механические осадки могут иметь делювиальное, аллювиальное, морское и океаническое происхождение. Основные закономерности, которым подчиняется их состав, определяются гравитационными силами (происходит гравитационное разделение и обогащение) и, следовательно, зависят от величины зерен минералов, их плотности, скорости потоков, их перемещающих. Таким образом возникают различные россыпи, обогащенные тем или иным полезным компонентом, и так называемые переотложенные вторичные залежи каолинита и других глинистых минералов. Именно последние славятся особенно большими мощностями и высокой степенью чистоты, поскольку часто состоят почти из чистого, отмученного потоками каолинита или монтмориллонита. Таким же путем образуются и переотложенные бокситы.

С россыпями связаны крупные промышленные месторождения алмаза, ильменита, монацита, колумбита и танталита, касситерита, вольфрамит, шеелита, золота, платины и других минералов. Осадками механического происхождения являются крупные скопления переотложенных кварцевых песков, глин, каолинита, бокситов. Большое значение имеет и то, что россыпи обычно легче эксплуатировать, чем коренные месторождения, поэтому промышленными могут быть россыпи со значительно более низким содержанием полезного компонента, чем это требуется для соответствующего коренного месторождения.

Инфильтраты. Инфильтрационные отложения, или инфильтраты, возникают при просачивании на глубину поверхностных вод, обогатившихся в результате процессов выветривания теми или иными элементами, при реакциях взаимного обмена между растворами и минералами пород, через которые они просачиваются. Таким образом, инфильтрационные образования по механизму возникновения являются метасоматическими.

Один из случаев инфильтрационного отложения — образование рассмотренной выше зоны вторичного сульфидного обогащения. Однако растворы, возникшие при образовании кор выветривания и зон окисления, могут выноситься и за пределы их развития. При этом наилучшими осадителями элементов служат толщи карбонатных или песчано-карбонатных пород.

Именно таким путем возникают вблизи окисляющихся рудных тел инфильтрационные метасоматические залежи смитсонита ($ZnCO_3$), образующиеся по реакции: $CaCO_3 + ZnSO_4 \rightarrow ZnCO_3 + CaSO_4$. Эти залежи иногда достигают десятков метров и на некоторых месторождениях имеют большое промышленное значение.

Сульфатные растворы меди, реагирующие с карбонатно-песчаными толщами, приводят к образованию так называемых *медистых песчаников*, залежи которых могут находиться на расстоянии десятков километров от места образования растворов (пермские песчаные отложения к западу от Урала).

Из растворов, содержащих шестивалентный уран и анионы ванадия, фосфора и мышьяка, в песчаных отложениях образуются иногда громадные залежи радиоактивных руд, минералы которых представлены так называемыми урановыми слюдками. Именно такого типа образова-

ния известны на плато Колорадо в США, поставляющем большое количество урановых и ванадиевых руд.

Инфильтрационное происхождение имеют некоторые промышленные скопления фосфоритов, барита (Мегген, ФРГ), гидроокислов железа, сидерита и ряда других минералов.

Химические осадки. Поверхностные воды могут содержать различные элементы как в виде коллоидных, так и в виде истинных растворов. Первые обычно преобладают в пресных водах рек и озер, вторые — в соленых водах морей и океанов, поскольку в присутствии достаточного количества электролитов коллоиды становятся неустойчивыми и коагулируют. В связи с этим причины, вызывающие выделение вещества в виде осадков, могут быть различными. Главнейшие из них, очевидно, следующие.

1. Коагуляция коллоидных растворов при встрече их с водами, богатыми электролитами. Это имеет место, например, в прибрежной части морей и океанов при смешивании пресных, богатых коллоидными растворами вод с солеными водами морей и океанов. В результате в осадок выпадают гидроокислы Fe, Al, Mn. Коллоидные растворы первого из них наименее устойчивы, и поэтому отложения гидроокислов железа, иногда достигающие промышленных масштабов, находятся вблизи береговой линии. Гидроокислы железа в этом случае выделяются часто совместно с кремнекислотой. Кроме того, иногда образуются крупные скопления железистых силикатов — хлоритов (Тюрингия, ГДР). Далее от берега отложения обогащаются гидроокислами алюминия, давая диаспор-шамозитовые руды (девонские месторождения Урала) и даже чистые бокситы (средиземноморская зона). Таким же путем образуются крупнейшие осадочные месторождения марганца (Никопольское, Чиатурское). По мере удаления от берега в глубь океана все большее значение начинает играть осаждение из истинных растворов и окисные и гидроокисные отложения постепенно заменяются карбонатами. Так возникают осадочные толщи сидерита и родохрита.

2. Упаривание растворов, богатых электролитами (образование *эвапоритов*). Это прежде всего относится к отшнуровавшимся от морских бассейнов мелководным лагунам и замкнутым водоемам районов с жарким климатом. По мере испарения воды концентрация остающихся растворов повышается, из них постепенно кристаллизуются минералы. Процессы кристаллизации в этом случае можно анализировать, применяя диаграммы состояния многокомпонентных систем с водой. С одной стороны, парагенетические ассоциации минералов эвапоритов определяются процессом изотермического испарения, отвечающего на диаграммах состояния переходу к фазовым ассоциациям, все более и более бедным водой. С другой стороны, парагенезис минералов зависит от температуры процесса, влияющей на появление тех или иных кристаллогидратов или безводных их аналогов (например, гипса или ангидрита).

Процессы минералообразования в бассейнах морского и континентального происхождения протекают различно, являясь результатом особенностей химического состава рассолов.

Первым следствием упаривания морской воды (рис. 52) будет повышение концентрации в ней Ca, Mg, Na и выпадение CaCO_3 . Затем начнется взаимодействие отложившегося карбоната кальция с ионами магния, приводящее к образованию доломитовых толщ. В дальнейшем минералы выделяются в зависимости от содержания отдельных веществ в растворе, их растворимости и температуры кристаллизации, опреде-

ляющей количество кристаллогидратной воды, входящей в состав кристаллизующегося вещества.

Так, после доломитизации, а иногда и параллельно с ней, выделяется сульфат кальция либо в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, если температура кристаллизации низкая, либо в виде ангидрита — CaSO_4 при более высокой температуре. С дальнейшим повышением концентрации раствора достигается предел растворимости хлористого натрия, который может выделяться в виде галита. Дальнейшее упаривание вызывает появление солей калия, затем двойных солей калия, натрия и магния и, наконец, солей магния и боратов.

В каждом конкретном случае процесс упаривания может прерваться на любой стадии. В зависимости от этого будут или образованы только доломиты, или кроме них отложится гипс (или ангидрит), или возникнут месторождения каменной соли или калийных, калийно-магнезиальных, магнезиальных солей и боратов. Именно так возникли многие месторождения перечисленных полезных ископаемых, например Стасфуртское (ГДР), Соликамское (Урал), Калушское (Украина). Путем выпаривания извлекают соли, в первую очередь галит, из морской воды, наполняя ею мелководные бассейны, из которых вода испаряется в жаркое время года (район г. Поморье, НРБ).

Минералогия химических осадков замкнутых континентальных бассейнов более разнообразна, так как зависит от состава пород области сноса. Упариванием подобных бассейнов объясняют образование крупнейших месторождений сульфата натрия (Кара-Богаз-Гол), боратов (Борон и Долина Смерти в Калифорнии; озера с.-з. части Казахстана), соды (Сирлес Лейк, Калифорния), селитры (озерные отложения Чили). Этим же путем в СССР образуются небольшие отложения боратов (Булганакские сопки, Керченский полуостров), нитратов и соды (озера Кулундинской степи).

3. Химическое взаимодействие растворов с газами и другими веществами, выделяющимися в тех или иных водоемах или находящихся в атмосфере.

Здесь прежде всего надо отметить влияние кислорода атмосферы, например на осаждение гидроокислов железа при окислении растворов закиси железа и растворов различных органических соединений железа.

Взаимодействие сероводорода, выделяющегося при гниении органических остатков, с растворами электролитов приводит к осаждению сульфидов. Из них в осадочных толщах наиболее распространены пирит и марказит. Кроме того, при благоприятных условиях сноса в пресные или морские воды растворимых соединений Pb, Zn, Cu они также могут образовывать скопления сульфидов среди осадочных толщ (Мансфельд, ГДР; Верхняя Силезия, Польша; Трускавец, УССР), представляющие иногда даже практический интерес.

Аналогичными реакциями взаимодействия растворенных солей с веществами, возникающими при гниении органических остатков, объясняется образование так называемых озерных и болотных руд желе-

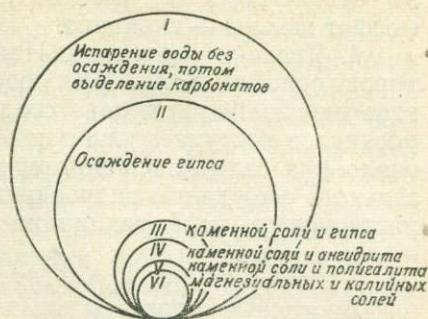


Рис. 52. Последовательность выделения солей при упаривании морской воды.

за, среди которых, помимо гидроокислов железа, отлагается часто фосфат железа — вивианит.

4. Явления гидролиза. Наибольшее значение они имеют для растворов солей Fe, Al, Mn, особенно сильноокислых, образовавшихся в зоне окисления. Гидролиз соединений железа с образованием его гидроокислов наступает уже при $pH=2-3$. Соли Al гидролизуются при pH около 4, а соли Mn лишь при $pH=8,5-8,7$. Эти явления приводят не только к осаждению гидроокислов, но и (как и коагуляция коллоидных растворов) к дифференциации Fe, Al, и Mn в осадочных толщах.

Биогенные процессы

Биогенные процессы осадконакопления связаны с деятельностью живых организмов.

Часть биогенных осадков возникла за счет скопления скелетов отмерших организмов или раковин. Такое происхождение имеют многочисленные слои известняков, диатомитов, трепелов.

В других случаях организмы концентрируют вещества, при разложении которых образуются соединения, взаимодействующие с солями, растворенными в морской воде, или с ранее образовавшимися осадками. В результате такого взаимодействия образуются новые труднорастворимые соединения. Это относится к возникновению залежей фосфоритов за счет фосфорной кислоты, образующейся из веществ, концентрирующихся в скелете и тканях живых существ. Частично сюда следует отнести и упоминавшееся отложение сульфидов за счет осаждения их сероводородом, возникающим при гниении органических остатков. Однако в последнем случае источником сероводорода могут быть не только живые организмы, но и растения.

Огромную роль играют живые организмы, в основном анаэробные (т. е. живущие без кислорода) бактерии, в образовании залежей самородной серы. В процессе своей жизнедеятельности эти бактерии восстанавливают сульфаты осадочных пород, и прежде всего гипс, до самородной серы, используемой ими в качестве источника жизненной энергии. В тельцах подобных бактерий накапливается своеобразный «жировой» запас из капелек серы. Живые бактерии «проедают» большие каверны в гипсе и выделяют значительное количество тепла. Это тепло приводит к сублимации серы из телец отмерших бактерий и образованию прекрасных кристаллов и друз самородной серы в пустотах осадочных пород.

Биогенные месторождения серы являются наиболее крупными (Гаурдак, Туркменская ССР; Шор-Су, Узбекская ССР; Поволжье).

Наконец, органические продукты, возникающие при гниении остатков организмов и растений, обладают избирательно адсорбционными свойствами и способностью восстанавливать U^{6+} , находящийся в растворе, до U^{4+} , образующего труднорастворимые соединения. Особенно большое значение это имеет для концентрации из поверхностных вод таких элементов, как ванадий и уран. Именно подобными явлениями объясняют тесную связь минералов урана и ванадия с битуминозными органическими веществами. Высока концентрация этих элементов, например, в отложениях старых русел плато Колорадо.

*
* * *

Поверхностные (экзогенные) процессы приводят к резкой дифференциации вещества, к разделению тех элементов, которые в минералах эндогенных парагенетических ассоциаций встречались совместно,

прежде всего Ca, Mg, Fe, Al, Mn. Экзогенные породы могут содержать небывало высокие концентрации этих элементов по сравнению с эндогенными породами. Достаточно отметить толщи известняков, доломитов, залежи магнезиальных солей, железных руд, глин и бокситов, марганцевых руд. Экзогенные процессы приводят к небывало высоким для эндогенных пород и месторождений концентрациям некоторых редких элементов и минералов (россыпные месторождения золота, платины).

Все эти особенности необходимо учитывать при изучении не только истории элемента в земной коре — его геохимии, но и процессов изменения экзогенных минеральных ассоциаций при их погружении в глубь Земли — процессов регионального метаморфизма.

§ 8. Метаморфические процессы

Парагенетические ассоциации минералов, возникшие в результате эндогенных и экзогенных процессов, могут подвергаться существенным изменениям, если они попадают в области более высоких температур и давлений, например при прогибании земной коры. Эти процессы носят название *регионально-метаморфических*, или просто *метаморфических*. Верхним пределом метаморфизма является температура, при которой еще не происходит плавление, т. е. 800—850° на значительных глубинах и 1000—1100°С ближе к поверхности.

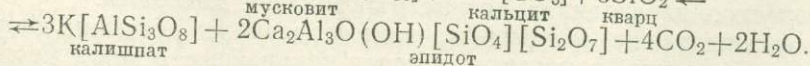
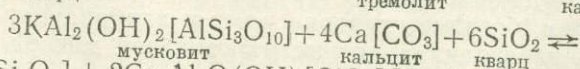
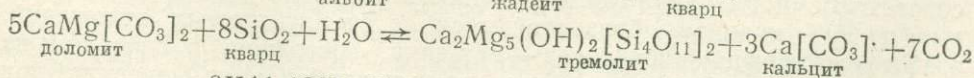
Давления при метаморфизме могут быть очень высокими и достигать нескольких десятков тысяч атмосфер. Особо следует отметить большую роль одностороннего бокового давления — так называемого *стресса*. Его величина пока не может быть точно определена, но, несомненно, оно значительно выше, чем гидростатическое (литостатическое) давление нагрузки вышележащих пород. Повышение общего давления способствует образованию более плотных минералов, а одностороннее давление (*стресс*) вызывает появление характерной полосчатости (сланцеватости) многих метаморфических образований.

Повышение температуры, характерное для метаморфического процесса, вызывает обезвоживание минералов, содержащих воду. Поэтому породы, подвергшиеся достаточно сильному метаморфизму, не содержат минералов, в состав которых входит вода.

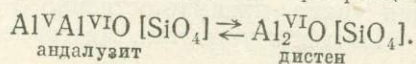
Щелочи в метаморфическом процессе оказываются малоподвижными компонентами, поэтому для метаморфических ассоциаций характерно большое количество минералов.

Основными факторами, определяющими состав и характер минеральных ассоциаций толщ, подвергшихся метаморфизму, являются, таким образом, температура и давление, а также первичный состав метаморфизируемого комплекса.

В качестве примеров изменения минералов при метаморфизме можно привести следующие реакции:



Большое значение имеют полиморфные превращения, например, типа



Каждая из этих реакций имеет место при вполне определенных температуре и давлении, до которых устойчивы минералы (вещества) левых частей приведенных уравнений. Изучение подобных реакций, их зависимости от температуры и давления позволяет экспериментально установить поля устойчивости минералов и их ассоциаций в координатах $T-P$. В свою очередь это дает возможность «эталонировать» природные парагенетические минеральные ассоциации: по присутствию или отсутствию в них определенного минерала можно определить условия их образования.

Таким образом, процесс метаморфизма можно разделить на ступени, отвечающие определенным парагенетическим ассоциациям минералов, устойчивым в известных пределах температур и давлений. Такие ступени получили название *фаций метаморфизма*. Суммарный химический состав пород разных фаций может быть одинаков, т. е. они могут быть изохимическими аналогами, или отличаться только по содержанию воды, тогда как минералогически эти породы могут отличаться друг от друга весьма существенно, что в первую очередь определяется $P-T$ -условиями их метаморфизма.

Выделяют четыре фациальные группы пород, претерпевших региональный метаморфизм: 1) ломонитовая фация + пренит-пумпеллиитовая фация; 2) фация зеленых сланцев; 3) амфиболитовая фация + эпидот-амфиболитовая фация; 4) двупироксеновая фация. Каждая группа делится более подробно с характеристикой не только обычных, но также критических и запрещенных минералов (см. приложение 1, табл. 8 и рис. 53). В качестве запрещенных, например, выступают кианит в фациях низкого давления и андалузит в фациях высокого давления.

Приведенная схема практически никогда не выдерживается полностью. Так, во многих местах метаморфизм начинается с фации зеленых сланцев, а ломонитовая фация отсутствует. С другой стороны, породы, характерные для ломонитовой фации, могут явиться нормальным продуктом осадочных процессов и диагенеза озерных отложений. Кроме того, эта схема относится к метаморфизму наиболее широко распространенных силикатных пород, но не включает целый ряд специфических осадочных пород, метаморфизм которых либо приводит к образованию лишь небольшого количества типичных для указанных фаций минералов, либо развивается по иным схемам.

В результате, например, метаморфизма осадочных толщ, богатых гидроокислами железа, образуются *железистые кварциты*. Это обычно тонкослоистые породы, состоящие из магнетита, гематита, кварца, иногда амфиболов (куммингтонит) и некоторых других минералов. Благодаря потере воды и частичному восстановлению железа до магнетита подобные руды представляют очень большую ценность, тем более, что известны в виде крупных залежей (КМА, Кривой Рог, СССР; озеро Верхнее в Америке; Аньшаньский район в КНР; Сингбум в Индии и т. д.).

При метаморфизме осадков, богатых глиноземом, образуются высокоглиноземистые андалузитовые или кианитовые сланцы, содержащие до 90% кианита, образовавшегося за счет глинистых отложений, а при метаморфизме бокситов — наждаки, состоящие в основном из корунда. Осадки, богатые гидроокислами и карбонатами марганца, при метаморфизме переходят в окисные марганцевые минералы.

Известны также метаморфизованные древние россыпи, например самородного золота, к которым относят крупнейшее в мире месторождение Витватерсранд (ЮАР). Для этого месторождения характерна и высокая концентрация урана, преимущественно в виде настурана. Обнаружены и другие золотые и урановые месторождения метаморфического происхождения.

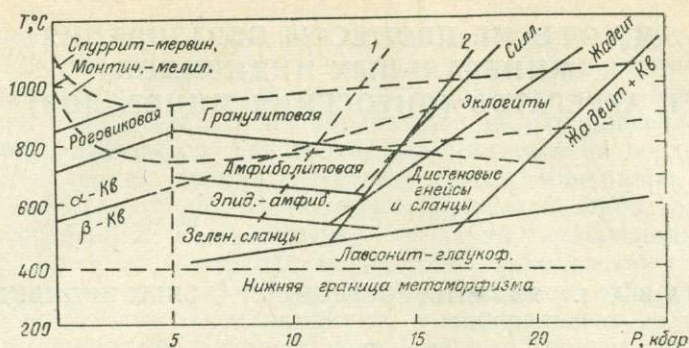


Рис. 53. Схема взаимоотношений метаморфических фаций в зависимости от температуры (T) и давления (P); 1—2 ограничивают область перехода габбро в эклогит; лавсонит — $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, спуррит — $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2[\text{CO}_3]$, мервин.— мервинит — $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, монтич.— монтичеллит — $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$, мелил.— мелилит — $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$, силл.— силлиманит, андал.— андалузит, Кв.— кварц (по В. С. Соболеву).

Наконец, при метаморфизме скоплений органических остатков сначала образуются различные угли, вплоть до антрацита, переходящего при дальнейшем метаморфизме в графит. Графит в качестве метаморфического минерала, развивающегося за счет органического вещества, известен и в других породах, например в виде чешуек в мраморах.

В некоторых породах, подвергающихся метаморфизму, высоко содержание воды. Наиболее высоко оно в глинистых осадках (10—15%). Большая часть этой воды, прежде всего адсорбированная, удаляется уже на первых стадиях метаморфизма до 100°C . Кристаллизационная и конституционная вода удерживается в минералах до значительно более высоких температур — вплоть до $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Вода, выделяющаяся при метаморфизме, приводит к образованию типичных гидротермальных растворов, содержащих компоненты метаморфизируемых пород. Эти растворы могут переноситься к открытым трещинам, возникающим при метаморфизме, и отлагать в них минералы, например в виде так называемых альпийских жил. Эти жилы характерны для районов развития гнейсов (Швейцарские Альпы, Приполярный Урал) и славятся своими крупными и высококачественными кристаллами горного хрусталя, причем их минералогический состав близок к составу вмещающих гнейсов.

В последнее время установлено, что мобилизация вещества гидротермальными растворами, возникающими при метаморфизме, играет значительную роль при формировании и многих других метаморфических ассоциаций, в том числе содержащих минералы Fe, U, Au. С этими растворами могут быть связаны и типично гидротермальные ассоциации минералов.

Иногда наблюдаются метаморфические изменения обратного характера, относимые к *ретроградному* метаморфизму в отличие от *нормального* или *прогрессивного*, метаморфизма. Ретроградный (регрессивный) метаморфизм называют также *диафторезом*. Он является в основном результатом перемещения пород из более глубоких зон в верхние зоны метаморфизма главным образом при тектонических подвижках. Продукты диафтореза, вслед за Бекке, часто называют *диафторитами*,

ЧАСТЬ III. ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ И АГРЕГАТОВ (ОНТОГЕНИЯ МИНЕРАЛОВ)

Г Л А В А 1. ЯВЛЕНИЯ РОСТА МИНЕРАЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ

§ 1. Введение

По Д. П. Григорьеву, *минеральный индивид* — это образовавшееся в природе твердое обособление однородного химического вещества (минерала), отделенное от других физическими поверхностями раздела. Отдельный кристалл минерала, отдельное зерно его в агрегате представляют собой самостоятельный индивид. Минеральные индивиды в зависимости от условий образования могут быть от субкристаллических (коллоидальных) до крупно- и гигантокристаллических (весом в десятки и сотни тонн).

Изучение особенностей формы индивидов, их внутреннего строения, взаимоотношений друг с другом является той основой для минералога, используя которую, можно понять условия образования минерала. Это направление особенно интенсивно развивается в СССР. Основы его заложены работами А. В. Шубникова, Г. Г. Леммлейна, В. Д. Кузнецова, И. И. Шафрановского, Д. П. Григорьева. Д. П. Григорьеву принадлежит и сам термин «онтогения минералов». Его книга легла в основу данной части.

§ 2. Механизм свободного роста кристаллов

Кристаллизация вещества начинается либо произвольно (спонтанно), либо с отложения вещества на затравку. Необходимое условие начала спонтанной кристаллизации — пересыщения среды этим веществом. Пересыщение вызывается изменением физико-химических условий — охлаждением, сменой давления, химической реакцией с вмещающей породой или встречными водами, газами и т. д.

Спонтанная кристаллизация начинается с появления мельчайших кристалликов, называемых *центрами кристаллизации*, количество которых находится в прямой зависимости от степени пересыщения. В дальнейшем между ними и средой может установиться динамическое равновесие, когда, например, растворитель удаляется со скоростью, создающей необходимые условия только для роста выделившихся зародышей. При продолжающихся быстрых изменениях физико-химических условий рост ранее выделившихся зародышей может сопровождаться образованием новых центров кристаллизации.

При кристаллизации на *затравку* в качестве последней могут быть зерна (индивиды) ранее выделившегося минерала того же состава, минералов, близких по составу и структуре к кристаллизующемуся, имеющих общую составную часть с ним, общие плоские сетки и т. д. Иногда кристаллизацию могут вызвать на первый взгляд нейтральные вещества.

Особенности зарождения минерального индивида зависят от характера взаимодействия его с кристаллизационной средой.

В случае спонтанной кристаллизации зарождение будет самопроизвольным. Если оно происходит в какой-то полости из раствора (например, в рудной жиле), то, достигнув определенного веса, зародившиеся кристаллики начнут оседать на обращенной кверху поверхности ранее выделившихся индивидов. Так возникают *присыпки* на верхних гранях кристаллов кальцита, кварца и многих других минералов, тогда как нижние грани их свободны от подобных присыпок. Одностороннее нарастание, согласно Д. П. Григорьеву, — признак зарождения минералов в растворе. Сами же присыпки могут быть использованы в качестве *минералогических уровней* — граница между присыпкой или коркой, возникающей за счет такой присыпки, и минеральным индивидом, на котором она появилась в момент образования, позволяет ориентировать кристаллы в пространстве.

При кристаллизации на затравку последняя обычно оказывает ориентирующее влияние. Подобное явление отмечал Г. Г. Леммлейн для некоторых хрустальных жил Приполярного Урала, залегающих в кварц-серпичит-хлоритовых сланцах. Оно известно для кварца, нарастающего на халцедон, и во многих других случаях.

Ориентирующее влияние при кристаллизации оказывают и кристаллы других минералов (нарастание кристаллов доломита на вершины и ребра кристаллов родохрозита (рис. 54), флюорита на кальцит, пирита на марказит).

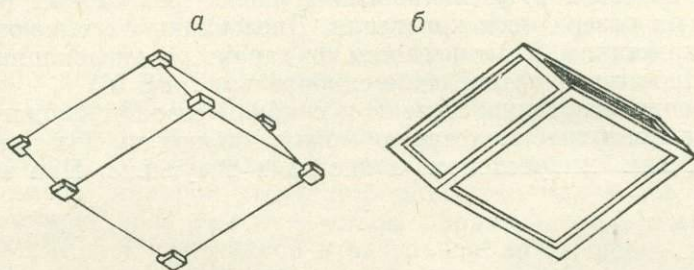


Рис. 54. Ориентированное зарождение и рост кристаллов доломита на вершинах (а) и ребрах (б) кристаллов родохрозита. Рудник Джон Рид, Колорадо, США.

В некоторых случаях закономерная ориентировка возникает при оседании зародившихся в жидкой среде мелких кристалликов, характеризующихся преимущественным развитием тех или иных граней. Последние играют главную роль в ориентировке кристаллов при падении. С другой стороны, возможно изменение ориентировки осевших зародышей, которые могут, постепенно поворачиваясь, принимать положение, выгодное с энергетической точки зрения.

Зародыши одного и того же минерала могут появляться одноактно, непрерывно и многоактно. В последнем случае возникают различные *генерации* (поколения) одного и того же минерала.

Поскольку кристаллизация есть результат изменения физико-химической обстановки, распределение зародышей в геологических телах неравномерно. С одной стороны, наблюдается их концентрация под влиянием силы тяжести, с другой — на нее оказывает большое влияние литологический контроль, т. е. приуроченность к вмещающим породам вполне определенного состава. Например, С. С. Смирнов отмечал для турмалиновой серебро-свинцово-цинковой формации Восточного Забайкалья, что рудная жила, секущая в одной части известняк, а в другой

песчаник, может быть совершенно лишена турмалина в «известняковом» фланге и обогащена им в другом.

Кроме того, на распределение зародышей могут влиять их кристаллизационная способность и вязкость среды. Очевидно, при большой кристаллизационной способности и малой вязкости среды происходит быстрая миграция вещества к зародышу с большой площади, что способствует росту крупного кристалла и препятствует возникновению новых зародышей. Противоположные условия вызывают обратный результат. Причиной неоднородности распределения зародышей могут быть и неодинаковые физико-химические условия в различных участках месторождения, особенно если процесс кристаллизации развивается быстро и в большом объеме.

Долгое время считали, что кристалл растет непосредственно за счет присоединения к нему таких элементарных частиц, как ионы, находящиеся в растворе. С энергетической точки зрения далеко не безразлично, к какой точке поверхности кристалла присоединяется ион. Так, для галита, судя по вычисленным значениям энергетических коэффициентов (рис. 55), наиболее выгодно присоединение иона к кристаллу во внутреннем трехгранном углу, затем идет двугранный угол и трехгранная вершина, остальные положения дают совсем небольшие выгоды в энергетическом отношении. Согласно этому для реального роста кристалла необходимо появление *дислокаций* — линейных дефектов структуры кристаллов, увеличивающих число трехгранных и двугранных углов на поверхности кристалла. Дислокации оказываются точками роста кристалла. В зависимости от характера дислокации рост может быть либо ступенчатым, либо спиральным (рис. 56).

При соприкосновении ступени и спирали создают сложную картину рельефа поверхности, которую можно наблюдать под электронным или оптическим микроскопом, а иногда и визуально. При этом одни

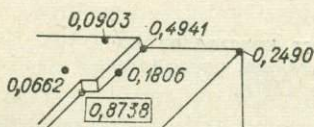


Рис. 55. Значение энергии (e^2/r_0), выделяемой при присоединении иона в различных местах кристалла NaCl (e — элементарный заряд, r_0 — расстояние между двумя соседними разноименными ионами).

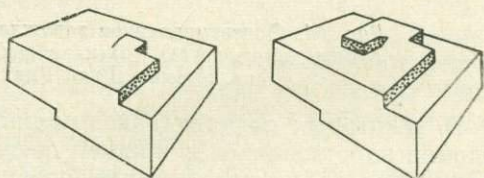


Рис. 56. Стадии роста кристалла с винтовой дислокацией.

грани кристаллов предпочитают расти за счет ступенек роста (грани $\{0001\}$ берилла, $\{100\}$ галита и галенита), другие — за счет спиралей (грани $\{10\bar{1}0\}$ берилла и апатита, $\{0001\}$ гематита и апатита).

§ 3. Дефекты роста

Дислокации в растущем кристалле могут появляться различным путем. Они могут возникать вследствие разницы в размерах атомов, входящих в состав твердых растворов, или при механических деформациях. Кроме того, установлено, что кристаллы растут в основном за

счет присоединения не ионов, а более крупных их ассоциатов. Это, с одной стороны, ускоряет рост кристалла, с другой — увеличивает число дислокаций и является одной из главных причин *блочно-мозаичного строения* кристалла: монокристаллический индивид оказывается состоящим из мелких блоков, разориентировка которых относительно друг друга обычно не превышает 5° . Размеры блоков могут не превышать 10^{-7} — 10^{-4} мм (алмаз, кальцит, корунд), в других случаях они гораздо крупнее и могут наблюдаться визуально (блочное строение кристаллов иногда хорошо видно на плоскостях спайности кальцита, галенита, флюорита из-за отблеска разных блоков при изменении направления падения света на них). Следует иметь в виду, что *блочно-мозаичное строение* может быть и следствием механической деформации кристалла.

Кристаллизация в природных условиях происходит из среды сложного состава в условиях направленного (снижение температуры, давления, испарение) или периодического изменения физико-химических параметров (сезонные колебания количества осадков, определяющие концентрацию элементов в поверхностных и грунтовых водах, пульсационная деятельность магматического очага). Возникающие в результате таких явлений кристаллы могут быть *зонарными*, когда отдельные их зоны (*зоны роста*) будут отличаться друг от друга по своему составу.

Зонарность кристалла иногда видна визуально (табл. III). В других случаях необходимы микроскопические исследования или даже специальные методы, например травление, облучение радиоактивными или рентгеновскими лучами. Для некоторых минералов зонарность роста служит даже диагностическим признаком (шмальтин).

Иногда природные кристаллы имеют не сплошную зонарность, а зоны ограничиваются лишь отдельными гранями и в кристалле возникают секторы, отличающиеся по своим свойствам. Поясним сказанное на примере зонарной структуры типа песочных часов (рис. 57). В подобном кристалле имеются четыре пирамиды (две темные и две светлые на рис. 57) с вершиной в начальной точке роста кристалла. Ф. Бекке назвал их «конусами нарастания» граней. Конусы нарастания сейчас принято называть *пирамидами нарастания*, или *пирамидами роста*. Ф. Бекке сформулировал закон о *секториальном строении* кристалла: реальный кристалл сложен пирамидами роста его граней; пирамиды роста разных простых форм физически различны.

Секториальное строение имеет прямую связь с зонарностью кристаллов. Причины возникновения обоих явлений одинаковы, но в секториальности яснее отражается векторный характер структуры кристалла, сил связи между отдельными ее частицами.

Секториальное строение кристалла обнаруживается часто по изоморфной или механической примеси. Наглядным примером для первого случая может служить секториальное строение кристаллов топаза, изученных с этой точки зрения Г. Г. Леммлейном.

Кристаллы топаза в процессе роста одними гранями поглощают примеси трехвалентного железа (границы $\{110\}$, $\{010\}$, $\{111\}$ и $\{021\}$), отчего соответствующие секторы окрашиваются в коричнево-розовый цвет. Границы же $\{120\}$, $\{011\}$ и $\{112\}$ поглощают изоморфные примеси двухвалентного железа, и соответствующие секторы окрашиваются в голубой цвет. Подобный *дихроизм* (двуцветность) наблюдается очень четко на кристаллах топаза из пегматитов Вольни (УССР). В одном направлении они имеют золотисто-коричневый цвет, в другом — нежно-голубой.

В то же время кристаллы топаза, менее богатые гранями, и, следовательно, с меньшим числом пирамид роста часто не обладают дихроизмом. Так, топазы из пегматитов Ильменских гор, образовавшиеся с господствующими гранями $\{110\}$ и $\{111\}$, т. е. теми, на которых поглощаются ионы трехвалентного железа, кажутся коричневатыми. Кристаллы же топаза из пегматитов Алабашки (Урал) с преобладанием граней $\{120\}$, поглощающих ионы двухвалентного железа, окрашены в голубой цвет.

Г. Г. Леммлейн описал секториальное строение аметиста, барита, авгита, турмалина, кварца, брукита.

Секториальное строение может быть и результатом различной адсорбционной способности граней к механическим примесям. Наиболее четко это проявляется на многих кристаллах кварца, когда грани одного (положительного) ромбоэдра покрываются гематитом, а грани другого ромбоэдра совершенно чисты от гематита, гладкие и блестящие. В некоторых случаях гематит нарастает на ребра призмы и ребра призмы с каждым из ромбоэдров (рис. 58).

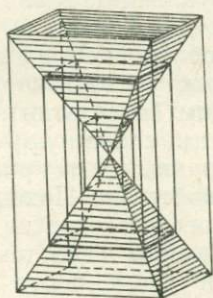


Рис. 57. Структура типа песочных часов — зонного кристалла.

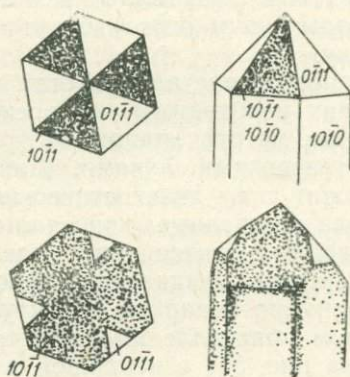


Рис. 58. Кристаллы кварца с гранями и ребрами, избирательно покрытыми гематитом. Патерсон, Нью-Джерси, США.

Зонарное и секториальное строение часто позволяет глубже понять историю развития кристалла или зерна, фиксируя, в частности, морфологические изменения огранки кристаллов. Именно этим путем установлена эволюция кристаллов многих минералов в процессе их роста. Кроме того, они дают возможность судить о скорости роста отдельных граней, как относительной, так и абсолютной, а также в ряде случаев о скорости роста всего минерального индивида.

Скорость роста индивидов принято характеризовать *скоростью роста их граней*, под которой понимают величину перемещения грани в перпендикулярном к ней направлении в единицу времени.

В общем случае скорости роста граней кристалла различны и обратно пропорциональны, согласно Браве, их ретикулярной плотности*. Чем больше ретикулярная плотность данной плоскости, тем чаще она встречается в качестве реальной

* Ретикулярная плотность — число узлов, приходящихся в данной плоской сетке на единицу поверхности.

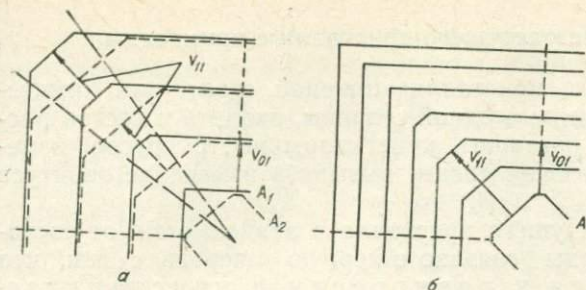


Рис. 59. Влияние соотношения скоростей роста граней (V_{11} и V_{01}) на огранку кристалла и возможный вид зонарности: а) при $V_{11}/V_{01}=1,25$; б) при $V_{11}/V_{01} > \sqrt{2}$.

же время можно сопоставлять относительные скорости роста тесно сросшихся или вросших друг в друга кристаллов разных минералов, приняв скорость роста одной из граней определенного минерала за единицу.

Вместе с тем можно определить абсолютную скорость роста многих индивидов и их агрегатов, в том числе иногда в отдельные отрезки времени. Это относится в первую очередь к минералам, образующимся в настоящее время. Легче всего абсолютную скорость роста можно определить по зонам роста.

А. Е. Ферсман, изучая гипс Сакского озера в Крыму, пришел к выводу, что его зонарность является результатом сезонных колебаний количества илистых частиц, резко возрастающего каждую весну, т. е. каждая зона соответствует годичному отрезку времени. Отсюда можно установить не только время, которое требуется для роста кристалла, но и скорость роста его в отдельные годы (0,4—3 мм в год).

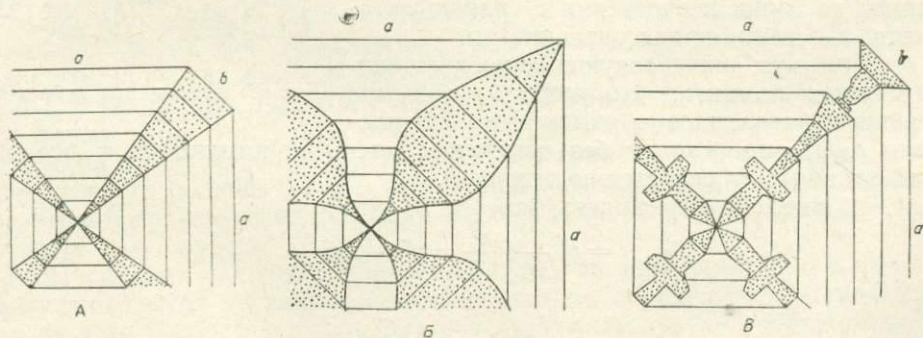


Рис. 60. Зависимость секториального строения кристалла (и зонарности) от соотношения скоростей роста граней (секторов): А — соотношение скоростей роста граней постоянно; Б — скорость роста грани, поглощающей примесь (зарастающие грани), непрерывно увеличивается; В — скорость роста граней колеблется.

Так же устанавливается абсолютная скорость роста сталактитов (0,5—2 мм за 100 лет в пещере Домица, ЧССР, 0,33—7,5 см в год в шахтах, туннелях плотин и кирпичных кладках крепостей в США), натечных зональных образований арагонита из горячих источников Карловых Вар, ЧССР (до 2 см в месяц) и некоторых биогенных образований, например ростов белемнитов (0,31—0,39 мм в год).

§ 4. Взаимодействие растущего кристалла с примесями

Примеси, находящиеся в кристаллизационной среде, как химические, так и механические, могут, с одной стороны, входить в состав растущего индивида (твердые растворы, кристаллозоли), с другой, изменяя свойства кристаллизационной среды, вызывать изменение габитуса растущего кристалла.

Изменение габитуса растущего кристалла в зависимости от состава кристаллизационной среды связано в первую очередь с тем, что кристалл, находящийся в равновесии с кристаллизационной средой, стремится к такой огранке (габитусу), при которой его поверхностная энергия минимальна (принцип Кюри).

Влияние отношения удельной поверхностной энергии граней на габитус кристалла удобно показать на примере, заимствованном у В. Д. Кузнецова.

Предположим, что имеется вещество, кристаллизующееся в кубической сингонии, равновесной формой которого может быть куб, октаэдр или кубооктаэдр с преимущественным развитием граней куба или октаэдра. Допустим, условия кристаллизации обеспечивают равновесную огранку.

Грани куба и октаэдра будут обладать определенной удельной поверхностной энергией, зависящей и от состава раствора.

Введем следующие обозначения (рис. 61): A — грань куба, B — грань октаэдра, σ_A — удельная поверхностная энергия грани $\{100\}$, σ_B — удельная поверхностная энергия грани $\{111\}$, $S_{\{100\}}$, $S_{\{111\}}$ — площадь каждой из граней куба и октаэдра соответственно, y — длина ребра куба от одной его трехгранной вершины до другой, x — участок ребра куба от трехгранной его вершины до точки пересечения с гранью октаэдра, z — длина грани октаэдра.

При всех нижеследующих рассуждениях важно помнить, что любое изменение габитуса, связанное с изменением отношения σ_B/σ_A , происходит без изменения массы кристалла, т. е. все время его объем V остается постоянным.

Из рис. 61 легко видеть, что

$$S_{\{100\}} = y^2 - 4 \frac{x^2}{2} = y^2 - 2x^2$$

и

$$S_{\{111\}} = \frac{z^2 \sqrt{3}}{4},$$

но $z^2 = 2x^2$, тогда

$$S_{\{111\}} = \frac{\sqrt{3}}{2} x^2.$$

Согласно принципу Кюри, полная поверхностная энергия равновесной формы кристалла U должна быть минимальной. Учитывая, что ее можно выразить суммой произведений поверхности соответствующих граней на их удельную поверхностную энергию, получим:

$$U = \sigma_A 6S_{\{100\}} + \sigma_B 8S_{\{111\}} = 6\sigma_A (y^2 - 2x^2) + 8\sigma_B \frac{\sqrt{3}}{2} x^2 = 6\sigma_A y^2 - 12\sigma_A x^2 + 4\sqrt{3}\sigma_B x^2 = 6\sigma_A y^2 - 2(6\sigma_A + 4\sqrt{3}\sigma_B)x^2 \rightarrow \min.$$

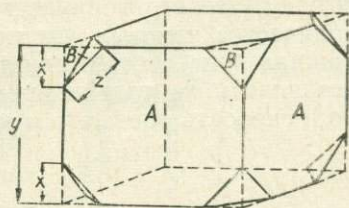


Рис. 61. Комбинация куба и октаэдра (объяснение в тексте).

