



ГЕОХИМИЯ • МИНЕРАЛОГИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Национальный комитет геологов
Советского Союза

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНГРЕСС

XXVI сессия

Доклады советских геологов

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛОГИЯ

6816
3189



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1980



ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR
MINISTRY OF GEOLOGY OF THE USSR
National Committee of geologists of the Soviet Union
INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS
XXVI session
Report of soviet geologists

GEOCHEMISTRY. MINERALOGY

Ответственные редакторы:

академик Ф.В. Чухров,
член-корреспондент АН СССР
В.Л. Барсуков

Editors-in-chief:

F.V. Chukhrov,
Vict. J. Barsukov

УДК 550.4; 551.12

А.Б. РОНОВ

СТРОЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ОСАДОЧНОЙ ОБОЛОЧКИ ЗЕМЛИ

Предлагаемая схема строения и развития осадочной оболочки (стратисферы) получена в результате обобщения эмпирических фактов геологии и геохимии на основе количественных оценок объемов, масс, распространенностей и химических составов слагающих ее пород [3,5–12, 14–16].

В концентрической структуре Земли стратисфера образует самую внешнюю твердую оболочку, сложенную слоистыми осадочными и вулканическими породами. Она залегает на кристаллической коре и контактирует сверху с атмосферой или с водами морей и океанов. Такое положение оболочки определяет сравнительно низкие значения параметров P и T на ее поверхности и постепенное их нарастание с глубиной. Подобно океану стратисфера не образует сплошного слоя на поверхности Земли. Она выклинивается в направлении к древним щитам и к срединным океаническим хребтам. Из 49 млн км² площади материков и островов осадочный чехол покрывает лишь 119 млн км², т.е. 80% общей площади суши. На материках осадочная оболочка залегает на "гранитном" слое и сложена породами преимущественно фанерозойского и верхнепротерозойского возраста. В океанах она залегает на базальтовом слое и значительно уступает по своему стратиграфическому охвату континентальной части осадочной оболочки. Самые древние осадки, вскрытые глубоководным бурением, относятся к верхней юре и покрываются отложениями мела, палеогена, неогена и четвертичной системы. Их возраст и мощность закономерно убывают к срединным океаническим хребтам [19].

До сих пор остается загадкой существуют ли океанические осадки древнее юрских? Странники теории тектоники плит утверждают, что такие осадки накапливались в геологическом прошлом, но впоследствии были уничтожены (ассимилированы) в зонах субдукции при поддвижении океанической коры под континент. Я не уверен в правильности этих представлений. Не лишено вероятности, что в глубоких котловинах океанов (особенно Тихого) в основании I сейсмического слоя, а также внутри толщи II базальтового слоя могли сохраниться древние океанические осадки раннемезозойского и палеозойского возрастов. Вопрос остается открытым и будет снят лишь после полного разбуривания толщ I и II сейсмических слоев в разных структурных зонах Мирового океана.

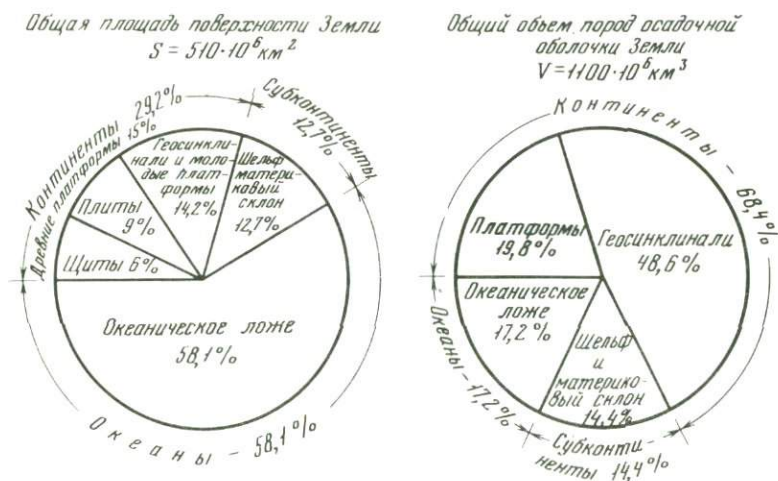
Мощность осадочной оболочки колеблется на площади в широких пределах, сообразно с изменениями структуры континентов и океанов. Реальные ее колебания достигают амплитуды в 20–30 км и более, с максимумами в геосинклиналях, краевых платформенных впадинах (типа Прикаспийской) и в глубоких прогибах шельфа. В среднем же для всей Земли мощность стратисферы равна 2,2 км, что составляет всего лишь 1/3000 радиуса планеты. Средние мощности стратисферы последовательно уменьшаются в ряду глобальных структур от континентов (5 км) к шельфу и материковому склону (2,5 км), а затем к океаническому ложу (0,4 км). На континентах они убывают от геосинклиналей (12,4 км) к платформам (2,4 км).

Общий объем пород осадочной оболочки, по данным последних изменений, оценивается в 1100 млн. км³, что составляет около 11% объема земной коры и 0,1% общего объема Земли. Таковы масштабы рассматриваемого объекта.

В распределении объемов пород на площади крупнейших глобальных структур отчетливо выражены неравномерность и диспропорция (рис. 1), отражающие, по-видимому, асимметрию и глубинную неоднородность строения планеты. Основная масса пород оболочки (около 70%) сосредоточена на материках, занимающих лишь 29% земной поверхности. Вместе с шельфом и материковым склоном континентальный блок контролирует 83% объема пород оболочки, охватывая при этом лишь 42% площади планеты. На ложе океана, занимающее 58% площади Земли, приходится лишь 17% общего объема стратисферы.

В пределах каждой из глобальных структур также проявляется эта неравномерность. Так, например, на континентах ярко выражены две системы неоднородностей. Первая связана с делением материков на два блока – Лавразию и Гондвану, которые отличались друг от друга в неогее, т.е. в фанерозое и позднем протерозое, режимом эпейрогенических движений. На материках Лавразии (Европа, Азия, Северная Америка), занимающих около половины суммарной площади континентов, залегает 3/4 общего объема пород континентальной части оболочки, тогда как на материках Гондваны (Африка, Южная Америка, Австралия) всего лишь 1/4. К этому следует добавить, что 2/3 общей площади континентальных щитов сосредоточено именно здесь. Характерно также, что на материках Гондваны лишь половина общего объема пород тяготеет к геосинклиналям, тогда как в Лавразии геосинклинальные отложения составляют 3/4 общего их объема. Весьма показательны отличия в пропорциях пород между этими блоками. На Гондване гораздо шире представлены терригенные формации, слагающие более 75% общего объема отложений неогее, а в Лавразии – лишь немногим более половины. При этом доля континентальных осадков и наземных вулканитов на Гондване вдвое выше, чем в Лавразии, где значительно шире представлены карбонатные породы, эвапориты и продукты подводного вулканизма. Все это вместе взятое свидетельствует о более высокой активности в неогее погружений земной коры в Лавразии и ее поднятий в Гондване.

Вторая система неоднородностей в распределении объемов осадочной



Р и с. 1. Распределение общей площади земной поверхности и общего объема пород осадочной оболочки Земли между континентами, субконтинентами и океанами

оболочки континентов связана с существованием тектонической зональности и разными скоростями седиментации на платформах и в геосинклиналиях. Почти 3/4 общего объема оболочки сосредоточено в геосинклиналиях, передовых и межгорных прогибах и лишь 1/4 на платформах. Различия между стабильными и активными зонами коры континентов сказываются и в пропорциях слагающих их пород. В геосинклиналиях гораздо шире представлены вулканические и кремнистые породы, а на платформах — обычные типы осадочных пород. Однако, если исключить из рассмотрения эффузивы, как породы генетически не связанные с осадочной оболочкой, то крупные расхождения в распространенности важнейших типов осадочных пород сходят практически на нет, если не считать более высокого содержания эвапоритов на платформах и кремнистых пород в геосинклиналиях. Я не говорю о качественных различиях, которые сказываются на существовании специфических разновидностей пород, присущих платформенным и геосинклинальным областям [17], а также о существенных отличиях в минералогических ассоциациях пород и их химических составах [9, 10].

Значительные неоднородности в распределении объемов и в распространенности формаций наблюдаются по вертикальному разрезу осадочной оболочки континентов. Они проявляются прежде всего в том, что отсутствует пропорциональность между объемами пород крупнейших стратиграфических комплексов неогена и их абсолютной длительностью. Так, например, почти половина общего объема пород стратисферы континентов заключена в палеозойских толщах, накопление которых охватило лишь 20% общей длительности неогена (1,6 млрд. лет). В противоположность этому в верхнем протерозое находится лишь 16% объема пород оболочки, а длительность этого стратиграфического подразделения значительно превышает половину общей длительности неогена (64%)

По стратиграфическому разрезу происходят существенные сдвиги в пропорциях формаций. Они особенно контрастны, если сравнивать фанерозойский и верхнепротерозойский срезы оболочки. В верхнем протерозое господствуют терригенные породы (80%) при ограниченном развитии карбонатных (11%) и вулканических (8%) пород и ничтожном распространении эвапоритов (0,3%). В фанерозойских же толщах роль терригенных пород более скромная (59%), тогда как карбонаты и вулканиты имеют вдвое большую распространенность (23% и 16% соответственно), а количество эвапоритов в три раза выше, чем в протерозое.

В среднем для осадочной оболочки континентов устанавливается следующий ряд распространенностей пород: глины и глинистые сланцы (42%) — песчаные породы (21%) — карбонаты (20%) — вулканические породы (15%) — кремнистые породы и эвапориты (по 0,9%).

Фундаментальной особенностью пород стратисферы является отчетливо выраженное отличие их состава от среднего состава пород "гранитной" оболочки, которые служили одним из главных источников вещества осадков, по крайней мере для последних полутора миллиардов лет земной истории. Это отличие прежде всего проявляется в резко повышенном содержании в стратисфере и непосредственно связанной с ней гидросфере воды, углекислоты, органического углерода, а также серы, хлора, фтора, бора и других "избыточных" летучих, что рассматривается всеми геохимиками как указание на их непосредственное выделение из мантии в процессе ее дегазации [1, 2, 18, 21]. Другой важной особенностью состава осадочных пород является высокое содержание в них кальция, что до сих пор остается самой загадочной чертой геохимии поверхностных оболочек, несмотря на многие попытки объяснить эту загадку. Весьма характерно также сдвинутое в пользу калия отношение натрия к калию, не компенсируемое избытком натрия в океане, что приводит к некоторому дефициту натрия в стратисфере и гидросфере вместе взятых относительно "гранитной" оболочки. Эта особенность является также проблемой, требующей специального исследования.

Окислительные условия на земной поверхности определяют более высокое отношение окисного железа к закисному в осадочных породах, а также повышенное содержание в них сульфатной серы. Все эти особенности наиболее ярко выражены в платформенных осадках, являющихся продуктами глубокого выветривания и далеко зашедшей поверхностной дифференциации. В отличие от них геосинклинальные осадки, обогащенные основным вулканогенным материалом, в силу условий эрозии и седиментации (большие скорости), подверглись значительно меньшим изменениям (особенно пески) и по своему составу ближе к исходным материнским породам, среди которых весьма значительную роль играют основные эффузивы глубинного происхождения [9, 10]. Если принять во внимание то, что с увеличением геологического возраста осадочных толщ увеличивается вклад геосинклинальных и, в частности, эвгеосинклинальных пород в общий баланс осадков, то роль основного материала должна проявиться еще более отчетливо [16].

Средний химический состав осадков I слоя океанов заметно отличается от среднего состава пород осадочной оболочки континентов прежде

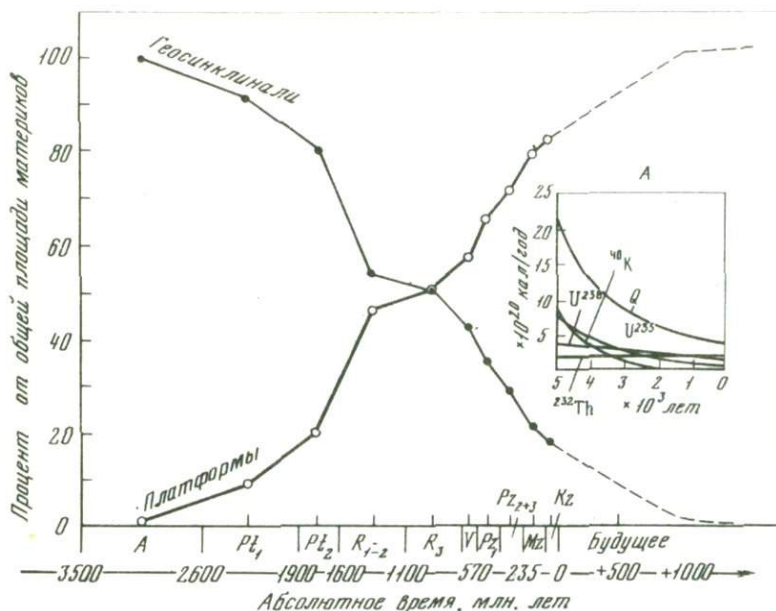


Рис. 2. Общая тенденция к сокращению площади геосинклиналей и росту площади платформ в пределах современных материков (по А.Б. Ронову [8] с дополнениями). На врезке (А) показано выделение изотопами радиогенного тепла в прошлом Земли. По оси ординат отложены величины радиоактивного тепла (по Г.В. Войткевичу [22])

всего своими более высокими содержаниями карбонатных составляющих (CaO и CO_2), пониженными концентрациями таких терригенных компонентов, как Al_2O_3 и TiO_2 и сдвинутым в пользу натрия отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [4].

От арха до современной эпохи развивался процесс увеличения площади платформ за счет отмирания геосинклиналей (рис. 2). Этот процесс находился в причинной зависимости от общего уменьшения количества радиогенного тепла, выделявшегося нашей планетой от начальных стадий ее развития к современной эпохе [8]. Естественным следствием такого структурного развития коры явилось не только уменьшение интенсивности вулканизма и интрузивной деятельности, но и усиление глубины выветривания материнских пород и выноса его продуктов в моря и океаны. Сравнительное изучение осадочной дифференциации в пределах стабильных и мобильных зон коры [10, 11] показало, что на платформах глубина разложения пород значительно больше, дифференциация полнее, а величина выноса элементов убывает от наиболее подвижных к наименее подвижным, образуя ряд, отвечающий распространенности этих элементов в водах современного океана:



При выветривании геосинклинальных пород этот ряд нарушается вследствие более основного состава материнских пород и неполноты

их разложения:

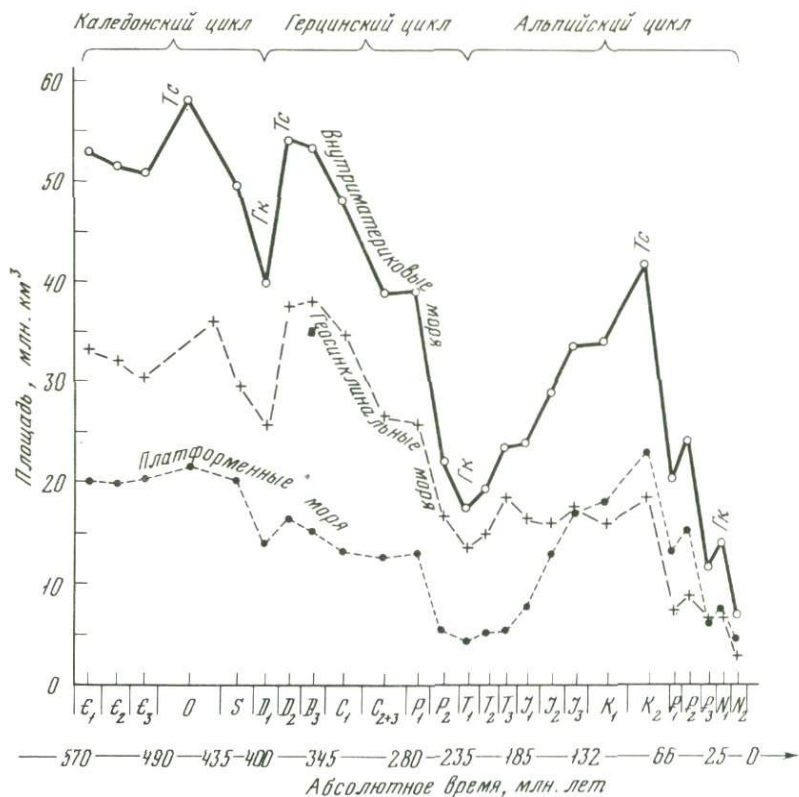


Рассматривая приведенные ряды подвижности элементов в историческом аспекте, можно полагать, что на ранних стадиях развития коры преобладали процессы выноса в океан по геосинклинальной модели, а на более поздних стадиях — по платформенной. Эти различия явились одной из основных причин эволюционных преобразований катионного состава вод Мирового океана [6, 20].