Для нахождения минимума этого выражения берем производную по x , рассматривая y как функцию x , и приравняем ее нулю:

$$\frac{dU}{dx} = 12\sigma_A y \frac{dy}{dx} - 4(6\sigma_A - 2\sqrt{3}\sigma_B)x = 0. \quad (1)$$

Так как объем кристалла V постоянен, можно избавиться от нежелательного члена $y \frac{dy}{dx}$: из рис. 64

$$V = y^3 - \frac{4}{3}x^3.$$

Находим:

$$\frac{dV}{dx} = 3y^2 \frac{dy}{dx} - \frac{12}{3}x^2 = \frac{dy}{dx}y^2 - \frac{4}{3}x^2 = 0,$$

откуда

$$y \frac{dy}{dx} = \frac{4}{3}x^2 y^{-1}.$$

Подставляя последнее выражение в (1) и решая уравнение относительно x , получим: $x_1 = 0$,

$$x_2 = \left(\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right) y.$$

Чтобы определить, какое из этих значений x верно, берем вторую производную по x . При $x_1 = 0$ значение ее также равно нулю, тогда как при минимуме вторая производная должна быть больше нуля. Данному условию удовлетворяет второе значение — x_2 . Рассмотрев это значение x , видим:

I. При $\sigma_B/\sigma_A = \sqrt{3} = 1,73$ $x = 0$, т. е. кристалл имеет форму куба.

II. При $\sigma_A/\sigma_B = 2/\sqrt{3} = 1,154$ $x = 1/2y$, т. е. кристалл имеет форму кубооктаэдра с гранями октаэдра, пересекающимися в центре ребер куба.

III. При $\sigma_A/\sigma_B = 1/\sqrt{3} = 0,578$ $x = y$, т. е. грань октаэдра кристалла проходит через три ближайшие трехгранные вершины куба, иными словами, кристалл имеет форму октаэдра.

Очевидно, при значениях $\sigma_B/\sigma_A > 1,73$ кристалл может иметь только форму куба, при σ_B/σ_A меньше 1,73, но больше 1,154 — форму кубооктаэдра с преимущественным развитием граней куба, при σ_B/σ_A меньше 1,154, но больше 0,578 — форму кубооктаэдра с преимущественным развитием граней октаэдра. Если же σ_B/σ_A меньше 0,578, кристалл имеет форму октаэдра.

Поскольку величину отношения σ_B/σ_A можно менять, изменяя химический состав раствора, именно последний определяет, в какой форме из него будут кристаллизоваться кристаллы NaCl — куба, октаэдра или кубооктаэдра. Экспериментально влияние состава раствора на форму кристаллов NaCl подтверждается тем, что из чистых водных растворов кристаллизуются, как известно, кубические кристаллы NaCl, из растворов с примесью мочевины — октаэдрические, с примесью борной кислоты — кубические с небольшими гранями октаэдра. Аналогичные опыты выполнены на большом числе других веществ.

При росте кристалла из кристаллизационной среды, содержащей, например, два вещества, находящихся в эвтектическом соотношении (диаграмма V типа Розебума), при значительном избытке одного из них будут складываться такие условия, когда кристаллизационная среда (в том числе раствор, газ, твердое тело) вблизи растущего кристалла будет обогащаться вторым компонентом, не входящим в кри-

сталлизующийся индивид. При неравномерном росте отдельных граней кристалла, что обычно имеет место, создаются условия, благоприятные для скопления примесей в каких-то определенных участках, что может привести, в случае их захвата, к появлению зонарности.

Так, при росте одной из граней кристалла со скоростью V_1 (верхняя грань на рис. 62, а) она передвигается от BC до $B'C'$. Пусть примеси при этом образуют слой (на рисунке заштрихован). Этот слой, достаточно толстый на участке $B'C'$, будет препятствовать росту грани

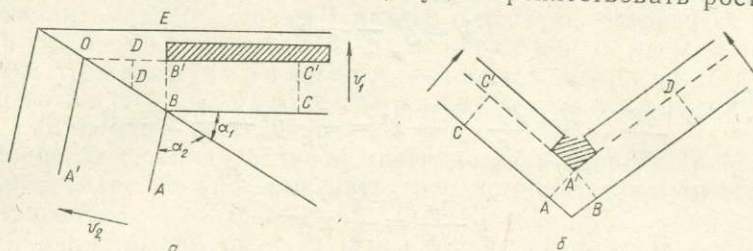


Рис. 62. Схема захвата примесей гранью растущего кристалла (а) и сходящимся углом двух граней (б). Заштрихованы участки максимальной концентрации примесей (объяснение в тексте).

значительно сильнее, чем на участке OB' , где он постепенно утоньшается и сходит на нет в точке O . Растущая грань поэтому перерастает в этом месте слой примесей и затем быстро растет вдоль него. Так образуются включения примесей вдоль растущей грани. Этот процесс может повторяться. Тогда возникает чистый от примесей «ствол» BO с ветвями OA' и OC' , заключающими прослойки примеси, т. е. получается зонарный кристалл с зонами роста, отмеченными включениями примесей.

Углы наклона ветвей к стволу связаны со скоростями роста соответствующих граней отношением $\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = V_1 / V_2$.

Такова же схема образования включений примеси гранями, образующими вогнутый угол, когда включение окажется в вершине этого угла (рис. 62, б).

Эта причина приводит к формированию своеобразных кристаллов полевого шпата с зонарными прослойками кварц-полевошпатовой эвтектики с письменной структурой или прослоек альбит-кварцевой эвтектики параллельно граням ромбоэдра в кристаллах кварца (Казахстан).

Аналогичным путем могут возникать включения минералообразующих растворов в минеральном индивиде, образующем в гидротермальных условиях, что необходимо учитывать при интерпретации физико-химических условий образования минералов по включениям. В этом случае состав включений отнюдь не соответствует составу маточного раствора, а резко обогащен примесями. Это же обстоятельство приведет к гомогенизации включений в условиях, отличных от гомогенизации подобных включений, содержащих истинный маточный раствор.

До сих пор рассматривались примеси, находящиеся в кристаллизационной среде в растворенном состоянии. Однако примеси могут быть и взвешены в кристаллизационной среде в виде мелких частичек. Кроме того, они могут представлять собой другие минеральные индивиды, растущие одновременно с рассматриваемым или образовавшиеся раньше него.

Образование в минеральном индивиде механических включений зависит от способа его возникновения. Так, в случае метасоматического развития кристалла сам процесс его роста за счет ранее образовавшихся минералов создает весьма благоприятные условия для их захвата (см. описание метакристаллов).

Если растущий кристалл по каким-то причинам встречается с другим минералом, его реакция на подобную встречу определяется тем, имеется ли нет между обоими минералами прослойка кристаллизационной среды. Если ее нет и оба минерала плотно слипаются, растущий кристалл обрастает встретившийся минерал или минеральный индивид, упавший на его поверхность. В последнем случае возникает включение механической примеси. Если же между минералами сохраняется прослойка кристаллизационной среды, основной минеральный индивид продолжает свой рост, отталкивая попавший на его поверхность кристаллик механической примеси. При этом развивается определенное давление, которое принято называть *кристаллизационной силой*.

Возможность образования прослойки кристаллизационной среды между двумя минералами, т. е. их отталкивания или слипания, определяется удельными поверхностными энергиями (рис. 63). Если обозначить растущий кристалл цифрой 1, кристаллизационную среду цифрой 2, упавший кристалл второго минерала цифрой 3, а удельную поверхностную энергию соответственно σ_{1-2} , σ_{1-3} , σ_{2-3} , то кристаллы будут слипаться и будут образовываться включения механической примеси второго в первом, если $\sigma_{1-3} < \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3}$, поскольку граница кристалл 1 — кристалл 3 — раствор в этом случае оказывается энергетически более выгодной. Напротив, при $\sigma_{1-3} > \sigma_{1-2} + \sigma_{2-3}$ кристалл 3 отталкивается кристаллизационной силой кристалла 1, поскольку энергетически более выгодными оказываются границы раздела каждого из кристаллов с раствором. Как следствие этого между обоими кристаллами возникает прослойка кристаллизационной среды, дающая возможность расти кристаллу 1.

Соотношения между двумя минералами определяются не только их собственными свойствами, но и свойствами кристаллизационной среды.

Кристаллизационная сила имеет конечную величину, поэтому если постороннее тело имеет большой вес или прикреплено к прочному основанию, оно принудительно поглощается растущим кристаллом.

Сказанным объясняется различное отношение совместно растущих минералов к одним и тем же примесям, одного и того же минерала к разным примесям. Например, кристаллы астраханита поглощают глинистые частицы и становятся серыми, тогда как растущие тут же кристаллы эпсомита остаются совершенно чистыми. Гипс отталкивает глинистые частицы и растет чистым в глинистых отложениях, одновременно уплотняя глину вблизи кристалла; в песчаных осадках он поглощает песок, образуя своеобразные *пойкилитовые сростки* с последним, в которых механических включений песка в виде песчинок иногда больше, чем вещества гипса, хотя такой сросток может иметь огранку кристалла гипса и проявлять характерную для гипса спайность.

Если оба кристалла растут одновременно, могут возникать такие условия, когда второй минерал будет периодически достигать предельного веса, преодолевающего кристаллизационную силу. В этом случае

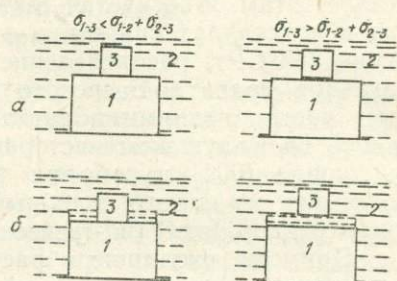


Рис. 63. Схема взаимоотношений минерала (1), растущего в растворе (2) с посторонним телом (3), в зависимости от соотношения величин удельной поверхностной энергии на границах раздела кристалл — постороннее тело (σ_{1-3}), кристалл — раствор (σ_{1-2}) и постороннее тело — раствор (σ_{2-3}) (а — момент соприкосновения минерала с телом; б — рост минерала после соприкосновения).

образуются типичные зонарные кристаллы с зонарным распределением механических включений одного минерала в минеральном индивиде другого. Механизм возникновения такой зонарности напоминает рассмотренный выше при образовании включений примесей, не дающих изоморфных смесей и химических соединений с основным веществом.

Поскольку поверхностная энергия разных граней кристалла и разных его ребер различна, могут сложиться условия, когда механическая примесь захватывается одними гранями или ребрами и отталкивается другими. Так возникает секториальное распределение примеси в кристалле. Этим объясняется секториальное распределение глинистых частиц в кристаллах сингенита — $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ Калужского месторождения (УССР), распределение примесей графита по ребрам ромбододекаэдра граната Баевского месторождения на Урале, захват глинистых частиц гранями и отталкивание ребрами растущих кристаллов галита на Калужском месторождении, захват углистых частиц гранями пинакоида {001} и ребрами призмы {110} андалузита многих месторождений, из-за чего подобный андалузит даже получил особое название — «хиастолит» (по-гречески «хиастос» — крест, «литос» — камень).

Примеси, входящие в растущий кристалл, как химические, так и механические, могут привести к тому, что: 1) растущий индивид расщепится на несколько частей, которые продолжают свой рост независимо, 2) растущий индивид искривится, а затем расщепится.

Первый случай объясняется чисто механическими причинами, когда на отдельных участках растущей грани рост приостанавливается. Если механические включения, затрудняющие рост, мелкие и обильные, минеральный индивид может перейти в скопление тончайших нитевидных кристаллов, параллельных друг другу. Иногда подобная причина может привести к отклонению направления роста индивида от первоначального — искривлению кристалла. В конечном счете может появиться сноповидный агрегат нитевидных кристаллов и даже сферолит.

Второй случай объясняется тем, что в образующемся твердом растворе из-за различий в размерах замещающихся и замещающих атомов возникают искажения в самой элементарной ячейке. Если в чистом веществе ее можно уподобить кирпичику, из которого строится весь кристалл, то теперь этот кирпичик оказывается деформированным — одна сторона его выше, чем противоположная. Очевидно, если подобные кирпичики класть друг на друга, кривизна будет ощущаться тем сильнее, чем крупнее постройка.

К тому же явлению можно прийти и в результате секторального поглощения примесей растущим кристаллом (как изоморфных, так и механических). В этом случае мелкие кристаллы минерала могут иметь плоскогранную огранку. По мере роста индивида грани кристалла начнут все более округляться, затем расщепляться. Конечной стадией этого процесса окажется *сферолит* — сферокристалл (рис. 64). Сферолит

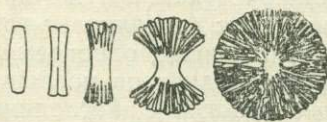


Рис. 64. Схема последовательных стадий расщепления кристалла во время роста с образованием двулистника (в плоскости) или сферолита (в объеме).

в поперечном разрезе может иметь либо приведенную на указанной схеме форму двулистника, либо может быть четырех-, восьмилистником, либо вовсе не иметь свободных полостей и иметь радиально-лучистое строение. Это зависит от соотношения скоростей роста отдельного индивида сферолита (нитевидных кристаллов) и скорости его закручивания.

Искривленные кристаллы имеют часто грани со скульптурой типа *рыбьей чешуи*.

Чешуйчатые грани характерны для кристаллов пирита месторождений Восточного Забайкалья, шмальтина Ховуаксинского месторождения Тувы, гейландита с р. Нидым (табл. IV). Сноповидные кристаллы являются диагностической особенностью десмина (табл. V). Для него же известны прекрасные сферолиты-двулистники (табл. VI). Сферолиты обычны также для гейландита, вавеллита, натролита, томсонита, иногда кальцита, доломита.

§ 5. Связь между симметрией среды и внешней формой кристалла

Кристаллы с внешней огранкой, соответствующей идеальному развитию простых форм, встречаются среди природных или искусственных минералов очень редко — для выращивания подобного кристалла требуется не только идеальная затравка, но и равномерный приток (диффузия) вещества из окружающей среды ко всем его граням. Чаще одни грани простой формы развиты лучше, чем другие. Больше того, некоторые из них могут вообще отсутствовать. В других случаях возникает не полногранный кристалл, а скелетная форма, когда кристалл растет своими вершинами и ребрами, а центральные части граней не растут и на их месте формируются *воронки роста* (обратные секторам роста).

Различия в форме кристаллов могут проявляться даже при совместном росте нескольких кристаллов в зависимости от их взаимного расположения. Тем больше вероятность этих различий для кристаллов, находящихся в разных участках месторождения или относящихся к разным генерациям, когда изменение внешней формы может быть связано не только с относительно различным развитием граней одной простой формы, но и появлением граней новых простых форм.

Около кристалла, растущего во взвешенном состоянии, раствор обедняется растворенным веществом, осаждающимся на кристалле. Более легкий раствор должен подняться вверх, а на его место поступит с боков более плотный, более концентрированный раствор. Так возникают *концентрационные* потоки, причем над кристаллом образуется вертикальный столб раствора с пониженной концентрацией (рис. 65, а). Концентрационные потоки создают различную концентрацию в растворе выше и ниже кристалла, поэтому сверху наиболее благоприятны условия для роста медленно растущих граней, тогда как в нижней части раствора могут появиться грани других простых форм, отличающиеся большими скоростями роста и требующие для своего роста больших количеств вещества. Это в свою очередь вызовет искажение огранки кристалла.

При растворении кристалла в ненасыщенном растворе концентрационные потоки имеют прямо противоположное направление. Вблизи кристалла раствор более тяжелый, плотный, обогащенный растворенным веществом. Под действием силы тяжести он опускается на дно, уступая место более легкому раствору с боков сосуда (рис. 65, б). При спокойном течении этого процесса происходит растворение кристалла сверху и рост новых граней снизу, особенно тех, которые имеют большие скорости роста. Кристалл сначала вытягивается книзу, а затем полностью растворяется. Кроме того, раствор может расщепиться на более тяжелый внизу и более легкий наверху.

Таким образом, даже в спокойных условиях только благодаря возникновению концентрационных потоков вокруг растущего кристалла пространство около него оказывается неоднородным во всех направлениях. Свойства этого пространства можно охарактеризовать его *сим-*

метрией, т. е. симметричностью расположения векторов, питающих растущий кристалл.

Наиболее подробно в нашей литературе вопрос о связи между симметрией кристаллизационной среды и габитусом кристалла разобран И. И. Шафрановским. В качестве основы он использовал принцип Кюри — Шубникова: внешняя (искаженная) форма кристалла

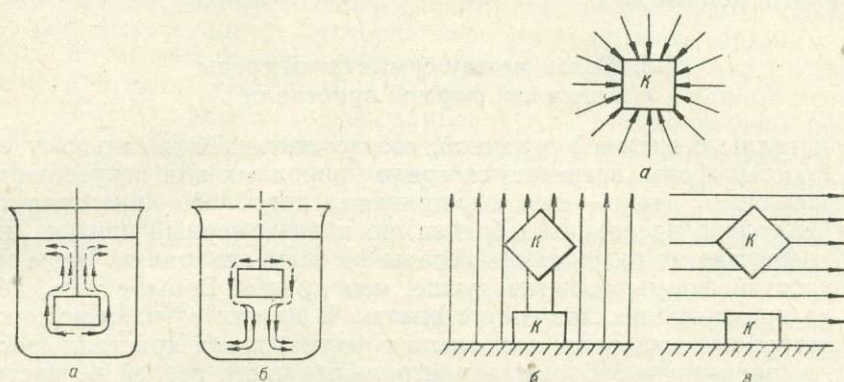


Рис. 65. Схема образования концентрационных потоков от кристалла в пересыщенном (а) и ненасыщенном (б) растворах.

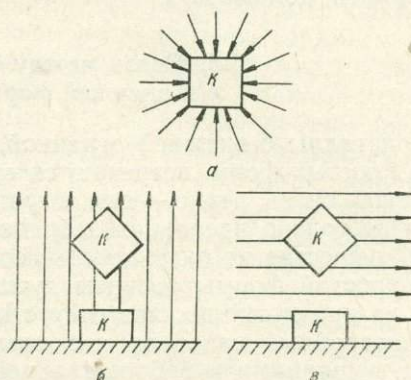


Рис. 66. Рост кристалла: а — в среде с симметрией шара ($C_{\infty}L_{\infty}P$); б — в среде с симметрией конуса ($L_{\infty}P$); в — в среде с симметрией «стрелы или потока» (P). К — кристалл.

сохраняет лишь те элементы симметрии, которые являются общими для кристалла и питающей его среды.

Рассматривая особенности симметрии кристаллизационной среды, И. И. Шафрановский остановился на следующих основных случаях: 1) образование кристаллов, находящихся во взвешенном состоянии внутри однородной жидкой или газообразной среды; 2) образование кристаллов в пределах однородной жидкой пленки; 3) образование кристаллов, лежащих на твердом дне или прикрепленных к твердой стенке породы и растущих из однородной жидкой или газообразной среды.

Кристаллизационная среда при этом полагается однородной и рассматриваются только элементы симметрии, проходящие через центральную точку кристалла.

Идеально развитый (ограниченный) кристалл может получиться только при равномерном питании веществом всех его участков. Тогда форма кристалла определяется только симметрией его структуры, а симметрия питающей среды должна быть сферической — через центр кристалла, одновременно являющийся для питающей среды и центром инверсии, можно будет провести любое количество осей симметрии и плоскостей, т. е. симметрия кристаллизационной среды будет отвечать симметрии шара — $C_{\infty}L_{\infty}P$ (рис. 66, а). В этом случае внешняя форма кристалла сохранит все свои элементы симметрии, присущие данному соединению — любая его ось симметрии совпадет с осью бесконечного порядка, а любая плоскость симметрии — с одной из плоскостей симметрии шара.

Случаи, близкие описанным, встречаются в природе тогда, когда кристалл и кристаллизационная среда находятся в непрерывном хаотическом движении (образование изометричных кристаллов алмаза, лейцита, происходящее, вероятно, при непрерывном хаотическом движении как магмы, так и самих кристаллов).

Иные условия возникают, когда неподвижный кристалл находится в жидкой или газообразной среде, движущейся в одном направлении, или же кристалл передвигается вдоль одного направления в неподвижной среде. Такой среде (рис. 66, б), исходя из симметрии одной из струй общего потока, окруженной бесчисленным множеством таких же струй, следует приписать симметрию конуса — $L_\infty \infty P$. Внешняя форма кристалла, растущего в такой среде, сохраняет лишь одну ось симметрии, совпадающую с L_∞ кристаллизационной среды, и плоскости симметрии, идущие вдоль этой оси и совпадающие с плоскостями симметрии среды. Тем самым внешняя симметрия такого кристалла в общем случае должна иметь вид $L_n nP$, в частных случаях — $L_n P$ или элементы симметрии могут полностью отсутствовать (—).

Различные случаи симметрии среды и внешней симметрии кристалла приведены в табл. 17.

В качестве примера кристаллов с искаженной внешней симметрией, определяемой симметрией питающей среды, можно привести кристаллы кварца (рис. 67) и топаза (рис. 68) с одной псевдоплоскостью симметрии.

Таблица 17

Зависимость внешней симметрии растущего кристалла от симметрии питающей среды (по И. И. Шафрановскому)

Симметрия среды	Внешняя симметрия кристалла	Симметрия среды	Внешняя симметрия кристалла
I. Растущий кристалл находится во взвешенном состоянии в однородной жидкой или газообразной среде			
$C_\infty L_\infty \infty P$	Все элементы истинной симметрии кристалла	$CL_\infty \Pi$	$CL_n \Pi$ (или $L_n \Pi$ CL_n ; P ; C ; —)
$CL_\infty \infty L_2 P \Pi$	$CL_n nL_2 P \Pi$ (или $CL_n nL_2 nP$; $L_n nL_2 nP \Pi$; $L_n nL_2$; $L_n nP$; $CL_n \Pi$; CL_n ; $L_n \Pi$; L_n ; P ; C ; —)	$L_\infty \infty P$	$L_n nP$ (или L_n ; P ; —)
		$L \iota \infty$	— (или L_n)
		P	P (или —)
		—	—
II. Растущий кристалл находится в пределах однородной жидкой пленки			
$L_\infty \infty P$	$L_n nP$ (или L_n ; P ; —)	L_∞	L_n (или —)
$CL_\infty \infty L_2 \infty P \Pi$	$CL_n nL_2 nP \Pi$ (или $CL_n nL_2 nP$; $L_n nL_2 nP \Pi$; $L_n nP$; $L_n nL_2$; $CL_n \Pi$; CL_n ; $L_n \Pi$; L_n ; P ; C ; —)	$CL_\infty \Pi$	$CL_n \Pi$ (или CL_n ; $L_n \Pi$; L_n ; P ; C ; —)
		P	P (или —)
		$L_2 2P$	$L_2 2P$ (или L_2 ; P ; —)
		—	—
III. Растущий кристалл находится на дне или прикреплен к стенке породы в однородной жидкой или газообразной среде			
$L_\infty \infty P$	$L_n nP$ (или L_n ; P ; —)	P	P (или —)
$L_2 2P$	$L_2 2P$ (или L_2 ; P ; —)	—	—
L_∞	L_n (или —)		

В конкретных условиях может иметь место сочетание нескольких простейших перечисленных выше случаев и последовательная смена одних из них другими. Так, оседание кристаллов в спокойной магме возможно в движущейся среде. И. И. Шафрановский полагает, что такой способ приводит к образованию удлинённых кристаллов алмаза («со-

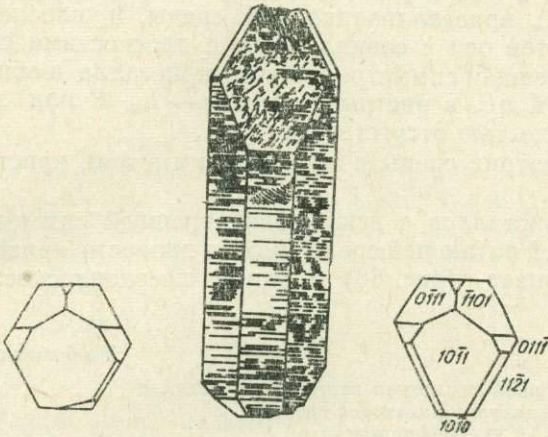


Рис. 67. Кристаллы кварца с одной псевдоплоскостью симметрии.

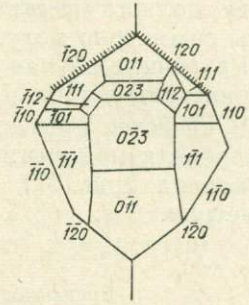


Рис. 68. Кристалл топаза с внешней приближенной симметрией P .

бачьи зубы») с внешней симметрией L_n . Другой пример — когда направление движения среды не совпадает с направлением оси вращения кристалла. Если они взаимно перпендикулярны, внешняя симметрия имеет вид P или $(-)$ (кристаллы дистена, амфиболов, пироксенов, выросшие в полупластических массах метаморфических пород, когда имеет место постоянное дифференцированное движение и разрастающиеся кристаллы однозначно ориентированы поперек направления движения).

Изменение симметрии среды при росте кристалла можно иллюстрировать кристаллизацией в озерах галита, когда в поверхностном слое раствора сначала образуются квадратные кристаллы (внешняя симметрия CL_4L_25P). Разрастаясь, пластинки погружаются в раствор, образуя характерные для галита пирамидальные воронки (внешняя симметрия L_4P). Пирамиды падают на дно, где вырастают в «зубья» с внешней симметрией L_33P . Со временем «зубья» на дне озера перекристаллизовываются в нормальные кубы (симметрия $C3L_4L_36L_29P$).

Внешняя симметрия кристалла искажается и при нарастании кристалла на какую-либо кристаллическую подложку (табл. 18). Нарастающий на подложку кристалл подчиняется следующему приближенному правилу А. В. Шубникова: кристалл, вырастающий на дне сосуда, имеет вид идеального многогранника, разрезанного плоскостью дна пополам. Иными словами, следует учитывать не полную, а так называемую пирамидальную симметрию нарастающего кристалла.

Рассмотрим нарастание кубического пентландита на гексагональный пирротин, когда плоскость (111) первого совпадает с гранью (0001) второго. Вид симметрии пирротина CL_66L_27P . Плоскостная симметрия грани (0001) — L_66P (случай 16—20, табл. 18). Вид симметрии пентлан-

Зависимость внешней симметрии нарастающего кристалла от симметрии кристалла-подложки
(по И. И. Шафрановскому)

№ п/п	Симметрия грани кристалла-подложки	Пирамидальная симметрия нарастающего кристалла	Внешняя симметрия нарастающего кристалла		№ п/п	Симметрия грани кристалла-подложки	Пирамидальная симметрия нарастающего кристалла	Внешняя симметрия нарастающего кристалла	
			$P \parallel$	$P \perp$				$P \parallel$	$P \perp$
1	$L_6 6P$	$L_6 6P$	$L_6 6P$	L_6	25	$L_3 3P$ или L_3	L_3 или $L_3 3P$	L_3	
2		$L_4 P$	$L_2 2P$	L_2	26		$L_2 \gg L_2 2P$	L_3	
3		$L_3 3P$	$L_3 3P$	L_3	27		$\text{—} \gg P$	—	
4		$L_2 2P$	$L_2 2P$	L_2	28	$L_2 2P$ или L_2	L_2 или $L_2 2P$	L_2	
5		P	P	—			29	$\gg P$	—
6	$L_4 4P$	$L_4 4P$	$L_4 4P$	L_4			30	$\text{—} \gg P$	—
7		$L_3 3P$	$L_2 2P$	L_2	31	L_6	L_6		
8		$L_2 2P$	$L_2 2P$	L_2			32	L_4	L_2
9		P	P	—			33	L_3	L_3
10	$L_3 3P$	$L_3 3P$	$L_3 3P$	L_3	34	L_2	L_2		
11		$L_2 2P$	P	—	35	—	—		
12		P	P	—	36	L_4	L_4		
13	$L_2 2P$	$L_2 2P$	$L_2 2P$	L_2	37		L_3	L_4	
14		P	P	—	38		L_2	L_2	
15	P	P	P	—	39	—	—		
16	$L_6 6P$ или L_6	L_6 или $L_6 6P$	L_6	L_6	40	L_3	L_3	L_3	
17		$L_4 \gg L_4 4P$	L_2	L_2	41		L_2	—	
18		$L_3 \gg L_3 3P$	L_3	L_3	42		—	—	
19		$L_2 \gg L_2 2P$	L_2	L_2	43	L_2	L_2	L_2	
20		$\text{—} \gg P$	—	—			44	—	—
21	$L_4 4P$ или L_4	L_4 или $L_4 4P$	L_4	L_4			45	—	—
22		$L_3 \gg L_3 3P$	—	—	45	—	—		
23		$L_2 \gg L_2 2P$	L_2	L_2					
24		$\text{—} \gg P$	—	—					

Примечание. Знак « \gg » означает отсутствие элементов симметрии.

дита $C3L_4L_3L_6L_29P$. Пирамидальная симметрия для нарастающего кристалла пентландита — $L_3 3P$ (случай 18, табл. 18). Ось L_3 пентландита совпадает с осью L_6 пирротина. Три плоскости симметрии первого минерала совпадают с тремя из шести вертикальных плоскостей второго (случай $P \parallel$ в табл. 18). Из табл. 18 видно, что этот случай должен соответствовать симметрии $L_3 3P$, что и имеет место на самом деле — эта симметрия ярко проявляется на прекрасно выраженных плоских тригональных реберных пучках пентландита (табл. VII).

Особый интерес представляет образование кристаллических индивидов в условиях резкого голодания. Тогда рост кристалла осуществляется лишь за счет наиболее выгодных в энергетическом отношении участков. Как было показано выше на примере $NaCl$, такими участками,

в частности, являются вершины кристалла и ребра, тогда как приложение нового элемента к центральным частям граней наименее выгодно (см. рис. 55). Аналогичные соотношения отмечаются и для большинства других кристаллов. Подобные кристаллы называются *скелетными*.

Условия, благоприятные для роста скелетных кристаллов, могут возникать разными путями. Многие вещества образуют скелетные кристаллы при выпадении из сильно пересыщенных растворов; появляется сразу огромное число зародышей и питательного материала для них оказывается недостаточно. Благоприятные условия для роста скелетных кристаллов создаются и в вязких средах с затрудненной диффузией. Хорошим примером этому может быть получение скелетных кристаллов многих веществ в гелях желатины и кремнекислоты.

Скелетные кристаллы могут возникать и при росте минерального индивида в среде, быстродвигающейся относительно растущего кристалла. Тогда вершины и ребра граней, обращенных навстречу потоку, растут наиболее интенсивно за счет наилучших условий питания в участках обтекания кристалла раствором. Ближе к центру грани раствор обеднен кристаллизующимся компонентом. В центре грани его концентрация минимальна, причем в этом месте может образоваться даже застойная зона, что и приведет к появлению воронки роста.

Скелетные формы благодаря большой удельной поверхности энергетически невыгодны и при благоприятных условиях стремятся перейти в полнокристаллические образования. Этому способствует и то, что при смыкании ветвей скелетного кристалла возникает шов, который может играть роль активного центра спирального роста полногранного индивида.

§ 6. Нитевидные кристаллы

В природе нитевидные кристаллы встречаются либо отдельно, либо в виде агрегатов. Среди них различные асбесты (табл. VIII), кри-

сталлы рутила, брусита (нема-
лита), козалита, джемсонита, бу-
ланжерита (табл. XI), людвигита,
ашарита, улексита, гидробора-
цита, гипса (рис. 69, табл. X),
селитры, силлиманита, эгирина,
турмалина, палыгорскита, натро-
лита, морденита и др.

Для некоторых из этих ми-
нералов нитевидные кристаллы
столь обычны, что служат важ-
ным диагностическим признаком.
В других случаях они возникают
редко, в каких-то специфических
условиях кристаллизации, и явля-
ются важнейшим индикатором
последних. Нитевидные кристал-
лы — усы — получены неоднократно
и в лабораторных условиях.
Усы обладают ценными свойства-
ми, например повышенной адсорб-
ционной способностью (синтетиче-
ские асбесты), их удобно исполь-
зовать в различных термостойких

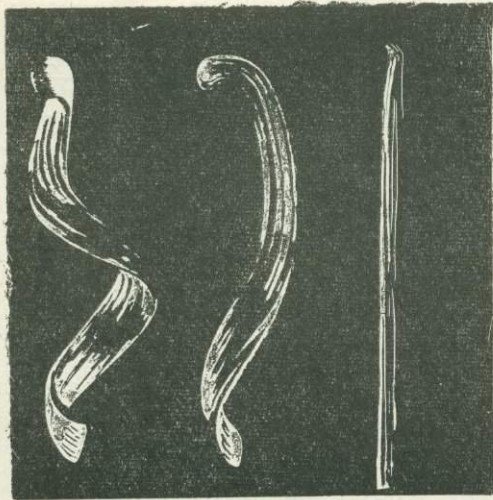


Рис. 69. Нитевидные кристаллы гипса, образующие параллельноволокнистые скрученные (геликондальные) сростки. Дагестан. Увелич. 1,5 раза.

композициях (асбесты, корунд, рутил, графит) и т. д. Эти работы не только позволили получить нитевидные кристаллы многих соединений, но и понять условия их образования.

Размеры природных нитевидных кристаллов от нескольких микронов до 1 м и более (магнезиоарфведсонит и немалит) в длину при толщине от сотых долей до 25—50 мк.

Строение этих кристаллов достаточно разнообразно. В простейшем случае это тончайшие, хорошо ограненные кристаллики, сильно вытянутые в одном направлении (рутил, турмалин, амфиболовые асбесты). В других случаях это нити цилиндрического (хризотил-асбест), лентообразного (немалит) или неправильной формы сечения. Для некоторых из них обычны полые формы (хризотил-асбесты, галлуазит). Многие природные нитевидные кристаллы изломаны (углы при этом соответствуют симметрии кристаллов), спирально и *геликоидально** закручены (козалит, буланжерит, рутил, гипс) или имеют вид колец (буланжерит), образуют агрегаты в виде каменных цветов — *антодит*** (самородное серебро, гипс, селитра). Важно, что рентгеноструктурное исследование подобных усов показывает, что они представляют собою отдельные монокристаллы.

Нитевидные кристаллы отличаются от обычных кристаллов минералов того же состава и их агрегатов повышенной стойкостью к растворителям, химическим реагентам, термической обработке (фазовые переходы в них начинаются часто при более высокой температуре), большей прочностью на разрыв, приближающейся к теоретически вычисленной величине.

Прочность усов NaCl увеличивается от 2—4 до 100 кг/мм² при уменьшении их диаметра от 15—20 до 1—2 мк. Аналогичные результаты получены для усов железа, меди, серебра, олова. Известно, что тончайшие нити гипса, кальцита, встречающиеся в некоторых пещерах, можно легко наматывать на палец и связывать в узлы, тогда как более крупные кристаллы этих минералов хрупкие и легко ломаются.

Нитевидные кристаллы отличаются высоким совершенством: в них очень низка концентрация дислокаций, а боковая поверхность даже при увеличении до 60 000 раз совершенно гладкая, причем наиболее тонкие усы оказываются вообще бездислокационными. Именно подобными особенностями и объясняется большинство необычных свойств нитевидных кристаллов, и прежде всего их устойчивость при изменении различных физико-химических факторов.

Причины образования нитевидных кристаллов можно объединить в две группы: а) обусловленные особенностями структуры минералов; б) связанные со специфическими условиями роста.

Из структурных особенностей важнейшей является наличие в структуре минерала специфического направления (цепочек, лент), вдоль которого связь наиболее прочная, т. е. с минимальным периодом идентичности. В этом направлении и происходит рост (удлинение) кристаллов. Поэтому среди нитевидных кристаллов больше всего кристаллов с цепочечной структурой (табл. 19).

* Геликоидальный — завитой; от греческого слова «геликос» — завиток, улитка. Обычно относится к скрученным лентообразным нитевидным кристаллам и их агрегатам, скрученным, улиткоподобным выделениям пещерного кальцита (*геликтиты*) и т. п. образованиям.

** Термин «антодит» происходит от греческого слова «антос» — цветок и относится к агрегатам изогнутых нитевидных кристаллов, образующих сростания, напоминающие распутившийся цветок, состоящий из нескольких выпуклых лепестков (см. табл. X).

Таблица 19
 Распределение нитевидных кристаллов по типам структур в %
 (по М. Н. Малееву)

Тип структуры	Число известных представителей
Цепочечная	49
Слоистая	18
Каркасная	4
Координационная	12
Островная	17

Удлинение нитевидных кристаллов минералов с каркасной, координационной и островной структурой тоже отвечает направлению с минимальным периодом идентичности (например, самородные медь, серебро, золото — [110]; натролит — [001]). Но нитевидные кристаллы для этих минералов не столь характерны, как для минералов с цепочечной структурой, и обусловлены чаще всего специфическими условиями роста.

Нитевидная форма кристаллов может быть обусловлена, например, несовпадением тангенциальных размеров слоя кремнекислородных тетраэдров и бруситового слоя —

$Mg(OH)_2$ в хризотиле — $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]$. Благодаря тому, что бруситовый слой имеет большие межатомные размеры, он свертывает слой кремнекислородных тетраэдров в трубку, а сам образует ее внешнюю часть. Так возникают волокна хризотил-асбеста. Интересно, что при замене ионов Mg^{2+} на Al^{3+} соотношение размеров гидраргиллитового — $Al(OH)_3$ и кремнекислородного слоев оказывается обратным. В этом случае образуются трубчатые волокна со слоем кремнекислородных тетраэдров по периферии.

Рассмотрим важнейшие способы образования нитевидных кристаллов, связанные с условиями роста. Прежде всего, следует сказать о кристаллизации на пористом основании. Питающий кристалл раствор (раслав или газ) просачивается сквозь пористую породу (известняк, алевролит, песчаник, глину и т. д.), образуя мелкозернистую корку. Затем эта корка поднимается, и над каждой из пор субстрата начинает расти нитевидный кристалл. Подобные кристаллы, питаясь снизу, растут за счет своего основания и могут достигать десятков сантиметров в длину. При смене физико-химических условий вместо нитевидных кристаллов опять может начать расти корка зернистого строения. Так возникают агрегаты зонального строения, обусловленного, например, сезонными колебаниями количества атмосферных осадков, влияющих на режим грунтовых вод.

Этим путем возникают нитевидные кристаллы и антодиты гипса (см. рис. 69, табл. X), реже арагонита и кальцита в пещерах, эпсомита и других сульфатов в зонах окисления рудных месторождений и при упаривании сульфатных водоемов, гипса в почвах, галита на известняке, усы льда, антодиты селитры на известняке и многих других минералов.

В зависимости от конфигурации пор нитевидные кристаллы могут иметь различное сечение — от изометричного (например, круглые поры в алевролите, песчанике) до ленточного с прихотливыми очертаниями (например, при росте усов над неправильной формы трещинами в опале).

Широко распространенный способ образования нитевидных кристаллов в виде параллельноволокнистых плотных агрегатов — кристаллизация в трещинах, скорость открытия которых меньше скорости роста кристаллов в любом из кристаллографических направлений. Такие трещины заполняются нитевидными кристаллами, ориентированными удлинением перпендикулярно стенкам трещины. Наиболее характерен этот способ образования для нитевидных кристаллов хризотил-асбеста (см. табл. VIII), гипса и льда. Иногда стенки трещины могут раздвигаться за счет кристаллизационного давления, развиваемого растущими кри-

таллами (параллельноволокнистые агрегаты льда и гипса, образующиеся в глинистых породах).

Особо следует отметить образование нитевидных кристаллов при возникновении псевдоморфоз (см. § 3 гл. 2), например кристаллов волокнистого, асбестовидного флогопита. Этот минерал обычно встречается в виде листоватых выделений или кристаллов с весьма совершенной пинакоидальной спайностью, столь характерной для слюд. Асбестовидный флогопит известен в виде псевдоморфоз по скаполиту или роговой обманке (на Слюдянском месторождении), когда он развивается вдоль тончайших трещин призматической спайности в виде параллельноволокнистого агрегата нитевидных кристаллов. Известны псевдоморфозы кварца, развивающегося по асбесту и наследующего тонковолокнистую структуру асбеста («тигровый», «кошачий», «соколиный глаз»), целестина по волокнистому гипсу — селениту и некоторых других минералов.

Отметим условия, наиболее благоприятные для образования нитевидных кристаллов, и процессы, при которых они чаще всего образуются. Нитевидные кристаллы наиболее характерны для зон окисления рудных месторождений (гипс, эпсомит, мелантерит), пещерных отложений (гипс, в меньшей степени кальцит, арагонит, селитра), эвапоритов (галит, эпсомит, бораты), минеральных образований, возникающих из газов, например для fumarольных отложений вулканов (эпсомит, галит, сильвин), жил альпийского типа (рутил в виде вростков в кварц — «волосы Венеры»). Огромные массы нитевидных кристаллов образуются при автотемноморфических процессах типа серпентинизации (хризотил- и амфибол-асбесты).

Нитевидные формы выделения могут быть характерны для заключительных этапов отложения минерала, тогда как на ранних этапах отлагаются крупнокристаллические индивиды (вагообразный эгирин поздних стадий минералообразования в щелочных пегматитах Хибинских ловозерских тундр).

Поскольку условия кристаллизации одинаковы для многих нитевидных кристаллов, например рост на пористом основании, часто одновременно возникают нитевидные кристаллы разных минералов (совместные волокнистые выделения рутила, актинолита, турмалина, силлиманита в жилах альпийского типа, сфена, астрофиллита и ряда других силикатов в щелочных пегматитах Хибинских и Ловозерских тундр, галита, эпсомита, сильвина, гипса в эвапоритах, эпсомита, мелантерита в зонах окисления).

§ 7. Метакристаллы

До сих пор рассматривались особенности роста кристаллов, образующихся из расплавов, растворов, возгонкой, т. е. тех, которые растут в «свободном» пространстве из среды, резко отличающейся по плотности, вязкости и другим свойствам от кристаллов. Наряду с этим кристаллические зерна и хорошо образованные кристаллы часто зарождаются и растут в уже сформировавшихся породах или рудах, обычно твердых, по плотности приближающихся к ним. Такие кристаллы называют *метакристаллами* или *кристаллобластами*, а зерна *идиобластами*.

Наиболее обычно это явление для метаморфических пород, когда изменение физико-химических условий вызывает изменение минералогического состава породы. Кроме того, метакристаллы характерны для метасоматитов типа скарнов, грейзенов, фенитов. Широко развиты они и в пегматитах, особенно тех, в которых интенсивно проявляется ста-

дия метасоматического замещения. Метакристаллы возникают при метасоматических процессах в рудных жилах, при гидротермальных изменениях вмещающих пород, процессах осадкообразования (особенно на стадии диагенеза).

Благодаря особенностям своего образования метакристаллы приобретают ряд специфических черт, позволяющих отличать их от свободно растущих кристаллов.

1. Метакристаллы характеризуются всесторонней огранкой. Свободно растущие кристаллы имеют всестороннюю огранку редко, в особых случаях (например, рост кристаллов лейцита, полевого шпата в вязком расплаве), так как каким-то из участков они обычно прикрепляются к поверхности жильной трещины или другим кристаллам и остаются в этом участке недоразвитыми.

2. Метакристаллы беднее простыми формами по сравнению со свободно растущими кристаллами. Их огранка определяется простыми формами с гранями наибольшей ретикулярной плотности.

3. Метакристаллы часто имеют уплощенный, вытянутый габитус, особенно если формируются в метаморфических породах типа сланцев, где они уплощаются и вытягиваются по слоистости. Причиной этого является неравномерная пористость таких пород, как сланцы, и, следовательно, неравномерное питание образующихся кристаллов. Г. П. Вертушков и Б. В. Чесноков подсчитали, что в пиритах Уральских колчеданных месторождений на долю кристаллов кубического габитуса приходится всего 2,9% (Кузнечихинское месторождение) и 9% (Карабашское месторождение), остальные кристаллы имеют уплощенный или призматический габитус.

4. Сравнительно часто встречаются скелетные и футлярные метакристаллы, когда минерал образует хорошо огранный футляр, внутри

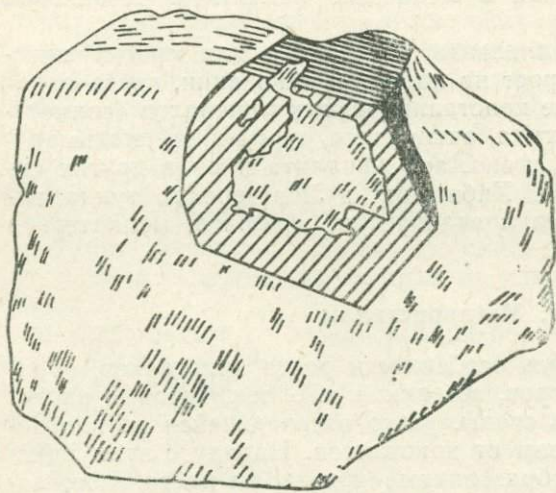


Рис. 70. Футлярный метакристалл апатита в монокристаллическом микроклине, находящемся также и внутри метакристалла апатита. Северная Карелия. 4/5 натур. велич.

которого находятся один или несколько вмещающих этот метакристалл минералов. Футлярные метакристаллы апатита из гранитных пегматитов Северной Карелии (рис. 70) внешне имеют хорошую огранку, но на поперечном сколе видно, что апатит слагает лишь сравнительно тонкую корку гексагональной призмы, внутри которой находятся либо олигоклаз, либо срастания олигоклаза, кварца и мусковита. Образование скелетных (в том числе футлярных) метакристаллов связано с затрудненным питанием во время роста, например при диффузии ионов в твердой среде.

5. Развиваясь метасоматически за счет других минералов, метакристаллы могут содержать не только «начинку» этих минералов,

как это наблюдается в футлярных кристаллах, но и большое количество включений исходных минералов, не замещившихся полностью (рис. 71). Отличительной особенностью подобных включений является их закономерная ориентировка не только по отношению друг к другу, но и к более крупным зернам замещающих минералов: а) продолжение штриховки, например полисинтетического двойникования, наблюдающейся во вмещающих метакристалл зернах минерала и в зернах, включенных в метакристалл, б) продолжение трищин спайности, отдельно-

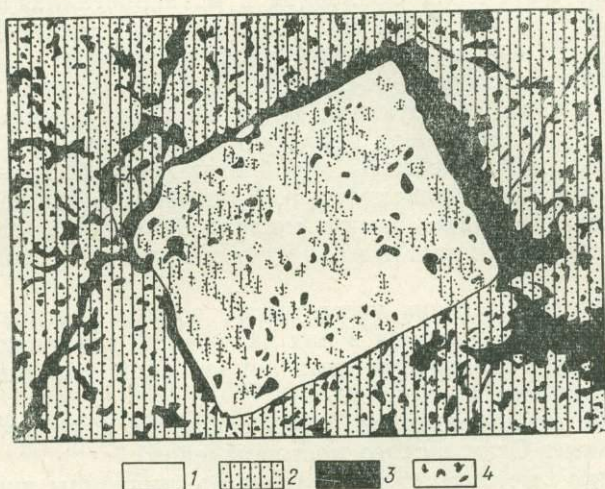


Рис. 71. Метакристалл пирита в магнетите: 1 — пирит; 2 — магнетит; 3 — прожилки кварца; 4 — выбоины. Зарисовка полированного шлифа. Белорецкое месторождение, Алтай. Увелич. 85 раз.

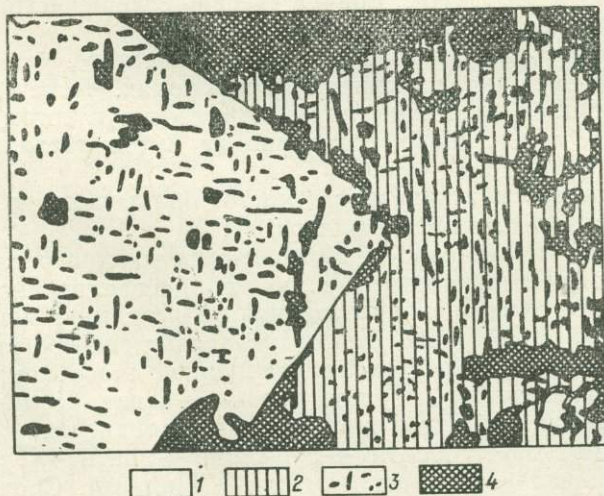


Рис. 72. Метакристалл пирита (1); замещивший халькопирит (2); структуры распада халькопирит — станнин (3) с сохранением незамещенных веретенообразных зерен станнина в метакристалле пирита; 4 — жильный кварц. Зарисовка полированного шлифа. Синанчинское месторождение, Южное Приморье. Увелич. 325 раз.

сти, в) одинаковая оптическая ориентировка, г) одинаковый отблеск поверхностей скола зерен, вмещающих метакристалл и находящихся в нем, д) сохранение зонарности в реликтах, находящихся в метакристаллах, и т. п. признаки. Особо надо отметить, что одним из этих признаков может быть сохранение в метакристалле одного из первичных минералов, выделившегося первоначально в виде компонента структуры распада твердого раствора (обычно эти детали видны лишь под микроскопом). Например, описаны мелкие включения станнина (рис. 72) или звездчатые включения сфалерита в метакристаллах пирита, образовавшихся путем замещения халькопирита, содержавшего подобные включения как элементы структуры распада твердых растворов халькопирит-станнин и халькопирит-сфалерит соответственно.

6. Если минерал, образующий метакристаллы, и минерал, по которому они развиваются, имеют примерно одинаковую кристаллизационную способность, метакристаллы приобретают своеобразный угнетенный облик с «оплавленной» поверхностью. Включения вмещающего минерала в метакристалле также имеют «оплавленную» — блестящую, округлую поверхность (метакристаллы апатита в кальците Слюдянского месторождения).

7. Метакристаллы очень часто имеют зонарное строение, главным образом за счет расположения в них включений, сохраняющихся вдоль определенных кристаллографических направлений (например, углистые частицы в андалузите, кальците).

8. Окраска метакристаллов часто зонарная и во многих случаях пятнистая (apatит Слюдянского месторождения).

9. В сростках метакристаллов отдельные индивиды либо имеют одинаковую ориентировку и деформацию (например, пластическую в параллельных выделениях кристаллов кианита), либо образуют радиально-лучистые сростки — «солнца»: турмалин (табл. IX), тальк, кианит и др.

10. Наряду с крупными метакристаллами в исходных породах имеются обычно и более мелкие, причем степень совершенства огранки часто пропорциональна величине метакристалла.

11. Для метакристаллов характерно цепочечное, четковидное распределение во вмещающих минералах и породах. Четче всего это проявляется в сланцах (метакристаллы пирита в углистом сланце), но наблюдается и в массивных образованиях (метакристаллы апатита в пегматитах).

12. Отдельные метакристаллы часто приурочены к границам нескольких зерен замещающихся минералов.

По способности минералов образовывать хорошо ограненные метакристаллы (кристаллобласты), т. е. по их кристаллизационной способности, в метасоматических образованиях разного типа можно выделить *кристаллобластические ряды*. Для ортоклазовых гнейсов этот ряд имеет вид (в порядке снижения кристаллизационной способности): сфен, рутил, гранат → силлиманит, апатит, циркон → авгит, роговая обманка → биотит → графит → полевой шпат → кварц, кордиерит; для гранитных пегматитов: мусковит, биотит → турмалин → апатит → гранат → ортит, ксенотим, монацит → магнетит, гематит → ильменит. Среди минералов рудных жил наиболее обычны метакристаллы пирита и кварца. Кроме того, в виде метакристаллов известны арсенопирит, кобальтин, гематит, магнетит, карбонаты (прежде всего кальцит).

Диагностика метакристаллов для минералога имеет особый интерес, поскольку позволяет правильно подойти к определению возрастных отношений между минералами: хорошо ограненный (*идиоморфный*) ме-

такристалл оказывается не ранним, как при свободном росте, а, наоборот, поздним. Кроме того, эти наблюдения дают материал для выяснения особенностей химического состава минералообразующей среды и его изменений со временем.

Диагностика метакристаллов важна и при решении технологических вопросов, например для разработки методов извлечения полезных компонентов из руд. Так, в случае образования метакристаллов пирита по халькопирит-станниновым структурам распада пирит, как уже отмечалось, может замещать избирательно только халькопирит, тогда как станнин окажется в виде включений в метакристаллах пирита (см. рис. 72). Химический анализ сульфидной руды позволит определить содержание в ней полезных компонентов — меди и олова — суммарно, безотносительно к тому, в какой форме они находятся. Если технология обогащения этой руды рассчитана на извлечение халькопирита и выход «в хвосты» пирита, с последним уйдет и часть полезных компонентов, входящих в состав станнина — Cu_2FeSnS_4 , содержащегося в виде вкрапленности в пирите. Для более полного извлечения из такой руды меди и олова необходимо изменить способ обогащения.

Г Л А В А 2. ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ

В процессе роста минеральные индивиды непрерывно изменяются. Может меняться не только их масса, внешняя огранка, но и внутреннее строение — появляются, например, зоны одного состава, сменяющие зоны другого, и т. д. Теперь остановимся на тех изменениях, которые происходят с минеральным индивидом после его образования и иногда приводят к полному его исчезновению. Подобные изменения могут быть физическими, химическими и физико-химическими. Наиболее полно эти вопросы были рассмотрены Д. П. Григорьевым в «Онтогении минералов», по которой в основном и даются ниже соответствующие разделы.

§ 1. Физические изменения

Физические изменения минеральных индивидов прежде всего выражаются в деформации. Деформации, как известно, делятся на упругие, пластические и хрупкие. *Упругими* деформациями называются такие, когда тело после приложения к нему определенной нагрузки изменяет свои очертания, деформируется, а после снятия нагрузки принимает прежнюю форму. Такая деформация выражается в незначительном смещении отдельных узлов кристаллической решетки на расстояния меньше межатомных и их возврате при снятии нагрузки в исходное положение. Кристаллы разных веществ по-разному проявляют упругую деформацию, которую принято характеризовать *модулем упругости*, численно равным напряжению, которое возникает при относительной деформации, равной единице.

Упругие деформации, хотя и имеют, очевидно, большое значение в истории минеральных индивидов, обычно не оставляют после себя следов. Лишь иногда они проявляются, например, в виде аномальной анизотропии изотропных тел. Подобное наблюдается в тех случаях, когда агрегат зерен, заключающий данный минеральный индивид, находится под действием сил внутреннего напряжения. Так, возникает аномальная анизотропия алмаза вокруг некоторых минеральных включений в нем, шмальтина под влиянием напряжений, образующихся при раскристаллизации коллоидного осадка арсенидного геля. В лабораторных ус-

ловиях то же явление удается наблюдать, например, у галенита, полученного быстрым охлаждением из расплава: вдоль трещин разрыва слитка иногда возникают характерные ланцетовидные оперяющие участки с аномальной анизотропией.

При приложении к телу усилия больше предела его упругости A тело подвергается *пластической* деформации (рис. 73); при достижении

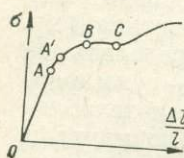


Рис. 73. Общая тенденция изменения удлинения образца твердого тела $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)$, где l — первоначальная длина, в зависимости от прикладываемой нагрузки (σ — сила/единицу площади). A — предел упругости; B — предел текучести; C — предел прочности.

некоторой точки B , называемой *пределом текучести*, удлинение тела начинает возрастать без приложения усилия вплоть до точки C (*предела прочности*), когда происходит его разрушение.

Пластические деформации иногда могут быть весьма значительными. Особенно характерны они для металлов. Монокристаллы металлического цинка можно растянуть в лабораторных условиях без разрушения в десять раз.

При пластической деформации кристалл находится в состоянии метастабильного равновесия. Его механические, тепловые, электрические, магнитные, оптические и другие физические свойства могут значительно отличаться от таковых у недеформированных кристаллов.

В то же время на характер деформации существенно влияют условия, в которых находится деформируемое тело. Повышение температуры обычно благоприятствует повышению пластичности, а в некоторых случаях она резко снижается, например у галита. Повышение скорости деформации способствует хрупкому разрушению. Значительно изменяется характер деформации и под влиянием напряженного состояния. Мрамор при линейном напряжении (сжатии или растяжении) оказывается очень хрупким, тогда как в условиях объемно-напряженного состояния (всестороннего давления) он приобретает определенную пластичность. Большое влияние на характер деформации оказывает и среда. Например, галит в воздушной среде имеет очень низкий предел упругости, при деформации в воде он становится пластичным.

Пластичность, особенно твердых растворов, как и другие механические свойства, зависит также от химического состава минерального индивида. Иногда достаточно ничтожных химических примесей, чтобы резко изменить механические свойства индивида. Примесь к галиту 10^{-3} мол. % PbCl_2 повышает его предел текучести в три раза. Для минеральных индивидов наибольшее значение имеют пластические деформации путем скольжения, двойникования и блокования.

Скольжение выражается в перемещении отдельных слоев кристалла под действием внешней силы, не сопровождающемся нарушением сплошности объекта. Его принято характеризовать *плоскостью скольжения* T , т. е. плоскостью, параллельно которой (или по которой) происходит скольжение, и *направлением скольжения* t . Плоскость скольжения — это всегда какая-либо важнейшая грань кристалла, а направление скольжения отвечает какому-либо важнейшему ребру кристалла. При скольжении частицы перемещаются на расстояния, кратные периоду трансляции решетки, и сохраняют взаимную параллельность (рис. 74). Наи-

более четко пластические деформации проявляются среди самородных элементов. У металлов со структурой типа плотнейшей кубической упаковки основные плоскости скольжения — это плоскости, наиболее густо усеянные атомами и обладающие наибольшими межплоскостными расстояниями, а направление скольжения — это направление с наименьшим межатомным расстоянием, т. е. наиболее густо усеянное атомами.

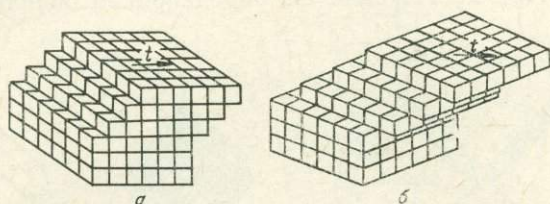


Рис. 74. Схема скольжения в кубическом кристалле с элементами: а — $T\{100\}$ и $t[100]$, б — $T\{100\}$ и $t[110]$.

Кристаллический индивид представляет собой постройку большой прочности. Расчеты показывают, что для того, чтобы вызвать скольжение в идеальном кристалле, требуются невероятные усилия — свыше $70\,000\text{ кг/см}^2$. Но прочность реальных кристаллов в тысячи раз меньше. Это обстоятельство объясняют дислокации: пластическая деформация первоначально вызывает дислокацию и затем передается по кристаллу путем перемещения последней. Таким образом, громадная работа, требующаяся для механического отрыва одного слоя кристалла от другого, заменяется небольшой работой, необходимой для перемещения вдоль кристалла в направлении деформации одной дислокации (рис. 75).

Эта теория подтверждена экспериментально. Например, бездислокационные, т. е. практически идеальные, кристаллы, выращенные в виде тончайших игл — усов, оказались невероятно прочными — предел текучести их около $70\,000\text{ кг/см}^2$ (очень тонкие кристаллы цинка, кадмия, железа, олова и других металлов). Способность дислокаций к движению также наблюдалась в процессе эксперимента.

Появление дислокаций — результат не только роста реального кристалла, но и неравномерного распределения усилий при механической нагрузке. Неравномерность эта — следствие неоднородности и дефектов кристалла типа трещин, примесей, флуктуаций плотности и т. п. Только дислокациями, возникшими во время роста кристалла, нельзя объяснить пластическую деформацию, ибо при этом явлении дислокации, перемещаясь, выходят наружу кристалла.

Пластические деформации имеют еще одно интересное свойство. При многократном повторении они вызывают повышение механической прочности вещества — наклеп. С ним необходимо считаться при точном определении некоторых физических свойств

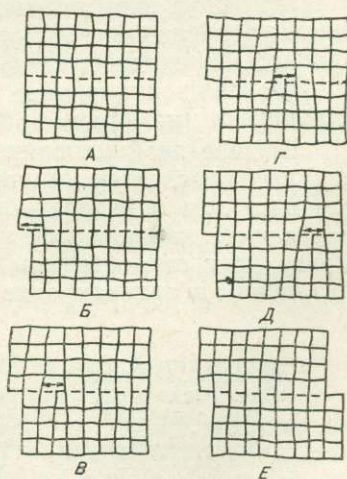


Рис. 75. Схема постепенного развития (А → Е) процесса скольжения путем возникновения и движения краевой дислокации.

минералов, в частности твердости методом микровдавливания на полированной поверхности минеральных индивидов.

На минералах пластическая деформация обычно оставляет следы в виде штриховки. В качестве подобного примера приводим схему появления штрихов скольжения для галенита Д. П. Григорьева (рис. 76).

При неблагоприятном расположении плоскости скольжения по отношению к деформирующему усилию в кристалле накапливается упругая энергия. При достижении ею определенной величины может про-

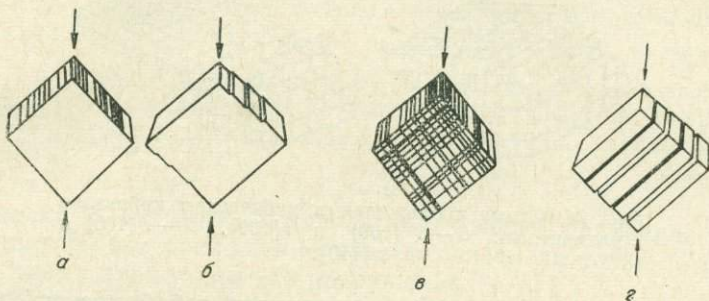


Рис. 76. Схема образования штрихов скольжения на разных гранях куба галенита; а и б — скольжение вдоль $t[001]$ (а — скольжение по двум плоскостям; б — скольжение только по одной плоскости и в одном направлении); в и г — скольжение по $t[101]$ (в — скольжение по двум плоскостям; г — скольжение только по одной плоскости и в одном направлении).

изойти перестройка кристалла с образованием двойника (двойникова-ние). Одна его часть при этом «перекидывается» в двойниковое положение. Причем происходит не только сдвиг отдельных плоскостей кристалла друг относительно друга, но осуществляется и переориентация, поворот частиц, образующих вторую половину двойника (рис. 77). Таким путем образуются двойники, называемые *механическими*.

Обычно в результате механического двойникования возникают не парные двойники, а полисинтетические. В некоторых случаях, например в самородном висмуте, механическое двойникование может быть следствием разращения напряжений, возникающих при изменении объема в процессе перехода расплава в твердое состояние. В других случаях механическое двойникование вызвано приложением внешних усилий (зерна кальцита в мраморах).

Внешне двойникование лучше всего проявляется на гранях или на спайных плоскостях кристаллов в виде штриховки (табл. XII) с характерными для определенного закона двойникования углами. В последнем случае наблюдается либо штриховка, либо закономерное расположение друг относительно друга разных индивидов, дающих благодаря различиям в ориентировке различные отсветы в отраженном или косом свете (плоскости спайности самородного висмута с механическими полисинтетическими двойниками).

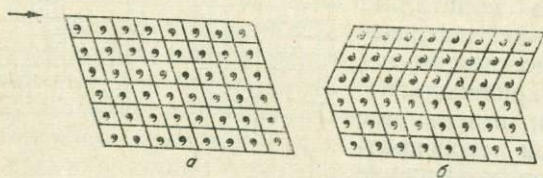


Рис. 77. Схема механического двойникования: а — до двойникования; б — после двойникования.

Блокование как особый вид пластической деформации описал в минералогии Д. П. Григорьев. В результате этого процесса минеральный индивид разбивается на различно ориентиро-

ванные по отношению друг к другу блоки. Строение образующегося кристалла напоминает блочно-мозаичное, возникающее в процессе роста, но механизм и причины блокирования — иного характера.

Блокирование сводится, по Д. П. Григорьеву, к тому, что при деформации изгибом в теле кристалла появляется большое количество клиновых дислокаций, распределенных первоначально статистически. Если нагрузка с кристалла не снимается, клиновые дислокации начинают миг-

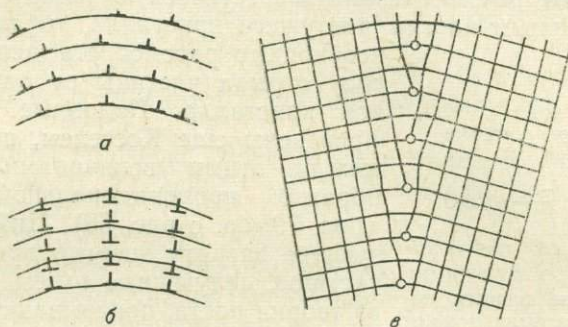


Рис. 78. Схема образования (а), перемещения (б) и строения (в) клиновых дислокаций.

рировать в теле кристалла, выстраиваются друг над другом (рис. 78, а, б), что и приводит к полигонизации монокристалла, т. е. к появлению в нем отдельных разноориентированных блоков. Решетка каждого такого блока непосредственно переходит в решетку другого, а контакт между ними осуществляется с помощью клиновых дислокаций (рис. 78, в).

Хрупкие деформации проявляются либо в виде разрыва, когда отдельные части минерального индивида, разорвавшись, раздвигаются, и *скалывания*, когда отделившаяся часть скользит по плоскости скалывания под действием касательного к ней усилия.

Разрыв и скалывание на природных объектах изучены слабо. Чаще всего плоскостями разрыва и скалывания оказываются плоскости спайности, отдельности, двойникования. К сожалению, даже то, что известно о разрыве природных кристаллов, относится к лабораторным условиям, тогда как в природе, протекая в совершенно иной обстановке, эти явления могут выражаться иначе. В качестве примера можно привести турмалин. Для него иногда отмечается слабая спайность по призме $\{11\bar{2}0\}$ и пирамиде $\{10\bar{1}1\}$. Эти наблюдения сделаны в результате испытания отдельных кристаллов турмалина. В то же время в пластичной среде, например талько-хлоритового сланца, как это имеет место в Шабровском месторождении на Урале, турмалин разрывается по плоскости, близкой к $\{0001\}$, и остается совершенно не нарушенным по $\{1\bar{1}20\}$ и $\{1\bar{0}11\}$. При этом некоторые кристаллы разрываются по $\{0001\}$ в нескольких местах.

Скалывание наблюдается еще реже. Очень хороший пример скалывания приведен Д. П. Григорьевым на кристалле кварца одного из памирских месторождений (табл. XIII): скалывание проходит по плоскости $\{0001\}$, а не по ромбоэдру, который обычно указывается как направление несовершенной спайности кварца. Аналогичные явления наблюдаются на апатите Слюдянского месторождения.

Плоскости разрыва и скалывания обычно «залечиваются» за счет материала самого кристалла. В трещинах разрыва может отложиться также другой материал, или в них может втиснуться окружающая масса. Иногда трещины разрыва остаются зияющими.

§ 2. Растворение минеральных индивидов

Растворение минеральных индивидов обычно происходит в результате их взаимодействия с чистым растворителем или недосыщенным раствором — жидким (вода и водный раствор, расплав или раствор в расплаве) или газообразным.

Растворение является процессом, обратным росту. Если, говоря о механизме роста, рассматривали энергетическую выгоду присоединения частиц к различным частям растущего кристалла, то для растворения необходимо рассмотреть энергетическую выгоду отрыва частицы от отдельных участков кристалла. Подобные расчеты были проведены еще Косселем, показавшим, что между этими величинами нет строгой обратно пропорциональной зависимости (рис. 79, ср. с рис. 55). Цифры, характеризующие затраты энергии при отрыве одной частицы, полученные путем расчета исходя из теории роста, показывают, что легче всего будет отрываться частица из трехгранного угла, затем идут трехгранные вершины и ребра. В соответствии с этим под действием растворения кристаллический индивид будет округляться. Прежде всего начнут

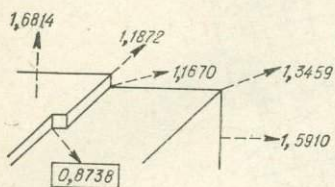


Рис. 79. Значение энергии, необходимой для отрыва иона от разных мест кристалла NaCl; энергия в e^2/r_0 , где e — элементарный заряд, r_0 — расстояние между двумя равноименными ионами.

растворяться неровности на гранях, затем его вершины, ребра и только после этого грани. Кристаллы приобретают в результате растворения округлую, как бы «обсосанную» форму. Прекрасные примеры этого известны для самых различных минералов (кристаллы галенита Березовского месторождения на Урале; округлые формы растворения алмаза; все переходы от кристаллов серы со слегка притупленными вершинами и ребрами до совершенно круглых, возникающих под действием растворения, Шор-Суйского месторождения УзССР).

Растворение граней кристаллов происходит не послойно, как в случае роста, а в отдельных точках, распределение которых в реальных кристаллах зависит в основном от распределения дефектов, дислокаций и иных несовершенств. При этом возникают ограниченные *фигуры травления*, или фигуры вытравливания (рис. 80). Их форма на отдельных гранях и симметрия тесно связаны с особенностями внутреннего строения кристалла, в частности с его симметрией. Ими часто пользуются для определения с помощью травления ориентировки зерен в поликристаллическом агрегате, например в аншлифе, для решения вопроса о том, сдвойникован данный индивид или нет, выяснения элементов симметрии неизвестного вещества. Однако для последней цели пользоваться

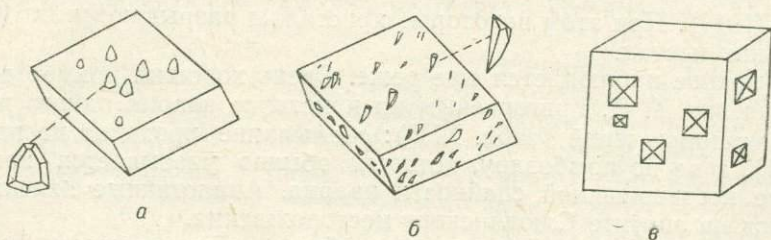


Рис. 80. Фигуры травления на гранях спайного ромбоэдра кальцита (а), доломита (б) и на гранях куба галенита (в).

фигурами травления следует весьма осторожно, поскольку их внешний вид и симметрия зависят от химических примесей к данному индивиду, а иногда и химического состава раствора. К сожалению, эти вопросы еще недостаточно разработаны.

В лабораторных условиях фигуры травления появляются только при воздействии на кристалл слабых растворителей, в том числе слабопересыщенных растворов. При быстром растворении возникающие концентрационные потоки смывают, замазывают отдельные фигуры растворения и кристалл растворяется, не образуя их.

Появление большого числа фигур растворения, в частности, объясняет потерю блеска гладкими гранями кристалла, их превращение в матовые.

Сопоставление процесса растворения с процессом роста позволило А. В. Шубникову, Е. Е. Флинту и Г. Б. Бокию сформулировать следующие их различия.

1. При росте кристаллов наиболее устойчивы, как правило, медленно растущие грани, при растворении же кристалл покрывается теми гранями, которые имеют наибольшие скорости растворения.

2. Скорость растворения есть непрерывная функция от направления, что не имеет места в отношении скорости роста.

3. При растворении на гранях кристалла образуются микроскопические многогранные углубления — фигуры травления. Они имеют важное морфологическое значение. Их антиподы — холмики роста — встречаются гораздо реже и имеют совершенно иное происхождение, так как вызываются не ростом, а периодической сменой обоих процессов.

4. На растущем кристалле грани, имеющие минимальные скорости роста, имеют наиболее совершенную поверхность. При растворении об-

Значительную роль при растворении граней играют примеси: одни ласти минимальных скоростей оказываются матовыми.

примеси могут ускорять процесс растворения, другие — замедлять его. Наиболее отчетливо это проявляется при секториальном или зонарном распределении примесей.

Даже если в кристалле примесь распределена статистически (беспорядочно), плоские сетки разной ориентировки могут характеризоваться различной плотностью примесей и, как следствие, грани, параллельные им, будут иметь разные скорости растворения. Если ионы основного кристалла и замещающие их примеси имеют резко различное отношение к растворителю или действующему на них химическому реагенту, кристаллический индивид может быстро перестать растворяться (рис. 81). Глубина растворения твердого раствора в этом случае соизмерима с межатомными расстояниями и не превышает 10^{-7} — 10^{-8} см. Явление это широко используется в технике для получения коррозионно устойчивых материалов и известно как *блокада* менее устойчивых ионов более устойчивыми. Установлено, что подобная блокада возможна при соблюдении трех условий.

1. Ионы защищающего компонента не должны переходить в раствор; случайно отмытые его ионы должны путем ионного обмена с основными ионами кристалла вернуться на его поверхность.

2. Содержание защищающих ионов должно быть не меньше определенного предела, обеспечивающего образование непрерывного слоя блокирующих ионов при растворении. Например, исследуя повышение коррозионной стойкости металлов под влиянием примесей, входящих в виде твердого раствора, Е. Тамман установил следующий закон. Если к активному металлу *A* прибавлять дающий с ним твердый раствор не-

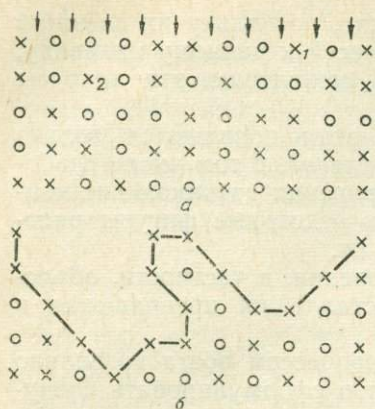


Рис. 81. Схема растворения твердого раствора со статистическим распределением примеси (X): а — до начала растворения, б — после его окончания с образованием пассивного к растворителю слоя частиц примесей (X); стрелками показано направление воздействия растворителя. X₁ и X₂ — атомы примеси, перешедшие в раствор.

скорого материала. В этом случае появление трещинок, достигающих менее совершенных ядер кристаллов, в процессе изменения минерального индивида делает энергетически более выгодным интенсивное растворение подобных ядер, тогда как наружная корка может быть лишь слегка растворенной или вовсе не затрагиваться этим процессом.

Большие осложнения возникают при действии растворителя на агрегат нескольких минералов. Основную роль здесь начинают играть электродвижущие силы, возникающие при контакте отдельных минералов с раствором.

Закономерности растворения минеральных индивидов исследованы недостаточно. В большинстве случаев все ограничивается лишь морфологией индивида, более же глубокие причины процесса растворения, как правило, не вскрываются.

§ 3. Изменения в результате химических реакций

По существу процесс растворения является во многих случаях результатом химического взаимодействия растворяемого вещества с растворителем и носит характер химических реакций. Теперь рассмотрим такие изменения, которые в результате химических реакций приводят не к растворению минерального индивида, а к его переходу в другой минерал или выщелачиванию и переотложению в другом месте.

Этот процесс приводит к образованию, в частности, псевдоморфоз. Под *псевдоморфозой* первоначально понимали новообразование минерала за счет ранее выделившегося с обязательным сохранением внешней формы, в том числе формы кристалла. До сих пор этого взгляда придерживаются многие исследователи. Однако чаще термин «псевдоморфоза» понимается шире и включает в себя не только замещение одного минерала другим с сохранением кристаллической огранки первого,

активный металл *B*, последний оказывает защитное действие при условии, если отношение ионов *B* к сумме ионов *A+B* не менее $n/8$, где в зависимости от металлов и корродирующего агента *n* равно 1, 2, 3, 4, ... (закон *n* восьмых), т. е. защита осуществляется при содержании в сплаве не менее 12,5; 25; 37,5; 50 ат. % *B* и т. д.

3. В кристалле должна практически отсутствовать диффузия.

Особый случай растворения — образование *полых кристаллов*. Подобные кристаллы кальцита известны в карбонатных отложениях Подмосковья и многих других мест. Полые футлярообразные кристаллы ромбовидной формы являются диагностическим признаком арсенопирита, широко используемым при изучении рудных образцов под микроскопом. Возникновение подобных кристаллов легче всего связать с особенностями их роста, вызвавшими появление на ранних стадиях кристаллизации мелкоблочных или скелетных ядер, обросших позже коркой более совершенного кристаллического материала.

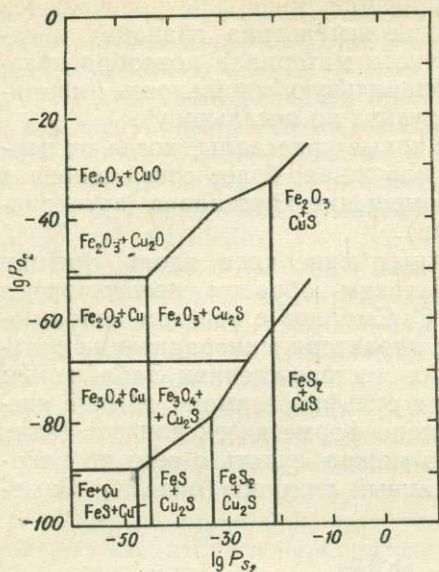


Рис. 82. Схема фазовых ассоциаций системы Fe—Cu—O—S, полученная совмещением графиков Fe—O—S (см. рис. 41) и Cu—O—S без учета взаимодействия между двумя системами (при 25°C и 1 атм). O и S вполне подвижны.

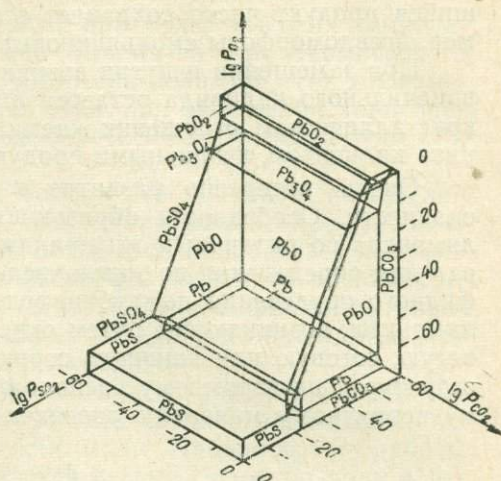


Рис. 83. Устойчивость некоторых соединений свинца при 25°C и 1 атм общего давления как функция P_{O_2} , P_{CO_2} и P_{S_2} .

но и все продукты замещения, особенно с сохранением характерных признаков минерала, по которому развивается псевдоморфоза. Процесс же образования псевдоморфоз носит название *псевдоморфизации*.

Изучение псевдоморфоз — один из обычных методов исследования минералога, позволяющих выяснить последовательность процесса минералообразования и особенности его химизма.

Химическое изменение минерала может быть следствием множества причин. Все они могут быть объединены под понятием физико-химических факторов. Уже не раз отмечалось, как изменение концентрации отдельных веществ, особенно CO_2 , H_2 , O_2 и т. п., изменение pH и Eh среды, температуры и давления вызывают переход одних веществ в другие. В многомерном пространстве с координатами парциальное давление CO_2 , H_2 , O_2 , общее давление, pH, Eh и т. д. каждый минерал характеризуется определенным полем устойчивости, т. е. может существовать лишь внутри определенной области, ограниченной полями устойчивости других минералов — химических соединений, в которые он переходит при изменении физико-химических параметров (рис. 82, 83).

Чаще всего процессы химического изменения (например, окисления) выбирают для своего развития наиболее ослабленные участки индивида — прежде всего трещины на поверхности, трещины спайности. Используются и такие несовершенства кристалла, как блочно- мозаичное строение, зонарность, секториальность, менее совершенное строение внутренних участков кристалла и т. п. В зависимости от этого процессы химического изменения могут развиваться либо с периферии к центру, либо от центра индивида к его периферии, либо по строго определенным направлениям.

В каждом из указанных случаев могут возникать псевдоморфозы, наследующие основные особенности замещенного индивида. Так, при

замещении зонального индивида замещающие минералы развиваются по отдельным зонам (например, изменение шмальтина, граната), и даже в случае полного замещения первичного материала новообразованный продукт часто сохраняет его изначальную зональность (например, псевдоморфозы смольяниновита и тувита по шмальтину).

При замещении внутри возникают полые кристаллы, когда от первоначального индивида остается лишь наружная, более совершенная в кристаллическом отношении каемка (замещение кристаллов арсенопирита кальцитом, вторичными продуктами).

Очень интересно развитие вторичных минералов вдоль трещин спайности. Особенности образующихся таким образом псевдоморфоз лимонита по различным минералам С. С. Смирнов с успехом использовал для определения по зоне окисления характера минерализации сульфидного оруденения на глубине во многих месторождениях Забайкалья: лимониты, возникающие путем окисления сульфидов имеют обычно ячеистую, сотовую или ящичную структуру; по форме ячеек или сот таких структур и их взаимному расположению можно судить о том, по какому первичному минералу развивался данный лимонит (рис. 84). Заме-

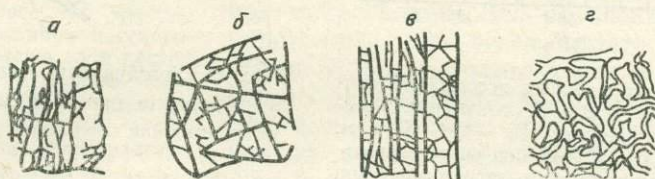


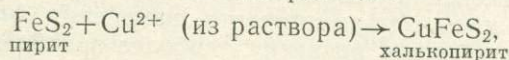
Рис. 84. Схема ящичных структур замещения лимонита, развивающегося по халькопириту (а), борниту (б), галениту (в) и тетраэдриту (г).

щение скаполита и роговой обманки по трещинкам спайности флогопитом приводит к образованию совершенно необычных асбестовидных (параллельноволокнистых) его агрегатов.

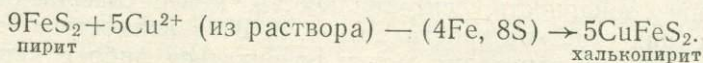
Реагенты, вызывающие химическое изменение минерального индивида, могут проникать внутрь него также по микропорам, ультрамикропорам и путем диффузии.

Во всех случаях химического взаимодействия новый минерал либо отлагается на месте первоначального, либо образуется за счет выноса вещества. Весьма важно при этом для образования псевдоморфоз равенство объемов новообразования и исходного минерала.

Уравнения реакций образования собственно псевдоморфоз с сохранением объемов должны отражать постоянство объемов исходного и конечного минералов. Поэтому, например, если образование халькопирита за счет пирита можно написать в виде реакции



то образование псевдоморфозы халькопирита за счет пирита будет записано реакцией



Расчет подобной реакции ведется по молекулярным объемам. В разобранном примере молекулярный объем $9\text{FeS}_2 = 215$, а $5\text{CuFeS}_2 = 209$, т. е. очень близки. Подобное написание реакции показывает, что при образовании псевдоморфозы халькопирита по пириту часть Fe и S

должна быть вынесена. Они могут послужить материалом для образования других минералов либо на самой псевдоморфозе, либо на каком-то расстоянии от нее.

Конечно, для реакций, происходящих при более высоких температурах, необходимо учитывать изменение объема за счет термического расширения. Однако расчеты Д. П. Григорьева показали, что эти изменения в ряде случаев не так уж велики. Так, при замещении халькопиритом пирита при 400°С молекулярный объем 9FeS_2 возрастает до 213, а 5CuFeS_2 — до 219.

Небольшие объемные изменения могут быть причиной искажения формы кристалла, подвергающегося псевдоморфизации: при увеличении объема грани его становятся выпуклыми и он приобретает несколько округлую форму (образование псевдоморфоз лимонита по пириту); при уменьшении объема — на гранях первоначального кристалла возникают вмятины (образование псевдоморфоз малахита по октаэдрам куприта, когда у октаэдров «проваливаются» грани).

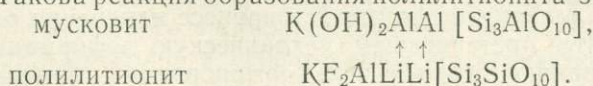
Чрезвычайно интересные явления происходят при химическом изменении с участием диффузии в твердом теле. Однако наблюдений такого рода на природном материале очень мало. Лабораторные работы показывают, что эти явления могут играть весьма большую роль в перемещении вещества и изменении минеральных индивидов.

Я. И. Ольшанский, обрабатывая медную проволоку сероводородом, наблюдал первоначально образование на ней слоя халькозина — Cu_2S . В дальнейшем процесс развивался весьма своеобразно: происходило не постепенное замещение меди халькозином, а вынос меди, диффузия ее через пленку халькозина и образование за счет диффундирующих атомов меди халькозина уже на поверхности халькозиновой пленки. Процесс шел до тех пор, пока в центре на месте проволоки не возникла полость и пока вся медь не переходила в халькозиновую корку.

В природе диффузия приводит, например, к очистке самородного золота в поверхностном слое от примесей, в частности серебра, к очистке самородной платины. Эти процессы, несомненно, носят более широкий характер, и здесь необходимы дальнейшие наблюдения.