Абсолютный возраст наиболее древних осадочных пород достигает 3,8 млрд. лет. Вероятно, существуют еще более древние осадки, следы которых могут быть обнаружены в нижних горизонтах "гранитного" и в "базальтовом" слоях коры. Положение границ осадочной оболочки изменялось в течение всей ее истории. Процессы регионального метаморфизма, ультраметаморфизма и гранитизации осадочных толщ, развивавшиеся в глубоких зонах мобильных поясов, вели к наращиванию "гранитного" слоя на континентах и к подъему нижней стратиграфической границы оболочки. Область проявления этих процессов сокращалась от цикла к циклу с конца архея вследствие стабилизации коры и роста площади платформ на месте закончивших свое развитие геосинклиналей. Суммарный вклад осадочного материала в строение коры должен значительно превышать 11% и, согласно с результатом приблизительных подсчетов, составляет не менее 35% общей ее массы.

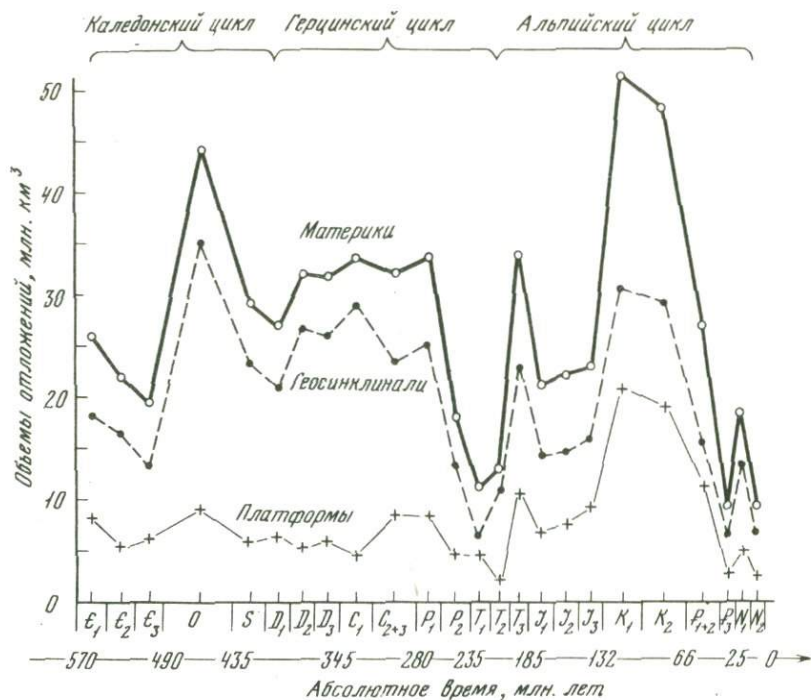
Изменялось во времени и положение верхней границы оболочки вследствие отложения все более и более молодых серий осадков в областях прогибания коры. Рост оболочки происходил за счет поступления вулканогенного материала с глубин, терригенного — со щитов и внутренних поднятий, хемогенного — из океанов и атмосферы, ресурсы которых непрерывно пополнялись выносом растворенных продуктов выветривания с материков и "избыточных" летучих из недр Земли. Таким образом, осадочную оболочку, океан и атмосферу необходимо представлять себе как сложную и взаимосвязанную систему, изменение которой во времени определялось эволюцией поверхностных равновесий и динамикой обмена веществом между отдельными оболочками системы, а также системой в целом и глубинными зонами планеты [14].

В истории осадочной оболочки четко прослеживаются периодически повторявшиеся и направленные во времени необратимые процессы. К периодическим процессам относятся оживление и затухание тектонической активности, выразившееся в смене поднятий и опусканий континентов, в чередовании трансгрессий и регрессий Мирового океана (рис. 3), в увеличении или уменьшении объемов отложений (рис. 4) и средних скоростей погружения в течение тектонических циклов [15]. Вследствие этой периодичности тектонических движений и связанных с ними климатических перемен закономерно изменялись в течение циклов характер выветривания и масштабы эрозии континентов, объем речного стока, массы и пропорции механических и растворенных продуктов, выносимых с материковой суши в моря и океаны. Это запечатлелось в периодической смене важнейших групп формаций.

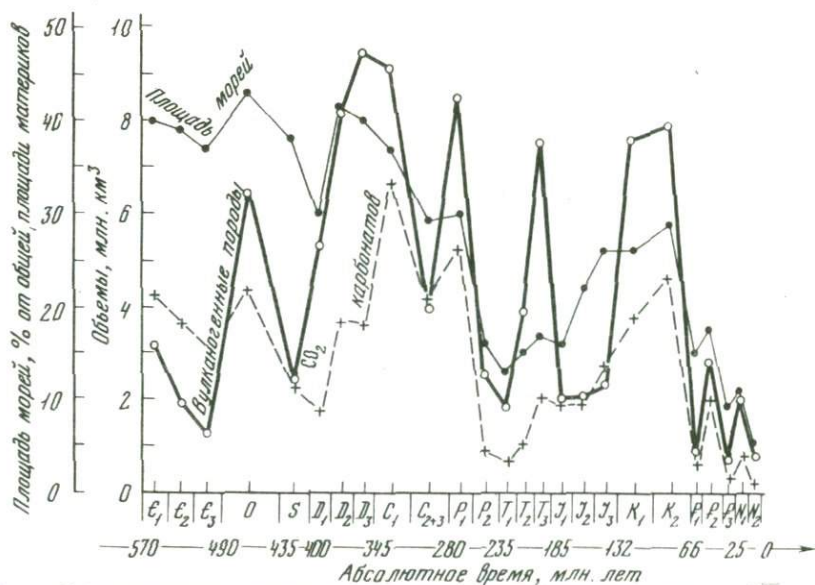


Р и с. 3. Изменение во времени площади, покрытой морем, в пределах платформ, геосинклиналей и современных континентов в целом. Тс — талассократические эпохи, Гк — геократические эпохи

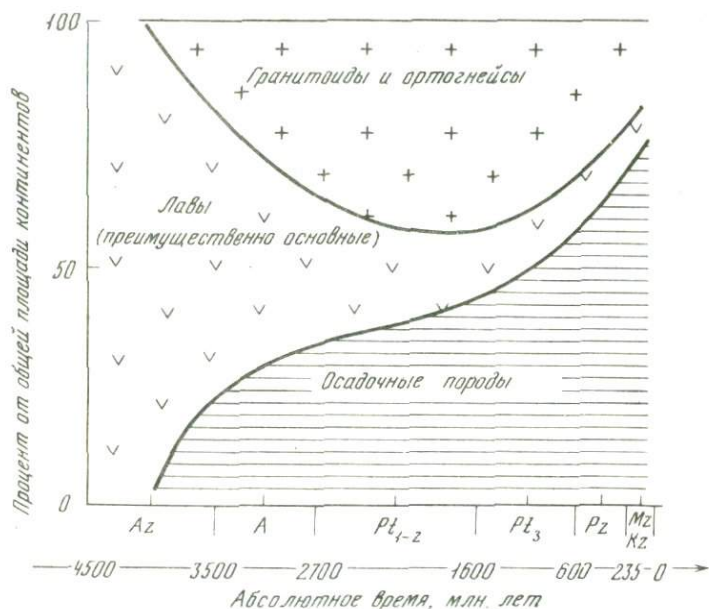
Максимумы накопления терригенных (обломочных) формаций, в частности континентальных, приходятся на заключительные (орогенные) стадии циклов, отражая высокое стояние суши, регрессии морей и преобладание поднятий над погружениями материков. Максимумы же карбонатообразования охватывают срединные стадии циклов, эпохи мощного проявления эффузивного вулканизма, крупных трансгрессий, относительно медленных поднятий областей размыта и погружений областей осадконакопления. Тот факт, что смена формаций в течение циклов происходила в одном и том же направлении для платформ и геосинклиналей показывает, что в ее основе лежат глобальные процессы. Это с особой яркостью видно на примере карбонатных пород. Периодические изменения их объема (рис. 5) определялись соответствующими изменениями согласованных друг с другом вулканических и тектонических (эпейрогенетических) процессов. Первые определяли количества углекислоты, необходимой для карбонатообразования, вторые — площадь среды, благоприятной для накопления карбонатных осадков, т.е. площадь внутриматериковых морей [8].



Р и с. 4. Изменение во времени общих объемов, отложенных в течение фанерозоя в пределах современных материков и слагающих их платформ и геосинклиналей



Р и с. 5. Изменение во времени объемов вулканогенных пород, объемов СО₂, погребенных в синхронных карбонатных породах и площади морей, покрывавших континенты (по А. Б. Ронову, [8])

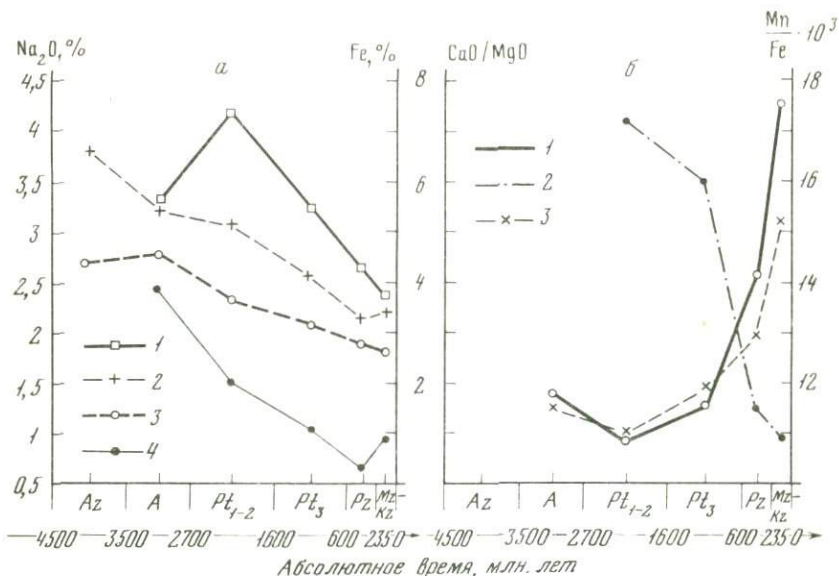


Р и с. 6. Схема изменения во времени пропорций важнейших групп пород областей эрозии материков (по А.Б. Ронову, [7])

Сквозь периодический ритм изменявшихся палеогеографических обстановок и сочетаний производных осадков отчетливо просвечивают необратимые изменения, которые выразились на площади современных континентов в закономерном и усиливавшемся в течение фанерозоя расширении континентальных условий отложения осадков и соответствующем сокращении площади их накопления в морских условиях.

Необратимый характер носила и эволюция петрографического и химического состава областей эрозии континентов (рис. 6). Главной ее тенденцией явилось последовательное сокращение площади выходов на поверхность основных эффузивов и рост площади осадочных пород. Что же касается распределения во времени гранитоидов и ортогнейсов, являющихся третьей главной группой пород областей эрозии, то оно было более сложным. С усилением процессов гранитизации площадь их выходов на поверхность возрастала и достигла максимума в конце нижнего протерозоя. Затем происходило постепенное ее сокращение вследствие перекрытия кристаллического фундамента платформенным чехлом позднепротерозойских и более молодых осадков. Все это предопределяло изменение среднего химического состава размывавшегося субстрата континентов в сторону последовательного снижения во времени содержания Na, Mg и Fe (рис. 7) и более сложных, но также закономерных изменений средних содержаний K и Ca [7].

Геохимические следствия этих преобразований очевидны: со временем должен был определенным образом изменяться состав терригенных продуктов выветривания и растворов, выносившихся с областей эрозии



Р и с. 7. Изменение во времени среднего содержания железа, натрия и величины отношений CaO/MgO и Mn/Fe в породах областей накопления и областей размыва континентов [7, 11]

а: Fe (1) и Na₂O (4) в глинах и сланцах Русской платформы; Fe (2) и Na₂O (3) в породах области эрозии континентов

б: CaO/MgO (1) и Mn/Fe (2) в породах областей седиментации материков; 3 — CaO/MgO в породах областей размыва материков

континентов во внутриматериковые моря и океаны. Это в свою очередь определенным образом влияло на общее направление эволюции состава осадков, а также на изменение химического состава вод океанов [7]. В частности, именно этот фактор предопределил смену преобладающих доломитовых карбонатных осадков известковыми, что доказывалось параллельным увеличением Ca/Mg отношения в материнских породах областей сноса материков и в производных осадках (рис. 7). Таковы же причины снижения содержаний Na и Fe в глинистых и песчаных породах осадочной оболочки (рис. 7), которое следует во времени за аналогичными изменениями состава пород областей эрозии континентов [7].

Другим мощным фактором необратимых изменений состава осадочных пород явилось развитие жизни и связанное с ним увеличение содержания свободного кислорода в атмосфере. Они запечатлелись в осадочных породах оболочки ростом величины отношений сульфатной серы к пиритной, окисного железа к закисному, а в водах океана появлением сульфатного иона [14]. Синхронный рост содержаний свободного кислорода в атмосфере и остаточного органического углерода в осадочных комплексах [8] вели к усилению интенсивности процессов окисления на земной поверхности и восстановления в толще осадков. В свою очередь это не могло не сказаться на подвижности многих поливалентных элементов (Fe, Mn, V, U, Mo и др.) в водных растворах, так как с изме-

нением степени окисления их соединений они переходили в труднорастворимые формы и должны были выпадать в осадок или захватываться органическим веществом на дне морей. Последовательное же увеличение массы органического вещества, захоронявшегося в толщах осадков, интенсифицировало процессы восстановления и диагенетического минералообразования. Даже такой закономерный тренд в геохимической истории осадочной оболочки, как уменьшение величины отношения Mn/Fe в осадках (рис. 7) можно объяснить лишь при условии, что железо, окисляющееся легче, чем марганец, с ростом содержания кислорода в атмосфере во все возрастающих количествах переходило в малоподвижную трехвалентную форму и в результате происходило разделение этих элементов. Именно с этим процессом связано возникновение в конце фанерозоя (палеогене) крупнейших в мире месторождений марганца с рудами, почти полностью лишенными примесей железа, и сравнительно мелких месторождений железа, очень бедных марганцем [11].

А B S T R A C T

The initial facts and quantitative regularities of the Earth's sedimentary shell structure are considered. The volume, mass and the rocks abundances for the whole shell and for its main tectonical structures and less detailly for oceans are estimated. The average chemical compositions of different rock types were deduced and the differences it chemical structure between sedimentary shell and crystalline crust are outlined. The regular periodical changes were traced in the distribution of rock types and rock associations and their compositions during geotectonic cycles for platforms (cratons) and geosynclines. This changes correspond to periodical variations of rates of epirogenic movements, intensity of aerial and submarine volcanism, alternation of sea transgressions and regressions on the continents. The periodical changes superimpose on the more general global evolution trends including the reduction of the area of geosynclines and grows of the area of platforms during the geological time. This variations were accompanied by the irreversible evolution of the sedimentary rock types composition and evolution of geochemical processes, development of life and changes of conditions on the Earth surface and composition of atmosphere gases and ocean waters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967, с. 215.
2. *Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 44.
3. *Виноградов А.П., Ронов А.Б.* Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — *Геохимия*, 1956, № 6, с. 3—24.
4. *Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978, с. 392.
5. *Ронов А.Б.* Некоторые общие закономерности развития колебательных движений материков (по данным объемного метода). — В кн.: *Проблемы тектоники*. М.: Госгеолтехиздат, 1961, с. 118—164.
6. *Ронов А.Б.* Общие тенденции эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — *Геохимия*, № 8, 1964, с. 715—743.