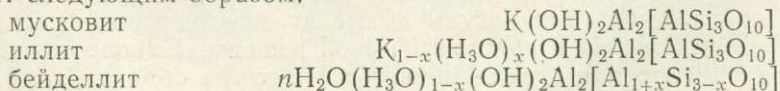
В заключение отметим, что химические реакции, приводящие в природных условиях к изменению минеральных индивидов, могут быть по своему характеру самыми разнообразными: простыми или сложными. Простые — это, например, реакции присоединения ($2\text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$), разложения ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$), обмена ($\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$), сложные — например, реакция перехода тиллита в смесь галенита и касситерита под влиянием кислорода $\text{PbSnS}_2 + 2\text{O} \rightarrow \text{PbS} + \text{SnO}_2 + \text{S}$. В этом случае имеет место и разложение, и присоединение, и обмен (S на O в SnO_2).

Ряд реакций изменения минеральных индивидов идет путем *изоморфного обмена*. Такова реакция образования полилитнионита за счет мусковита:



Многие реакции изменения минеральных индивидов носят ступенчатый стадийный характер. Это особенно относится к изменению сложных по составу минералов.

Например, схема выветривания мусковита, по И. И. Гинзбургу, выглядит следующим образом:



монтмориллонит	$n\text{H}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$,
галлуазит	$n\text{H}_2\text{O}(\text{OH})_4\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$,
метагаллуазит	$\text{H}_2\text{O}(\text{OH})_4\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$,
каолинит	$(\text{OH})_4\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$.

§ 4. Перекристаллизация

По определению Д. П. Григорьева, *перекристаллизация* в общем виде есть процесс приспособления кристаллов и кристаллических агрегатов, выросших в одних условиях, к новым, изменившимся условиям путем перераспределения слагающего их вещества с сохранением тех же самых минеральных видов.

Важным признаком перекристаллизации является отсутствие приноса материала со стороны. Процесс развивается либо за счет перераспределения вещества индивида (перекристаллизация индивида), либо за счет перераспределения материала между индивидами, слагающими агрегат (перекристаллизация агрегата). Оба процесса часто связаны друг с другом, и во многих случаях их разграничение не представляется возможным.

Перекристаллизацию, протекающую за счет кристаллического материала, необходимо отличать от *раскристаллизации* — появления кристаллической структуры в коллоидном или стеклообразном материале, и *переотложения*, когда ранее выделившееся вещество может быть растворено, перенесено на некоторое расстояние и вновь отложено.

Основным принципом, управляющим перекристаллизацией, является энергетическая неустойчивость исходных индивидов. Наиболее отчетливо это видно, когда перекристаллизации подвергаются, например, мелкозернистые агрегаты с большой поверхностной энергией, переходящие в скопления крупнозернистых индивидов с уменьшением поверхностной энергии в целом. Другой пример — снятие деформаций (упругой энергии) кристаллической решетки при перекристаллизации.

Перекристаллизация иногда имеет микромасштабы, затрагивая лишь отдельные минеральные индивиды, в других случаях перекристаллизации подвергаются массивы и целые толщи горных пород. В осадочных породах эти явления начинаются уже на стадии диагенеза. Особенно большого размаха они достигают при метаморфических процессах. Широко развита перекристаллизация в пегматитовых жилах и многих жилах гидротермального происхождения.

В результате этих процессов возникают иногда монокристаллы гигантских размеров (кристаллы галита соляных залежей, серы в залежах биогенного происхождения).

Процессы перекристаллизации в ряде случаев приводят к образованию новых, важных для промышленности и техники полезных ископаемых, например мраморов.

Под *рекристаллизацией* понимается процесс изменения размера индивидов в агрегате, претерпевшем механическую деформацию, приводящий к образованию зерен с недеформированной кристаллической решеткой.

Рентгенография образцов, претерпевших пластическую деформацию, обнаруживает большие искажения в их решетке. Это четко видно на лауэграммах (размыв — астеризм отдельных пятен). Лабораторные исследования показали, что нагревание подобного материала до определенной критической температуры вызывает исчезновение астеризма, т. е. снимает искажения в кристаллической решетке. Одновременно было установлено, что при этом изменяется структура образца, в результате чего укрупняются отдельные зерна.

Сопоставляя критические температуры рекристаллизации с температурой плавления соответствующих веществ, А. А. Бочвар нашел, что для металлов между этими величинами существует зависимость $T_{кр} = 0,35, \dots, 0,40 T_{пл}$, где $T_{кр}$ и $T_{пл}$ — критическая температура рекристаллизации и температура плавления соответствующих веществ в градусах Кельвина.

Существует зависимость рекристаллизации от степени деформации. В общем случае развитие рекристаллизации для металлов достигает максимума при деформации 5—10%, называемой критической (рис. 85).

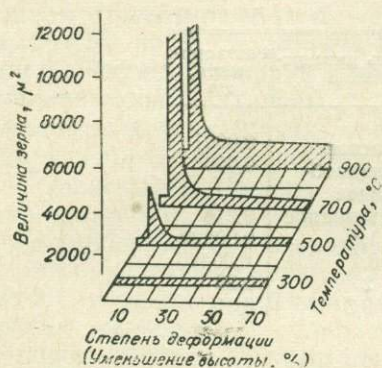


Рис. 85. Диаграмма рекристаллизации меди.

Наиболее крупнозернистое строение материал имеет, если рекристаллизация совершается при деформации выше критической. Это объясняется тем, что сравнительно небольшая степень деформации приводит к образованию наиболее выгодной для перекристаллизации структуры, состоящей из зерен различного размера. Тогда крупные зерна быстро растут за счет мелких. При более сильных деформациях все зерна дробятся и перекристаллизация равномерно-мелкозернистого материала требует большего времени.

Приуроченность рекристаллизации золота к местам наибольшего напряжения — около плоскостей скольжения — наблюдали Н. В. Петровская и А. И. Фасталович.

Отжиг и связанная с ним рекристаллизация перестраивают в некоторых случаях и механически сдвойникованный материал. Это наблюдал на примере висмута Г. Р. Колонин. На поверхностях спайности висмута имелось большое количество двойников: крупные (первого порядка) и между ними мелкие (второго порядка). При нагревании после достижения определенной температуры сначала исчезали двойники второго порядка, затем процесс рекристаллизации захватывал более крупные двойники первого порядка. За счет тех и других формировались крупные зерна, и через некоторое время двойники исчезали полностью, а структура становилась крупнозернистой и состояла из полигональных зерен почти равной величины.

Перекристаллизация по принципу Рикке: изотропный кристалл под действием одностороннего давления, не превышающего предела его упругости, растворяется в месте приложения давления и кристаллизуется там, где его нет.

Наглядно этот принцип был иллюстрирован К. Корренсом на примере квасцов: под действием одностороннего давления происходило растворение помещенного в слабонасыщенный раствор кристалла в местах приложения давления и перенос вещества в участки, свободные от давления.

В природных условиях подобное явление установлено на пирите многих колчеданных месторождений Урала. Одностороннее растворение зерен пирита и перенос вещества на боковые их части фиксируется реликтами зонарного строения исходных зерен. В образцах отчетливо видно растворение зерна с одной стороны (неровная граница зонарности) и перенос вещества к боковым ненагруженным частям, не имеющим зонарного строения. При этом образуются рассланцованные кол-

чеданные залежи гнейсовидной структуры, слоистость которых параллельна направлению давления.

Экспериментально установлено, что растворимость вещества является функцией размера его зерен (табл. 20).

Связь между растворимостью и размерами кристаллов, влияющими в первую очередь на величину поверхностной энергии, выражает

Таблица 20

Зависимость растворимости различных веществ в воде при комнатной температуре от дисперсности

Вещество	Степень дисперсности μ	Растворимость, г/л
AgCl (кераргирит)	Зернистое	0,0001
	Порошкообразное	0,006
BaSO ₄ (барит)	Хлопьевидное	0,014
	1,8	0,00229
CaSO ₄ ·2H ₂ O (гипс)	0,1	0,00415
	2	0,26
	0,3	0,31

формула Оствальда-Фрейндлиха:

$$C_r = C_\infty e^{F/r},$$

где C_r — концентрация насыщенного раствора малых шарообразных зерен кристаллов радиуса r ; C_∞ — концентрация насыщенного раствора большого кристалла; e — основание натурального логарифма; $F = 2\sigma M/RTd$ (здесь σ — удельная поверхностная энергия граней равновесной формы кристалла; M — молекулярный вес; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; d — плотность).

Из этой зависимости и приведенных выше цифр, показывающих влияние на растворимость степени дисперсности вещества, следует, что, если кристаллический порошок окажется в состоянии равновесия с раствором, его более крупные частицы должны начать расти за счет более мелких, т. е. будет идти процесс с образованием менее растворимого крупнокристаллического материала (*перекристаллизация с укреплением зерен*).

Этим широко пользуются химики-аналитики в своей повседневной практике: оставляют осадки, например, сульфата бария, некоторых окислов и многие другие, которые проходят через самые плотные фильтры, на длительное время в растворе, особенно горячем, и лишь затем их фильтруют.

То же может происходить в отсутствие растворителя под влиянием температуры, ускоряющей диффузию. Особенно богатым экспериментальным материалом по перекристаллизации под влиянием температуры обладают металлурги, использующие это явление при термической обработке металлов и сплавов.

Перекристаллизация с укрупнением зерен под влиянием растворителя и температуры широко распространена в природе. В некоторых случаях она носит местный характер, например перекристаллизация зонально-концентрического колломорфного пирита вдоль мельчайших трещинок в нем, в других случаях захватывает большие площади (образование порфириобластов — крупных кристаллов гипса в мелкокристаллической гипсовой породе Кунгура). Д. П. Григорьев подчеркивает,

что этим путем могут возникнуть крупные друзы в замкнутых полостях, располагающиеся либо в тылу фронта кристаллизации, либо перед ним. Особенно большое значение, очевидно, это явление имеет для пегматитовых жил. Многие исследователи связывают с ним даже генезис пегматитовых жил, например А. Н. Заварицкий, В. Д. Никитин. Аналогичные процессы развиваются и при образовании так называемых зеркальных жил оптического кальцита и цеолитов.

Соотношение между механическими примесями и перекристаллизуемым материалом подчиняется тем же законам, что и соотношение между подобными примесями и растущим кристаллом, т. е. зависит в основном от соотношения их удельных поверхностных энергий. Поэтому некоторые примеси, например углистые частицы карбонатных пород, при перекристаллизации отталкиваются растущими кристалликами и скапливаются у их границ (магнезит Саткинского месторождения на Урале); в других случаях имеют место обратные соотношения. Иногда примеси тормозят процесс перекристаллизации.

Зависимость степени перекристаллизации от температуры проявляется, например, в увеличении размера зерен кальцита в мраморах по мере приближения к интрузиву.

Собирательная перекристаллизация, согласно Д. П. Григорьеву,— это вид перекристаллизации минерала, вкрапленного, рассеянного среди других минералов, с собиранием его в определенном центре или нескольких центрах. Такими центрами могут быть отдельные более крупные зерна, по отношению к которым раствор, пропитывающий агрегат, оказывается пересыщенным, а по отношению к более мелким — недо-сыщенным. Но часто собирательная перекристаллизация может возникнуть как следствие диффузии (образование апатитовых свилей в стекле, материал для роста которых поступает с площади во много квадратных метров путем диффузии в таком плотном и вязком материале, как стекло).

В природе собирательная перекристаллизация по характеру процесса и формам его проявления часто очень близка к перекристаллизации с укрупнением зерна. Основное различие между ними, пожалуй, в том, что собирательная перекристаллизация захватывает лишь один или несколько минералов, не затрагивая вмещающего их материала.

В качестве примера этого процесса можно привести собирательную перекристаллизацию альбита, находящегося первоначально в виде пертитовых вростков в микроклине, образующего сплошные корки и кристаллы на микроклин-пертите пегматитов Забайкалья.

Особый случай собирательной кристаллизации — распад твердых растворов с образованием характерных структур. Ранее было показано, что с изменением физико-химических условий, и прежде всего температуры, изменяются пределы возможной изоморфной смеси веществ, которая обычно с понижением температуры уменьшается. В связи с этим при благоприятных условиях в неустойчивом твердом растворе появляются зародыши второй фазы, разрастающиеся за счет диффузии. Важной морфологической чертой подобных структур распада (см. табл. I, б) является закономерная ориентировка индивидов, выделяющихся при распаде, относительно кристаллической решетки минерала-хозяина (пертитовые структуры полевых шпатов, выделение висмутовых минералов вдоль плоскостей $\{111\}$ при распаде твердых растворов Bi_2S_3 в PbS и т. д.). У подобных индивидов проявляются иногда новые свойства. Например, при выделении висмутовых минералов по плоскостям октаэдра галенита последний приобретает октаэдрическую отдельность.

§ 1. Введение

Минеральные индивиды встречаются в природе не поодиночке, а совместно с другими индивидами того же или других минералов, образуя различные минеральные агрегаты. По своему составу минеральные агрегаты могут быть одноминеральными и полиминеральными. Отдельные индивиды в агрегатах могут быть одновременными и разновременными. Взаимоотношения между индивидами определяются как их кристаллохимическими особенностями, так и условиями образования агрегатов. Изучение всех этих явлений и составляет предмет онтогении минеральных агрегатов.

По времени образования и особенностям кристаллической структуры сростания индивиды можно разделить на следующие группы.

I. Кристаллохимически закономерные сростания:

- а) двойники роста, механические двойники,
- б) дендриты,
- в) эпитаксические сростки,
- г) расщепленные кристаллы и сферолиты (подробнее рассматриваются в следующей группе).

II. Физические закономерные сростания, т. е. те, в которых закономерности ориентировки индивидов определяются не кристаллической структурой, а условиями роста:

- а) зернистые агрегаты,
- б) параллельношестоватые и друзовые агрегаты,
- в) секреции,
- г) волокнистые (в том числе параллельноволокнистые) агрегаты,
- д) натечные (колломорфные) агрегаты,
- е) сферолиты,
- ж) конкреции,
- з) оолиты.

§ 2. Кристаллохимически закономерные сростания

Двойники роста возникают в тех случаях, когда энергетически оказывается одинаково выгодно как образование на растущем кристалле нового индивида, отличающегося от него лишь кристаллографической ориентировкой, так и продолжение роста ранее возникшего кристалла.

Пояснить сказанное можно на примере образования коленчатого двойника рутила (рис. 86). Рутил имеет структуру типа плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода. Ионы титана занимают в ней половину октаэдрических пустот. При этом TiO_6 -октаэдры образуют цепочки, вытянутые параллельно L_2 плотнейшей гексагональной упаковки (лежат в плоскости перпендикулярно к L_6), чередующиеся через одну с цепочками незаселенных октаэдрических пустот так, что незаселенные пустоты одного слоя приходятся над заселенными пустотами другого* (рис. 86, а, б). Ясно, что направлений, по которым могут заселяться октаэдрические пустоты в плотнейшей гексагональной упаковке, лежащих в плоскости, перпендикулярной L_6 , минимум три. В то же время заселение октаэдрических пустот любого из этих направлений энергетически одинаково выгодно. Поэтому в реальных условиях роста

* Именно такой структурой объясняется тетрагональная сингония рутила и вытянутый до игольчатого и нитевидного облик его кристаллов.

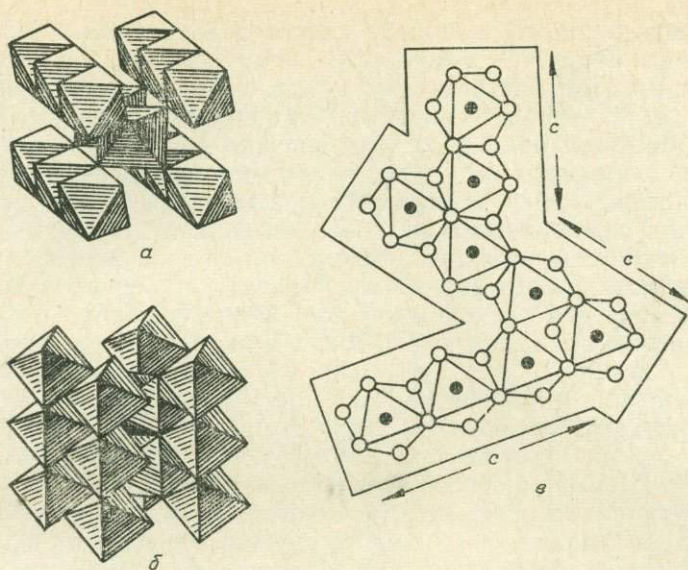


Рис. 86. Полиэдрическая модель структуры рутила, представленной цепочками TiO_6 -октаэдров (a — ось L_4 горизонтальна; b — ось L_4 вертикальна), и схема строения коленчатого двойника (v) с углами между сросшимися индивидами 60 и 120° .

часто ионы к кристаллу рутила присоединяются так, что не продолжают уже начатую цепочку TiO_6 -октаэдров, а начинают новую, параллельную одной из оставшихся осей L_2 и идущую под углом 60 или 120° к ранее образовавшейся (рис. 86, v). Таких случаев в процессе роста может быть несколько. Так возникают характерные для рутила коленчатые двойники, тройники и т. д., вплоть до замкнутых кольцевых сростаний, а также *сетчатые (сагенитовые)* сростки, в которых отдельные индивиды, срастаясь под углом 60 — 120° , образуют плоскую сетку кристаллов. Коленчатые двойники и тройники типичны для структурного аналога рутила — касситерита. Хорошим примером сетчатого полисинтетического тройника могут служить сростания кристаллов церуссита (табл. XIV).

В двойниках описанного типа кристаллическая структура одного индивида переходит непосредственно в кристаллическую структуру второго и т. д. Несмотря на это, между сдвойникованными индивидами часто ясно виден двойниковый шов — тем яснее, чем больше различается ориентировка каждого из индивидов в пространстве, особенно если эти направления легко фиксируются визуально, например, на плоскостях спайности. В то же время граница между индивидами, находящимися в двойниковом сростании, может быть и весьма прихотливой, неровной, как это часто характерно для двойников кварца (рис. 87), что легко выявляется на отсвет или травлением.

По типу взаимоотношений срастающихся индивидов различают *двойники сростания* (рис. 88, a), *прорастания* (рис. 88, b) и многократные *полисинтетические* сростания, когда число индивидов больше двух (рис. 88, v , см. также табл. XIV).

Механические двойники возникают в результате разрешения механических напряжений (см. стр. 176). Они очень характерны для самородного висмута, объем которого при затвердевании увеличивается. Механические двойники обычны для кальцита, особенно для

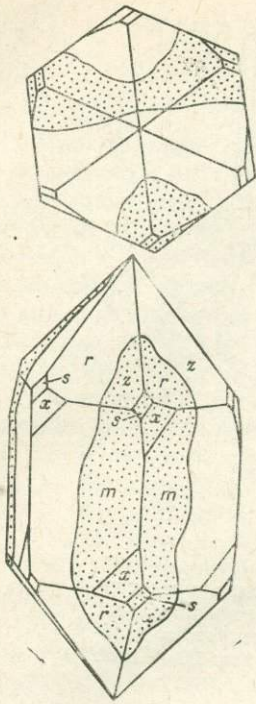


Рис. 87. Двойник кварца по дофинейскому закону с прихотливой поверхностью двойникового шва. Один индивид белый, второй выделен точками; $m - \{1010\}$; $r - \{10\bar{1}1\}$; $s - \{1121\}$; $x - \{5161\}$.

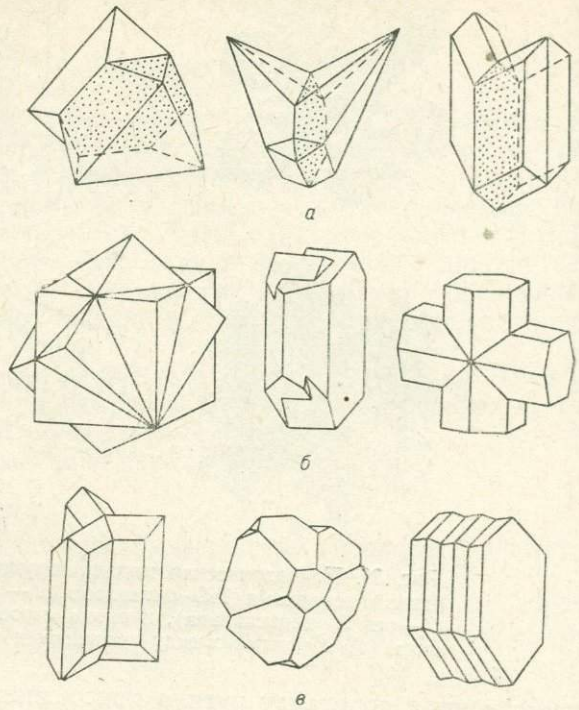


Рис. 88. Двойники: *a* — срастания (шпинель, кальцит, гипс); *b* — прорастания (флюорит, полевой шпат, ставролит), *v* — полисинтетические (церуссит, александрит, альбит).

того, который входит в состав сильно метаморфизованных карбонатных толщ — мраморов. Важной особенностью таких двойников является то, что они оказываются полисинтетическими. Плоскости двойникования в механических двойниках внешне выражены точно так же, как в двойральной штриховки (см. табл. XII).

Дендритами в минералогии называют мономинеральные выделения, напоминающие внешне ветки дерева или кустистые образования. Они могут иметь различное происхождение. Часто это сrostки скелетных кристаллов или один сложный ветвящийся скелетный кристалл какого-либо минерала — *объемные дендриты*. Такие дендриты характерны, например, для золота, серебра, меди (табл. XV, *a*), самородного висмута (табл. XV, *b*). В случае нарастания на них других минералов (арсениды кобальта, никеля и железа на дендритах висмута — табл. XV, *b*) дендриты могут либо быть основой формы полиминерального агрегата, либо проявляются лишь в сколе, когда обрастающие их минералы целиком заполняют пространство между ветвями дендритов. Подобные дендриты образуются во всех случаях, приводящих к росту скелетных кристаллов, в том числе и при росте кристаллов в тонких трещинах, как иногда наблюдается для дендритов меди (трещины в кварце, диабазе), золота (трещины в жильных карбонатах многих месторождений Румынии).

Выделение минералов в тонких трещинах приводит и к возникновению дендритов второго типа — *пленочных*. Их ветви слагаются не скелетными, а едва различимыми под микроскопом кристалликами, достигающими иногда размера коллоидных частиц. Такие дендриты особенно характерны для окислов и гидроокислов марганца, часто полиминеральны. Реже они встречаются у других минералов (табл. XVI).

Эпитаксические сростки характеризуются тем, что срастающиеся индивиды разных минералов приобретают закономерную кристаллографическую ориентировку из-за близости межатомных расстояний плоских сеток минералов. Срастание и происходит вдоль плоскостей, параллельных этим плоским сеткам. Минералы могут быть либо очень близки, либо сильно различаться по своему составу и структуре. Это явление называется *эпитаксией*.

Эпитаксия возможна: 1) при совместном росте индивидов разных минералов, 2) при образовании структур распада твердых растворов, 3) при нарастании одних минералов на другие.*

Эпитаксия при совместном росте ярче всего проявляется в эвтектических (см. табл. I, а) и графических (см. табл. II) структурах. В этом случае индивиды одного минерала (например, кварца в письменном пегматите) имеют строго определенную кристаллографическую ориентировку по отношению к индивидам другого минерала (полевого шпата в том же письменном пегматите).

Эпитаксическая ориентация индивидов в структурах распада твердых растворов легко понятна, так как уже само образование твердого раствора требует определенного химического и структурного сходства между минералами, его образующими. Очевидно, при распаде твердого раствора выделение индивидов одного минерала в индивидах другого будет происходить по каким-то избранным направлениям, часто отвечающим направлениям распределения атомов примеси в структуре твердого раствора, что приводит к закономерному сочетанию в пространстве индивидов разного состава, образующих структуры распада, делая ее столь характерной (см., например, табл. I, б).

Наконец, двумерная близость отдельных элементов структуры разных минералов может привести к ориентированному эпитаксиальному нарастанию их друг на друга. Один из таких примеров был рассмотрен ранее (см. табл. VII). Другим может служить эпитаксиальное нарастание колумбита на самарскит (табл. XVII). Частный случай такого нарастания — *автоэпитаксия*, когда нарастающий индивид имеет тот же состав, что и ранее выделившийся, но возникает позже в виде мелких кристалликов второй генерации на поверхности первого (табл. XIX).

§ 3. Физически закономерные срастания

Зернистые агрегаты имеют различное происхождение. Они обычны для многих магматических горных пород, когда расплав кристаллизуется путем одновременного роста большого числа индивидов. Кроме того, зернистые агрегаты возникают и иным путем: в результате контактовых процессов (скарны, грейзены и т. д.), при осадконакоплении (песчаники, глины, алевролиты), метаморфизме (мраморы).

Слагающие подобные агрегаты зерна могут быть как равной, так и разной величины. Предельным случаем последних агрегатов можно считать агрегаты *порфиrowого* строения: крупные, иногда хорошо огра-

* Случаи 1 и 2 называют часто эндотаксией, поскольку срастания не поверхностные (собственно эпитаксия), а объемные, часто скрытые, не видимые с поверхности.

ненные зерна одного из минералов находятся в мелкозернистой массе, а иногда даже в нераскристаллизованном стекле (например, различные эффузивные породы с порфиоровыми вкрапленниками лейцита, полевых шпатов, оливина, базальтической роговой обманки или кварца).

В зависимости от условий образования зернистые агрегаты либо *плотные, сливные*, когда отдельные индивиды плотно срастаются друг с другом (магматические и многие метаморфические ассоциации), либо *землистые, рассыпчатые*, когда между отдельными индивидами связь слабая или отсутствует (зоны окисления, коры выветривания, механические осадки). Плотные зернистые агрегаты формируются при взаимодействии равномерно растущих зерен одного и того же состава. Землистые агрегаты обычно результат либо переноса и механического отложения отдельных индивидов различных минералов, либо разрыхления выветривающейся породы за счет выноса (выщелачивания) одних минеральных индивидов и сохранения на месте других. Землистые агрегаты могут возникать также эксгаляционным путем, в виде *налетов* и *выцветов* на поверхности лав, вулканических конусов, в зонах окисления рудных месторождений. Контактково-метасоматические и метаморфические процессы приводят часто к образованию плотных зернистых агрегатов, когда отдельные зерна тесно спаяны своими часто взаимопроникающими границами (особенно характерно это для роговиков).

Параллельношестоватые и друзовые агрегаты теснейшим образом связаны по условиям образования друг с другом. Поэтому они рассматриваются совместно. Важнейшее явление при образовании подобных агрегатов — *геометрический отбор*, на сути которого необходимо остановиться подробнее.

Представим себе, что на какой-то плоскости появляются зародыши кристаллов минерала, не соприкасающиеся друг с другом (стадия I, рис. 89). Они будут свободно расти до тех пор, пока не встретятся друг с другом, образовав зернистый минеральный агрегат (корку) в случае небольшого размера кристаллов либо беспорядочный сросток кристаллов — *друзу* (табл. XVIII). С этого момента агрегат растет за счет сов-

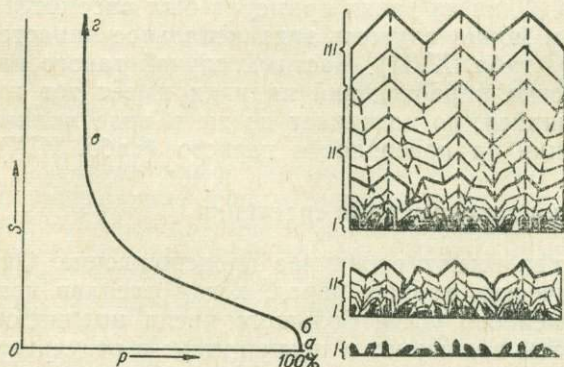


Рис. 89. Стадии группового роста кристаллов (I — рост отдельными кристаллами; II — друзовый рост; III — параллельношестоватый рост) и диаграмма роста (p — число растущих индивидов в процентах от числа всех зародившихся; S — расстояние от поверхности нарастания; $a-b$ — рост отдельными кристаллами; $b-v$ — друзовый рост с геометрическим отбором; $v-g$ — параллельношестоватый рост).

местного роста всех соприкасающихся индивидов. При этом одни из них разрастаются, рост других подавляется, прекращается. Преимущества в росте получают те индивиды, направление максимальной скорости роста которых ориентировано перпендикулярно субстрату или близко к этому направлению. Таким образом, среди множества зародышей (исходных кристалликов), имеющих беспорядочную ориентировку, продолжает расти сравнительно небольшое их число, причем они имеют взаимно параллельную ориентировку, перпендикулярную суб-

страту. В конечном итоге возникает параллельношестоватый агрегат (см. рис. 89). При благоприятном условии поверхность его может быть ограничена крупными кристаллами с образованием *щетки* упорядоченной структуры.

Если основание, на котором зарождаются кристаллы, неровное, создаются более благоприятные условия для геометрического отбора как за счет того, что часть индивидов быстрее приходит в соприкосновение друг с другом, т. е. быстрее начинает проявляться геометрический отбор, так и за счет того, что часть зародышей оказывается выше остальных, т. е. в более благоприятных условиях для дальнейшего развития.

Зародыши, появляющиеся на субстрате, могут быть с самого начала закономерно ориентированы. Последнее может иметь место, например, при падении на субстрат мелких кристалликов из кристаллизационной среды. Подобный случай был описан, когда речь шла об особенностях образования минеральных индивидов галита. Зарождаясь у поверхности раствора, они постепенно опускаются вниз и ориентируются на субстрате вполне определенным образом — ось симметрии индивида L_3 направлена перпендикулярно субстрату, что приводит к образованию в дальнейшем параллельношестоватого агрегата. Закономерную ориентировку падающих на пассивный субстрат кристалликов наблюдал А. В. Шубников на примере квасцов. Они укладывались на дно кристаллизатора преимущественно наиболее характерными для них гранями октаэдра. При этом отношение числа граней октаэдра, куба и ромбододекаэдра, параллельных дну кристаллизатора, оказалось равным 10 000 : 100 : 1. В этом случае растущий минеральный агрегат имеет определенную ориентировку индивидов практически с момента своего образования.

Если расположение мелких кристалликов на пассивном субстрате беспорядочное, их рост подчиняется закону геометрического отбора со всеми вытекающими отсюда последствиями. Этим же законом определяется конечная структура возникающего агрегата.

Иная картина наблюдается, если субстрат оказывает активное влияние на растущий материал. Подобное может происходить по крайней мере в двух случаях: 1) если в субстрате имеются зерна того же минерала, который выделяется из раствора, т. е. кристаллизационная затравка; 2) если субстрат оказывает эпитаксическое влияние на растущий минерал.

Первый случай можно иллюстрировать примером нарастания кварца на халцедоновые агрегаты, в которых кристаллики, слагающие сферолиты халцедона, удлинены по оси L_2 . В первый этап образования такого агрегата кристаллики кварца беспорядочно расположены в горизонтальной плоскости (рис. 90). Затем вступает в силу закон геометрического отбора, и постепенно кристаллики, ориентированные удлинением перпендикулярно плоскости нарастания, не играющие заметной роли на первых этапах, разрастаются все больше и больше. Наконец, образуется агрегат, в котором основную роль играют подобные кристаллы.

При соединении кристалликов, нарастающих эпитаксически на субстрат, они с самого начала имеют закономерную ориентировку, которая может сохраниться и при росте агрегата, что особо благоприятно для образования *тонкошестоватых* и даже *параллельнолучистых* агрегатов.

Итак, при росте минеральный агрегат непрерывно меняется, и можно найти агрегаты, рост которых остановился на той или иной стадии, т. е. в этом случае различия, например, между скоплением беспорядоч-

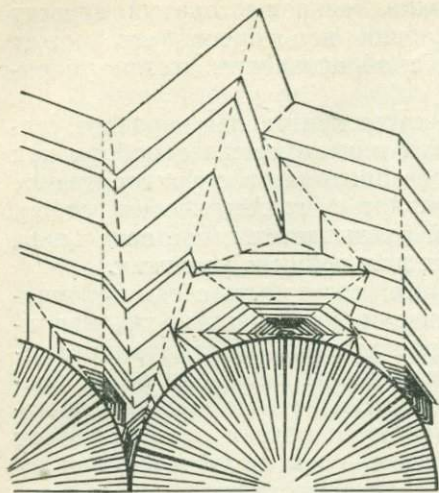


Рис. 90. Схема нарастания кварца на сферолиты халцедона.

Секрети образуются тогда, когда минеральное вещество отлагается в полости, возникшей в породе. Происхождение подобных полостей может быть самое различное. Часто это газовые пузыри в излившейся лаве, или промежутки между округлыми лавовыми образованиями, возникающими при подводных излияниях (шаровые лавы), или пустоты выщелачивания в осадочных породах, в зонах окисления.

Минералообразующие растворы поступают в эти пустоты и начинают отлагать минералы на их стенках. Так возникают друзовые корки с индивидами разного размера (табл. XX). При дальнейшем поступлении вещества начинает действовать геометрический отбор, что приводит часто к шестоватому строению секретий и образованию щеток друз внутри них (в основном кварцевых, иногда аметистовых, оптического кальцита, прекрасных кристаллов цеолитов). В подобных секретиях нередко отлагается халцедон, причем в результате ритмичного поступления вещества образуются секретии полосатого халцедона — агата, отдельные полосы которого либо повторяют очертания стенок секретии (табл. XXI, а), либо фиксируют горизонтальное положение секретии при ее заполнении (табл. XXI, б).

Мелкие секретии называются *миндалинами*, крупные — *жеодами*. Они могут быть либо частично, либо полностью заполнены минералами. Породы, богатые миндалинами, называются миндалекаменными, например некоторые траппы Сибирской платформы, базальты Прибайкалья.

Волокнистые (в том числе параллельноволокнистые) агрегаты характерны для нитевидных кристаллов. Условия их образования различны, в результате чего возникают спутанноволокнистые (ватоподобные), параллельноволокнистые и сферолитовые агрегаты.

Тщательное изучение нитевидных кристаллов, выполненное М. Н. Малеевым, показало, что многие из них представляют не единичные кристаллы, а состоят из нескольких параллельно сросшихся более тонких кристалликов. Именно подобный индивид, названный М. Н. Малеевым *фибриллой*, является той основой, из которой состоит большинство природных скоплений нитевидных кристаллов.

но ориентированных кристаллов, друз и параллельношестоватых образований могут определяться не особыми условиями, а стадией, до которой дошел данный процесс. Точно так же конечной стадией геометрического отбора иногда могут быть всего несколько крупных монокристаллов, а при благоприятных обстоятельствах — лишь один.

Геометрический отбор широко используется в технике при выращивании монокристаллов, например, полупроводниковых веществ из расплава по методу Бриджмена. Кристаллизацию проводят в ампуле, имеющей острое окончание и постепенно передвигаемой в холодную зону печи. В результате геометрического отбора и медленного охлаждения «выживает» всего один кристалл и далее рост идет в виде монокристалла.

В простейшем случае фибриллы образуют *спутанноволокнистые, ватоподобные* агрегаты, отлагающиеся обычно в открытых полостях (см. табл. XI). Подобными же агрегатами часто заканчивается выделение нитевидных кристаллов, образовавших параллельноволокнистые массы (например, ватообразный эгирин в пустотах параллельноволокнистого эгирина в щелочных пегматитах Хибинских и Ловозерских тундр).

Параллельноволокнистые агрегаты нитевидных кристаллов возникают в результате геометрического отбора (*параллельноволокнистые агрегаты I рода*, по Д. П. Григорьеву), особенно в том случае, когда число зародышей кристаллов велико и они растут с одинаковой скоростью, или тогда, когда, падая на субстрат, например оседая из гидротермального раствора, они приобретают определенную ориентировку. Возникновению параллельноволокнистых агрегатов благоприятствует и эпитаксическое нарастание минерала на субстрат, особенно если зерна, ориентирующие растущие индивиды, невелики.

Параллельноволокнистые агрегаты обычны для прожилков, развивающихся при постепенном открытии трещин, когда скорость роста минеральных индивидов больше скорости открытия трещин (*параллельноволокнистые агрегаты II рода*, по Д. П. Григорьеву). Так, как уже отмечалось, образуются прожилки хризотил-асбеста (см. табл. VIII).

Параллельноволокнистые агрегаты часто возникают при росте кристаллов на пористом основании. В зависимости от особенностей поступления питающего материала этим путем могут возникать не только параллельноволокнистые, но и *бугорчатые* агрегаты (скорость роста индивидов в центре бугорков выше, чем по краям), *изогнутые* (скорость роста с одного края выше, чем у другого), *геликоидальные* (скорость роста постепенно меняется от края к краю, что приводит к закручиванию агрегата вдоль волокон), *расщепленные* агрегаты типа антолит, состоящие из нескольких изогнутых пучков нитевидных кристаллов, расходящихся в стороны из одного центра, *изогнутые* агрегаты с изменяющейся конфигурацией.

Подобные агрегаты наиболее характерны для гипса (см. рис. 69, табл. X), селитры, эпсомита. Интересной особенностью является то, что их форма не зависит от гравитационного поля Земли, а определяется лишь закономерностями роста.

Наконец, параллельноволокнистые агрегаты образуются при развитии псевдоморфоз одного минерала по другому (асбестовидный флогопит, развивающийся по скаполиту и роговой обманке).

Далеко не для всех параллельноволокнистых агрегатов выяснены условия образования. Так, они недостаточно ясны для выделений хризотилового и амфиболового асбеста, располагающихся удлинением волокон не поперек, а вдоль прожилков, агрегатов немалита, в которых волокна располагаются параллельными пучками друг над другом, имея разную ориентировку и вытянутость вдоль трещин.

Натечные (колломорфные) агрегаты возникают путем осаждения из раствора, либо протекающего по какой-то поверхности, либо обволакивающего ее, либо стекающего с нее. Эти агрегаты часто имеют гладкую блестящую поверхность — *стеклянные головы* (табл. XXII), выпуклую, напоминающую по внешней форме кишечные сплетения, мозги (табл. XXIII), почки (табл. XXIV, XXV), сосцы, а в случае стекания раствора — *сосульки* (табл. XXVI).

Растворы, из которых возникают натечные агрегаты, могут быть холодными, поверхностными (натечные выделения гидрогетита, кальцита, арагонита) или горячими гидротермальными (отложения из горячих источников областей активного вулканизма, халцедоновые образо-

вания в секрциях), но, как правило, их температура не очень высокая (до 100—150° С).

Основная масса натечных агрегатов возникает путем непосредственного отложения из растворов с образованием совместно растущих сферолитов, поверхности которых и образуют столь характерную поверхность натечных агрегатов. Реже натечные агрегаты являются результатом первоначального отложения гелей, приобретающих характерную округлую форму поверхности из-за стремления геля к минимальному объему благодаря действию сил поверхностного натяжения. Подобные агрегаты могут быть очень мелкозернистыми, с раковистым фарфоровидным изломом, а иногда, раскристаллизовываясь, приобретают радиально-лучистое, сферолитоподобное строение. Отличительная их черта — *трещины усыхания*, возникающие при усыхании (*синерезисе*) геля. Эти трещины разбивают агрегат на полигональные участки примерно равного периметра. Они могут обнаруживаться как на поверхности агрегатов (табл. XXV), так и в их сечении (табл. XXVII).

Из-за ритмичности поступления растворов, из которых образуются натечные агрегаты, они обычно имеют зонально-скорлуповатое (плоские натечные агрегаты) или зонально-концентрическое строение: выделения типа сосулек — *сталактитов* (табл. XXVIII), *сталагмитов*, округлые выделения типа *пещерного жемчуга*, когда натечное образование возникает не на прочном основании, а на незакрепленном материале, например мелких обломках породы, песчинках, свободно вращающихся в потоке.

Особую разновидность представляют натечные агрегаты, возникающие из расплава. Наиболее характерны они для отложений самородной серы в областях современного вулканизма, возникающих при застывании потоков расплавленной серы либо непосредственно на поверхности, либо при попадании их в вулканические озера (табл. XXIX). Подобные агрегаты лишь внешней формой напоминают натечные, возникшие из растворов. Для них характерно сплошное мелкозернистое и гораздо реже радиально-лучистое строение.

Сферолиты — округлые мономинеральные образования шаровидной формы и радиально-лучистой структуры. Они возникают разными путями, из которых укажем главнейшие:

- 1) как конечная стадия расщепления кристалла (см. рис. 64),
- 2) как результат геометрического отбора одновременно растущих индивидов, зародившихся на круглом основании или агрегате нескольких мелких кристаллов (рис. 91),
- 3) при раскристаллизации коллоидных стяжений округлой формы,
- 4) при раскристаллизации включений стекла в магматических породах.

Наиболее интересен первый путь образования сферолитов, приводящий при массовом (групповом) их росте к появлению типичных натечных агрегатов.

При групповом росте отдельные сферолиты проходят те же стадии, что и минеральный агрегат, образующийся в результате группового роста минеральных индивидов под действием геометрического отбора (рис. 92): 1) стадия роста отдельными сферолитами, 2) стадия геометрического отбора, 3) параллельный рост сферолитовых лучей (пучков) после окончания геометрического отбора.

Иногда поверхность такого агрегата оказывается чешуйчатой или покрытой крупными гребнеобразными расщепленными кристаллами, выжившими при геометрическом отборе (поверхность аурипигментовых корок на Лухумском месторождении, ГрузССР, совместных сферолитов

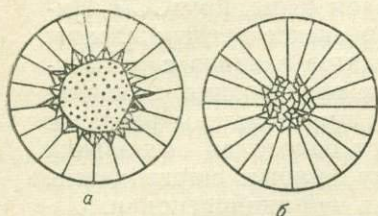


Рис. 91. Схема образования радиально-лучистых сферолитов: *a* — из множества зародышей, нарастающих на постороннее тело; *b* — из скопления зародышей.

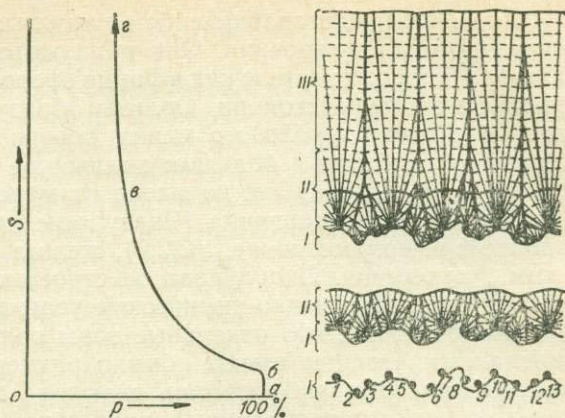


Рис. 92. Схема группового роста сферолитов; справа — стадии роста. I — рост отдельными сферолитами; II — взаимодействие сферолитов в процессе геометрического отбора, III — почти законченный отбор, почти параллельноволокнистый рост лучей сферолитов; слева — схема геометрического отбора; *p* — число растущих кристаллов (в процентах от всех зародившихся); *S* — расстояние от общей поверхности нарастания; *a-b* — стадии роста отдельными сферолитами; *b-v* — стадия интенсивного геометрического отбора; *v-z* — почти законченный отбор; за точкой *z* идет рост параллельно оси *S*.

пренита — табл. XXX). Чаше, однако, она ровная, гладкая и даже блестящая.

Стадийность роста проявляется либо зонально-концентрическим строением сферолитов, либо многократным зарождением одних сферолитов на других. Интересно, что при встрече с препятствием (инородный индивид) отдельные лучи сферолита могут стать зародышем для образования новых сферолитов (рис. 93). Именно таким путем возникли причудливые узоры знаменитых уральских малахитов, представляющих собой натечные сферолитовые агрегаты, при формировании которых многократно менялись условия роста (зональность, перерыв в отложении, появление инородных индивидов и т. д.). Многократной кристаллизации сферолитовых слоев в секрциях при меняющихся физико-химических условиях обязаны своей красотой агаты.

Конкреции — это округлые (иногда шаровидные) образования с ровной, бугристой или кристаллической поверхностью и радиально-лучистым строением (табл. XXXI). По особенностям своего строения они напоминают сферолиты, но обычно значительно крупнее их и могут быть не только шаровидными, но и сплюснутыми и даже неправильной формы. Конкреции образуются в пористых породах (глинах, песках) путем стяжения вещества к какой-нибудь точке, откуда начинается рост. Наряду с основным минералом в них часто встречаются механические примеси вмещающей породы, а иногда во внутренней части образуются полости, трещины. Наиболее обычные конкреции для фосфорита, пирита, марказита.

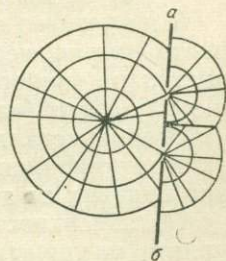


Рис. 93. Схема опыта кристаллизации сферолита с перегородкой: слева — начальный сферолит (*a-b* — перегородка с отверстиями), справа — новые сферолиты, получившиеся при расщеплении лучей, проникших через отверстия перегородки.

Оолиты представляют собою округлые образования скорлуповато-концентрического строения. Они образуются отложением вещества на каком-то инородном теле как в форме сферолитов, так и, чаще, в скрыто-кристаллическом состоянии. Оолиты образуются в горячих источниках, давая скопления *горохового камня*, поверхностными водами (пещерный жемчуг) и особенно в большом количестве при формировании хемогенно-механических осадков, недалеко от морского берега — оолиты гидрокислов и окислов марганца (Чиатурское месторождение, ГрузССР, Никопольское месторождение, УССР), железа (Керченское месторождение, Крым), алюминия. Скорлуповатое строение оолитов связано с ритмичным изменением физико-химических условий их образования, приводящих часто к тому, что отдельные зоны оолитов представлены разными минералами. Оолиты имеют обычно размеры от одного до нескольких сантиметров. Они либо сплошь слагают породу (многие марганцевые, железные, алюминиевые руды), либо образуют в ней вкрапленники.

§ 4. Поверхности соприкосновения минеральных индивидов в агрегатах

В зависимости от условий формирования минерального агрегата образующие его индивиды растут либо одновременно, либо разновременно. Они либо активно влияют на пространственную ориентировку друг друга, либо относятся друг к другу индифферентно. В значительной мере этим определяется характер границ между индивидами в агрегате. В зависимости от условий образования поверхности соприкосновения минеральных индивидов можно разделить следующим образом:

- I. Возникающие при одновременном росте индивидов:
 - а) индукционные (между кристаллами, сферолитами),
 - б) взаимопроникающие,
 - в) индифферентные.
- II. Возникающие при разновременном росте индивидов:
 - а) ксеноморфные,
 - б) псевдоморфные.

Индукционные поверхности формируются под влиянием кристаллографических особенностей каждого из совместно растущих кристаллов (одного или разного минералов), будь то кристаллы, растущие в полости (например, при геометрическом отборе), метакристаллы или сферокристаллы (сферолиты).

Индукционная поверхность ясно видна после того, как отломить один индивид от другого (табл. XXXII).

На поверхности соприкосновения двух кристаллических индивидов принято различать псевдограницы, псевдорребра, индукционные грани и индукционные ребра (рис. 94). *Псевдограницами* называются крупные, обычно параллельно исштрихованные плоскости, соприкасающиеся друг с другом по неровным, ступенчатым *псевдорребрам*. Псевдограницы разбиты на большое число ступенек — *индукционных граней*, отделенных друг от друга индукционными ребрами.

Гониометрическое изучение показало, что индукционные грани относятся к граням одного пояса кристалла, и на стереографической проекции они располагаются между двумя соседними гранями одного из сросшихся кристаллов.

Таким образом, при совместном росте двух соприкасающихся кристаллов одного минерала формируются псевдограницы, составленные

серией узких полосок индукционных границ, принадлежащих одной зоне.

При соприкосновении двух сферолитов, растущих одновременно, индукционная поверхность будет формироваться большим числом мельчайших индивидов, образующих сферолит. Поэтому глазом она часто воспринимается совершенно ровной. Но иногда видно, что она зазубренная. Это связано с тем, что лучи разных сферолитов попеременно разрастаются или подавляются в росте (табл. XXXIII). Во всех случаях индукционная поверхность между двумя сферолитами не будет отвечать тем кристаллографическим закономерностям, которые можно установить для индукционной поверхности двух крупных совместно растущих минеральных индивидов.

Индукционные границы типичны для зернистых агрегатов, возникших при одновременной кристаллизации индивидов, для агрегатов, образовавшихся при геометрическом отборе, при кристаллизации эвтектических смесей, совместном эпитаксиальном росте разных индивидов, совместном росте сферолитов в натечных агрегатах и аналогичных случаях.

Взаимопроникающие границы между индивидами, имеющими часто микроскопические размеры, обычно возникают при одновременном росте индивидов в стесненных условиях. Так образуются очень прочные минеральные агрегаты (роговики, формирующиеся при термометаморфизме).

Индифферентная поверхность возникает, например, между кристаллическими индивидами, образующими параллельно-волокнистый агрегат, выросший на пористом основании. Для суждения о генезисе такого агрегата необходимо привлекать дополнительные данные.

Ксеноморфные поверхности образуются тогда, когда новый индивид нарастает на ранее сформировавшийся, уже прекративший свой рост. Поверхность нового индивида при отламывании его от ранее сформировавшегося имеет подчиненную, ксеноморфную (по-гречески «ксенос» — чужой, «морфе» — форма) форму слепка с ранее возникшей поверхности. Подобные границы свидетельствуют о разновременном образовании индивидов, соприкасающихся друг с другом.

Псевдоморфные поверхности возникают при замещении одного минерала другим. Они обычно неровные, взаимопроникающие — новый минерал разъедает ранее выделившийся. Особый случай представляют собою границы раздела метакристаллов с вмещающими их минералами. Чаще всего они макроскопически ровные, хотя под микроскопом грани метакристаллов могут быть неровными, с бухтообразными включениями замещаемого минерала. Особенно сложные формы возникают при образовании метакристаллов за счет минералов с близкой кристаллизационной способностью. В этом случае метакристаллы могут иметь сглаженные угнетенные поверхности с неясной огранкой (некоторые апатиты Слюдянского месторождения).

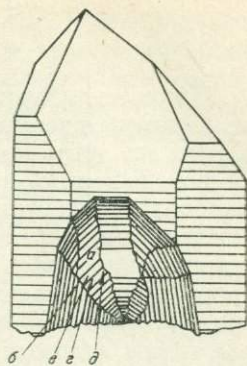


Рис. 94. Индукционная поверхность совместного роста кристаллов кварца. Каждая пара граней соприкасающихся кристаллов дает одну псевдогрань (а), ограниченную псевдоредрами (б) и (д). Поверхность псевдограни покрыта индукционной штриховкой, сформированной различными индукционными границами (в) и индукционными ребрами (г).

§ 5. Изменения минеральных агрегатов

Процессы изменения минеральных агрегатов уже затрагивались выше. Поэтому рассмотрим лишь химические изменения полиминерального агрегата, чему не было уделено необходимого внимания.

Как известно, при погружении в раствор электролита твердое тело приобретает электрический заряд. Наиболее подробно этот вопрос исследован на примере металлов. Возникающий электрический заряд принято сравнивать с платино-водородным электродом, потенциал которого приравнивается нулю. Этот электрод носит название *нормального электрода сравнения*. Электрические же потенциалы, определяемые таким образом, носят название *окислительно-восстановительных потенциалов*, так как являются результатом перехода части вещества в раствор или, наоборот, выделения части вещества из раствора в процессе окислительно-восстановительных реакций.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов, полученные, в частности, при нормальных условиях для металлов, позволяют расположить все металлы по мере убывания потенциала в ряд, известный под названием *ряда напряжений*, определяющий условия и порядок вытеснения одного металла из растворов его соли другим.

Когда раствор действует не на одно, а на несколько веществ, каждое из них приобретает свой потенциал, при этом образуется гальванический элемент, способствующий растворению одного из веществ и тормозящий растворение другого.

При погружении агрегата из двух минералов в раствор электролита между каждой парой зерен разного состава возникает гальванический микроэлемент, а весь агрегат представляет собою целую систему микроэлементов. На анодных участках поверхности такого агрегата идет процесс растворения с переходом катионов в раствор и приобретением анодом отрицательного заряда за счет оставшихся электронов. Освобождающиеся при этом электроны перемещаются на соседние катодные участки.

На катодных участках разряжаются катионы из раствора электролита в порядке, определяемом рядом напряжений, что приведет к дополнительному растворению анодных участков. Если в растворе не оказываются катионов, стоящих в ряду напряжений правее водорода (Pt, Au, Hg, Ag, Cu и др.), на катоде начинают разряжаться ионы водорода, всегда имеющиеся в растворе. Выделение водорода на катоде проходит стадии:

- 1) дегидратацию иона водорода: $\text{H}^+ \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + n \text{H}_2\text{O}$;
- 2) присоединение электрона к иону водорода и образование атомарного водорода: $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$;
- 3) образование молекул водорода из атомарного водорода: $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$;
- 4) образование пузырьков из молекул водорода: $\text{H}_2 + \text{H}_2 + \dots \rightarrow (\text{H}_2)_n$;
- 5) отделение пузырьков водорода от поверхности металла.

Если одна из стадий почему-либо замедляется, возникает явление, известное под названием *водородной поляризации*, которая тормозит растворение. Напротив, удаление выделяющегося водорода весьма благоприятствует дальнейшему растворению. Удалению его могут способствовать различные факторы, особенно взаимодействие кислорода с атомарным водородом, который по сравнению с молекулярным много легче реагирует с кислородом.

Процессы окисления особенно интенсивны в поверхностных условиях. Поэтому и растворение минеральных агрегатов в этих условиях будет наибольшим.

Условия растворения зерен агрегата определяются алгебраической суммой токов, возникающих между ними и зернами других минералов. Таким образом, чем будет данный минерал в рассматриваемом агрегате — катодом или анодом, т. е. будет он растворяться или нет, зависит от природы других зерен, входящих в состав агрегата. Сказанное относится не только к агрегатам минералов, но и к минеральным индивидам, содержащим механические примеси иного состава. Под влиянием одних из них индивид не будет растворяться, в случае же присутствия других он может растворяться в том же растворе.

Появление на некоторых зернах агрегата поверхностных пленок не только затрудняет процесс растворения, но и изменяет внутреннее сопротивление гальванического элемента.

Повышают растворимость также механические деформации и механические напряжения решетки. Кроме того, скорость растворения плотных мелкозернистых агрегатов с округлыми зернами меньше, чем агрегатов, состоящих из более крупных, но менее правильных удлиненных зерен. Последние растворяются более интенсивно, если преобладает катодная составляющая (зерен-катодов много, зерен-анодов мало) и, наоборот, менее интенсивно при обратном соотношении количества зерен-катодов и зерен-анодов.

ГЛАВА 4. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЕНЕЗИСА И ОНТОГЕНИИ МИНЕРАЛОВ

§ 1. О критериях возрастных соотношений минералов

При изучении минералов и их ассоциаций одной из главных и очень сложных задач, возникающих перед исследователем, оказывается определение возрастных взаимоотношений минералов. От того, как решена эта задача, зависят представления о химизме процесса образования данного минерального индивида (агрегата), включая и изменение физико-химических параметров во времени. Методы выяснения возрастных взаимоотношений минералов связаны с необходимостью детального изучения онтогении минерального индивида и агрегата. Остановимся на наиболее важных из используемых минералогами критериев возрастных соотношений.

1. *Степень идиоморфизма* — степень выраженности кристаллической огранки. *Идиоморфным* называется хорошо огранный минеральный индивид. Очевидно, если исключить метакристаллы, ранний минерал должен иметь более хорошую огранку, быть более идиоморфным, чем поздний, нарастающий на него. Последний в месте нарастания на ранний минерал будет иметь ксеноморфную границу раздела, тогда как внешняя часть его выделения может быть хорошо ограненной.

Для метакристаллов, о критериях диагностики которых говорилось выше, соотношения будут обратными; несмотря на высокую степень идиоморфизма, метакристаллы будут не ранними, а поздними по отношению к вмещающим минералам.

2. *Секущие контакты*. В минеральных индивидах и агрегатах часто удается обнаружить секущие их прожилки других минералов или второй генерации этого же минерала. Нет сомнений, что секущий минерал (или ассоциация минералов) образовался позже того индивида (или агрегата), который сечется.

В то же время нельзя забывать о возможности метасоматических явлений, когда при замещении ранее выделившегося индивида (агрегата) в нем может остаться реликтовый прожилок, включение более раннего минерала (агрегата).

3. *Крустификационные и полосчатые агрегаты.* Минеральные индивиды разных минералов, нарастая друг на друга в открытых полостях, образуют полосчатые агрегаты, когда индивиды одного или нескольких минералов сменяют друг друга от стенки трещины (полости) к ее центру. Если нарастание происходит на обломки вмещающих пород, возникает *кокардовый* агрегат. В большинстве случаев минеральные индивиды и их агрегаты оказываются тем более ранними, чем ближе они располагаются к контакту жилы или к поверхности обломка.

Однако метасоматические процессы могут привести к обратным соотношениям и даже к образованию *зеркальных жил*, развивающихся не в свободное пространство, а внутрь породы, замещая ранее выделившиеся минералы. Тогда самыми поздними будут минеральные индивиды, находящиеся вблизи контакта, а самыми ранними (в цепи развития процесса замещения) — те, которые находятся в передних участках фронта метасоматоза, дальше от трещины или контакта.

4. *Реакционные каймы и зоны.* При изменениях минеральных индивидов и агрегатов иногда образуются характерные реакционные каймы: внутри индивида (агрегата) сохраняется менее измененный материал, который замещается другими минералами с периферии*. Особенно часто такие каймы наблюдаются при выветривании минералов и метасоматических явлениях, развивающихся при более высокой температуре (например, в пегматитах, скарнах). Реакционные каймы могут быть очень тонкими, видимыми лишь под микроскопом. В других случаях это крупные одноминеральные или полиминеральные зоны, выделяемые даже при геологическом картировании (внешняя и внутренняя зоны фенитов, различные зоны скарновых месторождений и т. д.).

5. *Характер границ между минеральными индивидами.* Достаточно подробно этот вопрос рассмотрен ранее (см. стр. 198). Здесь подчеркнем лишь, что изучение границ между индивидами является важнейшим методом определения последовательности их образования. Так, индукционные, взаимопроникающие и индифферентные границы — свидетельство совместного роста, ксеноморфные и псевдоморфные — последующего нарастания.

6. *Псевдоморфозы и параморфозы* — свидетельство образования одного минерала позже другого.

7. *Зонарное строение* минеральных индивидов имеет особое значение для: 1) изучения последовательности смены кристаллов одного габитуса кристаллами другого габитуса, 2) как критерий для обнаружения явлений перекристаллизации и т. п. явлений.

Здесь невозможно перечислить все критерии, которые используются минералогами для определения возрастных взаимоотношений минералов. Мобилизуются все современные средства исследования физических и химических свойств минералов и их агрегатов, начиная от визуального и кончая электронным сканирующим микроскопом, от простейших каче-

* Иногда, как это отмечалось выше, например, для кристаллов арсенопирита, соотношения могут быть обратными и замещение может начаться из центральной части индивида (агрегата).

ственных реакций на содержание того или иного элемента и кончая химическим анализом и изучением спектров пропускания и отражения.

§ 2. Использование включений в минералах для решения генетических вопросов

Включения минералов из окружающей среды. Особый интерес представляют те из них, которые возникают за счет мелких частиц минералов, взвешенных в кристаллизационной среде или оседающих из нее на верхние поверхности растущих индивидов. Подобные включения, особенно минералов, оседающих на растущий кристалл, образуют одну или несколько зон, позволяющих восстановить ориентировку возникшего агрегата в пространстве во время роста, т. е. являются своеобразными *минералогическими уровнями*.

Включения, попадающие в минеральный индивид из вмещающей породы, особенно включения разных минералов в метакристаллах, с одной стороны, позволяют установить состав первичного материала, за счет которого образовался метакристалл, с другой стороны — выявить химические особенности процесса его образования (например, пирит замещает халькопирит, но не станнин).

Включения минералов, возникших при распаде твердых растворов, образующие с минералом-хозяином характерные структуры распада, позволяют определить нижние пределы температуры (реже давления) его образования. Твердые растворы со структурой распада можно, нагревая, перевести в гомогенное состояние. Очевидно, температура, при которой происходит подобный переход, и будет той минимальной температурой, выше которой устойчив рассматриваемый твердый раствор, т. е. выше которой он только и мог образоваться в природе. Для генетического анализа широко используются структуры распада твердых растворов $K-Na$ полевых шпатов, халькопирит — станнин, халькопирит — сфалерит и многие другие.

Включения совместно растущих минеральных индивидов могут использоваться для выяснения не только химических особенностей среды минералообразования, но и температуры их возникновения. Последнее удобно делать в том случае, если *минералы-узники* оказываются в прозрачном изотропном минерале-хозяине (например, в кристалле алмаза). Из-за различного температурного коэффициента объемного расширения эти минералы при охлаждении сжимаются иначе, чем минерал-хозяин, и вокруг них могут появиться натяжения, наблюдаемые, например, под микроскопом в виде аномальной анизотропии. Нагревание минерала-хозяина до температуры, при которой пропадет аномальная анизотропия, позволяет определить минимальную температуру его образования.

Включения совместно растущих минеральных индивидов с закономерной ориентировкой относительно минерала-хозяина (включения кварца в полевой шпат кварц-полевошпатовых письменных сростаний) могут доказывать кристаллизацию из эвтектики (или аналогичной смеси, возникающей, например, при кристаллизации из водных растворов нескольких солей). В то же время образование эвтектических сростаний, очевидно, можно рассматривать как частный случай совместного роста индивидов с эпитаксиальной ориентировкой.

Большую генетическую информацию несут включения кристаллизационной (маточной) среды. По своему агрегатному состоянию они могут быть твердыми, газовыми, жидкими или смешанными

ми (см. схему). Проанализировав состав этих включений, мы получим представление о составе первичного расплава (затвердевшие включения), паров, газов, флюидов (газовые включения), растворов (жидкие включения). Если включения двухфазовые или многофазовые, по температуре их гомогенизации можно определить температуру формирования мине-

Классификационная схема включений кристаллизационной (маточной) среды в минералах (по Н. П. Ермакову)



рального индивида и даже изменение температуры образования отдельных его частей (например, от центральной части индивида к периферии). Изучение условий гомогенизации совместно с данными по химическому составу включений позволяет установить не только температуру, но и давление при минералообразующем процессе.

В заключение приведем типы включений в минералах (рис. 95):

I. Твердые:

- а) протогенетические,
- б) сингенетические,
- в) эпигенетические.

II. Затвердевшие:

- а) раскристаллизованные,
- б) стекла.

III. Газовые:

- а) сухих газов,
- б) существенно газовые,
- в) газово-жидкие.

IV. Жидкие:

- а) жидкие,
- б) жидко-газовые,
- в) сложные (смешанные).

Основные способы использования включений минералообразующей среды для выяснения генезиса минеральных индивидов приведены в табл. 21.

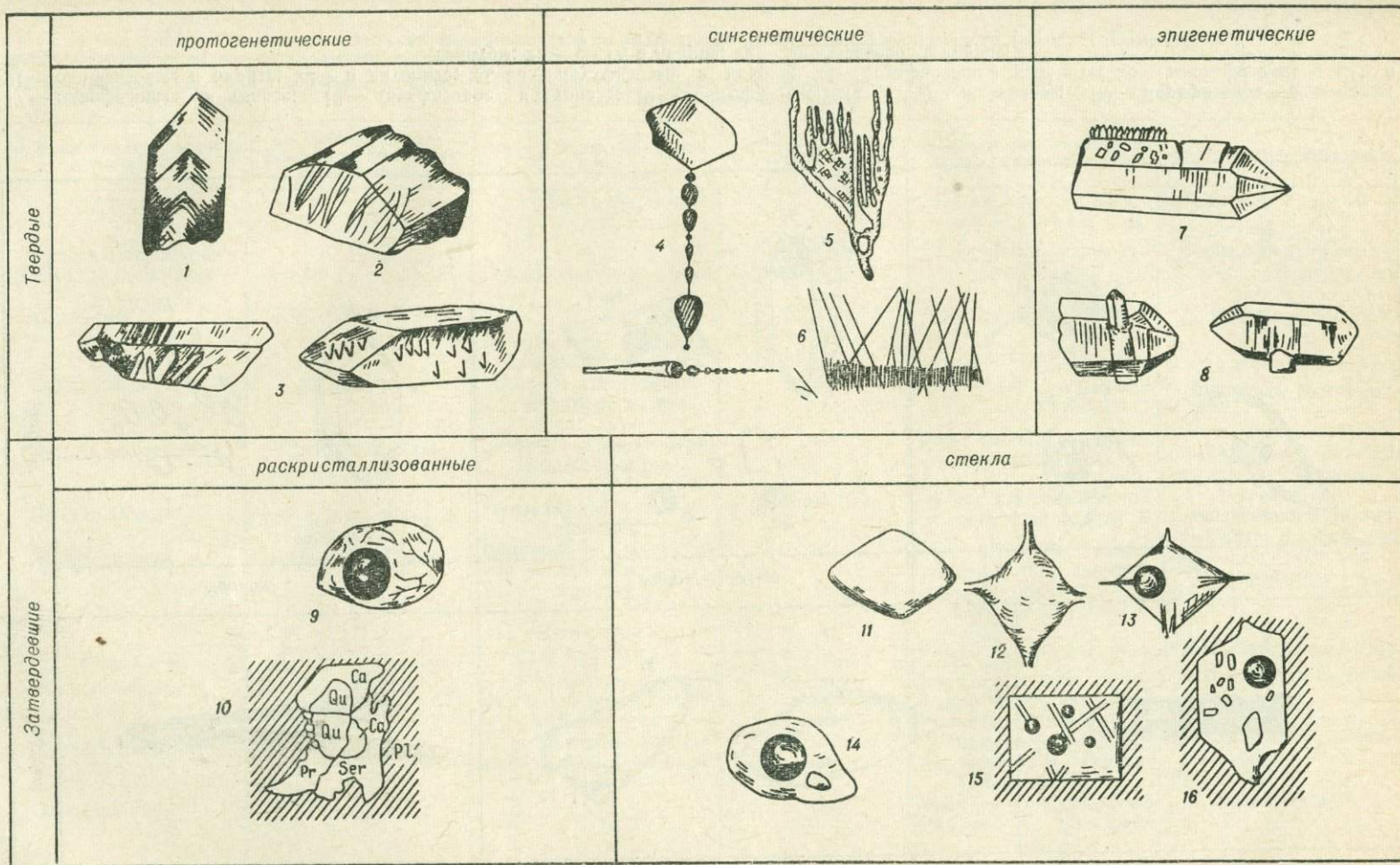

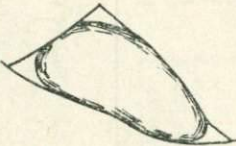


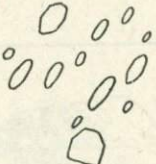
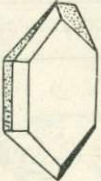







Рис. 95. Типы включений в минералах: 1 — хлорит в кварце; 2 — рутил в кварце; 3 — кварц в кварце; турмалин в кварце; 4 — гематит в кварце; 5 — флюорит в топазе; 6 — касситерит в кварце; 7 — брукит и сфен в кварце; 8 — кварц в кварце; 9 — двухфазовое в ортоклазе гранитов; 10 — в лабрадоре лабрадоритов (Q — кварц, Ca — кальцит, Ser — серицит, Pr — пироксен, Pl — плагиоклаз); 11 — однофазовые стекла в полево-м шпате; 12 — то же, в кварце; 13 — двухфазовое в кварце; 14 — в кварце порфира; 15 — полевым шпате; 16 — авгите траппа (см. след. стр.).

Газовые	сухих газов	существенно газовые		газово-жидкие			
	 а 17	 18	 19	 20			
Жидкие	жидкие	жидко-газовые		смешанные			
	 21	 22	 23	 24	 25	 26	 27

17 — однофазовые в топазе; 18 — двухфазовое в топазе; 19 — многофазовое (с CO_2) в топазе; 20 — двухфазовое в топазе; 21 — однофазовые в барите; 22 — в датолите; 23, 25 — двухфазовые в кварце; 24 — двухфазовое в кальците; 26 — многофазовые с CO_2 и галитом; 27 — с CO_2 в кварце; 28 — многофазовое в кварце.

Ключ для распознавания генезиса минералов по включениям минералообразующих сред (по Н. П. Ермакову)

Характеристика включений при комнатной температуре		Характеристика включений при повышенной температуре и в процессе нагревания		Генетическое значение включений				
по физическому состоянию заполнения	по наблюдающимся фазам и их объемному соотношению	типы и виды гомогенизации	состояние заключенной среды после гомогенизации	первичное состояние минералообразующей среды	происхождение минералов			
Затвердевшие		I. Плавление		Магматические расплавы	Магматическое			
Кристаллизованные	К; К+Г	Постепенное разжижение	Расплав Остаточный расплав Расплав	Глубинных интрузий	Минералы интрузивов			
Кристалло-газовые	$K > 1/2 + Г < 1/2 + Ж$			Пегматитов	Минералы первичных зон пегматитов			
Аморфные	С; С+Г : С+Г+К	II. Исчезновение жидкой фазы Быстрое превращение жидкости в газ	Газ	Лавовых излияний	Минералы эффузивов			
Газовые	$Г + Ж < 10\%$			Газовые растворы	Газы (пары) очень малой плотности	Пневматолитовое		
Сухих газов							Постепенное превращение жидкости в газ	Газы малой плотности, чаще надкритические
Существенно газовые	$Г > 3/4 + Ж < 1/4$	Превращение с точкой инверсии	Флюид (Ф)	Газы надкритические средней плотности	Раннепневматолитовые минералы и метасомы пегматитов, скарнов и грейзенов			
Газово-жидкие	$Г$ (от 1/2 до 3/4) + Ж					Превращение с критической точкой или точкой кипения	Плотные газы вблизи критического значения удельных объемов, температур и давлений	Позднепневматолитовые минералы и метасомы пегматитов, скарнов и грейзенов
Жидко-газовые	$Г > 1/2 + Ж < 1/2 + К$	III. Исчезновение газовой фазы	Жидкость	Жидкие растворы	Гидротермальное			
Жидкие	$Ж > 1/2 + Г < 1/2 + К$					С растворением твердых фаз и исчезновением пузырьков пара	Перенасыщенные галогенидами гидротермы высоких температур	Раннегидротермальное
Однофазовые	Ж	Теплые и холодные ювенильные и метеорные волю	Холодноводное					

К — кристаллы минералов-узников, С — вулканическое стекло, Г — газ (пар), Ж — жидкий раствор, Ф — флюид (состояние среды с плотностью, промежуточной между жидкостью и газом), Цифры показывают отношение объемов фаз при комнатной температуре в объеме полости включений.

§ 3. Типоморфные минералы и типоморфные признаки

«Типоморфными минералами мы называем,— писал А. Е. Ферсман,— минералы, занимающие по тем или иным причинам определенное место в геохимическом процессе и поэтому отвечающие тому, что в исторической геологии мы называем руководящими ископаемыми. Они, подобно последним, определяют условия и время (курсив А. Е. Ферсмана), т. е. геофазу геохимического процесса».

А. Е. Ферсман установил, что для гранитных пегматитов можно выделить около 60 типоморфных минералов, каждый из которых характерен для одной или нескольких определенных геофаз (табл. 22). Типо-

Таблица 22

Основные типоморфные минералы различных геофаз гранитных пегматитов (по А. Е. Ферсману)

Геофазы*									
B	C	D	E	F	G	H	I	K	L
Этапы									
I—эпимагматический	II—пневматолито-гидротермальный			III—гидротермальный		IV—гипергенный			
				высокотемпературн.	низкотемпературн.				
Монацит Ортит Магнетит Уранинит				Касситерит					
Биотит (Fe-слюда, черная)	Циркон	Мусковит (Al — слюда, бесцветная)		Сподумен Лепидолит (Li — слюда, сиреневая)		Жильбертит (Al-слюда, свет- ло-зеленая, жел- товатая)		Сульфиды	Щеолиты
	Шерл (черный Fe-сод. турмалин)		Индиголит (синий, зеленый турмалин)	Рубеллит (розовый Li-сод. турмалин)		Шерл			Глины
Ортоклаз Олигоклаз	Микроклин-пертит	Амазонит Солнечн. камень		Альбит		Адулярь			

* См. табл. 15.

морфные минералы устанавливаются и для других парагенетических ассоциаций: оливин типоморфен для ультраосновных пород, лейцит — для щелочных эффузивов, касситерит, вольфрамит, топаз — для грейзенов и высокотемпературных плутоногенных рудных жил, киноварь — для телетермальных жил, жадеит — для метаморфических фаций высокого давления. Примеров этого рода можно привести множество.

Появление типоморфных, руководящих, минералов в определенных парагенетических ассоциациях, отвечающих строго определенным генетическим условиям, связано с различными причинами. Главнейшие из них — химический состав минералообразующей среды и физико-химические параметры минералообразования.

Химическим составом среды и его изменением со временем, согласно основным законам изоморфизма, определяется, например, появление типоморфных минералов в пегматитах. Так, берилл начинает кристалли-

зоваться после выделения значительных масс полевого шпата, биотита, мусковита, кварца, когда концентрация бериллия, как было показано при описании пегматитового процесса, оказывается достаточной для кристаллизации самостоятельного бериллиевого минерала. То же касается минералов лития, среди которых одним из первых появляется лепидолит, выделяющийся сразу же за мусковитом, часто совместно со сподуменом, тогда как минералы, более богатые литием (амблигонит, петалит), кристаллизуются позже. Химическим составом среды определяется кристаллизация марказита вместо пирита и вюртцита вместо сфалерита, образованию которых благоприятствуют кислые растворы. Особенности химического состава перегретого пара — флюида, выделяемого магмами разного происхождения, и составом вмещающих пород определяются типоморфные минералы контактово-метасоматических образований, химическим составом рассолов и особенностями формирования — типоморфные минералы эвапоритов. Таким образом, типоморфные минералы, обязанные своим появлением химическим особенностям минералообразующей среды, характерны практически для любых парагенетических ассоциаций.

Из физико-химических параметров, определяющих возникновение типоморфных минералов, важнейшими являются температура и давление, от величины которых зависит, какая полиморфная модификация образуется. При этом типоморфные минералы оказываются в то же время минералами-геотермометрами или геобарометрами. Из них напомним жадеит как типоморфный минерал метаморфических пород фаций высоких давлений, различные полиморфные модификации Al_2SiO_5 (см. рис. 44), высокотемпературный кварц — типоморфный минерал кварцевых порфиров и ранних геофаз пегматитового процесса.

Типоморфные минералы и их ассоциации — основа парагенетического анализа и целенаправленного поиска полезных ископаемых.

А. Е. Ферсман писал, что типоморфным может быть в «ходе процесса сам минерал как таковой, занимающий в диаграмме* строго определенное место, но это бывает сравнительно редко; чаще типоморфными являются *отдельные свойства* (курсив А. Е. Ферсмана) минерала, определяющие те или иные его черты, характерные для данного момента процесса», которые он предложил называть *типоморфными*.

Свойства (признаки), которые могут использоваться в качестве типоморфных, весьма разнообразны, причем среди них можно выделить первичные типоморфные свойства, возникновение которых непосредственно связано с условиями образования, и вторичные, являющиеся функцией первых.

К *первичному типоморфному признаку* минералов следует отнести их химический состав. Именно он определяется физико-химическими особенностями среды и кристаллизацией минерала. К первичным признакам относятся и различные дефекты кристалла, возникающие в определенных физико-химических условиях: дислокации, дефекты роста, электронные и дырочные вакансии, включения разного типа и т. д.

Типоморфные признаки, обусловленные составом и структурой минерала, являются *вторичными*. Это плотность, окраска (примеси элементов, вызывающих окраску — хромофоров, включения различного рода, вызывающие равномерную, зонарную, секториальную или пятнистую окраску, электронные и дырочные вакансии, изменяющие окраску, и т. д.), показатель преломления, спектры пропускания и отражения, твердость,

* Имеется в виду диаграмма последовательности выделения минералов в определенной парагенетической ассоциации.

Таблица 23

Главные типоморфные признаки касситерита (по Е. И. Доломановой, Р. В. Боярской, А. Д. Ракчеву, Т. А. Яковлевской)

Формация (тип месторождения)	Основные химические примеси, %							Минералы-примеси		Габитус кристаллов
	Nb ₂ O ₃ + +Ta ₂ O ₅	Sc	In	As	Sb, Pb	U	Th	определены микроскопом и электронным микрозондом	определены электронным микроскопом	
								9	10	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пегматитовая	1—6	+	—	—	—	6,6·10 ⁻⁴	3—8·10 ⁻⁴	Сложные окислы и радиоактивные минералы, циркон	Много тапюлита (FeTa ₂ O ₆)	Дипирамидальный; {111}, реже {101}
Полевошпатовая кварцевая	~1	+	—	Редко, сл.	—	10—21·10 ⁻⁴	2—3·10 ⁻⁴	То же, но в меньшем количестве, а также вольфрамит, CuCl (?), рутил, ильменорутит, гематит	То же	Короткопризматический; {111}, {110}, {100}, {101}
Кварцевая	0, n— 0, 00n	Сл.	Редко, сл.	Сл.	—	1,1—16,4·10 ⁻⁴	0,3—7·10 ⁻⁴	Рутил, ильменит, гематит, вольфрамит, тапюлит (мало), радиоактивные минералы, кварц	Меньше тапюлита, рутил (?)	То же; кроме того, {320}, редко {210}
Кварц-сульфидная	<0, 1	Редко, сл.	+	0, n	+	~6·10 ⁻⁴	~4·10 ⁻⁴	Рутил, гематит, вольфрамит, арсенопирит, радиоактивные минералы (мало)	Мельчайшие минералы иного типа, чем в месторождениях других формаций	Коротко- и длиннопризматический {111}, {110}, {100}, {101}, {320}, {321}, {430}. Часты звездчатые сростки
Сульфидная	0, 0n— 0, 00n	—	+	0, n	+	1,7·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁴	Не изучены	Не изучены	Длиннопризматический, игольчатый; те же формы, но вместо {430} — {210}

Формация (тип месторождения)	Размер кристаллов	Агрегаты	Окраска			Максимумы поглощения	
			зерен и кристаллов	тонких срезов (под микроскопом)	порошка	в видимой области (мк)	в ИК-области (см ⁻¹)
	12	13	14	15	16	17	18
Пегматитовая	Несколько см или мм	Отдельные кристаллы и друзы	Черная, бурая, темно-коричневая	Вишнево-красная, бурая, грязно-зеленая, редко бесцветная	Шоколадно-коричневая разных оттенков	470	635, менее интенсивные 500—510 и 1110
Полевошпат-кварцевая	От неск. мм до 10 см	То же	То же, коричневая разных оттенков, розовая	То же, розовая, коричневая	Бурая, шоколадно-коричневая светлых оттенков, серая	530	У черного то же. У розового: 630, 540, менее интенсивный 1110
Кварцевая	То же	»	То же, красная, серая, белая, зеленая	То же, оранжевая, желтая, лиловая, серая и др.	То же	530	626, 530; 1110 — четче, чем у касситеритов пегматитовой формации
Кварц-сульфидная	Несколько мм и меньше	То же, изредка колломорфные агрегаты	Темно-коричневая, винно-коричневая, медово-желтая, красная, светло-желтая, редко бесцветная	Красно-бурая, оранжевая, шоколадно-коричневая, бесцветная	Серая, коричневая с красноватым оттенком	530	620—625 и 530
Сульфидная	То же	Колломорфные агрегаты, радиально-шестоватые корки, сферолиты	То же	То же	Светло-коричневая, коричневая, серая	530	620—625 и 530

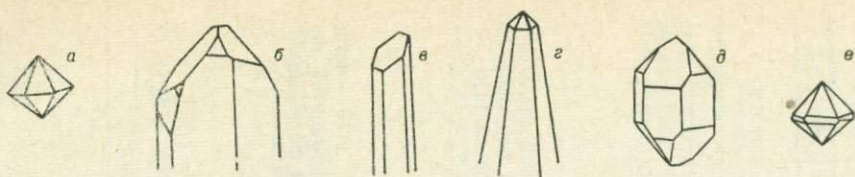


Рис. 96. Типоморфные особенности габитуса кристаллов кварца: *а* — дипирамидальный кристалл высокотемпературного кварца; *б* — богатый трапецеоздическими гранями кристалл кварца пневматолитового происхождения; *в—е* — кристаллы гидротермального происхождения, отвечающие постепенному снижению температуры образования.

спектры люминесценции и термолюминесценции, спектры ЭПР, ЯМР, ЯКР* и т. д.

Между первичными и вторичными типоморфными признаками иногда нет четкой границы, и один признак может в одном случае быть первичным, в другом — вторичным. Так, форма кристалла может определяться непосредственно условиями кристаллизации (абсолютное значение температуры, соотношение удельных поверхностных энергий отдельных граней в зависимости от состава раствора), а может быть и функцией состава.

Есть минералы, обладающие лишь одним типоморфным свойством, но большинство из них характеризуется совокупностью типоморфных свойств (табл. 23). Типоморфным в этом случае будет уже не просто минерал, а минерал, обладающий специфическими, свойственными лишь данной парагенетической ассоциации, данному процессу особенностями. Например, не просто берилл, а Fe-берилл (голубой аквамарин), Сг-берилл (зеленый изумруд), Cs—Li-берилл (бесцветный, иногда слегка розоватый, воробьевит), не просто турмалин, а Fe-турмалин (черный шерл), Mg-турмалин (коричневый дравит), Li-турмалин (розовый рубеллит) и т. д., не просто кварц, а бипирамидальный, коротко- или длиннопризматический, халцедоновидный кварц и т. д.

В настоящее время изучены типоморфные свойства большого числа минералов. Остановимся на некоторых из них, относящихся к достаточно широко распространенным минералам.

Для кварца (рис. 96) и кальцита (рис. 97) установлена закономерная смена габитуса кристаллов, начиная от ранних и кончая поздними низкотемпературными процессами. Зависимость габитуса кристаллов от условий образования установлена для циркона (рис. 98). Кристаллы циркона даже одного габитуса, но относящиеся к разным периодам деятельности магматического очага, отличаются обычно по степени удлиненности (отношению длины к поперечному размеру).

Ряд типоморфных признаков определяется только условиями образования и не зависит от того, на каком минералогическом объекте они проявляются. Из таких признаков надо в первую очередь отметить тип включений минералообразующей среды. Из сказанного ранее понятно, что включение стекла, бывшего расплава — типоморфный признак минералов, образующихся при высокой температуре кристаллизацией из расплава; однородные газовые включения или двухфазовые включения с преобладанием газа — типоморфный признак минералов, образующихся пневматолитически — из перегретых паров и газов; двухфазовые газово-жидкие включения — типоморфный признак для гидротермальных минералов; наконец, однофазовые жидкие включения типоморфны для холодноводных минералов (см. табл. 21).

* ЭПР — электронный парамагнитный резонанс, ЯМР — ядерный магнитный резонанс, ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс.



Рис. 97. Типоморфные особенности габитуса кристаллов кальцита в зависимости от температуры их образования.

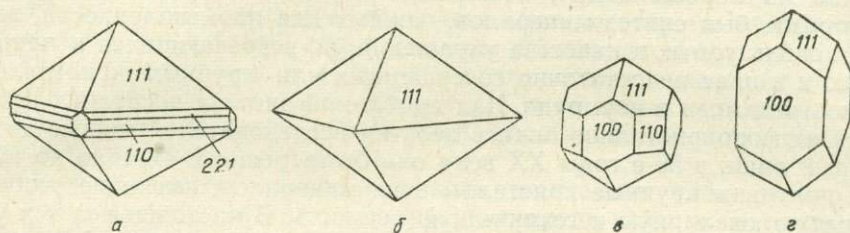


Рис. 98. Типоморфные особенности габитуса кристаллов циркона: а — из миаскита; б — из пегматита в миаските; в — из контакта миаскита с сиенитом, г — из сиенита.

Точно так же имеются общие типоморфные особенности структуры агрегатов минералов, определяемые условиями их образования (табл. 24).