7. *Ронов А.Б.* Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. — *Геохимия*, 1972, № 2, с. 137—147.
8. *Ронов А.Б.* Вулканизм, карбонатонакопление, жизнь (закономерности глобальной геохимии углерода). — *Геохимия*, 1976, № 8, с. 1252—1277.
9. *Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Казаков Г.А., Илюхин Н.М.* Сравнительная геохимия геосинклинальных и платформенных толщ. — *Геохимия*, 1965, № 8, с. 961—989.
10. *Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Казаков Г.А., Илюхин Н.М.* Осадочная дифференциация в платформенных и геосинклинальных бассейнах. — *Геохимия*, 1966, № 7, с. 763—776.
11. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Североамериканской платформ. — *Геохимия*, 1970, № 4, с. 403—438.
12. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Барская Н.В.* Закономерности развития осадочных пород и палеогеографических условий седиментации на Русской платформе (опыт количественного исследования). — *Литология и полезные ископаемые*, 1969, № 6, с. 3—36.
13. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Хаин В.Е.* О достоверности количественных методов исследования в литологии и геохимии. — *Литология и полезные ископаемые*, 1972, № 1, с. 3—26.
14. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Ярошевский А.А.* К геохимической истории внешних оболочек Земли. — В кн.: *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. М.: Наука, 1972, с. 88—98.
15. *Ронов А.Б., Хаин В.Е., Балуховский А.Н., Сеславинский К.Б.* Изменение пространенности, объемов и скоростей накопления осадочных и вулканогенных отложений в фанерозе (в пределах современных материков). — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1976, № 12, с. 5—12.
16. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры. — *Геохимия*, 1976, № 12.
17. *Хаин В.Е.* Общая геотектоника. М.: Недра, 1973, с. 511.
18. *Goldschmidt V.M.* Grundlagen der quantitativen Geochemie. — *Fortschr. Miner., Krist., Petrogr.*, 1933, vol. XVII, Bd. 2, S. 112—156.
19. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington, 1969—1977, vol. I—XXXIX.
20. *Ronov A.B.* Probable changes in the composition of the sea water during the course of geological time. — *Sedimentology*, 1968, vol. 10, p. 25—43.
21. *Rubey W.W.* Geologic history of sea water. An attempt to state the problem. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951, vol. 62, p. 1111—1148.
22. *Войткевич Г.В.* Происхождение и химическая эволюция Земли. М.: Наука, 1973.

УДК 550.4; 551.465.8

Э.М. ГАЛИМОВ, Л.А. КОДИНА

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОКЕАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ (по материалам 50-го рейса "Гломар Челленджер")

Изучение органического вещества в океане приобретает особую актуальность в связи с перспективами нефтегазоносности океанических отложений. Необходимым условием нефтегазоносности является определенная степень катагенетического преобразования органического вещества, достижимая лишь в бассейнах с мощным осадочным выполнением. Области ложа океанов и срединно-океанических хребтов, занимающие преобладающую часть площади дна Мирового океана, отличаются малой мощностью осадочного слоя и не могут рассматриваться поэтому в качестве

Таблица 1

Литолого-стратиграфическое описание разреза скв. 415А

Образцы	Глубина под дном океана, м	Литологическое описание	Стратиграфическая колонка	
415-1-5	100	Мергель и ил с известковыми остатками микроскопаемых водорослей	Плейстоцен	
415-2-1			Плиоцен	
415-3-1	200	Чередующиеся слои мела и мергеля, содержащие известковые остатки водорослей	Верхний	Миоцен
415-4-5			Средний	
415-5-2			Нижний	
	300	Чередующиеся слои мела и кремнистого мергеля, содержащего обломочный материал	Эоцен	
	400	Аргиллит с примесью кремнистого сланца		
415А-5-1	500	Мергелистый известняк и известняк	Палеоцен	
415А-6-2		Пелагические глины	Мел	
415А-8-1	600	Мергелистый известняк с прослоями сланцев, доломитов и известняков (с микроскладками, оползневыми структурами и трещинами)	Средний сеноман	
415А-9-1	700			
415А-10-2	800			
415А-12-2	900			
415А-13-1	1000	Сланцы и калькарениты	Нижний сеноман	
415А-14-1			Верхний альб	

характерных для океана осадочных бассейнов, представляющих интерес с позиций нефтегазоносности. В пределах Мирового океана мощные осадочные толщи формируются в области подводных окраин континентов и протягиваются в виде полос в зонах перехода континентальной коры в океаническую.

В 50-м рейсе бурового экспедиционного судна "Гломар Челленджер" были пробурены 2 глубокие скважины 415 А и 416 А (глубина 1079,5 и 1624 м под дном океана) в пределах континентального подножья Западной Африки в Марокканской впадине Атлантического океана. Глубина океана в месте заложения скв. 415А составляет 2817 м, скв. 416А — 4203 м. Район бурения является типичным примером океанического осадочного бассейна, развившегося в зоне интенсивного осадконакопления. Мезо-кайнозойские отложения, пройденные обеими скважинами (табл. 1, 2), характеризуются неоднородностью процессов седи-

Т а б л и ц а 2

Литолого-стратиграфическое описание разреза, скв. 416А

Образцы	Глубина под дном океана, м	Литологическое описание	Стратиграфическая колонка		
416А-1-1	100	Мергель и ил с известковыми остатками микроскопаемых водорослей	Плейстоцен, плиоцен		
			Верхний	Мiocен	
			Средний		
416А-2-2	200	Турбидиты, содержащие песчаники, мергели и илы, обогащенные остатками диатомовых водорослей	Нижний	Верхний олигоцен	
			416А-3-3		300
416А-3-3	400	Средний			
		500	Нижний		
416А-6-3	600	Мергелистый известняк	Палеоцен		
			700	Верхний альб – нижний сеноман	
				800	Апт – нижний альб
416А-7-2	900	Глинистые сланцы с алевритовыми глинистыми сланцами, алевритами и тонкозернистыми песчаниками	Баррем		
			1000	Готерив	
1100	Валанжин				
416А-9-3	1200	Турбидиты, чередующиеся слои тонкозернистых песчаников, алевритов и аргиллитов (известковые и кварцевые)	Валанжин		
					416А-11-4
416А-13-2	1300	Валанжин			
				416А-15-1	1400
416А-20-2	1400	Валанжин			
				416А-22-3	1400
416А-25-1	1400	Валанжин			
				416А-27-1	1400
416А-29-1	1400	Валанжин			
				416А-31-2	1400
416А-40-3	1500	Турбидиты, алевриты и аргиллиты с включениями микринита и калькаринита	Валанжин		
					416А-44-2
416А-47-2	1500	Валанжин			
				416А-50-2	1500
		Берриас			

ментации и источников органического вещества на протяжении разных геологических эпох. Характерно присутствие турбидитов, переносивших и переотлагавших терригенный материал. Смена терригенного и карбонатного циклов седиментации происходила с разной периодичностью, соответственно этому был различен вклад компонентов континентального и океанического генезиса в составе органического вещества.

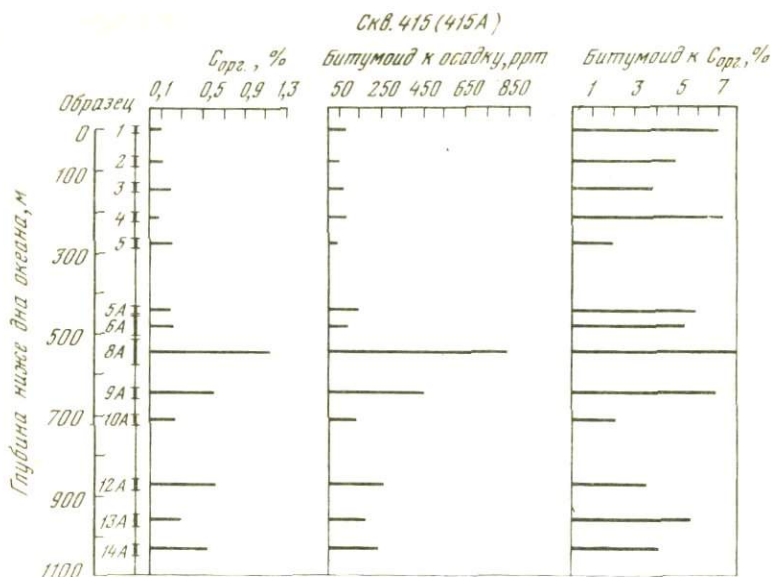
Выявление генезиса и источников органического вещества, а следовательно, и его структуры является одной из основных задач органической геохимии океанических отложений. Вторая, не менее важная задача — изучение процесса геохимической трансформации органического вещества в толще осадочных отложений под дном океана в условиях глубоководных океанических бассейнов. Представляет существенный интерес сопоставление в данном аспекте органического вещества океана и континентального сектора Земли.

С целью освещения этих узловых вопросов в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР было проведено многоплановое исследование органического вещества 32 керновых образцов, представляющих основные стратиграфические и литологические единицы полуторакилометрового разреза мезо-кайнозойских отложений (табл. 1, 2). Было определено содержание органического углерода и выход бензол-метанольного битумоида, соотношение различных фракций битумоида по глубине разреза, выход гуминовых кислот, прослежена эволюция порфириновых пигментов (хлоринов и петропорфиринов), изменение концентрации свободных радикалов и состава углеводородной фракции (n-парафины, изопреноиды, ароматические углеводороды) по глубине. Определен изотопный состав суммарного органического углерода в декарбонатизированной навеске кернового материала, изотопный состав углерода гуминовых кислот, спирто-бензольного битумоида и пяти его фракций. Кроме того, определен изотопный состав органического углерода углефицированных растительных остатков и ископаемой смолы (янтаря), обнаруженных на глубине около 1250 м.

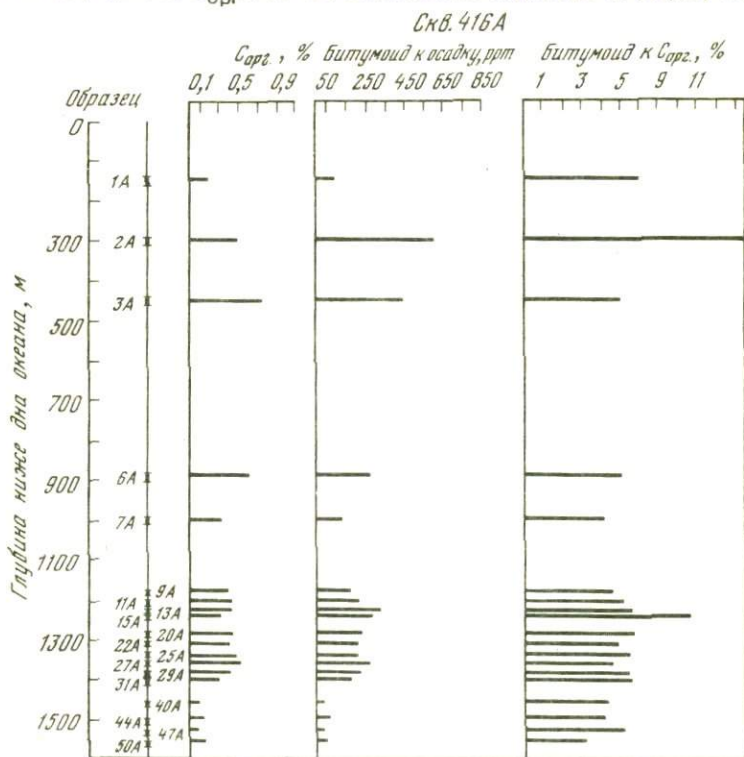
Содержание органического углерода. Содержание органического углерода в исследованных отложениях (рис. 1, 2) находится в пределах 0,05—1,14%. Для основной массы образцов значения $C_{орг}$ приближаются к 0,4%. Это близко значениям субкларков $C_{орг}$ для алевролитов (0,45%), песчаников и карбонатов (0,2%), а экстремальные значения соответствуют содержанию $C_{орг}$ в глинах и аргиллитах (0,9%), составляющих основную массу осадочных пород континентов и являющихся главным источником нефтематеринского органического вещества. Параллельно изменению содержания $C_{орг}$ по разрезу изменяется и содержание бензол-метанольного битумоида в составе органического вещества.

Источники органического вещества. Комплексный характер исследования позволил установить разнокачественность органического вещества, связанную как с разным его происхождением, так и с геохимическим преобразованием по глубине.

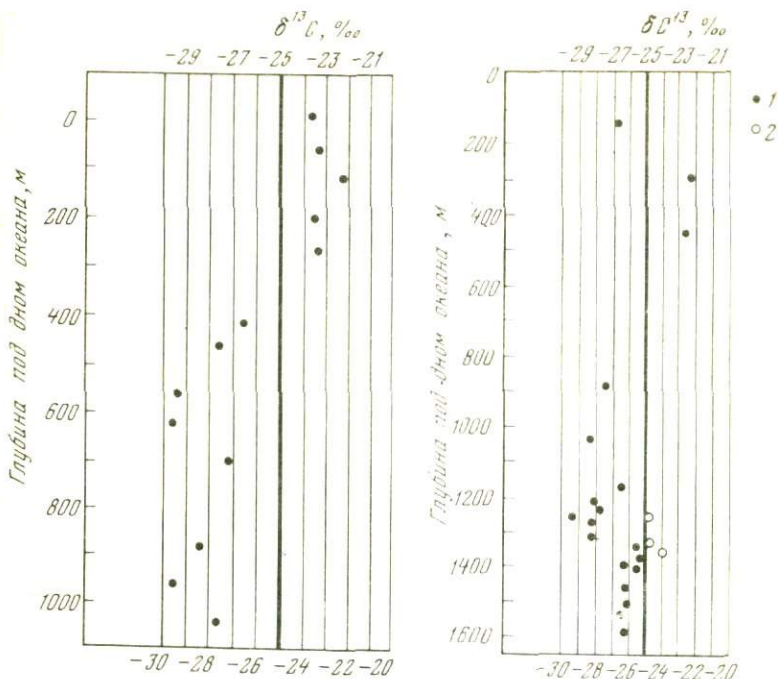
Наиболее эффективным методом оценки вклада двух возможных источников (океанического и континентального) в состав органического вещества является определение изотопного состава $C_{орг}$. Значения



Р и с. 1. Распределение $C_{орг}$ и бензол-метанольного битумоида по разрезу скв. 415А



Р и с. 2. Распределение $C_{орг}$ и бензол-метанольного битумоида по разрезу скв. 416А



Р и с. 3. Изотопный состав $C_{орг.}$ скв. 415А

Р и с. 4. Изотопный состав $C_{орг.}$ скв. 416А

1 — $\delta^{13}C$ рассеянного органического вещества, 2 — $\delta^{13}C$ — растительных остатков

$\delta^{13}C_{орг.}$ по скв. 415А и 416А находятся в пределах $-22,3 \div -29,7\text{‰}$. В распределении органического вещества с разным изотопным составом углерода по глубине отмечена характерная зональность. В отложениях миоцен-олигоценного возраста преобладает органическое вещество, относительно обедненное легким изотопом углерода (рис. 3, 4). Отложения альба—сеномана—готерива (скв. 416А, глубины 800—1300 м и скв. 415А, нижняя половина) характеризуются изотопически легким органическим углеродом. Различия изотопного состава логично связать с разным соотношением органического вещества континентального и океанического происхождения в соответствующих интервалах разреза. Величину $\delta^{13}C = -25\text{‰}$ можно принять в качестве значения, разграничивающего области изотопного состава углерода, присущего органическому веществу преимущественно океанического ($\delta^{13}C > -25\text{‰}$) или преимущественно континентального происхождения ($\delta^{13}C < -25\text{‰}$).

Зональность, отмеченная по изотопному составу углерода органического вещества, в целом коррелирует с литологией разрезов. Наиболее обогащенное легким изотопом углерода органическое вещество приурочено к мощной толще отложений (скв. 416А, интервал 800—1400 м), представленных монотонной серией дистальных турбидитов.

Существенный вклад вещества континентального происхождения



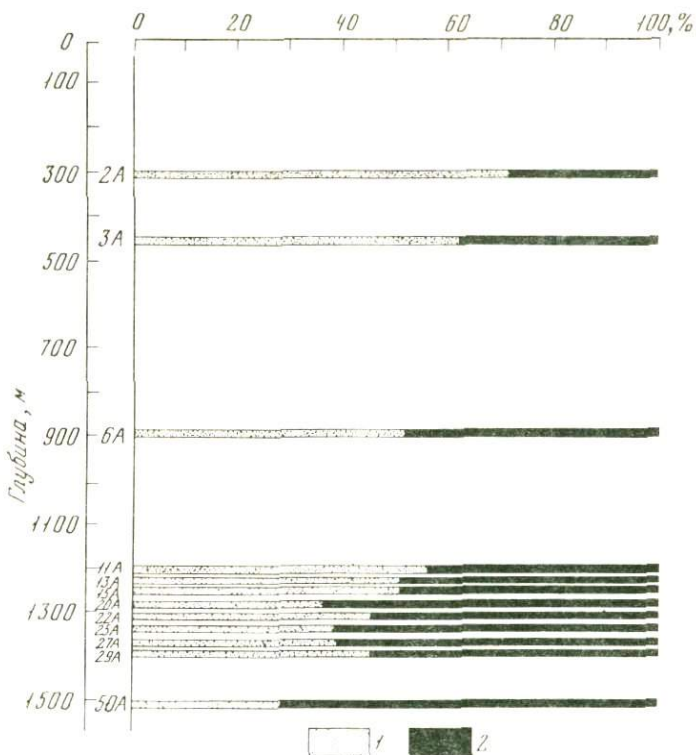
Р и с. 5. Спектр поглощения перилена (углеводородная фракция битумоида, обр. 415-9-1)

в осадках подтверждается составом углеводородной фракции битумоидов. В этой фракции преобладают высокомолекулярные *n*-алканы (C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29}), отношение нечетных алканов к четным по всей толще за исключением самых глубоких образцов близко к 2, что характерно для углеводородов наземной растительности. Во всех образцах скв. 415 в интервале глубин 580–960 и в интервале 1195–1395 м (скв. 416А) в углеводородной фракции обнаружены полициклические ароматические углеводороды. По спектрам поглощения в УФ- и видимой области (рис. 5) идентифицирован перилен. Присутствие полициклических ароматических углеводородов, и в особенности перилена, в океанических осадках связывают с терригенным источником органического вещества. Свидетельством привноса наземной растительности в океан служат остатки растений, обнаруженные в нескольких кернах на глубине около 1200–1300 м. Это углефицированные фрагменты растительной древесной ткани, сохранившие в ряде случаев клеточную структуру. Изотопный состав углерода этих остатков находится в пределах $-23,99 \div -24,93\text{‰}$. В отложениях позднего валанжина на глубине 1243–1252 м обнаружены зерна ископаемой смолы (янтаря) с изотопным составом углерода $\delta^{13}C = -22,60\text{‰}$, типичным для янтаря. Полученные данные свидетельствуют о существенном значении вещества наземного происхождения в составе океанических осадков в зоне континентального подножия. Мерой вклада терригенного органического вещества может служить изотопный состав углерода органического вещества.

Геохимическая трансформация органического вещества. На примере образцов 50-го рейса впервые появилась возможность проследить процессы геохимической трансформации органического вещества вплоть до глубины около 1600 м. На такой глубине в континентальном секторе Земли отмечается начало главной фазы нефтеобразования.

Петрографическое описание отдельных фрагментов растительных остатков¹ показало, что на глубинах 1200–1300 м органическое вещество остается на стадии углефикации, соответствующей суббитуминозным углям или лигнитам ($R^a \approx 6,5\%$). Однако комплексный характер проведенного исследования позволил выявить определенные закономерности в изменении состава органического вещества с глубиной, свидетельствующие о протекании процессов геохимического созревания органического вещества в океанических отложениях. Характерно, что с увеличением глубины залегания осадков соотношение полярных и неполярных компонентов в составе битумоида изменяется в пользу последних. Если в

¹ Петрографическое описание растительных остатков проведено Т.П. Емец.

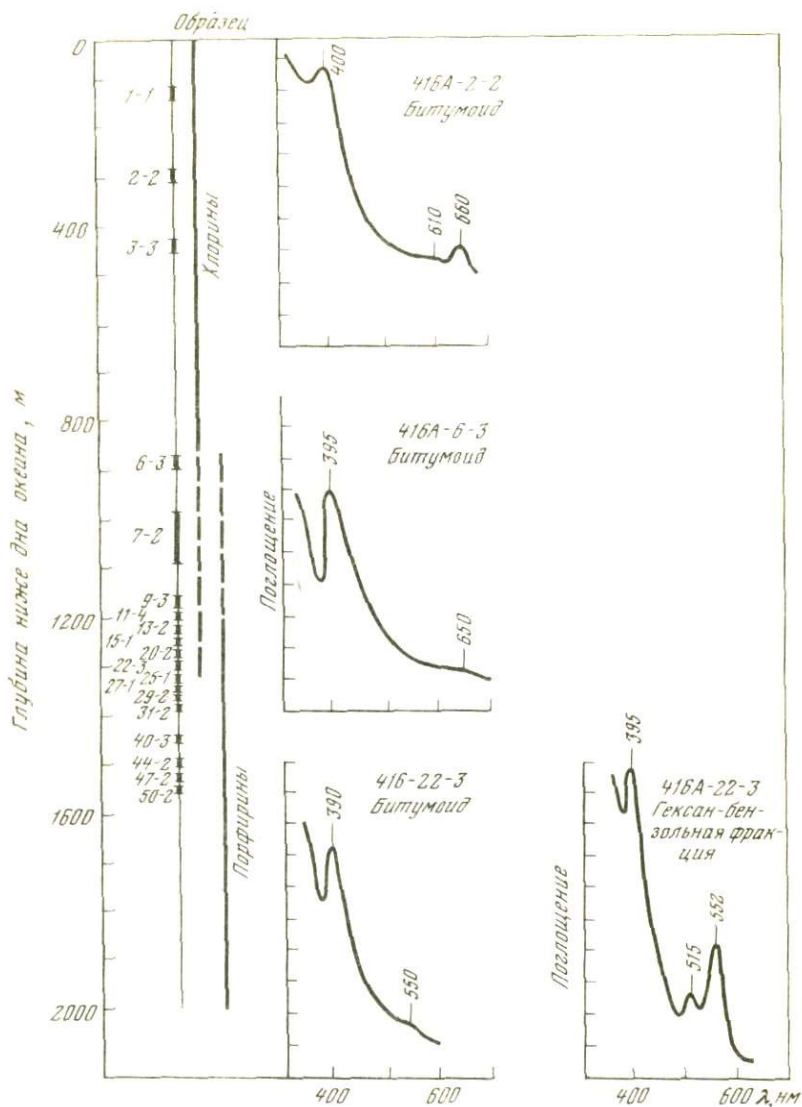


Р и с. 6. Изменение компонентного состава битумоидов по глубине разреза, скв. 416А
 1 — полярные компоненты (бензол-метанольные смолы), 2 — маломолекулярные компоненты (углеводородная фракция + бензолные + гексан-бензолные смолы)

составе битумоидов образцов из основной части разреза на долю асфальтенов приходится около 65%, то на глубине свыше 1500 м всего лишь 30%. Содержание углеводородной фракции колеблется в основной части разреза в пределах 3–15%, а в наиболее глубоком образце достигает 26,6%. Так же ведут себя гексан-бензолные и бензолные смолы (рис. 6). Изменение компонентного состава битумоидов в сторону обогащения его углеводородными структурами служит одним из признаков катагенетического созревания органического вещества.

Об этом же свидетельствует распределение по разрезам пигментов тетрапиррольной структуры. Если в верхней зоне разрезов основной формой тетрапиррольных пигментов являются хлорины, присутствие которых установлено до глубины 900 м, то ниже по разрезу хлорины сменяются Ni и V-комплексами петропорфиринов (рис. 7).

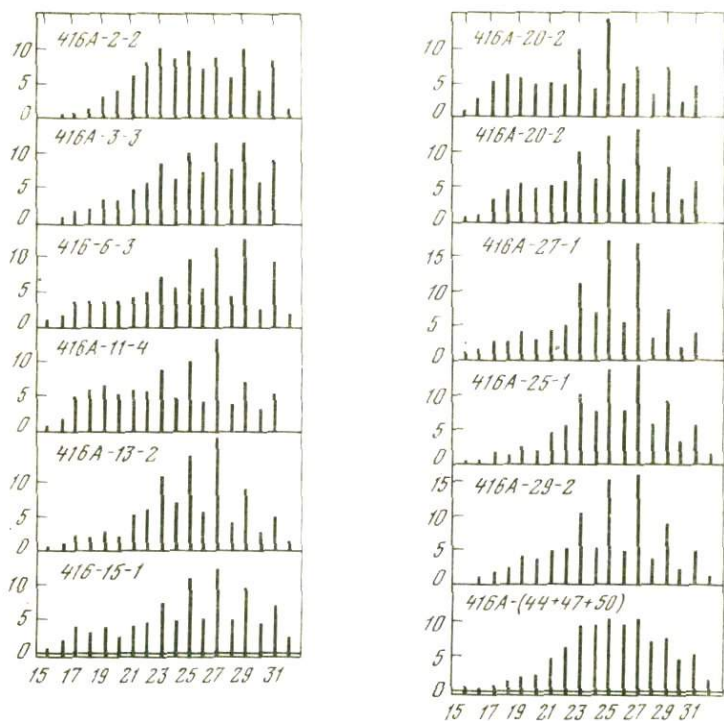
Наиболее характерным признаком процесса геохимического созревания органического вещества служит существенное изменение состава индивидуальных углеводородов битумоидов в образце, отобранном на глубине свыше 1500 м. В отличие от всех изученных проб в данном образце наблюдается сглаженное распределение n-алканов нефтяного ряда



Р и с. 7. Распределение тетрапиррольных пигментов по разрезу скважины 416 А

без преобладания высокомолекулярных нечетных гомологов (рис. 8). Отношение нечетных алканов к четным снижается до 1,3, приближаясь к величине, характерной для нефтей. Новообразование *n*-алканов и других неполярных соединений на глубине 1500 м отчетливо проявляется также в ИК-спектрах битумоидов, в относительно низких значениях величин $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ для нижней зоны скв. 416А.

В заключение следует остановиться на некоторых особенностях состава органического вещества континентального генезиса, переносимого турби-



Р и с. 8. Соотношение индивидуальных n-алканов в углеводородной фракции битумов, скв. 416А

дитными потоками в глубокие зоны океана. Обращают на себя внимание необычно низкие ($-28 \div -30\text{‰}$) значения $\delta^{13}\text{C}$ для органического вещества преимущественно континентального генезиса. Столь низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ свидетельствуют об особенностях химического состава органического вещества, а именно об обогащенности изотопно-легкими компонентами. К таким компонентам биомассы растений относятся вещества липидной и липидоподобной природы. Можно предположить, что в процессе переноса осадков мощными турбидитными потоками имеет место своеобразное механо-химическое фракционирование органического вещества, в результате которого сохраняются наиболее химически и механически устойчивые ингредиенты. К таким компонентам относятся покровные кутикулярные ткани наземных растений, оболочки споровых и пыльцевых клеток, состоящие из спорополенина. Существенным вкладом компонентов такого типа в состав органического вещества океанических отложений зоны континентального подножья можно объяснить более значительную по сравнению с типичным органическим веществом континентального генезиса обогащенность его легким изотопом углерода (рис. 4).

Выводы Содержание органического углерода в пределах полутораклометровой толщи мезо-кайнозойских отложений, близко к среднему содержанию органического углерода в осадочных породах континентов

2. Установлено существенное значение терригенного сноса в формировании осадков зоны континентального подножья. Изотопный состав органического углерода является эффективным показателем вклада органического вещества наземного происхождения в состав океанических осадков.

3. Органическое вещество исследованных отложений подвергается медленной геохимической эволюции и на глубине свыше 1500 м достигает стадии, соответствующей началу главной фазы нефтеобразования. Направленность и темпы геохимической эволюции органического вещества в условиях глубоководных зон океана аналогичны тому, что наблюдается на континентах.

4. Органическое вещество океанических отложений, переносимое турбидитными потоками из зоны шельфа в зону континентального подножья, отличается своеобразием своего химического состава, обогащением углерода легким изотопом.

А Б С Т Р А К Т

Two deep holes: 415A (subbottom depth 1079, 5m, water depth 2817m) and 416A (subbottom depth 1546m, water depth 4203m) were drilled during Leg 50 "Glomar Challenger" (Deep Sea Drilling Project) in the Moroccan Basin of the Atlantic Ocean. Organic geochemistry study of the core samples was undertaken in the Carbon Geochemistry Laboratory of the V.I. Vernadsky Institute.

There were two principle purposes of the investigation! One of them was the evaluation of the relative contribution of the marine and continental organic matter in the deposits during geological history of the basin of sedimentation. The other one was to elucidate a degree of maturation of the organic matter under conditions of deep oceanic sedimentary basin. These aspects of the organic geochemistry are of particular interest with regard to oil- and gas-bearing capacities of oceanic sediments.

We have found out that input of the continent derived matter varies throughout the section, being higher in its lower part. The presence of the terrestrial organic matter has been proved by: 1. enrichment of its carbon with the light isotope ($\delta^{13}\text{C} = -22,3 \div -29,7\text{‰}$); 2) presence of polycyclic aromatic hydrocarbons, perylene in particular; 3) the composition of n-alkanes fraction with prevailing the odd high-molecular homologs (C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29}); 4) the presence of coalified fragments of higher terrestrial plants with preserved cellular structure and grains of fossil resin (amber) discovered in one of the cores.

It is possible to assume that the organic matter of continental genesis in oceanic sediments has specific chemical and isotopic composition. This may be caused by enrichment of the organic matter with isotopically light lipid-like compounds which predominantly survive during transportation of continental material into the oceanic basin.

The geochemical transformation of the organic matter has been clearly observed throughout the section. It has been proved by: 1) increase of relative content of low-polar bitumen components, including hydrocar-

bons, with depth; 2) gradual substitution of chlorines for the metal porphyrines at the depth 900m (hole 416A) and 600m (hole 415A); 3) composition of n-alkane fraction of the deepest lying core sample (CPI = 1,3).

The organic matter of the deep oceanic basin undergoes geochemical evolution, the course of which is similar to that on the continents. At the subbottom depth of over 1500 m the organic matter reaches the maturation stage corresponding to the beginning of the principle stage of oil formation.

УДК 550.4; 553.532

В.И. ГРАСИМОВСКИЙ

ГЕОХИМИЯ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Наиболее распространенной классификацией базальтовых пород является классификация, предложенная Иодером и Тилли [3]. К щелочным базальтам они отнесли те разновидности, в составе которых устанавливается нормативный оливин и нефелин. Макдональд и Кацура [11] подразделяют базальты на толеитовые и щелочные по соотношению кремнезема и суммы щелочей, выраженных графически: на оси ординат откладывается сумма щелочей $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, а на оси абсцисс — SiO_2 .