Таблица 24
Некоторые типоморфные особенности минеральных агрегатов

Характер агрегатов	Главнейшие условия образования
Зернистые, плотные	Магматические, пегматитовые, контактово-метасоматические, гидротермальные, метаморфические, из экзогенных ассоциаций характерны в первую очередь для эвапоритов
Землистые, рыхлые	Коры выветривания, зоны окисления, механические осадки, вулканические эксгаляции, гидротермально измененные породы, биогенные отложения
Дендритные:	
а) объемные	Гидротермальные (самородные золото, серебро, медь, висмут, магматические (лейцит), пегматитовые (кварц)
б) пленочные	Экзогенные, реже гидротермальные
Параллельношестоватые и друзовые агрегаты, секреции	Гидротермальные (жилы, пустоты в пегматитах — миароловые пустоты, миндалины в эффузивах, пустоты в осадочных породах, корях выветривания, зонах окисления), пневматолитовые образования, иногда биогенные отложения
Волокнистые агрегаты	Рост на пористом основании (на известняке, алевролите, песчанике, глине), при постепенном раскрытии трещин; псевдоморфное замещение вдоль направлений спайности
Антодиты, геликтиты	Рост на пористом основании в поверхностных условиях (пещеры, зоны окисления)
Натечные (колломорфные) агрегаты	Зоны окисления, коры выветривания, осадочные отложения, реже гидротермальные жилы
Сферолиты	То же
Конкреции, оолиты	Хемогенные и механические осадки, метасоматические процессы в осадочных породах
Сланцеватые агрегаты (листоватые, чешуйчатые)	Метаморфические породы
Радиально-лучистые скопления минералов типа солнц, параллельношестоватые, совместно деформированные агрегаты	То же

§ 4. Экспериментальное изучение минералов, парагенетических ассоциаций, условий их образования

Экспериментальное изучение минералов, их ассоциаций и условий образования включает, согласно современным представлениям, не столько изучение их физических свойств (цвета, оптических констант, люминесценции, электрофизических свойств, спектров ЭПР, ЯМР, ЯКР и т. д.), сколько синтез минералов, изучение влияния физико-химических факторов на их устойчивость и свойства.

Одна из первых задач, возникших перед минералогами-экспериментаторами, был синтез минералов, важных для промышленности, техники и используемых в качестве украшений, но встречающихся в природе редко и в виде недостаточно совершенных или крупных кристаллов, в частности алмаза и изумруда. Над проблемой синтеза последних и получения их монокристаллов бились десятки исследователей многие десятилетия, и лишь в 50-е годы XX века она была решена. Однако до сих пор не получены крупные кристаллы этих минералов, имеющие особенно большую ювелирную и техническую ценность. В настоящее время успешно выращиваются крупные (по нескольку килограммов) кристаллы горного хрусталя, монокристаллы корунда и рубина, кальцита, искусственной слюды (фторфлогопита), амфиболовых асбестов и других минералов (табл. XXXIV).

Методы синтеза минералов чрезвычайно разнообразны. Простейший из них — кристаллизация из водных растворов (галит, сильвин, квасцы, эпсомит), гидротермальных растворов (кварц, кальцит), из растворов в расплаве (изумруд, алмаз), из расплава (фторфлогопит, корунд, рубин). Большое число минералов получено возгонкой и путем реакций между газами (реальгар, аурипигмент, цинкит), реакций в водных и гидротермальных растворах (амфибол-асбесты, гранаты, пироксены, многие сульфиды и сульфосоли), реакций между твердыми телами (многие сульфосоли, силикаты), путем катионного обмена (многочисленные цеолиты). Некоторые минералы получены при электролитическом осаждении (элементарные золото, медь, серебро, висмут), из коллоидных растворов и при участии микроорганизмов.

Синтез минералов имеет не только прикладное значение. Минералог, получив чистые соединения, изучает их свойства, зависимость этих свойств от условий образования. Это обогащает минералогическую науку новыми точными данными для диагностики минералов. Путем синтеза удается получить и новые, неизвестные вещества и, зная условия их образования, вести направленный поиск их в природе. Именно так была открыта новая модификация SiO_2 — стишовит в метеорном кратере в Аризоне.

Другой важной задачей экспериментальной минералогии является изучение физико-химических условий образования минералов, воспроизведение геохимических процессов. Эти данные получают часто уже при синтезе минералов. Кроме того, с указанной целью проводятся многочисленные специальные исследования. К ним, прежде всего, следует отнести изучение диаграмм состояния однокомпонентных и многокомпонентных систем, максимально приближающихся по своему составу к природным. Таким путем устанавливаются поля устойчивости минералов в зависимости от различных физико-химических параметров — P — T -диаграммы (см. рис. 16, 43, 44), E_h — pH -диаграммы (см. рис. 41), диаграммы растворимости в водных растворах, диаграммы зависимости фазовых ассоциаций от химического потенциала (например, μ_o — μ_s -типа, представлен-

ной на рис. 40) и т. п. С помощью диаграмм состояния выясняют границы существования минералов и полиморфных модификаций, получают экспериментальные данные для выделения типоморфных минералов — геотермометров (пирротинный и полевошпатовый геотермометры), геобарометров (жадеит, кйанит), индикаторов кислых (марказит, вюрцит) или щелочных растворов (киноварь).

Исследование диаграмм состояния дает большой материал, касающийся образования твердых растворов и зависимости их состава от температуры и давления. Именно на этих данных основано использование структур распада твердых растворов для геотермометрических целей.

Особое место в экспериментальной минералогии занимает изучение форм нахождения элементов в минералообразующих средах. Здесь следует сказать о значительном развитии в последнее время методов изучения свойств минералообразующих сред, находящихся при высокой температуре и давлении, т. е. в условиях, отвечающих, например, гидротермальному или магматическому процессу. С этой целью используется спектроскопия, изучение окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности и т. п. свойств.

Много внимания минералогии-экспериментаторы уделяют определению растворимости летучих, и в первую очередь воды, в магматических расплавах, способности плотных надкритических флюидов растворять различные соединения, практически не растворимые в воде при комнатной температуре (SiO_2 , сульфиды Pb, Cu, Zn, Fe и т. д.). Эти исследования позволили обнаружить новые явления, не известные ранее химикам: изменение растворимости вещества при повышении температуры раствора выше критической, расслаивание надкритических сред, общие закономерности изменения диаграмм состояния под влиянием давления, летучих и т. д.

Невозможно перечислить здесь все вопросы, которые решает сейчас экспериментальная минералогия. Уже перечисленных примеров достаточно для того, чтобы понять, сколь они разнообразны, сложны и интересны, сколь необходимы для дальнейшего развития минералогии, новых отраслей техники и промышленности.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автометаморфизм 115
 Автоэпитаксия 191
 Агрегаты минеральные:
 бугорчатые 195
 ватоподобные 195
 волокнистые 194
 геликоидальные 195
 друзовые 192
 землистые 192
 зернистые 191
 зонально-концентрические — см. Агрегаты сферолитов, колломорфные, оолиты
 кокардовые 202
 колломорфные 195
 крустификационные 202
 натечные 195
 параллельноволокнистые 195
 первого рода 195
 второго рода 195
 параллельнолучистые 193
 параллельношестоватые 192
 плотные 192
 полосчатые 202
 порфиновые 191
 рассыпчатые 192
 расщепленные 195
 сливные 192
 спутанноволокнистые 195
 сферолитовые 196
 тонкошестоватые 193
 Адуляризация 138
 Алунитизация 138
 Альбитизация 126
 Антодит 167
 Апограниты 126
 Ассимиляция 114
 Ассоциации парагенетические 85
 гидротермальные 130
 вулканогенные 135
 гипотермальные (высокотемпературные) 134
 мезотермальные (среднетемпературные) 134
 плутоногенные 134
 телетермальные 136
 эпитермальные (низкотемпературные) 134
 запрещенные 95
 магматические 106
 основные 107
 средние 107
 ультраосновные 107
 щелочные 107
 Бекке закон 153
 Березитизация 137
 Блокада 179
 Блокование 176
 Браве закон 154
 Брекчия рудная 134
 Вант-Гоффа законы 77
 Вегарда закон 40
 Вещства инконгруэнтные 43
 конгруэнтные 42
 метамиктные 58
 скрытокристаллические 57
 Включение в минеральных индивидах 203
 Вода адсорбционная 60
 гигроскопическая 60
 коллоидная 60
 конституционная 59
 кристаллизационная 59
 кристаллогидратная 59
 катионного подтипа 59
 анионного подтипа 59
 межслоевая 60
 цеолитная 59, 60
 Возгоны вулканические 122
 Воронки роста 161
 Выветривание 139
 Выцветы 192
 Геликтит 167
 Гель 56
 Генерация 151
 Геофазы 118
 Гидрогель 57
 Гидрозоль 57
 Головы стеклянные 195
 Грани индукционные 198
 Грейзенизация 127
 Грейзены 127
 Гримма-Гольдшмидта правило 49
 Двойники механические 176, 189
 полисинтетические 189
 прорастания 189
 роста 188
 срастания 189
 Двойникование 176
 Дворики плеохроичные 58
 Декализация 119
 Дендриты 190
 пленочные 191
 объемные 190
 Десиликация 114
 Деформации пластические 174

- упругие 173
- хрупкие 177
- Диаграммы парагенетические
 - мультидиаграммы 96
 - состав — парагенезис 89
 - химический потенциал — парагенезис 95
- Диаграммы физико-химические:
 - состояния (плавкости) 44
 - первого типа 45
 - второго типа 45
 - третьего типа 45
 - четвертого типа 49
 - пятого типа 47
- Диафторез 149
- Диафториты 149
- Дислокации 152
- Дифференциация магмы:
 - гравитационная 113
 - кристаллизационная 113
 - ликвационная 114
- Дихронизм 153
- Доломитизация 138
- Друза 192
- Жеода 196
- Жилы альпийские 149
 - зеркальные 202
 - кокардовые 134
 - крустификационные 134
 - полосчатые 134
- Жемчуг пещерный 196
- Залежи колчеданные 136
- Зародыши = центры кристаллизации
- Затравки 150
- Золь 56
- Зонарность = строение кристалла зонарное
- Зона вторичного сульфидного обогащения = зона цементации
- Зона выщелачивания 142
 - цементации 142
- Зоны окисления 140, 141
 - реакционные 202
 - роста 153
- Идиобласты 169
- Идиоморфный 172, 201
- Изменения экзоконтактные 123
 - эндоконтактные 123
 - вмещающих пород 137
 - гидротермальные 137
 - термометаморфические 123
- Изоморфизм 38
 - гетеровалентный 38
 - изовалентный 38
 - ограниченный (неполный) 38
 - с заполнением пространства 39
 - совершенный (полный) 38
 - факторы, его определяющие:
 - концентрационные 53
 - кристаллохимические 49
 - термодинамические 51
 - химические 52
- Индивид минеральный 150
- Инфильтраты 143
- Каймы реакционные 202
- Камень гороховый 198
- Каолинизация 138
- Карбонатизация 138
- Карбонатиты 114
- Катионы типа благородных газов 17
 - купро (благородных металлов) 17
 - промежуточного типа 17
- Кварциты вторичные 138
 - железистые 148
- Коагуляция 56
- Количества атомные 61
 - молекулярные 61
- Компоненты 74
 - аксессуарные 106
 - вполне подвижные 87
 - инертные 87
 - виртуальные 88
 - избыточные 88
 - изоморфные 88
 - обособленные 88
 - примеси 88
 - рассеянные 106
- Конкреции 197
- Контакты секущие 201
- Контаминация = ассимиляция
- Конусы нарастания = пирамиды роста
- Коры выветривания 140
 - гипсовые шляпы 141
 - глинисто-каолинового типа 141
 - железистого типа 141
 - латеритного типа 140
 - марганцевого типа 141
 - силикатно-никелевого типа 140
- Кривая ликвидуса = ликвидус
- Кривая солидуса = солидус
- Кривая сольвуса 47
- Кристаллобласты = метакристаллы
- Кристаллогель 57
- Кристаллогидраты катионного подтипа 59
- Кристаллогидраты анионного подтипа 59
- Кристаллозоль 57
- Кристаллы нитевидные 166
 - полюе 180
 - скелетные 166
 - смешанные 38
 - фулярные 170
- Кюри принцип 156
- Кюри — Шубникова принцип 162
- Ле-Шателье принцип 77
- Ликвидус (кривая ликвидуса) 44
- Линия эвтектическая 46
- Лиственитизация 137
- Маделунга постоянная 29
- Метакристаллы 169
- Метаморфизм 123, 147
 - прогрессивный (нормальный) 149
 - ретроградный 149
- Метасоматоз 124
 - биметасоматоз 124
 - диффузионный 124
 - инфильтрационный 124
- Миналы 64
- Мидалины 194
- Минералы солические 112
 - типоморфные 208
 - фемические 112
- Мицеллы 56
- Модуль упругости 173
- Монтмориллонитизация 138

- Надструктура 10
 Налеты 192
 Направление скольжения 174
- Обмен изоморфный 183
 Окисление 141
 Окремнение 138
 Оолиты 198
 Опацизация 115
 Осадки механические 139, 143
 химические 139, 144
 Осадконакопление 142
 Отбор геометрический 192
- Парагенезис 85
 Параметры термодинамические:
 интенсивные 75
 экстенсивные 75
 Параметры элементарной ячейки 8
 Параморфозы 36
 Пегматиты 116
 линии скрещения 119
 чистой линии 120
 Перекристаллизация 184
 по принципу Рикке 185
 с укрупнением зерен 186
 собирательная 187
 Переотложение 184
 Переход метамиктный 57
 фазовый: первого рода 36
 второго рода 38
 Перитектика = реакция перитектическая
 Песчаники медистые 143
 Плавление инконгруэнтное 43
 конгруэнтное 42
 Плагноклазиты 120
 Пирамиды нарастания = пирамиды роста
 Пирамиды роста 153
 Плоскость скольжения 174
 Пневматолиты 127
 Поверхности соприкосновения индивидов в агрегате 198
 взаимопроникающие 199
 индифферентные 199
 индукционные 198
 ксеноморфные 199
 псевдоморфные 199
 Полиморфизм 32
 Политипизм 37
 Политипы 37
 Полярзация водородная 200
 Породы миндалекаменные 116, 194
 Порядок ближний 54
 дальний 54
 Потенциал ионизации 16
 окислительно-восстановительный 200
 химический 95
 Потoki концентрационные 161
 Правила полярности 51
 Предел прочности 174
 текучести 174
 Признаки типоморфные 209
 Принцип реакционный 112
 Присыпки 151
 Пропилитизация 138
 Процессы выветривания 139
 Процессы изменения:
- термометаморфические 123
 экзоконтактовые 123
 эндоконтактовые 123
- Процессы минералообразования:
 магматогенные (эндогенные) 105
 гидротермальные 130
 контактовые (контактово-метаморфические; контактово-метасоматические) 123, 124
 магматические 106
 мозаично-равновесные 87
 пегматитовые 116
 метаморфические (регионально-метаморфические) 105, 123, 147
 экзогенные (гипергенные, поверхностные) 105, 138
 биогенные 139, 146
- Псевдограницы 198
 Псевдоморфизация 181
 Псевдоморфозы 180
 Псевдорезы 198
 Пустоты плотнейшей упаковки:
 октаэдрические 10
 тетраэдрические 10
- Равновесие безвариантное 35, 76
 дивариантное 76
 мозаичное 87
 моновариантное 35, 76
 невариантное 35
 одновариантное 35
 Раскристаллизация 184
 Распад метамиктный 58
 Растворы твердые 38
 внедрения 39
 вычитания 39
 Реакция перитектическая 43
 Ребра индукционные 198
 Рекристаллизация 184
 Ретгерса закон 40
 Решетка кристаллическая 7
 Роговики 123
 Ряд Боуэна (реакционный) 35, 76
 кристаллобластический 173
 напряжений 200
 кристаллической решетки 7
 Свойства (признаки) типоморфные:
 вторичные 209
 первичные 209
 Связь химическая (типы):
 ван-дер-ваальсова 22
 водородная 22
 ионная 16
 ковалентная 19
 металлическая 22
 Секрещии 194
 Серцитизация 137
 Серпентинизация 138
 Сетка кристаллической решетки 7
 Сжатие лантанидное 18
 Сила кристаллизационная 159
 Симметрия кристаллизационной среды 161
 Синерезис 196
 Система термодинамическая 73
 безвариантная 76
 бивариантная = двухвариантная
 взаимная 74
 гетерогенная 74
 гомогенная 75

- дивариантная 35, 76
- закрытая 73
- изолированная 73
- инвариантная = безвариантная
- многовариантная 76
- многокомпонентная 74
- моновариантная = одновариантная
- мультивариантная = многовариантная
- нонвариантная = безвариантная
- одновариантная 76
- однокомпонентная 74
- открытая 73
- поливариантная = многовариантная
- трехвариантная = тривариантная
- унивариантная = одновариантная
- Скальвание 177
- Скарнообразование 128
- Скарны 128
- Скольжение 174
- Скорость роста граней 154
- Скульптура граней рыбьей чешуи 160
- Смеси изоморфные 38
 - первого рода 39
 - второго рода 39
 - особого рода 39
- Смесь эвтектическая = эвтектика
- Солидус 44
- Сольвус 47
- Соотношения элементов целочисленные 61
- Составы экстремальные 95
- Состояние аморфное 55
 - коллоидное 55
 - метамиктное 58
 - метастабильное (неустойчивое) 36, 76
 - скрытокристаллическое 57
 - стабильное (устойчивое) 76
 - равновесное 75
- Среда дисперсионная 55
- Сростки двойниковые 189
 - пойкилитовые 159
 - сагенитовые 189
 - сетчатые 189
 - эпитаксические 191
- Сталагмиты 196
- Сталактиты 196
- Степень идиоморфизма 201
- Степень свободы 34, 75
- Стресс 147
- Строение кристаллов:
 - блочко- мозаичное 153
 - зонарное 153
 - секториальное 153
- Структуры кристаллические:
 - анизодесмические 16
 - гетеродесмические 16
 - гомодесмические 16
 - изодесмические 16
 - каркасные 14
 - координационные 14
 - островные 14
 - слоистые 14
 - способы изображения 12
 - типы 14
 - цепочечные 14
- Структура распада твердых растворов 52
- Сферокристалл = сферолит
- Сферолит 160; 196
- Таммана закон 179
- Температура перитектическая 43
 - плавления 43
 - плавления инконгруэнтного 43
- эвтектическая 46
- Теплота плавления скрытая 42
- Точка перитектическая 43
- Точки сингулярные (особые) 41
- Треугольник состава 82
- Трещины усыхания 196
- Узлы кристаллической решетки 7
- Упаковка плотнейшая гексагональная 9
 - кубическая 9
- Упорядочение изоморфных смесей 41
- Уровни минералогические 151
- Усы — см. Кристаллы нитевидные
- Фаз правило 78
- Фаза 74
- Фаза дисперсная 55
- Фации метаморфизма 148
- Фенитизация 125
- Фениты 125
- Фибрилла 194
- Фигуры вытравливания = фигуры травления
- Фигуры травления 178
- Флюоритизация 138
- Хея фактор 70
- Хлоритизация 138
- Хроноксены 103
- Центры кристаллизации 150
- Цеолитизация 138
- Число координационное 11
- Шляпы гипсовые 141
 - железные 142
- Штокверк 128
- Шубникова правило 164
- Эвапориты 144
- Эвтектика 46
- Эксталяция = возгоны вулканические
- Электрод сравнения, нормальный 200
- Электроотрицатель 24
- Энергия кристаллической решетки 27
 - смешения 50
 - сродства к электрону 16
- Эпидотизация 137
- Эпитаксия 191
- Эффект дисперсионный 22
 - ориентационный 22
 - наведенный 22
 - индукционный 22
- Ячейка кристаллической решетки 7
 - элементарная 7

ВАЖНЕЙШИЕ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ
АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ

Таблица 1

Минералы магматического происхождения

Давления (глубины)	Породы	Минералы			Изменения
		главные	акцессорные	представляющие промышленный интерес	
1	2	3	4	5	6

Породы нормального ряда

Ультраосновные породы — гипербазиты или ультрабазиты ($\text{SiO}_2 \leq 45\%$, богаты MgO , FeO , CaO ; типоморфные элементы Cr , Pt , Ni)

Большие (больше 30 км)	Кимберлиты	Оливин (иногда монтичел- лит) Диопсид (хром-ди- опсид) Флогопит Кальцит (?)	Пироп Ильменит Хромит Магнетит Шпинель Перовскит Апатит Алмаз	Алмаз	Контактные из- менения: образо- вание автореак- ционных скарнов; флогопитизация, апатитизация Гидротермальные изменения: серпен- тинизация, оталь- кование, эпидоти- зация, амфиболи- зация, листве- нитизация Гипергенные из- менения: коры вы- ветривания лате- ритного и силикат- но-никелевого ти- па
Средние до больших	Перидоти- ты, дуниты, пироксени- ты	Оливин Пироксены (ромбиче- ские пиро- ксены, ди- опсид, ав- гит) (Магне- тит)* (Хромит) (Роговая обманка) (Биотит)	Магнетит Хромит Ильменит Титаномаг- нетит Шпинель Пирротин Корунд Пироп Роговая об- манка Биотит Плагиоклаз (основной) Платина Алмаз	Хромит Платина (ду- ниты!) Алмаз Титаномагне- тит	
Низкие (эффузивы)	Пикриты, пикрито- вые порфи- риты	Оливин Энстатит Авгит Стекло	Хром-дио- псид Плагио- клазы(основ- ные) Базальти- ческая рого- вая обманка Биотит Магнетит		

* Играет роль главного минерала не всегда.

1	2	3	4	5	6
Основные породы — базиты					
(SiO ₂ 45—52%, богаты MgO, FeO, CaO, типоморфные элементы Ti, Pt, Ni)					
Большие (больше 30 км)	Эклогиты, гроспидиты	Пироксены (омфацит — богат Na и Al) Гранаты (пироп в эклогитах, гроссуляр в гроспидитах)	Рутил Кианит Ильменит Шпинель Алмаз Кварц	Богатые алмазами ксенолиты эклогитов встречаются в кимберлитовых трубках Якутии и ЮАР	Контактовые изменения: скарнирование Гидротермальные изменения: эпидотизация, амфиболитизация, хлоритизация; особый характер носят автометаморфические преобразования эффузивов с заполнением первичных полостей (газотит или между шарами в шаровых лавах) халцедоном (агатом), кварцем, исландским шпатом, пренитом, апофиллитом, датолитом, цеолитами, иногда с самородной медью — образуются так называемые миндалекаменные породы с миндалинами, состоящими из перечисленных минералов, среди которых самородная медь, исландский шпат и агат имеют промышленное значение Гипергенные изменения: коры выветривания латеритного и каолинового типа, зоны окисления по сульфидным залежам
Средние до больших	Габбро, анортозиты	Плагиоклазы (лабрадор — битовнит) Диопсид, диопсид — авгит, гиперстен Оливин	Ильменит Биотит Роговая обманка Апатит Сфен Рутил Магнетит Титаномагнетит Платина Пирротин Пентландит Халькопирит Борнит	Титаномагнетит Рутил Ильменит Платина Пентландит Халькопирит Борнит	
Низкие (эффузивы)	Базальты, траппы	Плагиоклазы (основные) Авгит (Энстатит) (Гиперстен) (Оливин) (Базальтическая роговая обманка) (Стекло)	Магнетит Апатит (Кварц) Пирротин Пентландит Халькопирит Платина	Пентландит Халькопирит Платина Исландский шпат Агат Халцедон Самородная медь	в миндалекаменных породах

Средние породы (SiO₂ от 52 до 65%, богаты CaO, FeO; типоморфные элементы Cu, Mo)

Средние до больших	Диориты	Плагиоклазы (андезин, реже олигоклаз) Роговая об-	Магнетит Ильменит Циркон Кварц Апатит	Находятся в гесной генетической связи с некоторыми скарновыми месторожде-	Гидротермальные изменения: амфиболитизация, эпидотизация, хлоритизация, серицитизация
--------------------	---------	--	---	---	---

1	2	3	4	5	6
Низкие (эффузивы)	Андезиты	манка Пироксены (Биотит) (Ортоклаз) Излившиеся аналоги диоритов, содержащие иногда вулканическое стекло		ниями магнетита, молибденита и халькопирита	<i>Гипергенные</i> изменения: кора выветривания каолинового типа, латеритизация

Кислые породы (SiO_2 65—75%, богаты летучими, типоморфные элементы Li, Cs, Be, Ta, W, Sn, Mo, U, Au, Ag, Bi, Pb, Zn)

Средние	Граниты, гранодиориты, плагиограниты	Кварц Ортоклаз Микроклин Плагиоклазы (олигоклаз, альбит) Биотит Мусковит (Роговая обманка) (Пироксен)	Магнетит Ильменит Апатит Монацит Циркон Сфен Пирит	Находятся в тесной генетической связи с пегматитами, апогранитами, грейзенами и гидротермальными жилами с касситеритом, вольфрамитом, шеелитом, золотом и другими минералами	<i>Контактные</i> изменения: альбитизация, грейзенизация. <i>Гидротермальные</i> изменения: серицитизация, хлоритизация, березитизация, каолинизация, алунитизация (особенно для эффузивных пород) <i>Гипергенные</i> изменения: кора выветривания каолинового типа, латеритизация
Низкие (эффузивы)	Риолиты, лапариты, дациты	Кварц Санидин Плагиоклазы (кислые) Микроклин Ортоклаз Биотит Роговая обманка Пироксен	Тридимит Кристобалит Апатит Циркон Сфен Кордиерит		

Породы щелочного ряда

Средние породы щелочного ряда (SiO_2 52—65%, много Al_2O_3 , щелочей; типоморфные элементы TR, Zr, Ti, Nb, P)

Средние до больших	Нефелиновые сенинты, хибиниты, лувяриты	Ортоклаз Нефелин Натровые амфиболы (арфведсонит и др.) Пироксены (щелочные — эгирин и др.) (Лепидомелан) (Лейцит)	Циркон Эвдиалит Сфен Астрофиллит Лампрофиллит Лопарит Магнетит Апатит Содалит Канкринит Натролит Графит	Апатит Лопарит Циркон Эвдиалит Нефелин Графит	<i>Гидротермальные</i> изменения: содалитизация, канкринитизация, цеолитизация <i>Гипергенные</i> изменения: латеритизация с образованием бокситов, каолинизация
--------------------	---	--	--	--	---

1	2	3	4	5	6
Низкие (эффузивы)	Фонолиты, лейцитиферы	Санидин Анортоклаз Нефелин Лейцит Авгит, эгирин (Стекло)	Сфен Гаюин	Лейцит	
Минералы карбонатитов					
		Кальцит Доломит Анкерит Сидерит Диопсид Гумит Форстерит Флогопит Апатит Эгирин Арфведсонит	Магнетит Бадделеит Пирохлор Гатчеттолит Дизаналит (Nb—перовскит) Ферсмит Эшинит Колумбит Бастнезит Паризит	Пирохлор Гатчеттолит Колумбит Бастнезит Паризит Апатит Молибденит	
Минералы медно-никелевых месторождений*					
		Пирротин Пентландит Халькопирит Пирит Кубанит**	Платина Борнит Магнетит Ильменит Борнит	Пентландит Халькопирит Борнит Кубанит Платина	

* Кроме того, вместе с перечисленными минералами часто встречаются минералы вмещающих гипербазитов и базитов, прежде всего пироксены, плагиоклаз, оливин, хлорит, а также минералы поздней гидротермальной стадии, такие как тальк, серицит, пренит, апофиллит, цеолиты и др.

** CuFe_2S_3 .

Парагенетические ассоциации пегматитов

Таблица 2

Минералы					
главные	второстепенные	имеющие промышленное значение	главные	второстепенные	имеющие промышленное значение
Пегматиты чистой линии			Альбит-амазонитовые пегматиты с гадолинином		
Гранитные пегматиты			Кварц	Гадолинит*	Амазонит
Керамические (кварц-полевошпатовые) и мусковитовые пегматиты			Амазонит	Гельвин	(цезий)
Кварц	Апатит	Полевой шпат	Альбит	Магнетит	Гельвин
Плагиоклазы (олигоклаз, олигоклаз-альбит)	Монацит	+ кварц (керамическое сырье)	Мусковит	Апатит	Гадолинит
Микроклин	Ксенотим	Мусковит	Микроклин-альбитовые пегматиты с бериллом		
Мусковит	Уранинит	Уранинит (редко)	Кварц	Шерл	Берилл
Биотит	Магнетит		Микроклин	Апатит	Колумбит
	Гранат		Альбит	Гранат	Танталит
	Циртолит		Мусковит	Ильменит	Топаз
	Ортит (итрий — ортит)		(Биотит)	Берилл	
	Карбуран			Топаз	
				Колумбит	
				Танталит	
				Ортит	

* $\text{FeY}_2 [\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Минералы					
главные	второстепенные	имеющие промышленное значение	главные	второстепенные	имеющие промышленное значение
Микроклин-альбитовые пегматиты с литиевыми минералами (литиевые пегматиты)			Биотит	Эвдиалит Эгирин Астрофиллит Лампрофиллит Арфведсонит Энигматит Сфен Лопарит Ильменит	Пироклор Лопарит
Кварц Микроклин Альбит (клевеландит) Лепидолит	Рубеллит Индиголит Полихромный турмалин Поллуцит	Сподумен Лепидолит Амблигонит Поллуцит Берилл			
Сподумен	Мусковит (розовый) (Танталит) (Колумбит) (Берилл) (Касситерит) (Трифиллин) (Амблигонит) Гранат	Танталит Колумбит	Пегматиты линии скрещения (десилицированные пегматиты) Слюдиты		
Пегматиты щелочных пород Сниентовые пегматиты			Биотит Флогопит Актинолит Тальк Хлорит	Роговая обманка Кварц Берилл Изумруд Плагиоклаз Фенацит Турмалин Ильменит Магнетит Флюорит Молибденит Самородный висмут	Берилл Изумруд Фенацит
Микроклин Ортоклаз Мусковит Роговая обманка	Сфен Циркон Монацит Эшинит Флюорит		Корундовые плагиоклазиты		
Пегматиты нефелиновых снитов и т. п. пород			Плагиоклазы (лабрадор-андезин; андезин-олигоклаз) Корунд	Шпинель Рутил Диаспор Гранат Турмалин Маргарит Биотит Вермикулит Магнетит Дистен (Кварц)	Корунд
Ортоклаз (Микроклин) Нефелин	Циркон Пироклор Апатит	Нефелин Циркон Эвдиалит (?)			

Таблица 3

Минералы вулканических эксгальций (возгонов)*

Минералы					
главные	второстепенные	имеющие промышленное значение	главные	второстепенные	имеющие промышленное значение
Сера Нашатырь Тенардит Сассолин	Реальгар Аурипигмент Висмутин	Сера Сассолин	Галит Сильвин Гематит Пирит	Висмутовые сульфосоли Тенорит	

* С ними тесно связаны вторичные продукты, возникающие при выветривании эксгальционных минералов и изменении вмещающих пород, из которых основными являются гипс, квасцы, алуанит, лимонит, глинистые минералы, халцедон, опал, кварц.

Минералы контактовых ассоциаций

Минералы контактовых роговиков

Исходные породы				
кварцево-полево-шпатовые	глинистые	основные и магнетические	карбонатные	
Кварц	Кордиерит	Кордиерит	Кальцит	Геденбергит
Ортоклаз	Андалузит	Плаггиоклаз	Волластонит	Периклаз
Плаггиоклаз	Шпинель	(основной)	Гроссуляр	Брусит
(кислый)	Корунд	Диопсид	Кварц	Гумит
Биотит	Анортит	Гиперстен	Плаггиоклаз	Роговая обманка
Мусковит	Биотит	Шпинель	(основной)	Тремюлит
	Ортоклаз	Форстерит	Монтичеллит	Тальк
	Микроклин	Биотит	Диопсид	
	Кварц	Эпидот		
		Антофиллит		
		Куммингтонит*		
		Альбит		

Минералы фенитов

Исходные породы	Зоны	Минералы		
		главные	второстепенные, иногда главные	имеющие промышленное значение
Гранито-гнейсы	Внешняя	Биотит Амфибол (гастингсит) Олигоклаз Микроклин-ортоклаз-пертит Кварц	Лопарит (до 30—55%) Пирохлор (местами до 50—80%) Бастнезит Поликраз Циркон Циртолит Эвдиалит	Лопарит Пирохлор Поликраз Циртолит Циркон Барилит (Bel) Эвдидимит (Bel)
	Внутренняя	Амфибол (арфведсонит-рибекит) Эгирин-авгит Микроклин Нефелин	Горит Бадделейт TR-апатит Сфен Ильменит Барилит** Эвдидимит*** Кальцит	
Базиты	Внешняя	Биотит Пироксен (ферроавгит, эгирин-авгит) Лепидомелан Олигоклаз		
	Внутренняя	Амфибол (арфведсонит) Эгирин Нефелин Микроклин Ортоклаз		
Гипербазиты	Внешняя	Биотит Ферроавгит Нефелин		
	Внутренняя	Эгирин Нефелин Ортоклаз (Микроклин)		

* Моноклиновый амфибол с формулой $(Mg, Fe)_7(OH)_2[Si_6O_{18}]$.** $BaBe_2[Si_2O_7]$.*** $Na_2Be_2(OH)_2[Si_6O_{18}]$.

Главные	Второстепенные	Имеющие промышленное значение
---------	----------------	-------------------------------

Минералы апогранитов

Альбит	Биотит	Колумбит-танталит	Колумбит-танталит
Микроклин (олигоклаз)	Мусковит (Лепидолит)	Пирохлор	Пирохлор
Кварц (Амазонит)	(Циннвальдит)	Циркон	Эвксенит
	(Топаз)	(Амблигонит)	Берилл
	(Рибекит)	(Сподумен)	Фенакит
	(Эгирин)	(Касситерит)	
	Берилл	(Вольфрамит)	
	Фенакит	(Молибденит)	
	Эвксенит		

Минералы грейзенов

Кварц	Касситерит	Пирит	Касситерит
Мусковит (Жильбертит)	Вольфрамит	(Сфалерит)	Вольфрамит
(Циннвальдит)	Шеелит	(Галенит)	Шеелит
Топаз	Берилл	Рутил	Берилл
Турмалин	Арсенопирит	Адуляр	
Флюорит	Молибденит	Висмутин	
	Пирротин	Козалит	
	Халькопирит	Тетрадимит	

Минералы скарнов

Магнезиальные скарны

Форстерит	Плагиоклазы (основные)	(Лазурит)	Людвигит и другие бораты
Пироксен (диопсид)	Магнетит	Скаполит	
Кальцит	Шпинель	(Тремолит)	
Флогопит	Людвигит и другие бораты	(Актинолит)	
	Апатит	Гумит	
		Хондродит	

Известковые скарны

Гроссуляр-андрадит	Плагиоклазы (основные)	Молибденит	Магнетит
Пироксен (диопсид-геденбергит)	Ортоклаз	[Кобальтин]*	Шеелит
Кальцит	Тремолит	[Глаукоdot]	Молибденит
Волластонит	Сфен	[Шмальтин]	Кобальтин
Везувин	Родонит	[Сафлорит]	Глаукоdot
Эпидот	Апатит	[Халькопирит]	Шмальтин
Скаполит	Гематит	[Галенит]	Сафлорит
Магнетит	Шеелит	[Сфалерит]	Халькопирит
	Золото	Висмутин	Галенит
	Гельвин	Висмутовые сульфосоли	Сфалерит
	Датолит	Самородный висмут	Золото
	Данбурит		Гельвин
			Датолит
			Данбурит

* В квадратные скобки заключены минералы, встречающиеся только или преимущественно в виде позднего наложенного оруденения — чаще всего в более поздних гидротермальных жилах.

Главнейшие минералы гидротермальных ассоциаций

Минералы			Изменения
жильные	рудные	имеющие практи- ческое значение	

Плутоногенные

Оловянные и олово-вольфрамовые жилы

Кварц Адуляр Мусковит Циннвальдит Топаз Флюорит	Касситерит Вольфрамит Шеелит Берилл Молибденит Пирротин Пирит Халькопирит Арсенопирит Золото Магнетит Гематит Висмутин Висмутовые сульфосоли Самородный висмут	Касситерит Вольфрамит Шеелит Берилл Молибденит Золото Минералы висмута Топаз	<i>Гипергенные</i> изменения: окислы и гидроокислы железа, висмута, карбонаты висмута, ферримолибдит, повеллит, каолинит, малахит, азурит, ярозит, гипс, халцедон и др. <i>Околожилные</i> изменения: грейзенизация, скарнирование
--	--	---	---

Кобальт-никель-мышьяковые жилы

Кальцит Доломит (Кварц)	Никелин Раммельсбергит Шмальтин Саффорит Леллингит Скуттерудит Блеклая руда Халькопирит Висмут	Арсениды никеля и кобальта	<i>Гипергенные</i> изменения: эритрин, аннабергит, арсенаты Ca, Cu, карбонаты Cu, окислы и гидроокислы Co <i>Околожилные</i> изменения: карбонатизация и хлоритизация
-------------------------------	--	----------------------------	--

Кобальт-никель-серебро-висмут-урановые жилы
(пятиметалльная формация)

Кварц Кальцит Анкерит Барит	Кобальтин Шмальтин Никелин Раммельсбергит Саффорит Герсдорфит Пираргирит Прустит Мышьяк Серебро Блеклая руда Настуран Гематит Висмут	Арсениды и сульфиды арсениды кобальта и никеля Настуран Висмут Прустит Пираргирит Серебро	<i>Гипергенные</i> изменения: эритрин, аннабергит, аргентит, самородное серебро, вторичные урановые минералы <i>Околожилные</i> изменения: карбонатизация, хлоритизация, гематитизация
--------------------------------------	---	--	---

Полиметаллические и свинцово-цинковые жилы

Кварц Кальцит Барит Сидерит Анкерит Флюорит	Халькопирит Сфалерит Галенит Пирротин Золото Пирит Арсенопирит Блеклые руды Борнит	Халькопирит Сфалерит Галенит Золото Блеклые руды Борнит	<i>Гипергенные</i> изменения: образование характерных минералов зоны окисления <i>Околожилные</i> изменения: хлоритизация, серицитизация, карбонатизация
--	--	--	---

Минералы			Изменения
жильные	рудные	имеющие практическое значение	
Золото-кварцевые жилы*			
Кварц Анкерит Доломит	Пирит Халькопирит Галенит Блеклые руды Золото Арсенопирит (Шеелит) (Сурьмяные сульфосоли) Айкинит	Золото	<i>Гипергенные</i> изменения: образование характерных минералов зоны окисления <i>Околожильные</i> изменения: березитизация, лиственизация, окварцевание
Вулканогенные Ртутно-опаловые жилы			
Опал Кристобалит Карбонаты	Киноварь Реальгар Антимонит Марказит Метациннабарит Пирит Сфалерит Халькопирит	Киноварь Метациннабарит Антимонит	<i>Околожильные</i> изменения: окремнение
Золото-кварцевые и золото-серебряные жилы			
Халцедон Кварц (опаловидный, скрытокристаллический, зонально-концентрический) Адуляр Флюорит Барит	Золото Алтай и другие теллуриды Пирит Марказит Халькопирит Сфалерит Галенит Блеклые руды Пираргирит Антимонит	Золото Пираргирит Теллуриды	<i>Околожильные</i> изменения: алуанитизация, пропилитизация, вторичные кварциты, аргиллитизация
Антимонит-ферберитовые жилы			
Кварц Халцедон	Антимонит Фербергит Арсенопирит Киноварь Реальгар Аурипигмент Теллуриды Au и Ag	Фербергит	
Кварц-касситеритовые и сульфидно-касситеритовые жилы			
Кварц Топаз Хлорит Турмалин	Касситерит Зональные (ритмичные) кварц-касситеритовые агрегаты; колломорфный касситерит (деревянистое олово) Пирротин Халькопирит Арсенопирит Пирит Различные сульфосоли	Касситерит	<i>Околожильные</i> изменения: пропилитизация, вторичные кварциты

* Совместно с минералами измененных вмещающих пород: каолинитом, монтмориллонитом, галлуазитом, алуанитом, квасцами, гипсом, ярозитом, цеолитами.

Минералы			Изменения
жильные	рудные	имеющие практическое значение	

Медно-порфировые (прожилково-вкрапленные) месторождения

Вмещающие породы — различные кислые порфиры, часто цеолитизированные Флюорит	Халькопирит Самородная медь Пирит Молибденит Борнит Энаргит	Халькопирит Медь Борнит Энаргит Молибденит
---	--	--

Колчеданные залежи

Кварц Кальцит Серицит Барит Доломит	Пирит Халькопирит Сфалерит Галенит Блеклые руды Борнит Халькозин	Пирит Халькопирит Блеклые руды Борнит Халькозин Сфалерит Галенит	Околожилльные изменения: пропилитизация, окварцевание, образование вторичных кварцитов, алунитизация, аргиллитизация
---	--	--	--

Телетермальные

Ртутно-сурьмяно-мышьяковые месторождения

Кварц Флюорит Кальцит Халцедон (Барит)	Киноварь Антимонит Реальгар Аурипигмент	Киноварь	Околожилльные изменения: окремнение
--	--	----------	-------------------------------------

Медные месторождения
(медистые песчаники)

Вмещающие толщи: песчаники, особенно с карбонатным цементом	Халькопирит Пирит Тетраэдрит Борнит	Халькопирит Тетраэдрит Борнит и минералы зоны цементации
---	--	--

Свинцово-цинковые месторождения

Кварц Халцедон Карбонаты Барит Вмещающие породы: карбонатные отложения, чередующиеся с кварцевыми и яшмовыми прослоями	Сфалерит Галенит Халькопирит Пирит Марказит Вюрцит	Сфалерит Галенит
--	---	---------------------

Первичные минералы или породы	Главные	Второстепенные	Имеющие промышленное значение
Минералы выветривания Кора выветривания Кора латеритного типа (развивается в условиях жаркого и влажного климата)			
Гипербазиты, щелочные породы	Гидроокислы Al Гидроокислы Fe Каолинит	Магнетит Гематит Хромит Титаномагнетит	Гидроокислы Al (бокситы) Гидроокислы Fe
Кора силикатно-никелевого типа			
Гипербазиты, обычно серпентинизированные	Гарниерит Ревденскит Гидроокислы Fe Гидроокислы Mn Гидроокислы Co (асболан) Нонтрониты Серпентин и другие минералы серпентинизированных пород	Магнетит Пирролюзит Сепиолит Монтмориллонит Хром-нонтронит Гипс	Силикаты никеля (гарниерит, ревденскит и др.) Гидроокислы Co (гетерогенит, асболан и др.)
Кора глинисто-каолинового типа (развивается в условиях умеренного климата)			
Кислые породы	Каолинит Кварц	Циркон Апатит Рутил	Каолинит
Гипсовые шляпы			
Соляные залежи	Гипс Ангидрит	Иньоит Колеманит Улексит Пандермит Гидроборацит	Иньоит Колеманит Улексит Пандермит Гидроборацит
Минералы зоны окисления сульфидных месторождений			
Пирит Халькопирит, борнит, блеклые руды	Лимонит Малахит, азурит, хризоколла, куприт, халькозин, ковеллин, самородная медь, лимонит	Мелантерит Халькантит, брошантит, диоптаз, тенорит, либетенит, оливенит, торбернит	Халькозин, самородная медь, реже малахит, торбернит
Сфалерит	Смитсонит, каламин, лимонит	Адамин	Смитсонит, каламин-галмейные руды
Галенит	Церуссит, англезит, вульфенит, пироморфит, миметезит	Крокоит, ванадинит,	Церуссит, англезит
Арсенопирит Арсениды	Скородит, лимонит Эритрин, аннабергит, скородит, лимонит	Арсенолит, мышьяк Арсенолит, мышьяк, гидроокислы Co	
Прустит, пираргирит, фрейбергит	Самородное серебро, аргентит, кераргирит	Электрум	Серебро, кераргирит, аргентит
Антимонит	Валентинит, сервантит	Сенармонтит, кермезит	
Молибденит	Повеллит, молибдит, вульфенит	Ферримолибдит	

Главные	Второстепенные	Имеющие промышленное значение
---------	----------------	-------------------------------

Минералы осадконакопления

Механические осадки

Минералы россыпей

Простые вещества: золото, платина, поликсен, осмистый иридий, алмаз. Сульфиды: киноварь. Окислы: кварц, рутил, касситерит, гематит, корунд, магнетит, ильменит, хромит, шпинель, эвклаз. С и л и к а т ы: топаз, циркон, гранат, андалузит, кианит, сфен, ставролит, берилл, ортит, турмалин, слюда, полевошпат. Прочие: монацит, ксенотим, апатит, вольфрамит, шеелит.