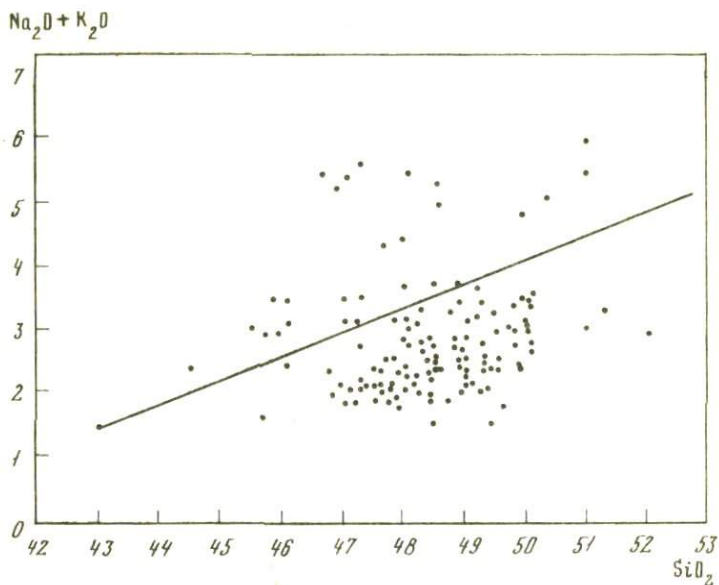
Между щелочными и нефелиновыми разновидностями базальтов в ряде регионов наблюдаются постепенные переходы по составу. В качестве примера приведем данные по Исландии. На рис. 1 нанесены составы четвертичных базальтов по $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ и SiO_2 . По содержанию других элементов между щелочными толеитовыми базальтами также наблюдаются постепенные переходы. Приведем некоторые цифры (г/т):

	Cu	V	Cr	Ni	Co	Sc
Толеитовые базальты	31–355	170–165	21–380	20–240	28–98	20–44
Щелочные базальты	16–51	73–460	12–77	14–53	24–62	14–26

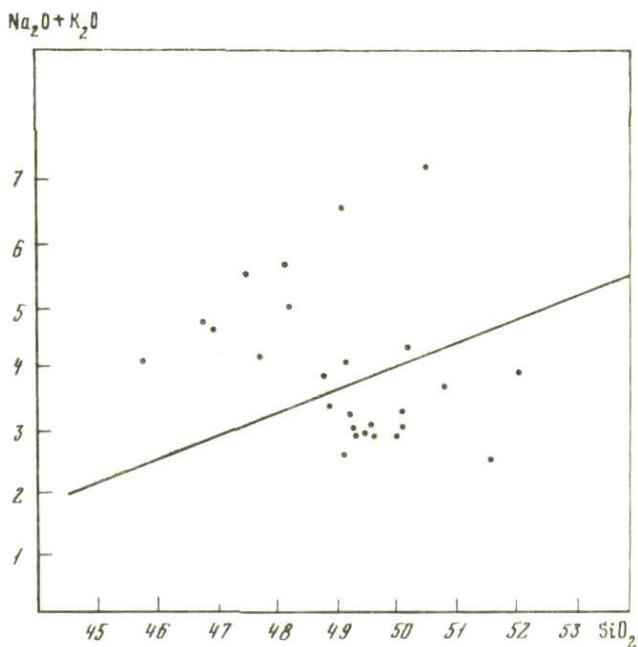
Эти данные указывают на возможность формирования щелочных базальтов Исландии из расплавов, образовавшихся в результате кристаллизационной дифференциации базальтовых магм. Щелочные базальты могут образовываться за счет первичных выплавок, возникающих в верхней мантии. В качестве примера, как показали наши исследования, можно назвать щелочные базальты, развитые в рифтовых зонах Восточной Африки.

В составе аналогичных разновидностей базальта имеются региональные различия (рис. 2), обусловленные геологическими условиями их формирования, которые не всегда идентичны.

Щелочные базальты обычно подразделяются на континентальные, океанические (острова) и базальты островных дуг.



Р и с. 1. Диаграмма $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ для четвертичных базальтов Исландии. Диагональная линия показывает границу между толеитовыми и щелочными базальтами [11].



Р и с. 2. Диаграмма $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ для средних составов различных типов базальтов, по данным [10, 13]

Щелочные базальты из одного и того же региона иногда существенно отличаются по составу. Например, в океанических щелочных базальтах Атлантического океана, ассоциирующих с дифференцированными сериями пород, содержание SiO_2 варьирует в пределах 43,1–50,3%, TiO_2 – от 2,3% до 4,1%, MgO – 4,3% до 10,3% и т. д. [14].

Химический состав типичных представителей щелочных и толеитовых базальтов резко различен. В качестве примера приведем данные по четвертичным базальтам Исландии, сопоставив толеитовые базальты региона Терстарейкир (I) и щелочные базальты о. Хеймаэй (II):

	Na	K	Li	Rb	Be	Ba	La	Zr	Nb	F	Al	
I.	1,3	0,075	3,6	0,81	1,05	30	7,6	61	3,1	100	8,90	
II.	3,3	0,824	15	17,4	5,3	265	23	290	30	720	9,01	
	P	Fe	Ti	Sr	Ca	Mg	V	Cr	Ni	Co	Sc	Cu
I.	300	7,91	0,53	65	8,68	5,31	259	413	133	50	36	142
II.	1760	8,49	1,84	324	5,16	2,02	217	29	20	37	17	44

(Na, K, Ca, Mg, Al, Fe и Ti – в %, остальные – в г/г).

Из приведенных выше цифр следует, что в щелочных базальтах значительно меньше типоморфных элементов основных пород: Ca, Mg, V, Cr, Ni, Co, Cu, Sc (исключая Sr, Ti, P), но больше типоморфных элементов кислых пород: Na, K, F, Li, Rb, Be, Ba, TR, Zr, Nb и др.

Установленные закономерности распределения элементов в базальтах Исландии аналогичны и для базальтов других регионов.

Na и K – характерные петрогенные элементы щелочных базальтов. В средних составах щелочных базальтов содержание Na_2O , по литературным данным, варьирует в пределах 2,90–4,73%, K_2O 0,95–2,55%, а сумма щелочей от 3,85% до 7,19% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. В толеитовых базальтах меньше натрия (2,03–2,95% Na_2O) и значительно меньше калия (0,17–1,02% K_2O). Во всех разновидностях базальта натрий преобладает над калием. Величины отношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ для щелочных базальтов ниже (1,55–3,05), а коэффициент агпаитности больше (0,37–0,62), чем для толеитовых разновидностей (соответственно 2,17–14,78 и 0,22–0,37).

Ca и Mg – типоморфные элементы базальтов, в том числе и щелочных. В последних их несколько меньше, чем в толеитовых. В средних составах щелочных базальтов концентрация кальция колеблется в пределах 6,15–11,02% CaO , магния от 3,20 до 7,65% MgO , а в толеитовых разновидностях она выше: 9,67–11,58% CaO , 5,37–8,00% MgO . Во всех разновидностях базальтов Ca обычно больше, чем Mg. Средние величины CaO/MgO отношения в базальтах варьируют от 1,24 до 1,93, причем в щелочных базальтах они несколько больше.

Fe – типоморфный элемент основных пород. В средних составах щелочных базальтов суммарное содержание железа составляет от 9,24% до 12,0% FeO^x , а в толеитовых базальтах оно около 8,61–12,37% FeO^x ¹. Двухвалентное железо в базальтах всех типов всегда преобладает над трехвалентным. Величина отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ для щелочных базальтов больше (0,42–0,83), чем для толеитов (0,30–0,66). Суммарное Fe в ба-

¹ $\text{FeO}^x = \text{FeO} + 0,9\text{Fe}_2\text{O}_3$.

зальтах всех типов преобладает над магнием. Величина отношения FeO^X/MgO варьирует от 1,20 до 3,22, для щелочных разновидностей она выше (1,53–3,22), чем для толеитовых базальтов (1,20–2,03). Величина отношения FeO^X/CaO для щелочных базальтов всегда больше единицы, а для толеитовых базальтов она варьирует в пределах 0,74–1,20. В сильно щелочных разновидностях базальта (гаваиты, муджиэриты) роль трехвалентного железа возрастает, но суммарное количество железа, равно как и других типоморфных породообразующих элементов основных пород (Mg и Ca), обычно уменьшается.

Al — один из главных петрогенных элементов базальтов. Средние величины его содержания в различных типах базальта варьируют незначительно (14,41–18,00% Al_2O_3). Литературные данные о закономерностях распределения алюминия в базальтах противоречивы. Заслуживают внимания величины соотношений между Al, с одной стороны, и кальцием и натрием, с другой, в ряду толеит–базальт–гаваит–муджиэрит. От толеита к муджиэриту величина CaO/Al_2O_3 уменьшается от 0,70 до 0,37, но одновременно возрастает величина отношения Na_2O/Al_2O_3 от 0,16 до 0,28 [10]. Подобные изменения отношений логичны, поскольку в этом ряду пород наблюдается постепенное уменьшение концентрации Ca и увеличение щелочей Na и K.

Кремния в составе базальтов значительно больше, чем какого-либо другого элемента. К базальтам обычно относятся эффузивные породы с содержанием SiO_2 от 42 до 52%. В щелочных базальтах (исключая гавайты и муджиэриты) SiO_2 несколько меньше (45,83–50,52% SiO_2), чем в толеитовых (48,9–52,12%).

Из второстепенных и редких элементов для базальтов характерны следующие: V, Cr, Ni, Co, Cu и Sc. Их концентрация в базальтах варьирует в очень широких пределах, причем в щелочных базальтах этих элементов меньше, чем в толеитовых разновидностях (г/т):

	Cu	V	Cr	Ni	Co	Sc
I. Толеитовые базальты	31–355	170–650	21–722	20–535	28–123	20–73
II. Щелочные базальты	16–225	53–480	8–280	3–276	24–79	7–54

Представляет большой интерес геохимия Ti, Sr и P в базальтах. Это типоморфные элементы основных пород, но их геохимическая история иная, чем V, Cr, Ni, Co, Cu и Sc. В щелочных базальтах Ti, Sr и P концентрируются в большей степени, чем в толеитах. В толеитах Исландии (район Терстарейкир) установлено Ti — 535 г/т, Sr — 65 г/т и P — 300 г/т, а в щелочных базальтах (о. Хеймаэй) Ti — 18400 г/т, Sr — 324 г/т и P — 1760 г/т. Аналогичная картина наблюдается в других регионах.

В серии пород основные–средние–кислые, как известно, с увеличением содержания SiO_2 и щелочей (Na и K) происходит уменьшение концентраций Ti, Sr и P. Эта глобальная закономерность распределения титана, стронция и фосфора в щелочных базальтах нарушается. В базальтовой серии пород щелочные их разновидности богаче не только щелоча-

ми (Na и K), но одновременно Ti, Sr и P. При кристаллизации базальтового расплава происходит формирование таких минералов как оливин, пироксен, основной плагиоклаз. Условия для изоморфного вхождения щелочей, Ti, Sr и P в кристаллические структуры названных минералов мало благоприятны, что может привести к появлению остаточных расплавов, обогащенных не только щелочами, но Ti, Sr и P.

В щелочных базальтах по сравнению с толеитовыми устанавливается также более высокая концентрация типоморфных литофильных элементов кислых пород – Li, Rb, Ba, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Th U и F.

Концентрация Li в толеитовых базальтах по литературным данным варьирует от 0,36 до 10 г/т, Rb от 0,22 до 9,1 г/т и Cs от 0,016 до 0,16 г/т, а в щелочных базальтах она значительно выше (5–19 г/т Li, 11–60 г/т Rb, 0,37–6,98 г/т Cs). С увеличением щелочей (калия) в базальтах Тихого океана при содержании 508 г/т K в породе имеется 0,47 г/т Rb и 0,011 г/т Cs, а при 5300 г/т K – 6,52 г/т Rb, 0,11 г/т Cs [9].

Содержание Ba в базальтах колеблется от 6,2 до 1040 г/т. В щелочных базальтах его больше, чем в толеитовых. С увеличением щелочей (особенно калия) в базальтах одновременно возрастает и концентрация бария. Так, для базальтов Срединно-Атлантического хребта приводятся следующие данные: при содержании 0,23% K_2O имеется 67,5 г/т Ba, при 0,44% K_2O – 110 г/т Ba, при 1,76% K_2O – 240 г/т Ba [10]. В базальтах устанавливается положительная корреляция между барием и калием, а также между барием и стронцием.

Из редких литофильных элементов особенно большой интерес представляют редкоземельные элементы (РЗЭ). В щелочных базальтах РЗЭ больше, чем в толеитах. В среднем составе [1] океанических толеитов имеется около 82 г/т РЗЭ, а в щелочных базальтах – 270 г/т. В последних элементы цериевой группы резко преобладают над элементами иттриевой группы, о чем можно судить по соотношениям La/Yb и Ce/Yb. Для океанических толеитов величины этих соотношений таковы: 1,5 и 3,22, а для щелочных базальтов – 25,2 и 52,5. В базальтах самостоятельные минералы РЗЭ не установлены. РЗЭ находятся в рассеянном состоянии, вероятно, изоморфно замещая в минералах кальций, поскольку их ионные радиусы близки ($Ca^{2+} = 1,04 \text{ \AA}$, $La^{3+} = 1,04$; $Ce^{3+} = 1,02$ и т.д.). Геохимическая история РЗЭ при эволюции базальтового расплава определяется не только кальцием, но и щелочами. Если бы она определялась кальцием, то щелочные базальты, обедненные этим элементом, не были бы обогащены РЗЭ. Содержание РЗЭ в породообразующих минералах обычно ниже, чем во вмещающей породе. Вероятно, часть РЗЭ связана с апатитом.

Концентрация Zr, Hf, Nb и Ta в щелочных базальтах обычно варьирует в пределах 137–800 г/т Zr, 4–11,8 г/т Hf, 25–150 г/т Nb и 2,26–6,9 г/т Ta, а в толеитовых разновидностях она значительно ниже – около 31–95 г/т Zr, 0,7–1,82 г/т Hf, 1,5–10 г/т Nb и 0,13–1,20 г/т Ta. С увеличением количества щелочей в базальтах в них одновременно увеличивается содержание Zr, Hf, Nb и Ta. В базальтах Срединно-Атлантического хребта (рейс 37), более бедных щелочами (1,98% Na_2O и 0,102% K_2O , среднее из 5 анализов), имеется меньше гафния (0,68 г/т)

и тантала (0,36 г/т), чем в более богатых щелочами (2,32% Na₂O и 0,26% K₂O, 1,82 г/т Hf, 1,20 г/т Ta, среднее из 4) [6].

Щелочные базальты в большой степени обогащены Th и U, чем толеитовые. Так, в базальтах Азорских островов [8] с более высоким содержанием щелочей выше и концентрация Th и U. При наличии 1,245% K установлено 4,14 г/т Th и 1,085 г/т U (среднее из 4 анализов), а при содержании 0,77% K — 2,77 г/т Th и 0,83 г/т U (среднее из 3 анализов).

В щелочных базальтах концентрация фтора и хлора выше, чем в толеитовых. Например, в щелочных базальтах Исландии установлено 720 г/т F и до 415 Cl, а в толеитовых 10 г/т F и 90 г/т Cl.

Данные об изотопном составе стронция в базальтах Исландии [12] показывают, что базальты имеющие больше щелочей (0,65% K₂O), одновременно характеризуются и более высокими величинами отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — 0,70341 (среднее из 4 анализов) по сравнению с толеитовыми базальтами (0,08% K₂O, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ — 0,70302, среднее из 5 анализов). Они согласуются с выводами, изложенными в обзорной работе по изотопам стронция в геологии [4], в которой отмечено, что бедные калием базальты океанического дна имеют тенденцию к более низким значениям отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ по сравнению с базальтами океанических островов.

Закономерности распределения характерных типоморфных элементов основных пород (V, Cr, Ni, Co, Sc) зависят в первую очередь от Mg и Fe, которые они изоморфно замещают в минералах, редких литофильных элементов (Li, Rb, TR, Zr, Hf, Nb, Ta и др.) — от Na и K. Хорошим индикатором закономерностей распределения элементов является калий. С увеличением его концентрации в базальтах обычно возрастает содержание типоморфных элементов кислых пород и некоторых элементов основных пород (Ti, Sr и P).

Интересны соотношения между элементами, слагающими базальты Исландии. Щелочные базальты (I) в отличие от толеитовых (II) характеризуются большими величинами отношений следующих пар элементов: K/Na, Na + K/Al, Na/Ca, Ca/Mg, Fe/Ca, Fe/Mg, Fe³/Fe², F/P, K/Ti, Li/Mg, Sr/Ca, Ba/Sr, La/Yb и Nb/Ti. Аналогичная тенденция в соотношении элементов наблюдается при сопоставлении средних составов кислых (III) и основных (IV) пород [2]. Для кислых пород имеющих в своем составе больше щелочей величины отношений между вышеназванными элементами выше, чем для основных.

	K/Na	$\frac{\text{Na} + \text{K}}{\text{Al}}$	Na/Ca	Ca/Mg	Fe/Ca	Fe/Mg	Fe ³ /Fe ²
I.	0,24	0,46	0,64	2,55	1,64	4,20	0,7
II.	0,057	0,15	0,15	1,69	0,9	1,49	0,3
III.	1,22	0,87	0,71	2,82	1,71	4,82	—
IV.	0,42	0,32	0,29	1,49	1,27	1,90	—
	F/P	K/Ti	Li/Mg	Sr/Ca	Ba/Sr	La/Yb	Nb/Ti
I.	0,41	0,45	0,0007	0,063	0,82	4,79	0,016
II.	0,33	0,14	0,00007	0,0007	0,46	1,62	0,0006
III.	1,14	14,52	0,0071	0,019	2,77	15	0,0087
IV.	0,26	0,92	0,0003	0,0065	0,68	13,5	0,0022

Выводы. 1. Щелочные базальты по сравнению с толеитовыми характеризуются более высокими концентрациями топоморфных элементов кислых пород (Na, K, Li, Rb, Ba, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, F, Cl) и некоторых элементов основных пород (Ti, Sr, P).

2. Во всех типах базальтов с увеличением содержания калия одновременно возрастает концентрация топоморфных элементов кислых пород и уменьшается — основных пород (Ca, Mg, V, Cr, Ni, Co, Cu, Cs, и др., исключая Ti, Sr, P).

3. Щелочные базальты отличаются от толеитовых более высокими величинами отношений ряда характерных пар элементов: K/Na, Na + K/Al, Na/Ca, Ca/Mg, Fe/Ca, Fe/Mg, Fe³⁺/Fe²⁺, F/P, Ba/Sr, Sr/Ca, Nb/Ti, La/Ce, K/Ti, Li/Mg, а также Sr⁸⁷/Sr⁸⁶.

4. Между щелочными и толеитовыми базальтами в ряде регионов устанавливается существование серий пород, имеющих постепенные переходы по химическому составу. Щелочные базальты формируются и из расплавов, образующихся в результате кристаллизационной дифференциации базальтовых магм.

5. Геохимия редких и второстепенных элементов в базальтах определяется историей петрогенных элементов. Калий является индикатором закономерностей распределения типоморфных редких элементов в базальтах.

ABSTRACT

1. The alkaline basalts in comision with the tholeitic ones are characterised by higher concentration of typtomorphic elements of the acid rocks (Na, K, Li, Rb, Ba, TR, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, F, Cl) and some of the basic rocks (Ti, Sr, P).

2. Concentration of the typtomorphic elements of the acid rocks in all basalt types increases with potassium enrichment, at the same time concentration of the typtomorphic elements of the basic rocks (Ca, Mg, V, Cr, Ni, Co, Cu, Cs, etc. except Ti, Sr and P) decreases.

3. The alkaline basalts differ from the tholeitic basalts by higher ratio values of some characteristic elements: K/Na, Na + K/Al, Na/Ca, Ca/Mg, Fe/Ca, Fe/Mg, Fe³⁺/Fe²⁺, Ce/Yb, F/P, Ba/Sr, Sr/Ca, Nb/Ti, K/Ti, Li/Mg and also ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.

4. In some regions there are rock series which grade from the alkaline to the tholeitic basalts by their chemical composition. The alkaline basalts might be also formed from the melte produced as a result of crystallisation differentiation of the basalt magma.

5. Trace elements geochemistry of the basalts is determined by the petrogenic elements history. Potassium is indicator of distribution regularities of typtomorphic rare elements in basatl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976.
2. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.

3. *Иодер Г.С., Тилли К.Э.* Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965.
4. *Форг, Пауэлл Дж.* Изотопы стронция в геологии. М.: Мир, 1974.
5. *Кутюлин В.А.* Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. М.: Мир, 1974.
6. *Blanchard D.P., Rhodes J.M.* et al. The chemistry and Petrology of basalt from leg 37 of the Deep-Seadrilling project. — *J. Geophys. Res.*, 1976, vol. 81, N 23.
7. *Erlank A.J., Kable E.J.D.* The significance of incompatible elements in Mid-Atlantic ridge basalts from 45°N with particular reference to Zr/Nb. — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1976, vol. 54, N 4.
8. *Flower M.E.J., Schmincke H.U., Bowman H.* Rare earth and other trace elements in historic Azorean lavas. — *J. Volcanol. and Geotherm. Res.*, 1976, vol. 1, N 2.
9. *Kay R., Hubbard N.J., Gast P.W.* Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. — *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, N 8.
10. *La Maitre R.W.* The chemical variability of some common igneous rocks. — *J. Petrology*, 1976, vol. 17, N 4.
11. *Macdonald G.A., Katsura T.* Chemical composition of Hawaiian lavas. — *J. Petrology*, 1964, vol. 5, N 1.
12. *O Nions R.K., Pakhurst R.J.* Petrogenetic significance of isotope and trace element variations in volcanic rocks from the Mid-Atlantic. — *J. Petrology*, 1974, vol. 15, N 3.
13. *Pearce J.A.* Statistical analysis of major element patterns in basalt. — *J. Petrology*, 1976, vol. 17, N 1.
14. *Schwarzer R.R., Roders J.J.W.* A worldwide composition of alkali basalts and their differentiation trends. — *Eart and Planet. Sci. Lett.*, 1974, vol. 75, N 8.

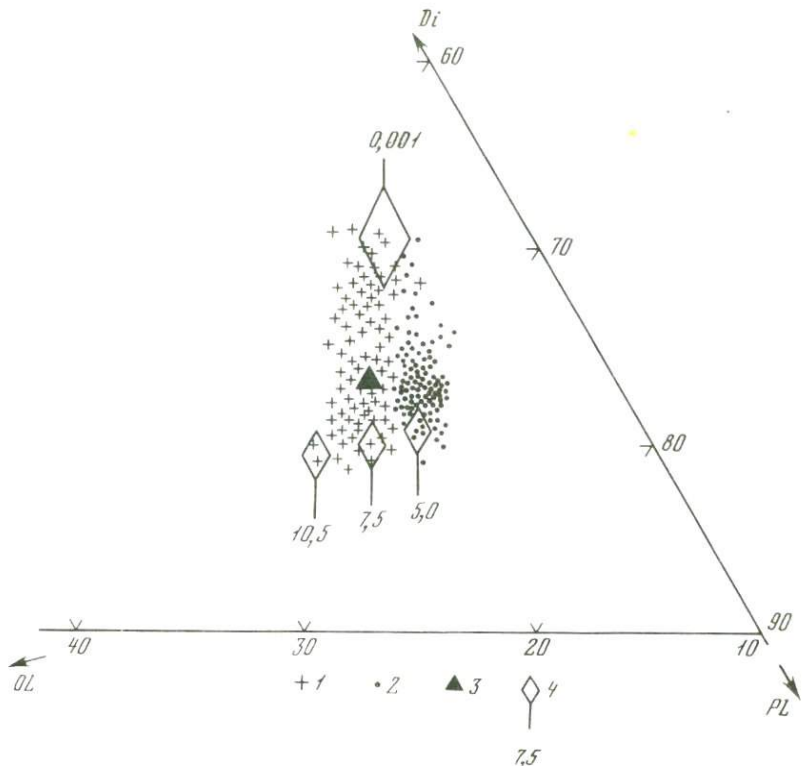
УДК 550.4; 551.464.38

Л.В. ДМИТРИЕВ, А.В. СОБОЛЕВ, Н.М. СУШЕВСКАЯ

ТОЛЕИТЫ АТЛАНТИКИ: ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ

Ограниченность вариаций состава толеитовых базальтов второго сейсмического слоя коры океанического типа неоднократно подчеркивалась многими исследователями [1–6], а петрологическая интерпретация этого явления приводила к выводу о стабильности физико-химических условий проявления магматизма, сопровождающего формирование океанической коры и об относительно узком интервале этих условий.

Вместе с тем развитие петролого-геохимических исследований в океане показало, что пределы вариаций состава толеитов второго слоя и степень их дифференцированности непостоянны и меняются от места к месту [7–13]. Причинами этих различий могут быть неоднородность состава мантии как источника базальтового магматизма, изменение условий зарождения родоначальных (первичных) расплавов и режима их дифференциации и др. Вскрытие этих причин занимает ключевую позицию при решении проблемы геологической истории океанических регионов, так как все они тесно взаимосвязаны с их тектоникой. Для того чтобы приблизиться к решению этой важнейшей проблемы в рамках петрологии и геохимии, мы в свое время предприняли попытку реконструировать составы и условия зарождения первичных расплавов океанических толеитов, опираясь на данные по составу закалочных стекол базальтовых лав, на результаты опытов по гомогенизации расплавных включений в минералах этих лав и на достижения современной экспериментальной петрологии [14]. На основании проведенной работы был



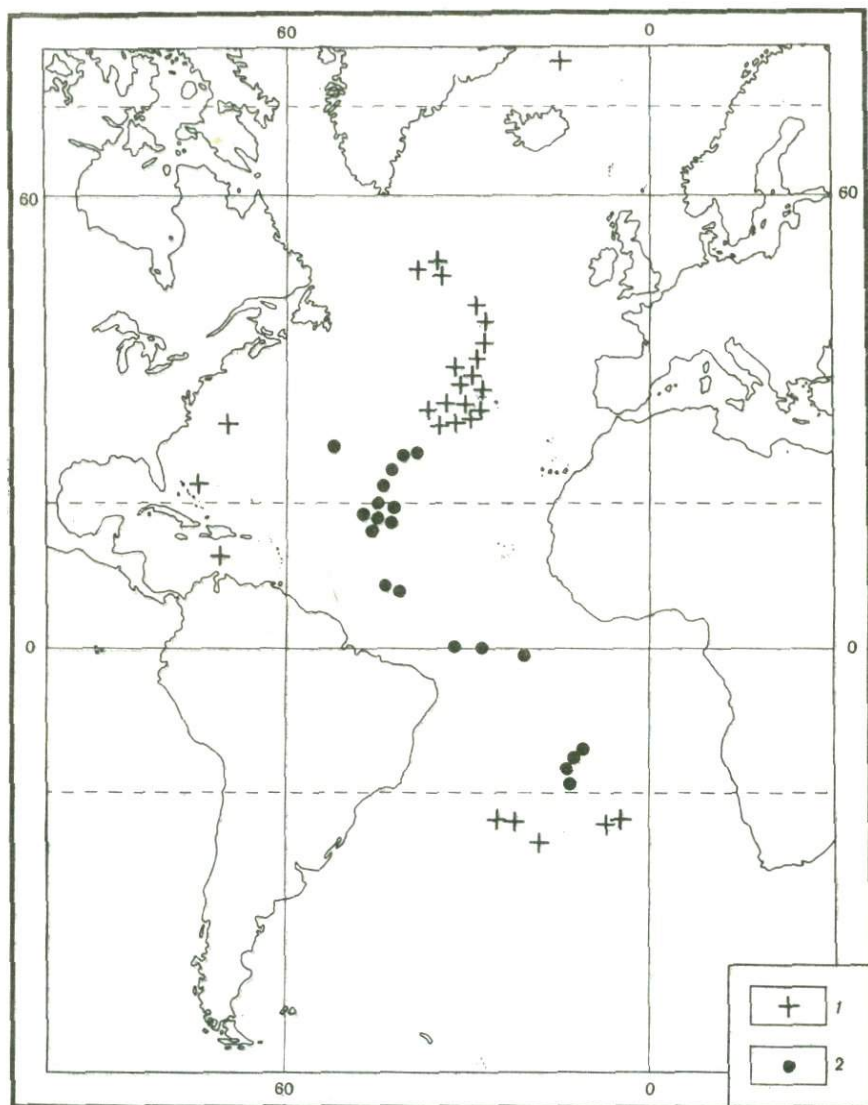
Р и с. 1. Составы закалочных стекол толеитов Атлантики и точки пятифазового равновесия толеитов при разных давлениях в системе оливин—плагиоклаз—пироксен

1 — стекла с пониженным содержанием титана, 2 — стекла с повышенным содержанием титана, 3 — средний состав океанского толеита [6], 4 — точки пятифазового равновесия толеитов при разном давлении

Цифра у стрелки показывает давление, в кбарях

сделан вывод о существовании в Атлантике двух обособленных групп толеитовых расплавов, характеризующихся самостоятельными трендами дифференциации (рис. 1). Было показано, что различие этих групп является, вероятнее всего, следствием разной глубины выплавления первичных расплавов для каждой из групп в однородной лерцолитовой мантии. Первая группа, по-видимому, связана с кристаллизационной дифференциацией расплава, образующегося на уровне шпинелевой фации глубинности ($P=9-15$ кбар, 30–40 км), вторая — при дифференциации расплава, возникающего в условиях плагиоклазовой фации ($P=3-8$ кбар, 10–25 км). Положение составов этих групп и экспериментально определенных составов точек, отвечающих пятифазовому равновесию в системе оливин — плагиоклаз — клинопироксен при различных давлениях, показаны на рис. 1. Как следует из эксперимента, разная глубина выплавления и разный состав возникающего расплава существенно контролируют последовательность кристаллизации при подъеме магмы к поверхности (или в возникающих промежуточных магматических ка-

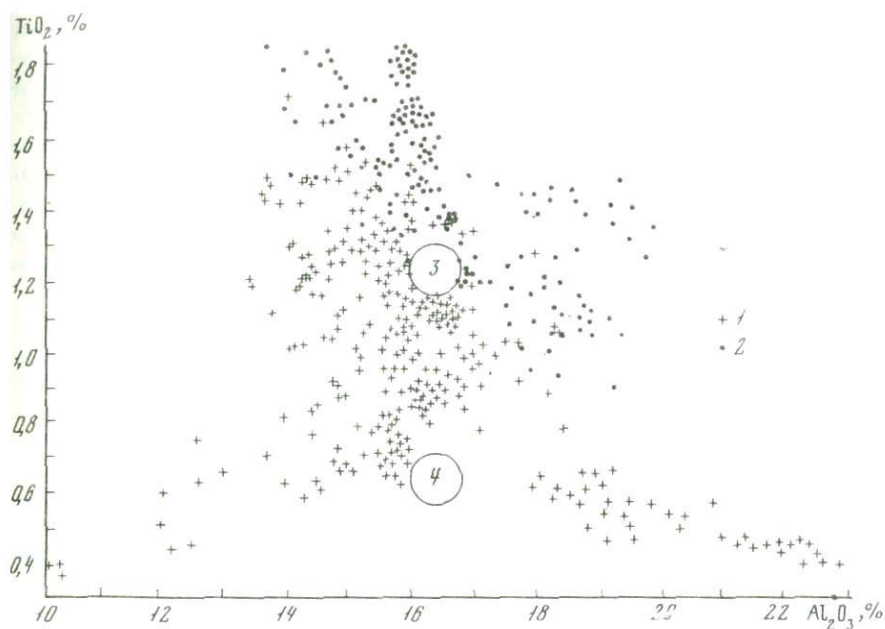
3. Зак. 1184



Р и с. 2. Размещение двух типов составов закалочных стекол в пределах Атлантического океана

1 — составы с пониженным содержанием титана, образующиеся при давлении 9–15 кбар, 2 — составы с повышенным содержанием титана, образующиеся при давлении 3–8 кбар

мерах). Для первой группы наиболее вероятна последовательность: оливин — оливин+плаггиоклаз — оливин+плаггиоклаз+клиноприроксен; для второй группы — плаггиоклаз — плаггиоклаз+оливин — плаггиоклаз+оливин+клиноприроксен и плаггиоклаз+оливин — плаггиоклаз+оливин+клиноприроксен.



Р и с. 3. Вариации содержания Al_2O_3 и TiO_2 в базальтах второго сейсмического слоя дна Атлантического океана

1 — базальты Центральной Атлантики, 2 — базальты Северной и Южной Атлантики, 3 — составы исходного расплава для базальтов Центральной Атлантики, 4 — то же для Северной и Южной Атлантики

При нанесении этих данных на карту Атлантики выявился жесткий региональный контроль составов толеитовых расплавов (рис. 2). Породы первой группы распространены в Северной и Южной Атлантике, а породы второй группы занимают Центральную Атлантику.

Заметные различия по составу, степени дифференциации и по содержанию элементов-примесей для базальтов разных широт отмечались ранее.