Минералы осадочных железных руд

Кварц	Вивианит	Гидрогетит
Глинистые минералы	Пирит	Гетит
Гидрогетит (лимонит)	Барит	Шамозит
Шамозит	Родохрозит	Тюрингит
Тюрингит	Апатит	
Глауконит		
Гетит		
Сидерит		

Минералы осадочных марганцевых руд

Псилоделан	Полевые шпаты	Псилоделан
Пиролозит	Глинистые минералы	Пиролозит
Манганит	Пирит	Манганит и другие минералы Mn
Кальцит	Марказит	
Родохрозит	Апатит	
Кварц	Глауконит	
Опал	Шамозит	

Минералы инфильтрационных отложений

Карнотит-тюямунитовые инфильтраты *

Карнотит	Малахит	Карнотит
Роскоэлит**	Брошантит	Роскоэлит**
Тюямунит	Гипс	Тюямунит
	Халькозин	
	Пирит	
	Кальцит	

Медистые песчаники***

Малахит	Халькопирит	Малахит
Азурит	Борнит	Азурит и другие минералы меди
Барит	Халькозин	
Кальцит	Пирит	
Гипс	Самородная медь	
	Галенит	

Минералы химических осадков

Морские осадки****

Доломит	Полигалит	Гипс
Гипс (ангидрит)	Эпсомит	Галит
Галит	Каннит	Карналлит
	Карналлит	Сильвин
		Борацит

Озерные осадки

Сульфатные: эпсомит, мирабиллит, тенардит. Борные: бура, кернит, улесит, колеманит, пандермит. Содовые: сода, термонатрит.

* Характерные вмещающие породы — песчаники, особенно с карбонатным цементом.

** Роскоэлит имеет формулу $KV_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, т. е. является ванадиевым аналогом мусковита.

*** Образуются в песчаниках, особенно с карбонатным цементом и богатых органическим веществом.

**** Минералы приведены примерно в порядке выделения.

Минералы метаморфических ассоциаций

Минералы			Примечание
обычные	критические	запрещенные	
Ломонтитовая фация + пренит-пумпеллиновая фация			
«Хлорит», сапонит, доломит + кварц, анкерит + кварц, каолинит, монтмориллонит, альбит, калиевый полевой шпат, «белая слюда»	Ломонтит + кварц, пренит + пумпеллит*	Актинолит, пиррофиллит, анальцит + кварц. Гейландит	Возможны: эпидот в пренит-пумпеллиновой фации, сфен
Фация зеленых сланцев			
Эпидот, хлорит, хлоритовид, альбит, мусковит, кальцит, доломит, актинолит, тальк		Ставролит, андалузит, плагиооклаз, ломонтит + кварц, пренит + пумпеллит	Зеленые сланцы высоких давлений характеризуются также глаукофаном, жадеитом + кварц, лавсонитом**, отсутствующими в зеленых сланцах низких и средних давлений
Амфиболитовая фация + эпидот-амфиболитовая фация			
Роговая обманка, плагиооклаз, гранат, биотит, мусковит, калиевый полевой шпат, рутил, кальцит, доломит, скаполит	Ставролит	Орто- и клинопироксены, актинолит + плагиооклаз (основной) + кварц, глаукофан	В фациях низких давлений — андалузит, кордиерит + ромбический амфибол. В фациях средних и высоких давлений — кианит + ставролит. Силлиманит в основном отвечает фациям средних давлений
Двупироксеновая фация			
Гиперстен, клинопироксен, гранат, кордиерит, плагиооклаз, калиевый полевой шпат, силлиманит, диопсид, скаполит, кальцит, доломит, рутил	Орто- + клинопироксен	Ставролит, ромбический амфибол, мусковит, эпидот, цоизит	В фациях наиболее высоких давлений появляется кианит и плагиооклаз не устойчив. В фациях низких давлений возможны роговая обманка, волластонит

Минералы железистых кварцитов

Главные	Второстепенные	Имеющие промышленное значение
Кварц Магнетит Гематит Куммингтонит	Биотит Хлорит Эгирин Доломит Анкерит	Рибекит Родусит Глаукофан Альбит Магнетит Гематит Амфибол-асбесты

Минералы наждаков

Рутил Корунд	Маргарит Хлоритонд	Магнетит	Корунд
-----------------	-----------------------	----------	--------

Минералы жил альпийского типа***

Кварц Адуляр Прохлаорит	Рутил Брукит Анатаз Гематит	Апатит Аксинит Цеолиты	Кварц
-------------------------------	--------------------------------------	------------------------------	-------

* Пумпеллит имеет состав $\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{AlFe}^{3+} \text{ Ti})_5\text{O}(\text{OH})_2[\text{SiO}_4]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он очень похож на клиноцоизит, от которого отличается оптически.

** Лавсонит — $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

*** Обычно залегают в гранито-гнейсах и образуются из гидротермальных растворов, возникающих при метаморфическом процессе.

ФОТОТАБЛИЦЫ

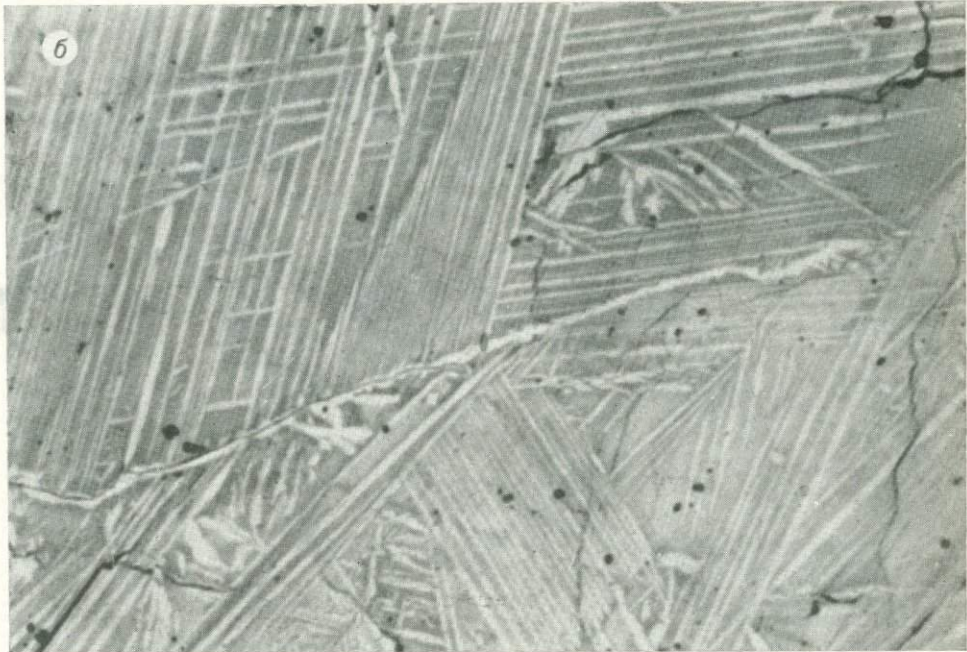
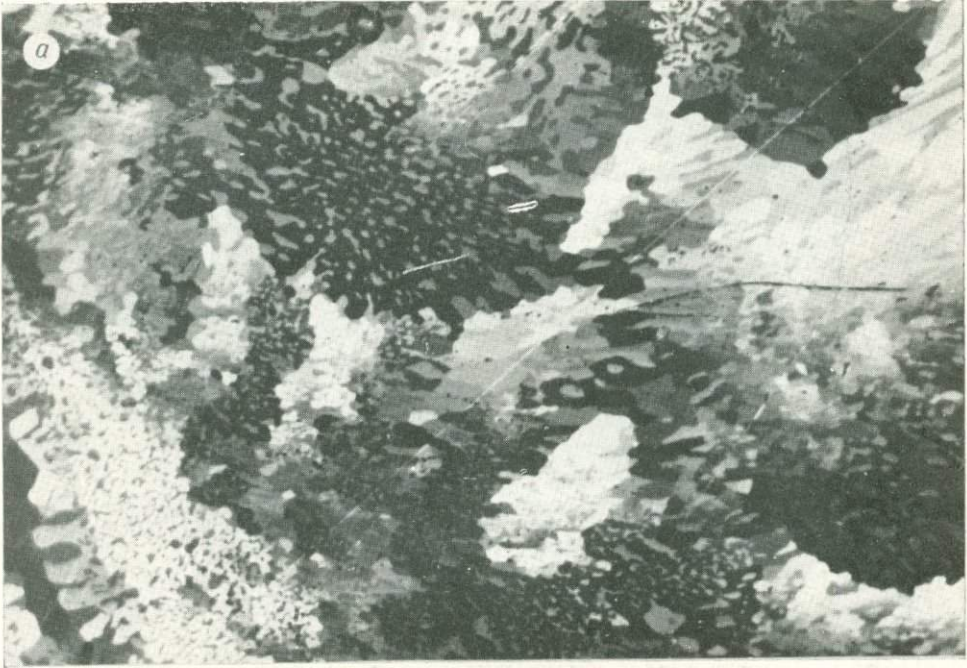


Таблица 1

Микрофотографии эвтектической структуры (а) и структуры распада твердого раствора (б). Эвтектика состоит из халькостибита — CuSbS_2 (вкрапленники) и антимонита — Sb_2S_3 (основная масса); николи скрещены. Структура распада образовалась за счет твердого раствора виттихенита — Cu_3BiS_3 в халькозине — Cu_2S , устойчивого при высокой температуре (выше 420°C); пластинчатые выделения — виттихенит, основная масса — халькозин; без анализатора; увеличение в обоих случаях 400 раз.

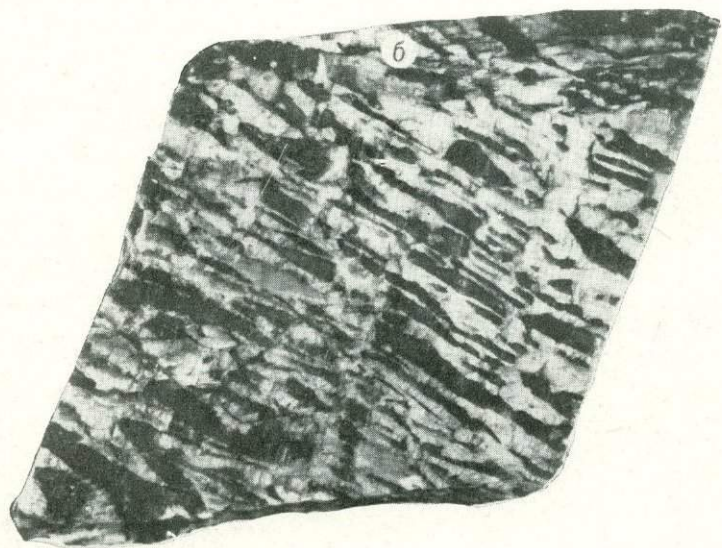
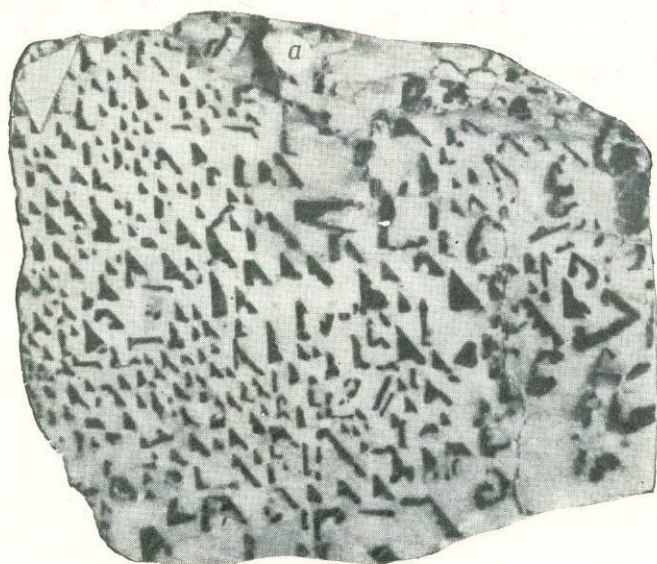


Таблица II

Письменное срастание кварца (темный) с полевым шпатом в поперечном (а) и продольном (б) разрезе — пегматит. Дер. Савватеева, Борщевочный кряж, Восточное Забайкалье. Натур. велич.

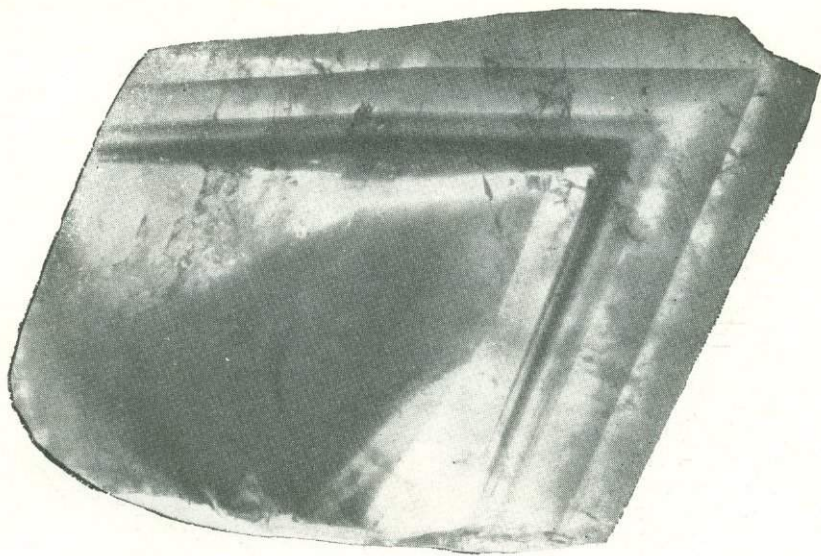


Таблица III

Кварц с зонами, в которых захвачены кристаллики гематита и хлорита. Пегматит Центрального Казахстана. Уменьш. 2 раза.



Таблица IV

Скульптура «рыбей чешуи» на грани (010) расщепленного кристалла гейландита. Р. Нидым, Эвенкийский нац. окр., Красноярский край. Увелич. 2 раза.

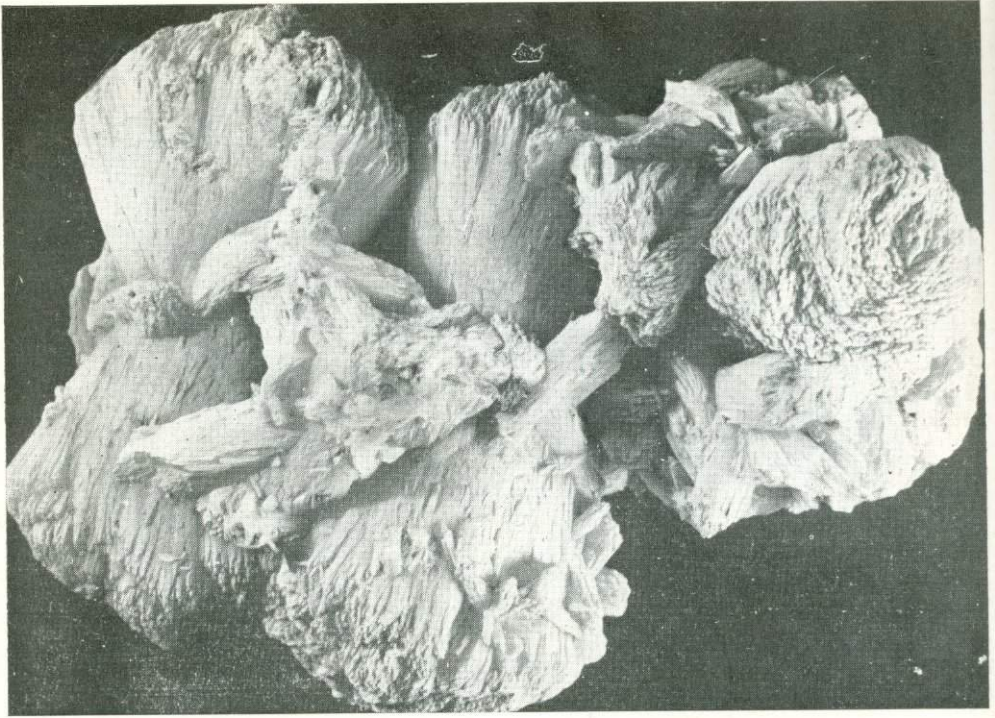


Таблица V

Расщепленные, сноповидные кристаллы десмина. Р. Нидым, Красноярский край.
Натур. велич.



Таблица VI

Поперечный скол сферолита десмина с ясно видимой структурой типа двулистника.
Р. Нидым, Красноярский край. Натур. велич.

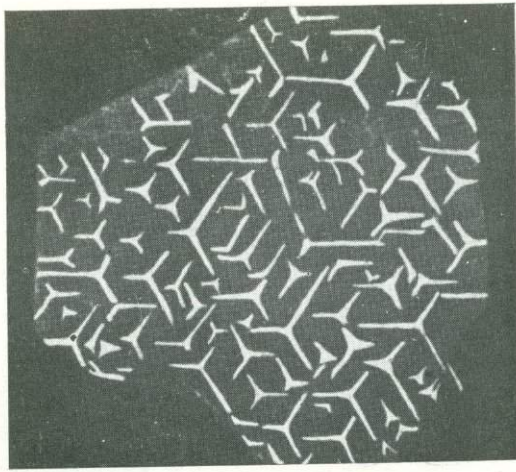


Таблица VII

Эпитаксическое нарастание плоских тригональных реберных пучков пирротина на плоскость (111) пентландита. Миджандоне, Италия. Увелич. 25 раз.

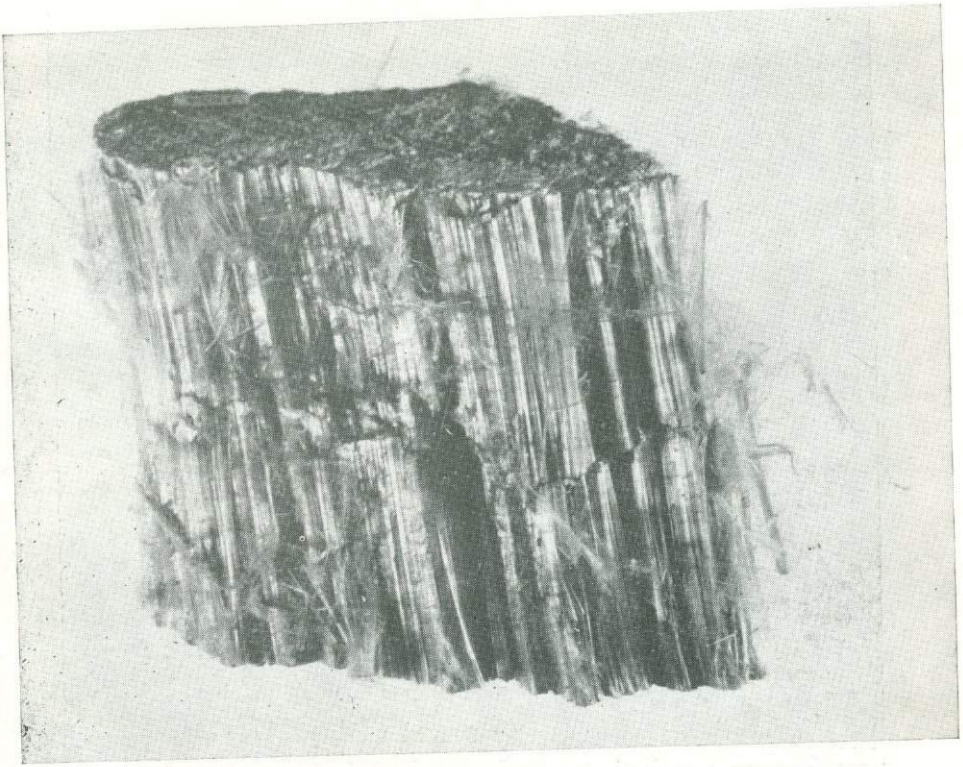


Таблица VIII

Нитевидные кристаллы хризотил-асбеста, образующие прожилок параллельноволокнистого строения. Акдовурак, Тува. Натур. велич.

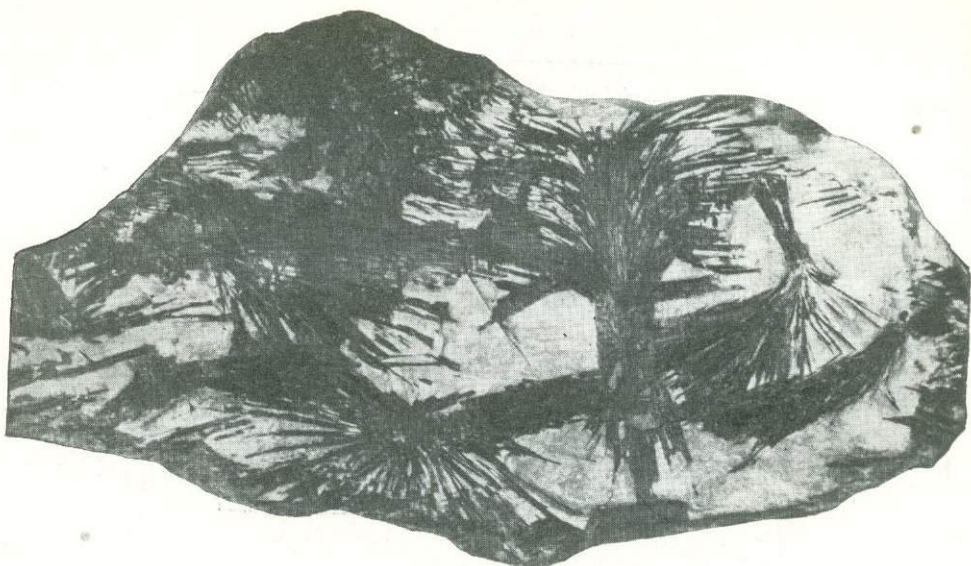


Таблица IX

Сноповидные сростки метакристаллов турмалина — «турмалиновые солнца» в мусковит-хлоритовом сланце. Урал, 0,5 натур. велич.

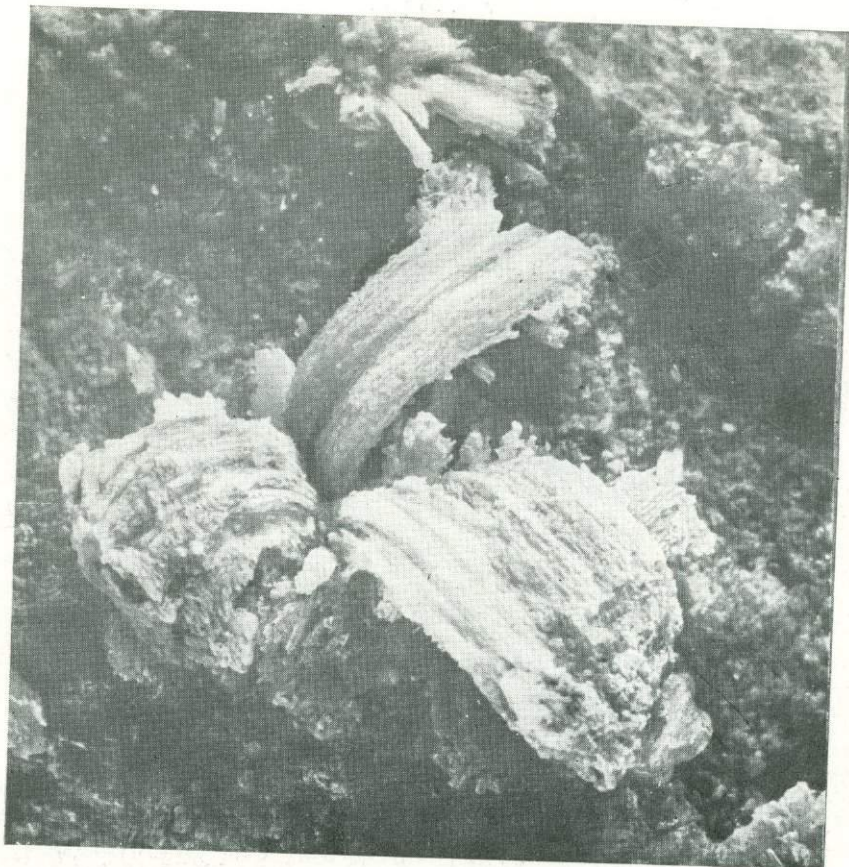


Таблица X

Нитевидные кристаллы гипса, образующие параллельноволокнистые изогнутые сростки — антодит — на известняке. Пещера Каптар-Хана, ТуркмССР. Увелич. 2 раза.

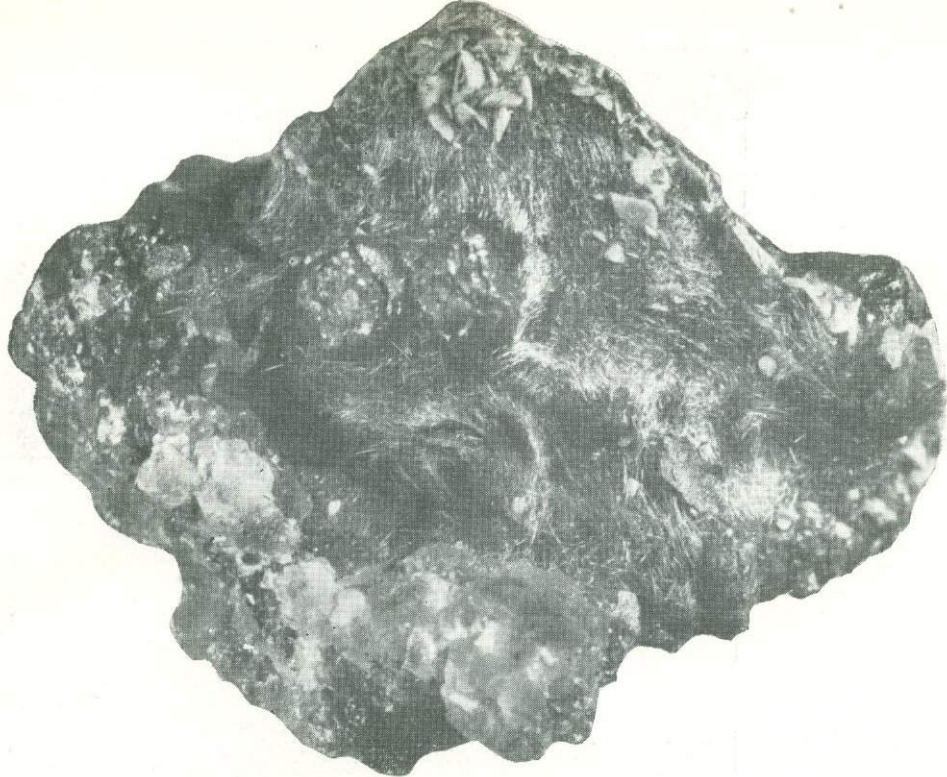


Таблица XI

Нитевидные кристаллы буланжерита, образующие спутанноволокнистый (ватаобразный) агрегат на кальците (внизу) и доломите (вверху). Трепча, ФНРЮ. Увелич. 3 раза.

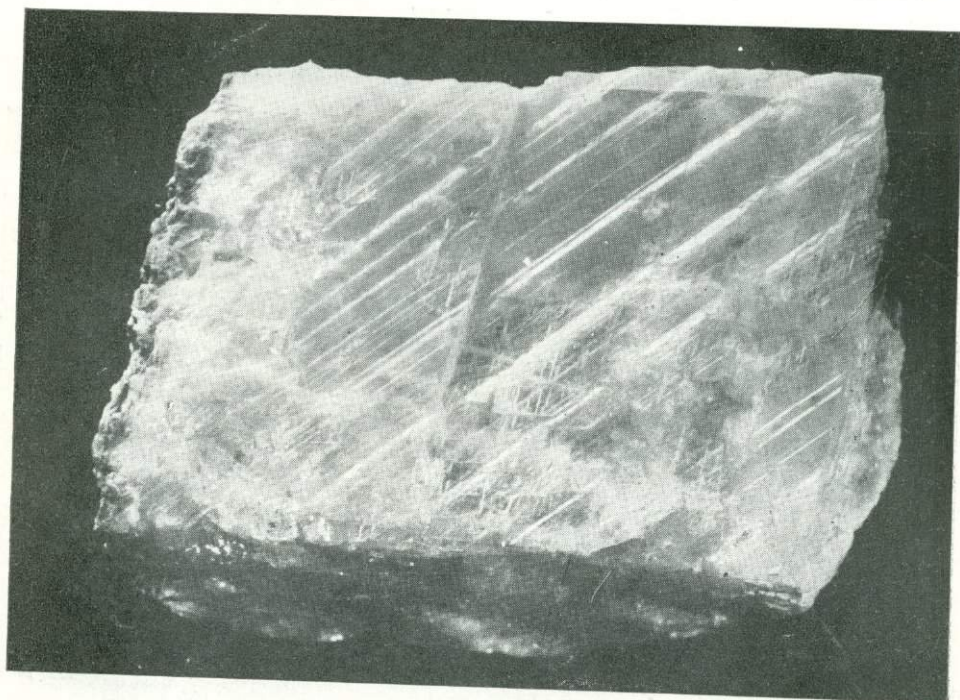


Таблица XII

Штриховка на ромбоэдрических спайных плоскостях кальцита — след двойниковых швов полисинтетических механических двойников. Слюдянка, Иркутская обл. Увелич. 1,25 раза.

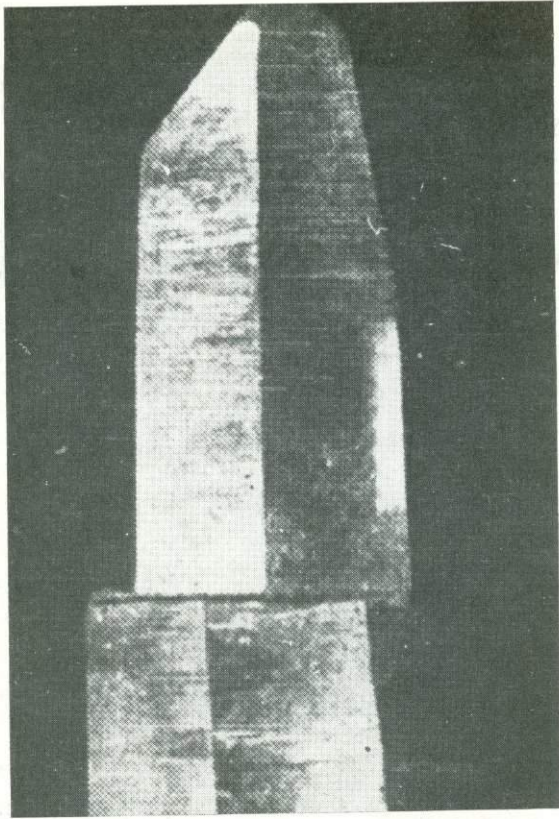


Таблица XIII

Кристалл кварца с верхней частью, перемещенной
путем сдвига. 0,8 натур. велич. Барнавадж, Памир.

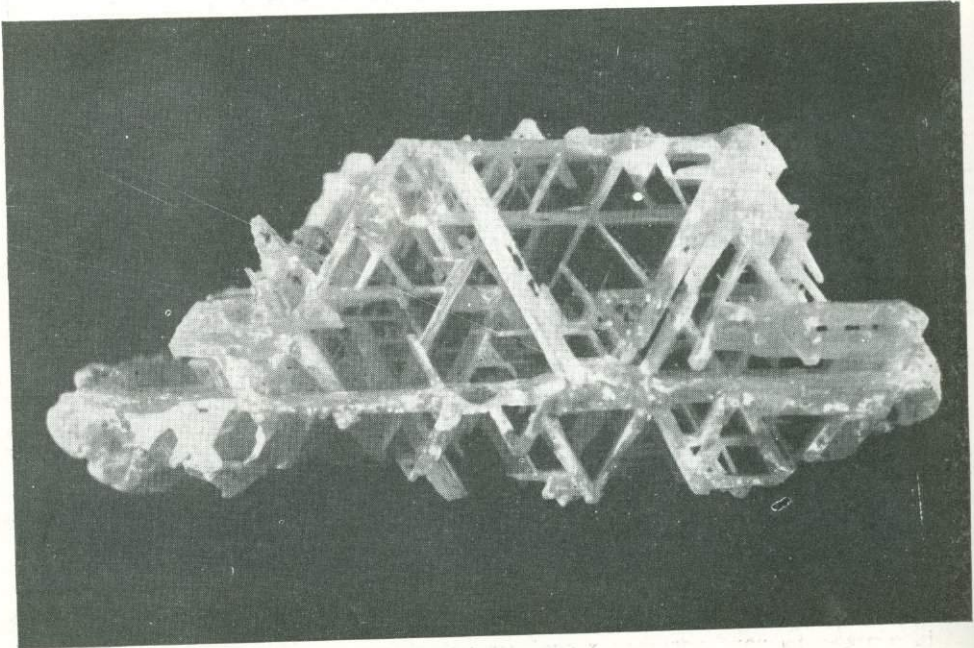


Таблица XIV

Решетчатый полисинтетический тройник церуссита. Маджарово, НРБ. Увелич. 5 раз.

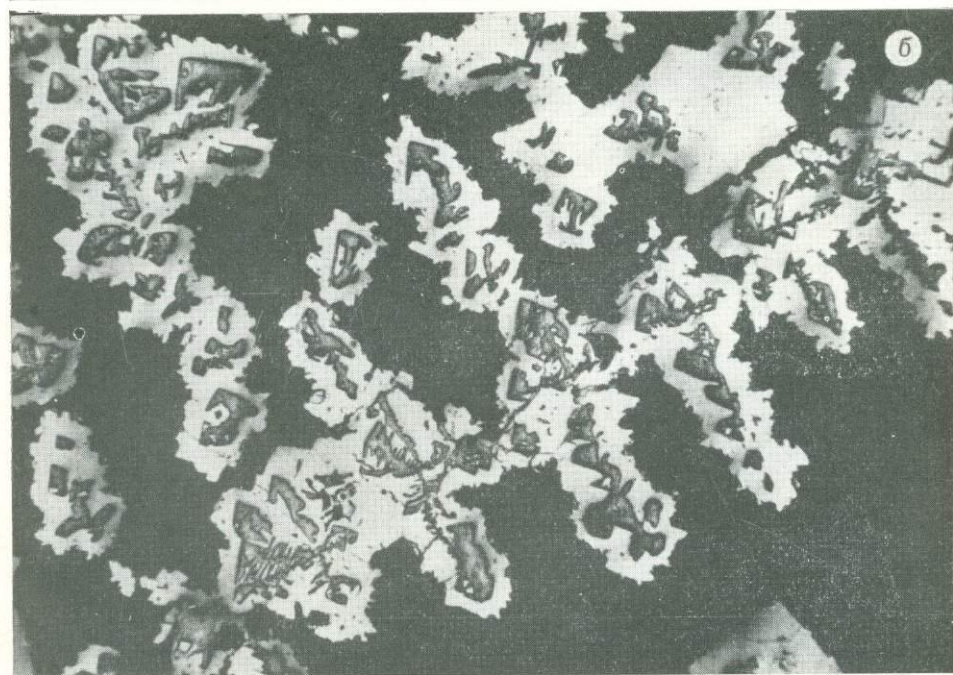
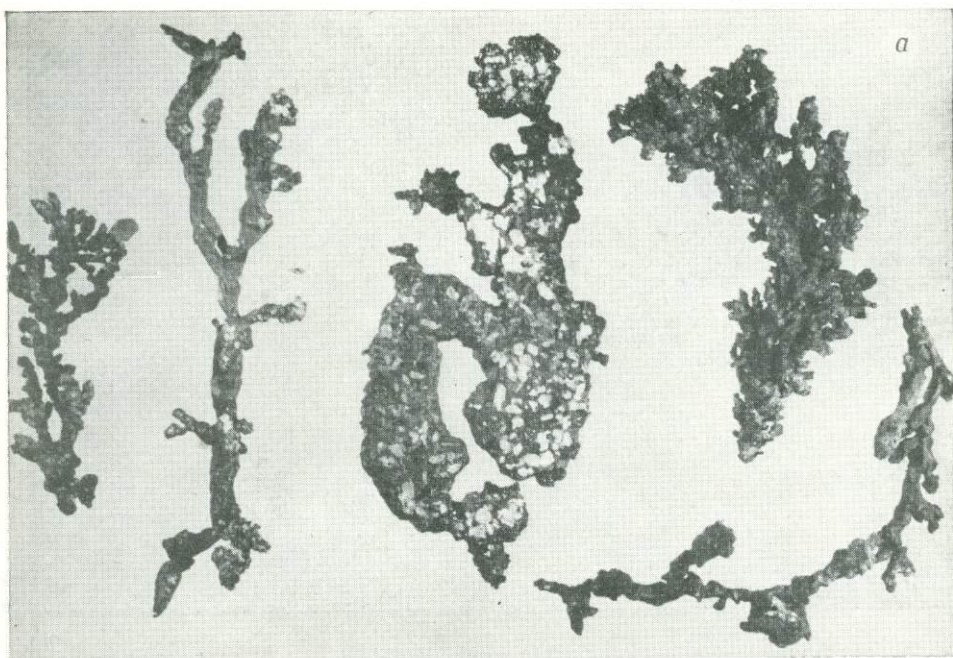


Таблица XV

Объемные дендриты: *a* — самородная медь, Центральный Казахстан, натур. велич.; *b* — самородный висмут (серая центральная часть дендрита), на который нарастают арсениды кобальта, никеля и железа (белое), черное — кварц. Яхимов, ЧССР; полированный шлиф; увелич. 15 раз.

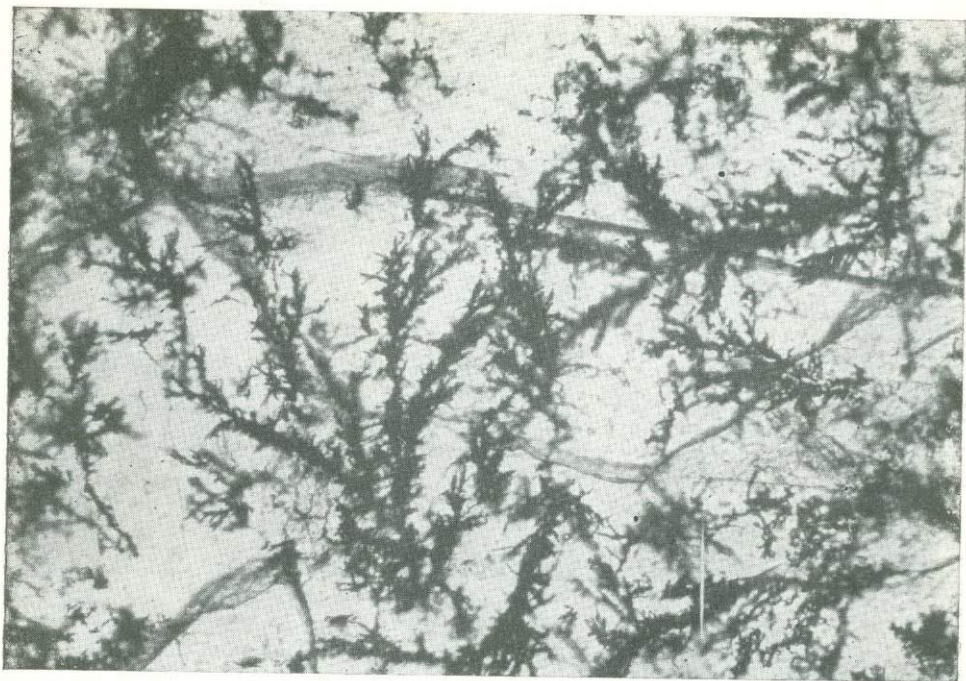


Таблица XVI

Пленочные дендриты киновари на кальците. Акташское месторождение, Алтай. Натур. велич.

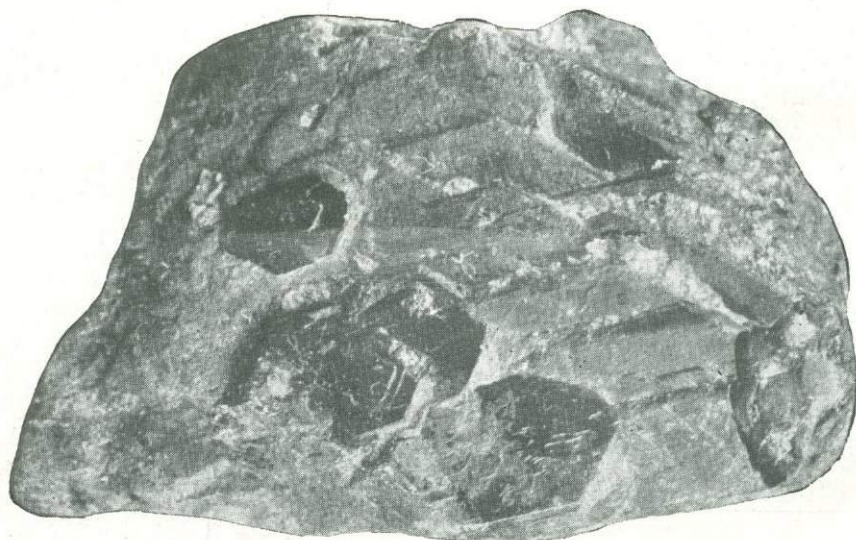


Таблица XVII

Эпитаксическое нарастание пластинчатых кристаллов колумбита на самарскит. Ильменские горы, Урал. Увелич. 4 раза.