Эти регионы отличаются не только по вариациям состава закалочных стекол, но и по составу самих базальтовых лав, степени их дифференцированности и по содержанию элементов-примесей [7–13, 15]. Эти отличия показаны на примере корреляции между содержанием в базальтовых лавах алюминия и титана (рис. 3). При построении этого графика были использованы практически все известные данные, включая материалы, собранные драгировками и с помощью глубоководного бурения [2, 3, 5, 8, 10, 9, 16 – 30]. Статистическое различие между базальтами разных регионов здесь видно достаточно отчетливо. Как отмечено выше, мы считаем, что главная причина такого различия заключается в том, что регионы отличаются по глубине зарождения первичных расплавов, составы которых показаны в овалах. На рис. 3 видно, что состав первичного расплава контролирует специфику связанных с ним базальтовых лав, наследующих разный уровень содержания титана.

Не менее важно в данном случае объяснить, что служило причиной различий в степени дифференцированности сравниваемых базальтов, так как эта причина также должна быть связана с тектоническим режимом магматического процесса. В этой работе мы предприняли попытку приблизиться к ответу на этот вопрос, сравнивая между собой базальты скв. — 332в, отбуренной "Гломар Челленджером" в 37-м рейсе, представляющие собой максимальную степень дифференцированности в Северной Атлантике, и базальты скв. 395а и 396в (45-й и 46-й рейсы "Гломар Челленджера" в Центральной Атлантике) с типичной для этого региона слабой дифференцированностью базальтов.

Детальное исследование базальтов скв. 332в привело к выводу о том, что среди них можно выделить три главные типа, многократно чередующиеся в разрезе второго слоя и разделенные морскими осадками, свидетельствующими о перерывах магматической активности. Два типа этих базальтов с переменным количеством вкрапленников оливина или плагиоклаза отражают кумуляцию или механическое насыщение расплава одним из этих минералов. Третий тип характеризует афировые или слабо порфиоровые породы с двух- или трехминеральным парагенезисом вкрапленников. Вариации состава этих пород обусловлены, по-видимому, анхизвтектической или котектической кристаллизацией.

Подробное изучение базальтов из скважин 395а и 396в показало, что здесь присутствуют только два типа пород: 1) порфиоровые или слабо порфиоровые базальты с переменным содержанием вкрапленников плагиоклаза с подчиненным оливином и иногда с пироксеном и (2) афировые базальты.

По данным о петрохимическом составе этих пород были построены вариационные линии, отражающие корреляцию между петрогенными элементами при дифференциации. На рис. 4 показаны такие линии для $Al_2O_3 - TiO_2$ в базальтах из сравниваемых скважин. В овалах показаны наиболее вероятные составы первичных расплавов этих базальтов, определенные по составу закалочных стекол [14]. Для пород из скв. 332в (Северная Атлантика, глубина генерации первичного расплава 30—40 км) видны следующие вариационные линии.

1. Две линии (2), отражающие изменение состава пород с разным содержанием кумулятивного оливина.

2. Одна линия (2а) для пород с кумулятивным оливином с примесью гломеропорфиоровых сростков оливина и плагиоклаза.

3. Две линии (3) для пород с разным содержанием кумулятивного плагиоклаза.

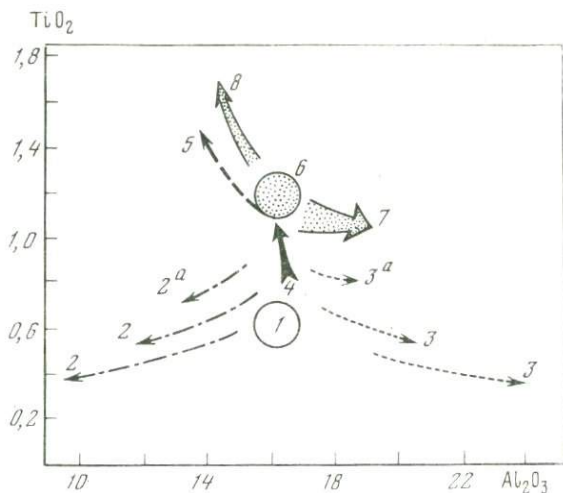
4. Линия (3а) для пород с переменным содержанием вкрапленников плагиоклаза с незначительной примесью оливина и иногда пироксена.

5. Линия (4) для слабо порфиоровых пород с вкрапленниками плагиоклаза и оливина и иногда пироксена без явных признаков их кумуляции.

6. Линия (6) для преимущественно афировых пород.

Линия (5) по всей вероятности отражает изменение состава пород при котектической кристаллизации, а линия (6) — изменение состава анхизвтектической кристаллизации остаточного расплава.

Здесь обращает на себя внимание разная длина вариационных линий,



Р и с. 4. Вариационные линии для базальтов скв. 322в (Северная Атлантика) и скв. 395а и 396в (Центральная Атлантика) в координатах Al_2O_3 — TiO_2 (вс. %)

1 — поле составов первичных расплавов при 9–15 кбар, 2 — породы с кумулятивным оливином, 2^а — порфирировые базальты с кумулятивным оливином и гломеропорфирировыми сростками оливина и плагиоклаза, 3 — породы с кумулятивным плагиоклазом, 3^а — плагиоклаз-порфирировые породы с оливином, 4 — слабо порфирировые и афировые породы с плагиоклазом, оливином и иногда с пироксеном, 5 — афировые базальты, 6 — поле составов первичных расплавов при 3–5 кбар, 7 — плагиоклаз-порфирировые породы с оливином и иногда с пироксеном, 8 — афировые базальты

или разная степень дифференциации в ходе развития того или иного процесса. Это может быть обусловлено следующим.

Образование пород, в разной степени насыщенных вкрапленниками оливина или плагиоклаза, зависит от механизма их накопления в расплаве. В случае, если этот процесс связан с гравитационным расслоением, широкое изменение состава вдоль вариационной линии может быть только тогда, когда расплав долгое время находился в объемистой магматической камере при стабильных тектонических условиях. Если же накопление вкрапленников было связано с расслоением текущего вязкого потока со взвешенными кристаллами, то вариации состава соответствующих пород могут свидетельствовать о нестабильности тектонической обстановки, сопровождающейся интенсивным перемещением расплава (магмы) в толще мантии и коры. Однако в этом случае при существовании единого общего расплава для всех разновидностей пород трудно объяснить преимущественное накопление либо оливина (линия 2), либо плагиоклаза (линия 3). Таким образом, можно предположить, что, скорее всего, была реализована гравитационная кумуляция, усиленная последующим расслоением в текущем потоке при возобновлении тектонической активности. При этом интенсивность проявления кумуляции оливина и плагиоклаза (протяженность линий 2 и 3) при низких отношениях плагиоклаза к оливину на котектике (1/3 — 1/4) попутно приводит к выводу о том, что оливин являлся ликвидусной фазой в достаточно широком интервале температур.

Короткие линии (2а и 3а), скорее всего, характеризуют вариации состава пород, едва вовлеченных в процесс гравитационного расслоения при кристаллизации расплава, имеющего в этот момент состав близкий котектическому. Короткая линия (4), построенная по данным о составе наиболее распространенных пород, отражает, по-видимому, котектическую кристаллизацию. Незначительное изменение состава вдоль этой линии, также как и ее направление, согласуются с экспериментальными данными об узких пределах котектики и ее положении в системе оливин — плагиоклаз — пироксен.

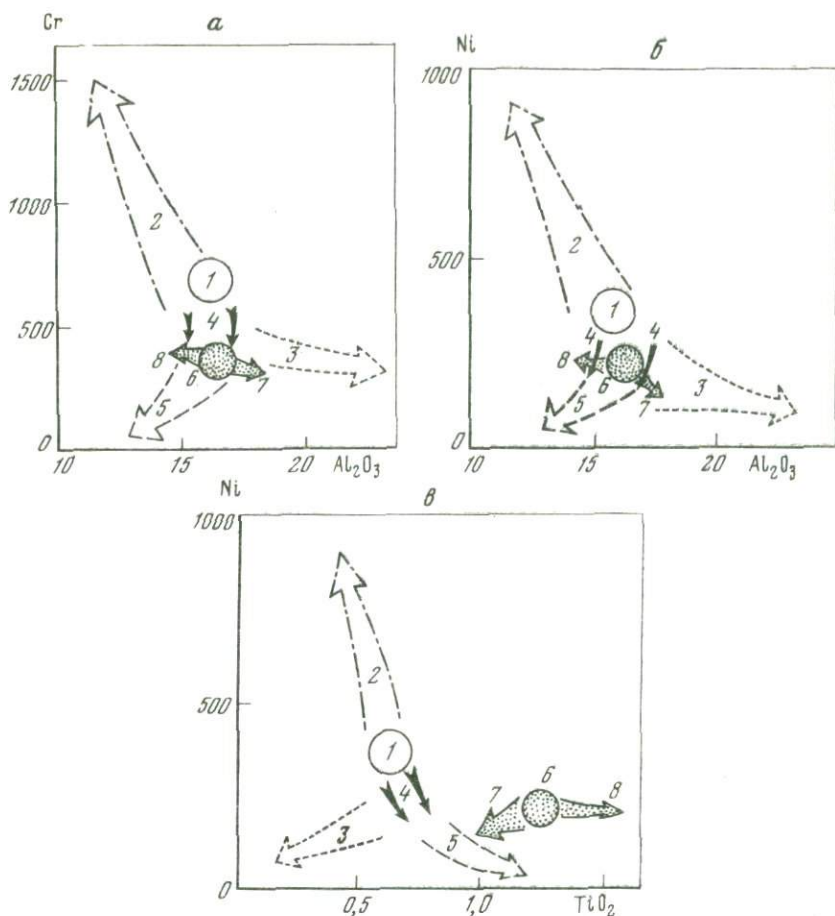
Положение линии (5) для афировых пород соответствует изменению состава анхизвтектического остаточного расплава, а ее протяженность может быть обусловлена как повышенной компонентностью реальной системы, так и изменением состава эвтектики при уменьшении давления в поднимающейся магме.

Вариации состава пород из скв. 395а и 396в в Центральной Атлантике описываются только двумя линиями. По аналогии с породами из скв. 332в короткая линия (7) характеризует изменение состава порфирических базальтов, образовавшихся из расплава, близкого к котектике. Протяженность этой линии и ее ориентировка обусловлены переменным содержанием в этих породах плагиоклаза при относительно постоянном содержании оливина. По данным количественных минералогических подсчетов содержание вкрапленников плагиоклаза в порфирических породах этих скважин меняется от 10 до 30%, а вкрапленников оливина от ~ 1% до 3%, причем отношение плагиоклаза к оливину меняется от 3 до 25 при наиболее стабильном значении этого отношения 5 — 6. Пироксен во вкрапленниках встречается редко и его содержание едва достигает 1%. Такой характер изменения отношения вкрапленников плагиоклаза к оливину говорит о том, что состав расплава близок к котектическому, а отклонение этого отношения от устойчивого может быть признаком начальной стадии гравитационного расслоения или изменения состава котектики при подъеме расплава. Здесь нельзя также полностью исключать возможность того, что плагиоклаз был первой ликвидусной фазой.

Линия (8) для афировых пород, по-видимому, отвечает изменению состава остаточного расплава при анхизвтектической кристаллизации.

В районе этих скважин отсутствуют породы, по которым можно было бы определить направление котектической кристаллизации, а между составами порфирических и афировых пород существует статистический разрыв. Соответствующее ему пространство занято полем составов первичных толеитовых расплавов, образовавшихся при давлении 3—8 кбар.

Схема дифференциации базальтов из скв. 332в, 395а и 396в была подтверждена на примере анализа содержаний в них элементов-примесей. Здесь мы приводим три графика (рис. 5а, б и в), где показана корреляция между содержанием в исследованных породах глинозема, титана, никеля и хрома. На этих графиках в поле (1) показан наиболее вероятный состав первичного расплава, образующегося при давлении 9—15 кбар. Стрелка (2) построена на изменении концентрации элементов в тех разновидностях пород, которые характеризуются накоплением в них кумулятивно-го оливина. Здесь видно, что с увеличением степени кумуляции в породах



Р и с. 5. Изменение содержаний Al_2O_3 (вес. %) и Cr (ppm) в базальтах из скв. 332в, 395а и 396в при их дифференциации (а)

1 — поле составов первичного расплава толеитов, образующегося при давлении 9–15 кбар, 2 — базальты с кумулятивным оливином для скв. 332в, 3 — базальты с кумулятивным плагиоклазом для скв. 332в, 4 — котектические составы для скв. 332в, 5 — составы остаточных расплавов (афировые базальты) для скв. 332в, 6 — поле составов первичных расплавов толеитов, образующихся при давлении 3–8 кбар, 7 — плагиоклазпорфировые базальты с редким оливином и иногда с пироксеном для скв. 395а и 396в, 8 — остаточные расплавы (афировые базальты) для скв. 395а и 396в

б — то же для Al_2O_3 (вес. %) и Ni (ppm); в — то же для TiO_2 (вес. %) и Ni (ppm)

резко возрастает содержание хрома и никеля. Стрелка (3) показывает уменьшение содержания этих элементов по мере насыщения пород кумулятивным плагиоклазом, не содержащим хрома и никеля, и связанным с этим "разбавлением" их концентраций. В промежутке между стрелками (4) лежит поле котектических составов, а стрелка (5) показывает уменьшение содержания хрома и никеля в остаточном расплаве в ходе анхизектической кристаллизации.

Для менее дифференцированных базальтов скв. 395а и 396в показано поле наиболее вероятных составов первичного расплава, образующегося при давлении 3–8 кбар (6), и две стрелки, показывающие уменьшение концентрации хрома и никеля при образовании порфиристых разностей (7) и слабое изменение их содержаний в остаточном расплаве (8).

Весьма интересной особенностью графиков, приведенных на рис. 3, является то, что наиболее вероятные составы первичных расплавов оказываются смещенными относительно центра тяжести роя точек, отвечающих составам самих лав. Это уже отмечалось нами по отношению к среднему составу океанического толеита и составу первичного расплава, на основании чего был сделан вывод о том, что при развитии магматического процесса от момента зарождения первичного расплава до формирования второго сейсмического слоя часть вещества теряется и не достигает поверхности. Приближенные расчеты показывают, что этим веществом, вероятнее всего, является оливин с добавкой основного плагиоклаза. Это подтверждается при анализе графиков на рис. 5а, б, в. Первичные расплавы оказываются богаче хромом и никелем и беднее титаном в сравнении с составами лав второго слоя. Причиной этого явления также может быть "оседание" фракции богатой оливином, связывающим хром и никель и не связывающим титан. Важно также и то, что более глубокие первичные расплавы (поле 1) в сравнении с менее глубинными (поле 6) оказываются изначально обогащенными "мантийными" элементами-примесями — хромом и никелем.

З а к л ю ч е н и е

Суммируя результаты изучения толеитов второго сейсмического слоя коры Атлантического океана, полученные в ходе исследования условий зарождения и эволюции состава их жидкой фазы [14] и при исследовании закономерностей поведения твердых фаз при их кристаллизации, можно заключить следующее.

Толеитовые расплавы, дающие начало образованию базальтов второго сейсмического слоя коры Атлантики, выплавляются из лерцолитовой мантии, имеющей достаточно однородный химический состав.

Глубина зарождения этих расплавов меняется от 15 до 40 км, причем в Северной и Южной Атлантике она выдерживается в пределах шпинелевой фации глубинности (30–40 км), а при переходе к центральной Атлантике скачкообразно поднимается на уровень плагиоклазовой фации (15–25 км). Это контролирует состав выплавок как в отношении петрогенных элементов, так и элементов-примесей. Лавы второго слоя наследуют специфику состава первичных выплавок.

Базальтовые лавы, поступающие непосредственно во второй слой, статистически отличаются по составу от первичных выплавок, что может быть связано с потерей части продуктов их кристаллизации на глубине. Эти продукты должны иметь состав смеси, состоящей из магнезиального оливина с добавкой основного плагиоклаза.

Первичные расплавы близки по составу к эвтектике при давлении, соответствующем глубине их зарождения. Однако направленная смена

ассоциаций и отношений вкрапленников в порфировых породах и закономерности в изменении состава жидкой фазы (стекла) или афировых разностей базальтов свидетельствуют о смещении котектических или эвтектических составов при уменьшении давления в ходе кристаллизации первичных расплавов или о том, что кристаллизационная дифференциация происходит либо в поднимающемся расплаве, либо в промежуточных камерах.