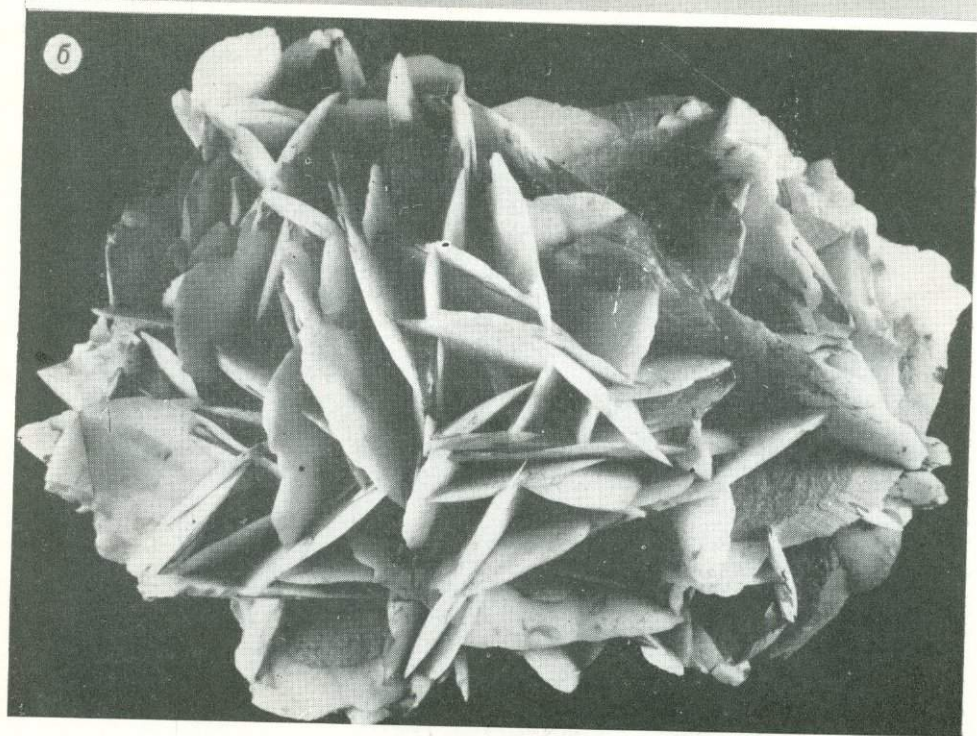
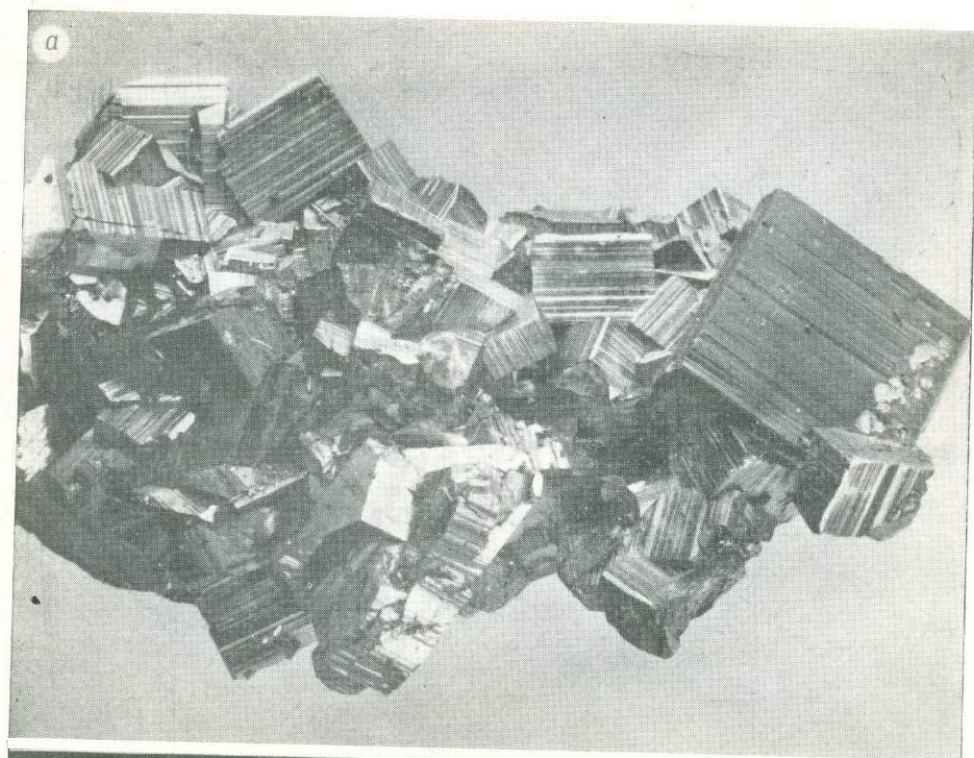


Таблица XVIII

Друза кубических кристаллов пирита с хорошо проявленной штриховкой роста на гранях кристаллов (а), Березовское месторождение, Свердловская обл., натур. велич. и друза тонкопластинчатых кристаллов кальцита — «папиришната» (б). Тетюхе, Приморский край, уменьш. 2 раза.

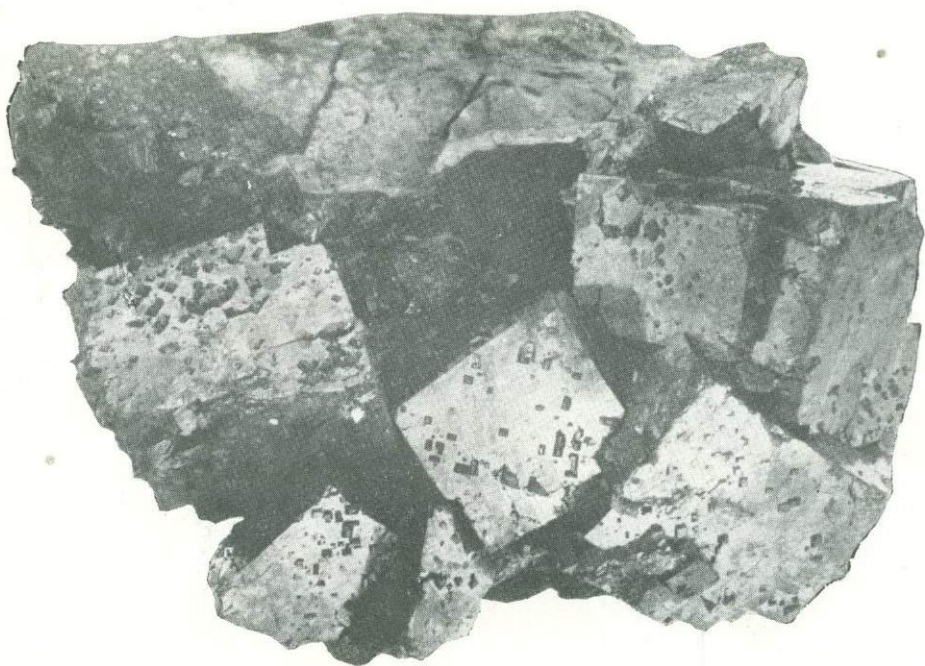


Таблица XIX

Автоэпитаксическое нарастание мелких кубооктаэдров галенита на грани куба ранее выделившихся кристаллов. Три Стейт, США. Natur. велич.

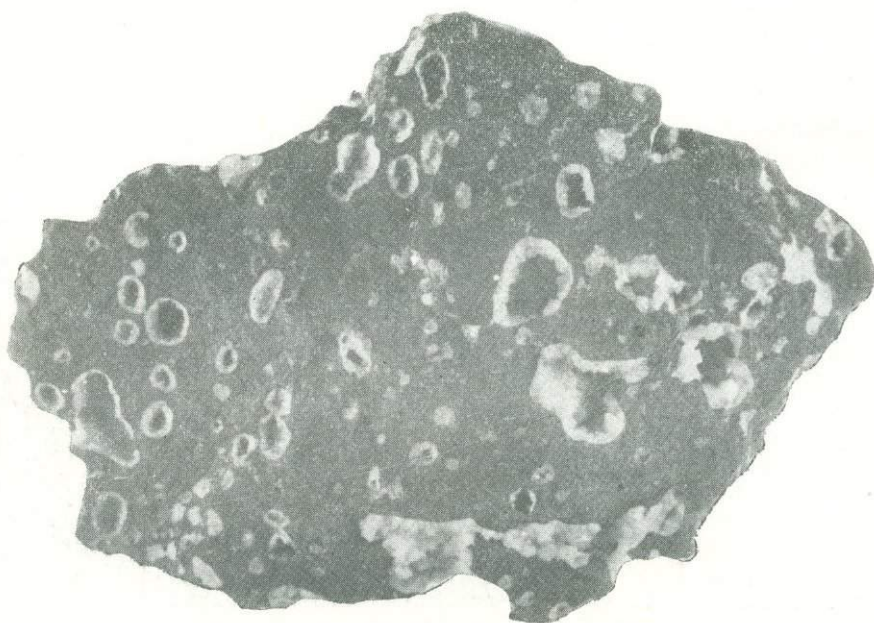


Таблица XX

Газовые пустоты в базальте с друзочками мелких кристаллов хабазита на стенках. Южное Прибайкалье. Natur. велич.

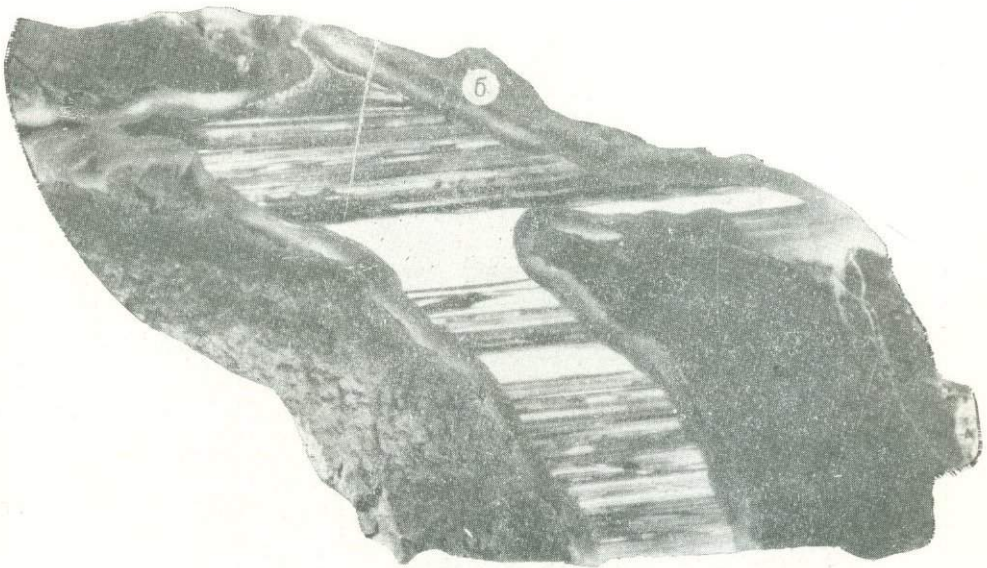


Таблица XXI

a — жеода агата с зонально-концентрическим строением. Окр. дер. Смирновка на р. Амур, увелич. 1,5 раза, *b* — секрция агата с зонально-концентрическими (по контакту) и горизонтальными слоями (в центральной части). Сихотэ-Алинь, уменьш. 1,5 раза.



Таблица XXII

Бурая стеклянная голова — натечное почковидное выделение гидрогетита. Хорошо видна гладкая блестящая поверхность и радиально-лучистое строение агрегата. Урал. 1/2 натур. велич.

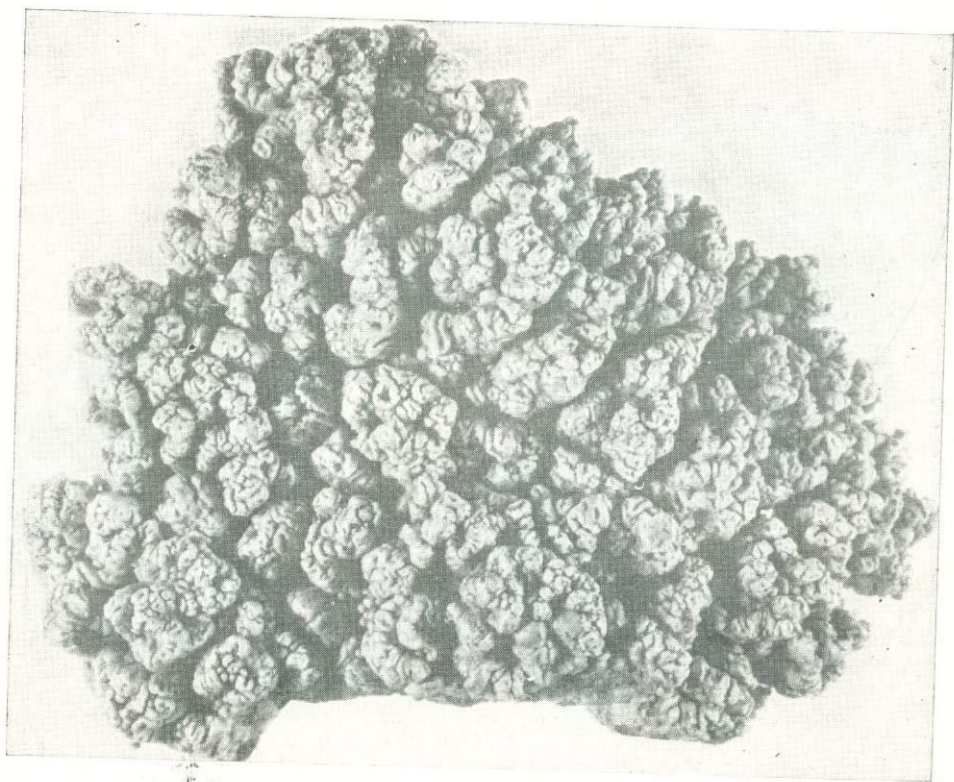


Таблица XXIII

Гейзерит — кремнезем, выделившийся из горячего вулканического источника — гейзера. Долина Гейзеров, Камчатка. 1/2 натур. велич.

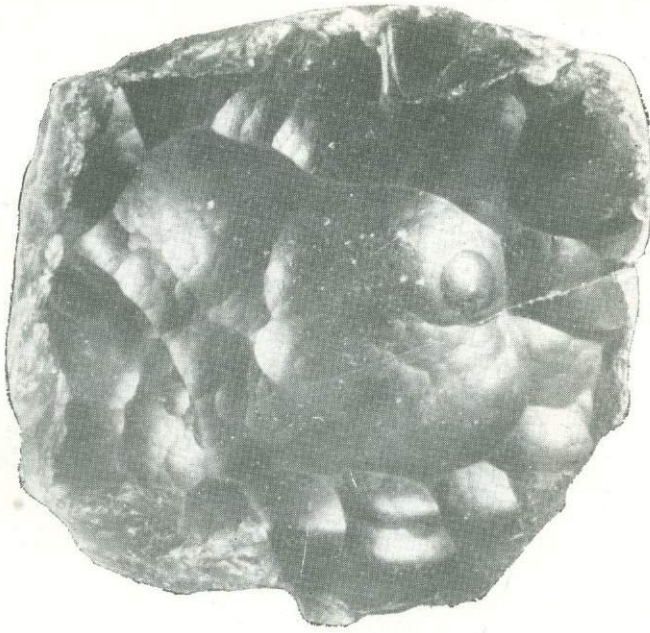


Таблица XXIV

Поверхность почковидного выделения халцедона натечного происхождения, выстилающего внутреннюю часть халцедонной секрции. Еравнинские озера, БурАССР. Натур. велич.

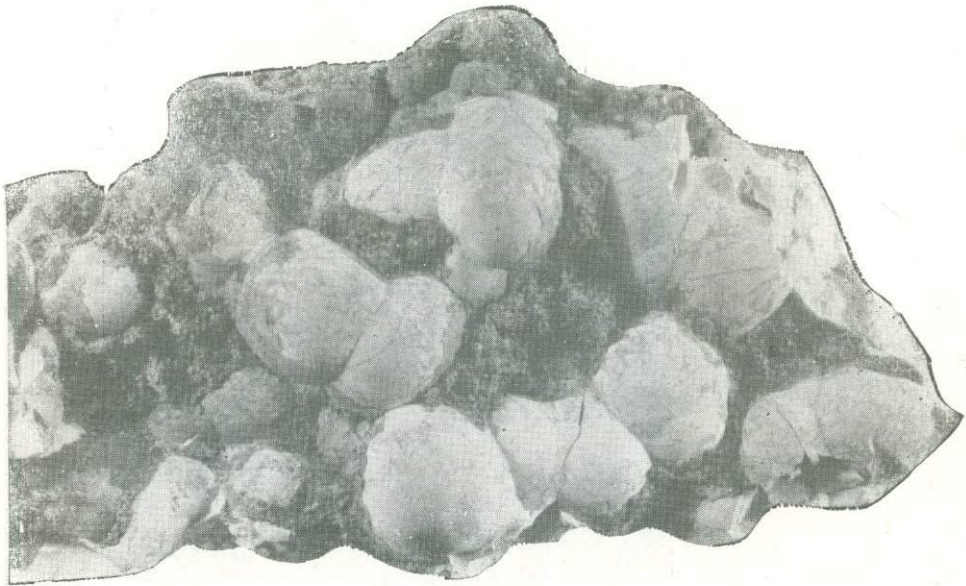


Таблица XXV

Почковидные выделения опала с характерными трещинами усыхания. Р. Нижняя Тунгуска, Эвенкийский нац. окр., Красноярский край. Натур. велич.

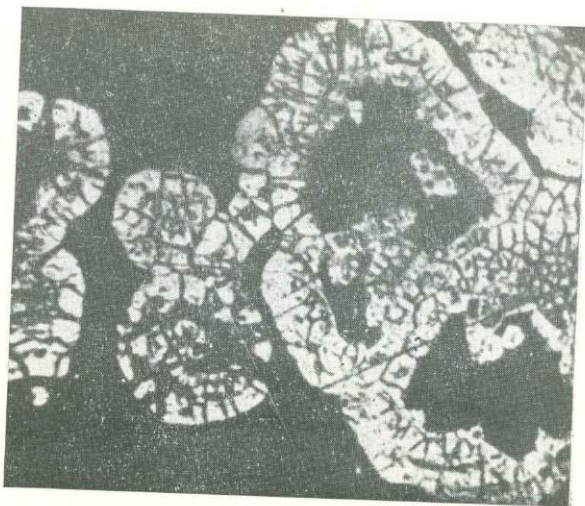
Таблица XXVI

Сосульки (сталактиты) гидрогетита на поверхности натечного агрегата. Урал. Уменьш. 1,5 раза.



Таблица XXVII

Колломорфный настуран с трещинами синерезиса, заключенный в барите. Увелич. 50 раз.



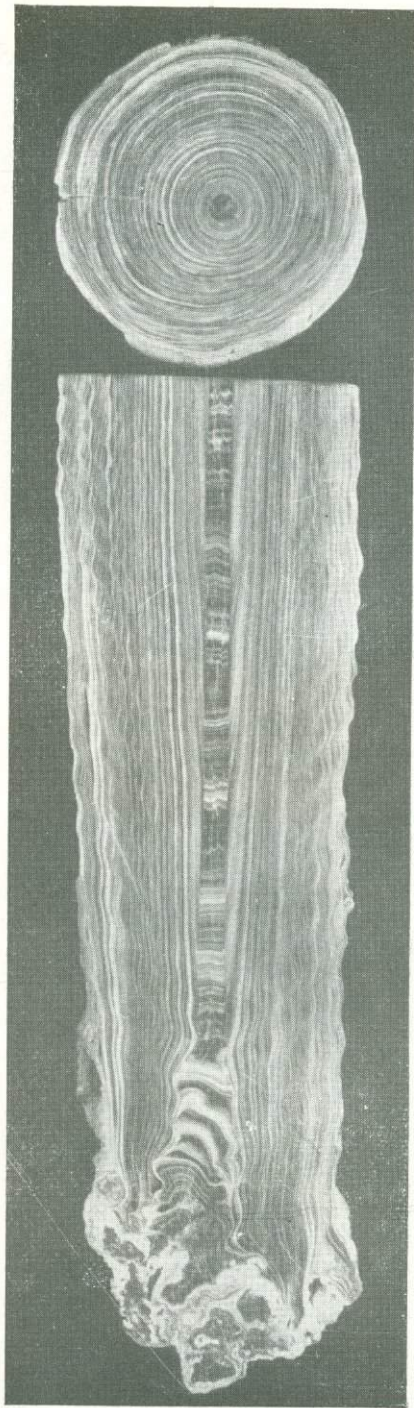


Таблица XXVIII

Поперечный и продольный разрезы
кальцитового сталактита. Караколь-
ская пещера, Алтай. Натур. велич.



Таблица XXIX

Натечный агрегат самородной серы, возникший при попадании расплавленной серы в вулканическое озеро. Вулкан Эбеко, о Парамушир, Курильские острова. Натур. велич.

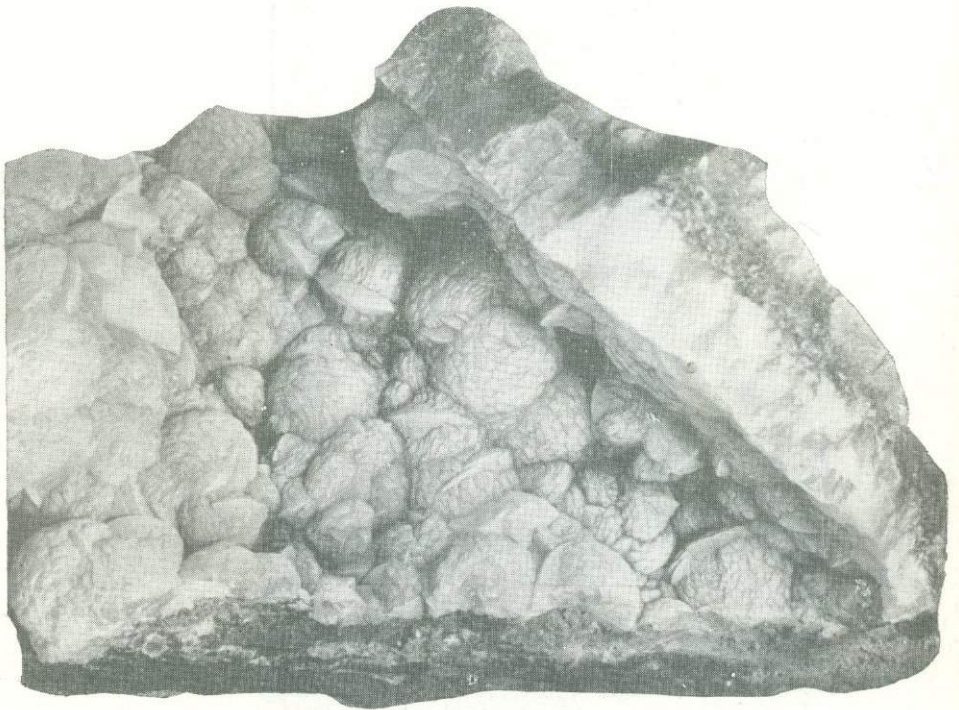


Таблица XXX

Сферолиты пренита с хорошо видимой чешуйчатой гребнеобразной скульптурой. Патерсон, Нью Джерси, США. Натур. велич.

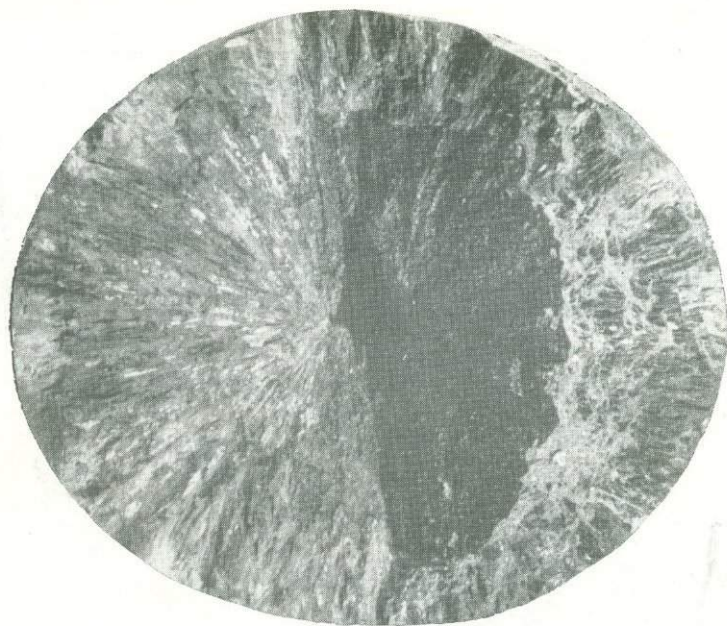


Таблица XXXI

Конкреция фосфорита; поперечный скол. Хорошо видно радиально-лучистое строение и полость (правая темная часть образца). Подолия, УССР. Натур. велич.

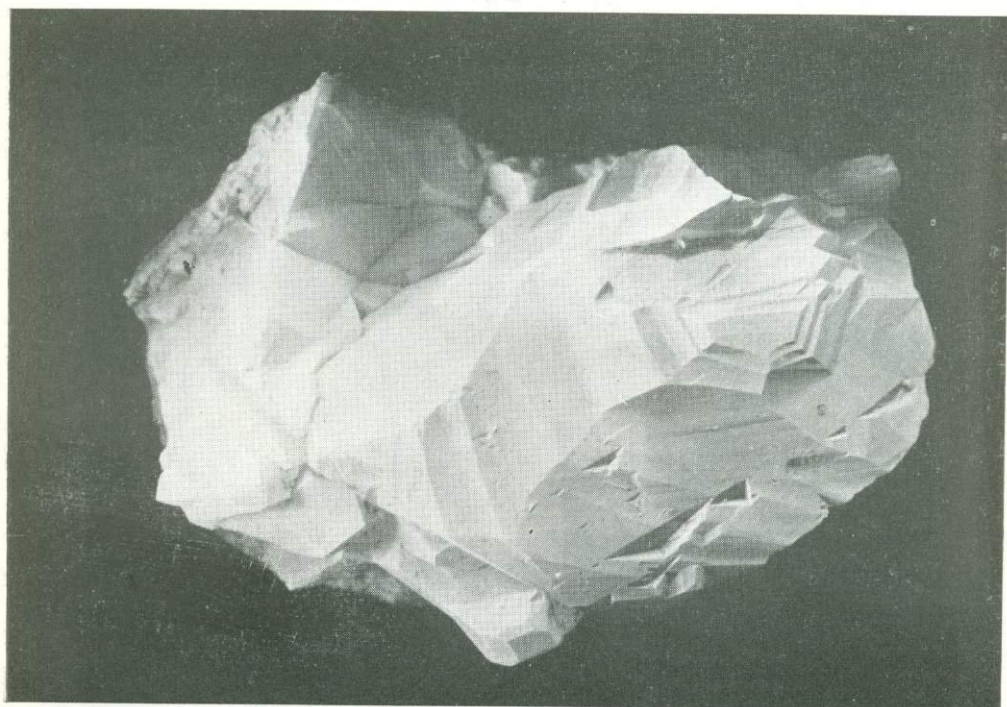


Таблица XXXII

Индукционная поверхность кристалла апофиллита. Р. Нидым, Красноярский край. Увелич. 1,5 раза.

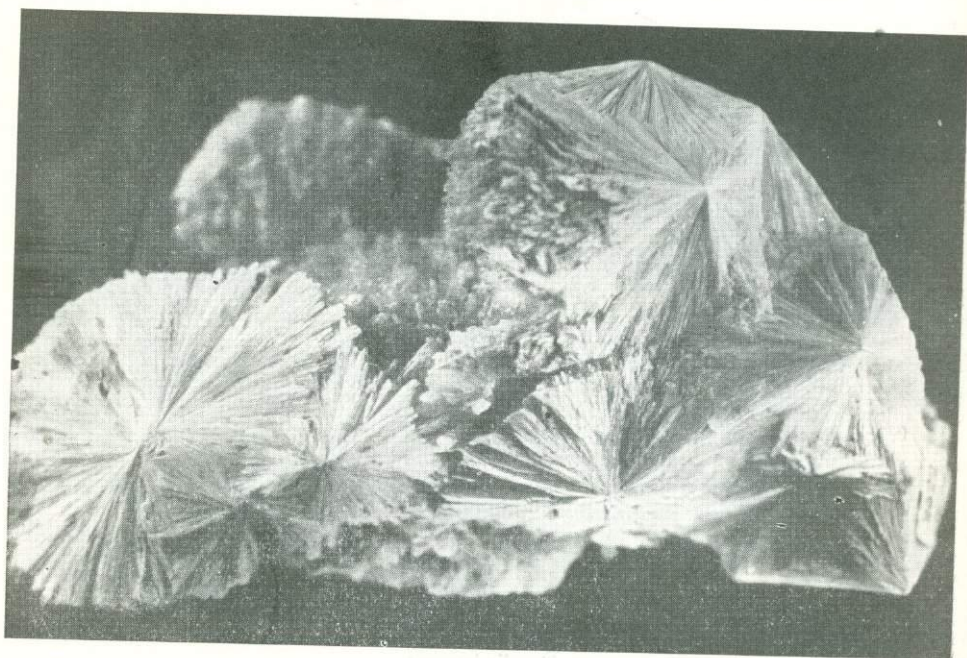


Таблица XXXIII
Сферолиты гидроборацита и характер индукционной поверхности между ними. Северо-Западный Казахстан. Увелич. 1,5 раза.

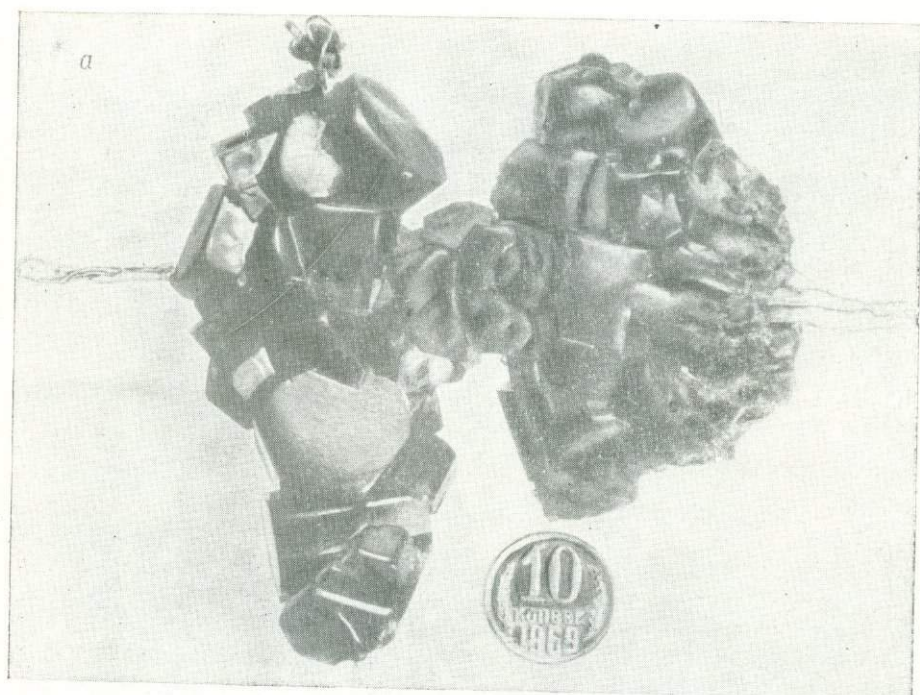
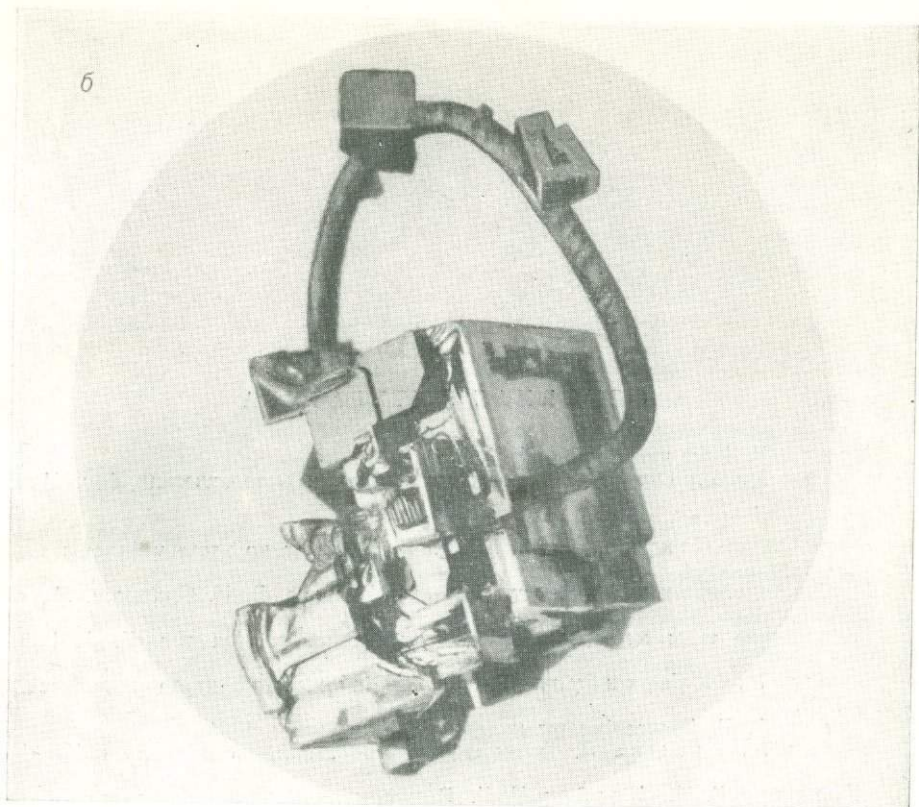


Таблица XXXIV
Кристаллы синтетических минералов: *а* — друза изумруда, полученная из раствора в расплаве; *б* — кристаллы галенита (PbS), полученные гидротермальным путем, увелич.



4 раза; в — спутанноволокнистый агрегат нитевидных кристаллов амфибол-асбеста, выращенных из гидротермальных высококонцентрированных растворов, увелич. 10 раз.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бакли Г. Рост кристаллов. М., ИЛ, 1954.
- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд. АН СССР, 1947.
- Божий Г. Б. Кристаллохимия. М., 1960.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Наука», 1964.
- Генезис эндогенных рудных месторождений. Под ред. В. И. Смирнова. М., «Недра», 1968.
- Генетические типы месторождений редких элементов. Под ред. К. А. Власова. М., «Наука», 1965.
- Брегг У., Кларибулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967.
- Булах А. Г. Расчет формул минералов. М., «Недра», 1964.
- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М., «Мир», 1969.
- Гарреле Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
- Годлевский М. Н. Методика составления физико-химических диаграмм. М., «Недра», 1965.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Львов, 1961.
- Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., «Недра», 1966.
- Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950.
- Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., 1962.
- Керн Р., Вайстрод А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир», 1966.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд. АН СССР, 1957.
- Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Изд. АН СССР, 1960.
- Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. М., «Наука», 1971.
- Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. Харьков, 1961.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Полинг Л. Природа химической связи. М., ИЛ, 1947.
- Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Под ред. Бетехтина. М., Изд. АН СССР, 1953.
- Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., 1967.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.—Л., ОНТИ НКТП СССР, 1936.
- Соболев В. Введение в минералогии силикатов. Львов, 1949.
- Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Л., 1957.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии. М., «Высшая школа», 1968.
- Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М., ИЛ, 1963.
- Эванс Р. Введение в кристаллохимию. М.—Л., Госхимиздат, 1948.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		5
<i>Часть I. Внутреннее строение и особенности химического состава минералов</i>		
Глава 1.	О кристаллической структуре минералов	7
§ 1.	Понятие о кристаллической решетке	7
§ 2.	Принцип плотнейшей упаковки	8
§ 3.	Пустоты в плотнейшей упаковке	10
§ 4.	Понятие о координационном числе	11
§ 5.	Способы изображения кристаллических структур	12
§ 6.	Типы кристаллических структур	14
§ 7.	Связь между геометрическими особенностями структуры минералов и их свойствами	14
Глава 2.	Типы химической связи и их структурная характеристика	15
§ 1.	Ионная связь	16
§ 2.	Ковалентная (гомеополярная) связь	19
§ 3.	Металлическая связь и ее структурная характеристика	22
§ 4.	Ван-дер-ваальсова (остаточная) связь; водородная связь	22
§ 5.	Связи промежуточного характера	24
§ 6.	Зависимость физических свойств минералов от типа химической связи	26
Глава 3.	Энергия кристаллической решетки	27
§ 1.	Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки	27
§ 2.	Теоретические формулы для энергии кристаллической решетки	28
§ 3.	Зависимость физических свойств минералов от энергии кристаллической решетки	30
Глава 4.	Полиморфизм	32
§ 1.	Основные понятия	32
§ 2.	Полиморфизм и диаграммы состояния однокомпонентных систем	33
§ 3.	Другие факторы, влияющие на полиморфные превращения	35
§ 4.	Метастабильные состояния; параморфозы	36
§ 5.	Полиморфизм и политипизм	36
Глава 5.	Изоморфизм	38
§ 1.	Основные понятия	38
§ 2.	Свойства изоморфных смесей	39
§ 3.	Поведение изоморфных и неизоморфных смесей при плавлении и диаграммы состояния двойных систем	41
§ 4.	Кристаллохимические факторы изоморфизма	49
§ 5.	Термодинамические и химические факторы изоморфизма	52
§ 6.	Двойные и более сложные соединения	53
Глава 6.	Аморфное, коллоидное и метамиктное состояние	54
§ 1.	Аморфное состояние	54
§ 2.	Коллоидное состояние	55
§ 3.	Метамиктное состояние	57
Глава 7.	Роль воды в минералах	58
Глава 8.	Расчет формул минералов по результатам химического анализа	61
§ 1.	Общие положения	61
§ 2.	Пересчет результатов химических анализов силикатов на кристаллохимические формулы	64
§ 3.	Пересчет анализов при неизвестной кристаллохимической формуле	70

Часть II. Процессы образования (генезиса) минералов

Глава 1.	Основные сведения о физико-химическом равновесии	73
§ 1.	Термодинамические системы и состояние равновесия	73
§ 2.	Основные правила, которым подчиняется состояние равновесной термодинамической системы	77
	Принцип Ле-Шателье	77
	Правило фаз (правило Гиббса)	78
§ 3.	Физико-химические диаграммы	79
§ 4.	Понятие парагенезиса минералов	84
§ 5.	Особенности минералообразующих процессов и условия применения к ним учения о физико-химическом равновесии	86
Глава 2.	Некоторые методы парагенетического анализа	89
§ 1.	Диаграммы состав — парагенезис	89
§ 2.	Диаграммы химический потенциал — парагенезис	95
§ 3.	Мультидиаграммы	96
§ 4.	Использование парагенетических диаграмм для выяснения условий образования минералов	100
§ 5.	Идеальные и реальные условия образования минералов	102
§ 6.	Температура и давление процессов минералообразования	104
Глава 3.	Типы минералообразующих процессов	105
§ 1.	Введение	105
§ 2.	Магматические процессы	106
§ 3.	Пегматитовый процесс	116
§ 4.	Вулканические эксгаляции (возгоны)	122
§ 5.	Контактные процессы	123
	Фенитизация	125
	Альбитизация (образование апогранитов)	126
	Образование грейзенов	127
	Образование скарнов	128
§ 6.	Гидротермальные процессы	130
§ 7.	Экзогенные процессы	138
	Процессы выветривания	139
	Процессы осадконакопления	142
	Биогенные процессы	146
§ 8.	Метаморфические процессы	147
Часть III. Процессы образования минеральных индивидов и агрегатов (онтогения минералов)		
Глава 1.	Явления роста минеральных индивидов	150
§ 1.	Введение	150
§ 2.	Механизм свободного роста кристаллов	150
§ 3.	Дефекты роста	152
§ 4.	Взаимодействие растущего кристалла с примесями	156
§ 5.	Связь между симметрией среды и внешней формой кристалла	161
§ 6.	Нитевидные кристаллы	166
§ 7.	Метакристаллы	169
Глава 2.	Изменения минеральных индивидов	173
§ 1.	Физические изменения	173
§ 2.	Растворение минеральных индивидов	178
§ 3.	Изменения в результате химических реакций	180
§ 4.	Перекристаллизация	184
Глава 3.	Онтогения минеральных агрегатов	188
§ 1.	Введение	188
§ 2.	Кристаллохимические закономерные сростания	188
§ 3.	Физически закономерные сростания	191
§ 4.	Поверхности соприкосновения минеральных индивидов в агрегатах	198
§ 5.	Изменения минеральных агрегатов	200
Глава 4.	Некоторые методы изучения генезиса и онтогении минералов	201
§ 1.	О критериях возрастных соотношений минералов	201
§ 2.	Использование включений в минералах для решения генетических вопросов	203
§ 3.	Типоморфные минералы и типоморфные признаки	208
§ 4.	Экспериментальное изучение минералов, парагенетических ассоциаций, условий их образования	214
Предметный указатель		216
Приложения: 1. Важнейшие парагенетические ассоциации минералов		220
2. Фототаблицы		233
Основная литература		254

Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
34	3 снизу	давление до P_a	давление до P_0
40	4 снизу	Fe^{2+} , Fe^+ , Mn ,	F^{2+} , Fe^{3+} , Mn ,
43	18 сверху	T — твердое	$Tв$ — твердое
66	Табл. 1, примечание	$(HO)_{1,22}$	$(OH)_{1,22}$
96	5 сверху	осями μ_S и μ	осями μ_S и μ_O
127	8 снизу	накладывающиеся	накладывающиеся
190	Рис. 87	$m - \{\bar{1}010\}$ $s - \{1121\}$	$m - \{10\bar{1}0\}$ $s - \{1121\}$

А. А. Годовиков. Введение в минералогию

ПЗ
вып. 164