Котектическая или анхизвтектическая кристаллизация осложнены механической кумуляцией вкрапленников, которая может быть результатом гравитационной дифференциации или следствием расслоения в текущем вязком потоке. Возможно сложение всех перечисленных процессов.

Сравнивая толеиты Северной и Южной Атлантики и толеиты Центральной Атлантики, можно заметить, что существует определенная взаимосвязь между глубиной зарождения первичного расплава и интенсивностью проявления всех упомянутых процессов, принимающих участие в дифференциации этих расплавов.

Прежде всего это отмечается по диапазону составов закалочных стекол, который для Северной и Южной Атлантики заметно шире, чем для Центральной. Поскольку состав стекол отражает изменение состава жидкой фазы магмы в ходе сепарации от нее выпавших кристаллов, то можно предположить, что кристаллизационная дифференциация в первом случае проходила в более широких масштабах, чем во втором. Это могло быть следствием разного градиента по давлению и температуре, в условиях которого проходила дифференциация.

На разный градиент давления и температуры в обоих регионах, по нашему мнению, указывает также и то, что в Центральной Атлантике прошли только котектическая и ахизвтектическая стадии кристаллизации, в то время как в Северной Атлантике отчетливо проявилась начальная высокотемпературная стадия кристаллизации оливина. Это могло произойти в результате зарождения расплава на относительно большей глубине с его последующим подъемом. В этом случае оливин должен быть избыточной фазой, выделяющейся при заметном снижении давления и связанным с этим расширением поля его кристаллизации.

Наконец, заметным отличием обоих регионов является то, что в Северной Атлантике интенсивно проявился процесс кумулятивного обогащения пород оливином или плагиоклазом с образованием "пикри-топодобных" и "анортзитоподобных" порфировых базальтов. Как уже упоминалось, это могло произойти при гравитационной дифференциации в стабильных тектонических условиях. Подобные образования в Центральной Атлантике не обнаружены, а кумуляция выражена значительно слабее.

Все отмеченные петрологические и геохимические различия между сравниваемыми регионами, которые подчеркиваются также разной частотой и длительностью перерывов в эффузивной деятельности, несомненно свидетельствуют о разном тектоническом режиме, сопутствующем формированию литосферы этих регионов. Ближайшей задачей является использование полученных результатов для реконструкции их геологической истории в рамках динамической петрологии.

ABSTRACT

The compositional variations of the primary tholeiitic melt dependently on the depth and temperature of their origination in the oceanic mantle were determined by the studying of the quenched abyssal tholeiitic glasses and by petrological experiment.

Application of the results to Atlantic ocean led to conclude basalts from second seismic layer of the Central Atlantic (between 37°N and 25°S) were outmelted from depth about 15–25 km while basalts from North and South parts of Atlantic were originated at 30–40 km depth. The limits of the basalts compositions and also their degree and character of differentiation depend upon the depth of primary melt formation. The behaviour of Cr and Ni during the process of basalts crystallisation confirms this petrological model.

ЛИТЕРАТУРА

1. Engel A.E., Engel C.G., Havens R.G. Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1965, vol. 76, p. 719–734.
2. Melson W.G., Thompson G., Andel T.J.H. van. Volcanism and metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge, 22° North latitude. — *J. Geophys. Res.*, 1968, vol. 73, p. 5825–5941.
3. Nickolls G.D. Basalts from the deep ocean floor. — *Mineral. Mag.*, 1965, vol. 34, p. 373–388.
4. Frey F.A., Bryan W.B., Thompson G. Atlantic ocean floor: geochemistry and petrology of basalts from legs 3 and 2 of the DSDP. — *J. Geophys. Res.*, 1974, vol. 79, p. 5507–5527.
5. Kay R., Hubbard N.J., Gast P.W. Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. — *J. Geophys. Res.*, 1970, vol. 75, p. 1585–1613.
6. Дмитриев Л.В., Шараськин А.Я., Гаранин А.В. Основные черты магматизма дна океанов. В кн.: — Тр. 5-й Всесоюз. петрог. сов. М.: Наука, 1976 с. 173–189.
7. Дмитриев Л.В. и др. Петрографическая характеристика коренных пород рифтовой зоны Срединно-Атлантического хребта. — В кн.: Исследования по проблеме рифтовых зон Мирового океана. М.: Наука, 1974, с. 85–110.
8. Шараськин А.Я., Харин Г.С., Дмитриев Л.В. Коренные породы дна океана. — В кн.: Исландия и Срединно-океанический хребет. М.: Наука, 1977, с. 119–134.
9. Hekinian R., Aumento F. Rocks from the Gibbs fracture zone and the Minia seamount near 53°N in the Atlantic ocean. — *Mar. Geol.*, 1973, vol. 14, p. 47–72.
10. Bryan W.B. Composition variations of young basalts in Mid-Atlantic Ridge rift valley near 36°49'N. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1977, vol. 88, N 4, p. 556–570.
11. Myashiro A., Shido F., Ewing M. Diversity and origin of abyssal tholeiites from the Mid-Atlantic Ridge near 24° and 30° north latitude.
12. Bougault A. Geochemistry of ocean crust: trace elements fractional crystallisation, partial melting and heterogeneity of upper mantle from FAMOUS and IPOD results. — In: 2nd M. Ewing Symposium. New York: Arden House (Abs), 1978 (6).
13. Schilling J.G. Azores mantle blob: Rare Earth Elements evidence. — *Earth and Planet Sci. Lett.*, 1975, vol. 25, p. 103–115.
- 14а. Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Суцневская Н.М. Первичный расплав океанского толеита и состав верхней мантии океана. — *ДАН СССР*, 1978, т. 240, № 1, с. 177–180.
14. Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Суцневская Н.М. Условия формирования первичного расплава океанских толеитов и вариации его состава. — *Геохимия*, 1979, т. 2, 163–177.

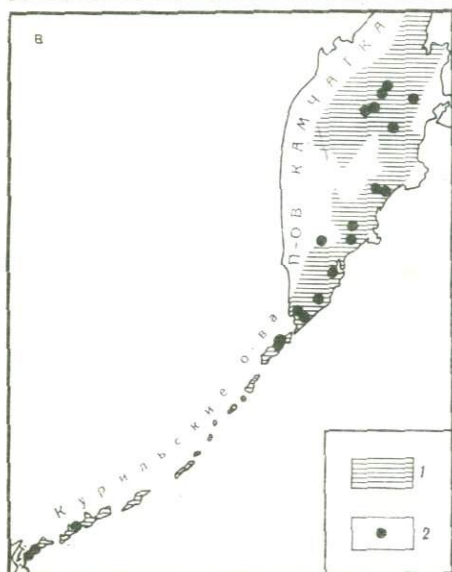
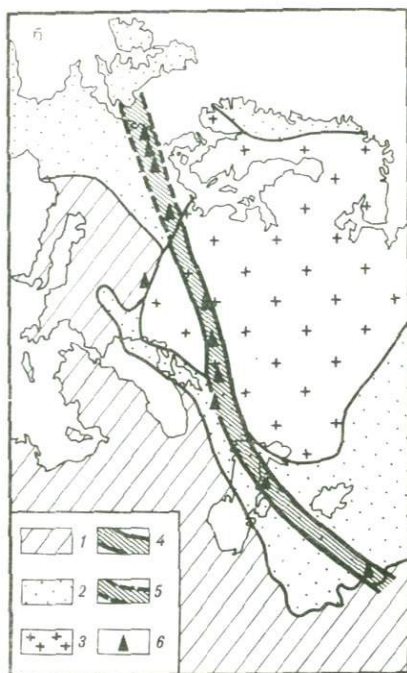
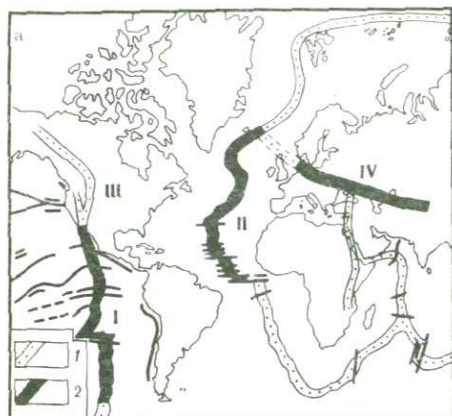
15. *Joron J.-L., Thuill M.* Utilization des propriétés des éléments fortement hygromagmatophyles pour l'étude de la composition chimique et de l'hétérogénéité du manteau. — Bull. Soc. géol. France, 1978 (7), vol. XIX, N 6, p. 1197—1205.
16. *Engel C.G., Engel A.E.J.* Composition of basalts from Mid-Atlantic Ridge. — Science, 1964, vol. 144, p. 3624.
17. *Muir G.D., Tilley C.E.* Basalts from the northern part of the zone of the Mid-Atlantic Ridge. — J. Petrol., 1964, vol. 5, p. 409—434.
18. *Muir G.D., Tilley C.E., Scoon J.H.* Basalts from the northern part of the Mid-Atlantic Ridge, II. The Atlantis collections near 30°N. — J. Petrol., 1966, vol. 7, p. 193—201.
19. *Aumento F.* The Mid-Atlantic Ridge near 45°N, II. Basalts from the area of Confederation Peak. — Canad. J. Earth Sci., 1968, vol. 5, p. 1—21.
20. *Poldervaart A., Green J.* Chemical analysis of submarine basalts. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, p. 1723.
21. *Prinz M.* Nature of oceanic crust. — J. Geophys. Res., 1976, vol. 81, p. 4087—4183.
22. *Campsie G., Bailey J.C., Rasmussen M., Dittmer J.* Chemistry of tholeiitic basalts from the Reykjanes Ridge and Charley—Gibbs fracture zone. — Nat. Phys. Sci., 1973, vol. 224.
23. *Melson W.G., Thompson G.* Petrology of a transform fault zone and adjacent ridge sediment. — Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1971, p. 268.
24. *Ayuso R.A., Bence A.E.* Upper Urassic tholeiitic basalts from DSDP leg 11. — J. Geophys. Res., 1976, vol. 81, p. 4305—4325.
25. *Bence A.E., Papike J.J., Ayuso R.A.* Petrology of submarine basalts from the Central Caribbean; DSDP leg 15. — J. Geophys. Res., 1975, vol. 80, p. 4775—4802.
26. *Bryan W.B., Frey F.S., Thompson G.* Oldest Atlantic Seafloor. — Contrib. Miner. Petrol., 1977, vol. 64, p. 223—242.
27. *Bonatti E., Hartman K., Kay R.* Basalts drilled at the Vema fracture zone, DSDP leg 39. Initial. Repts DSDP, vol. 39, p. 507—511.
28. *Wood D.A., Tarney J., Varet J., Saunders A.D., Bougault A., Joron J., Trenil M.* Geochemistry of basalts drilled in the North Atlantic by IPOD, Leg 49 implications for mantle heterogeneity. Preprint.
29. *Dmitriev L.V.* Petrochemistry of basalts and plutonic rocks leg 37, DSDP. Initial. Repts, DSDP, 1977, vol. 37, p. 681—694.
30. *Dmitriev L.V.* Petrology of basalts: Legs 45, 46. — In: Dmitriev L. et al. Initial Reports of the DSDP, vol. 46. Washington (U.S. Government Printing Office), 1978, p. 143—150.

УДК 550.4

Н.А. ОЗЕРОВА

РТУТНАЯ ДЕГАЗАЦИЯ ЗЕМЛИ И ОБРАЗОВАНИЕ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время накопилось достаточное количество данных геологического, минералогического и геохимического порядка, позволяющих считать, что крупные скопления ртути на Земле, сконцентрированные в пределах планетарных ртутных поясов, имеют глубинное происхождение [3]. При рассмотрении генетических взаимоотношений этой ртути с различными типами магматических пород чаще всего предлагалась генетическая или парагенетическая связь ртутного оруденения с различными типами базальтоидов или их дериватами. В связи с этим нами была изучена ртутносность различных глубинных пород, и особенно базальтоидных из различных геотектонических провинций [2]. Полученные данные вкүпе с геологическими материалами привели к выводу, что ртуть не имеет

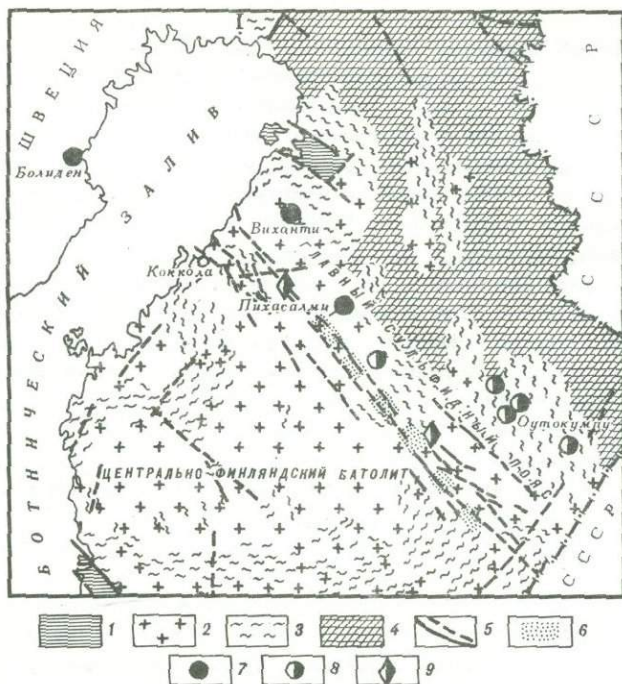


Р и с. 1. Дегазация ртути в современном проявлении и недавнем прошлом

а — по зонам планетарных линейментов: *1* — линейменты (*I* — Восточно-Тихоокеанский и *II* — Срединно-Атлантический хребты, *III* — разлом Сан-Андреас, *IV* — линеймент Карпинского); *2* — участки, где установлена повышенная ртутоносность; *б* — деталь, линеймент Карпинского (ртутоносность газовых месторождений). Составлено совместно с Ю.И. Пиковским

1 — альпийские складчатые сооружения; *2* — эпигерцинские платформы; *3* — докембрийская Восточно-Европейская платформа; *4* — линеймент Карпинского; *5* — предполагаемое его продолжение в Северо-Западной Европе; *6* — газовые месторождения с содержанием ртути более $1 \cdot 10^{-6} \text{ г/м}^3$; *в* — в пределах Курило-Камчатского вулканического пояса: *1* — площадь распространения *Q*-вулканитов; *2* — опробованные участки, где установлена повышенная ртутоносность в продуктах современной вулканической и гидротермальной деятельности

генетической связи с этими породами, эти связи — чисто структурные. Она выделяется по зонам глубинных разломов в период их активизации как продукт дегазации Земли, представляя собой "ртутное дыхание" планеты. Она, очевидно, участвует в том потоке ювенильных эманаций, которые обеспечивают тепломассоперенос и являются агентами магмообразования на более верхних этажах. Только в такой постановке, на наш взгляд,



Р и с. 2. Схематическая позиция ртутьсодержащих полиметаллических месторождений Финляндии. Составлено по данным металлогенической карты Финляндии (1973)

1 — аЕ₃ — йотническая формация; 2, 3 — аЕ₂ — свекокарельские формации: изверженные породы (2), мигматиты и метаморфические образования (3); 4 — аЕ₂ — граниты, гранитогнейсы и метаморфические породы; 5 — тектонические нарушения; 6 — глубинные отрицательные гравиметрические аномалии; 7–9 — крупные месторождения: полиметаллические (7), медные (8), медно-никелевые (9)

можно говорить о генетических связях ртутного оруденения с производными подкорового магматизма. Соответственно ртутная дегазация может проявляться как синхронно с вулканизмом, так и вне связи с ним.

Дегазация ртути в современном проявлении или недавнем прошлом прослежена на примерах Курило-Камчатского вулканического пояса, линеамента Карпинского и Срединно-Атлантического хребта. Эти материалы с учетом работ [6, 10] обобщены на рис. 1. В сферу исследований вовлекались вулканические газы и эксгаляции, конденсаты пара, воды термальных источников и продукты их отложения, лавы, современные океанические осадки, газы газонефтяных месторождений¹. Эти данные подробно изложены в работах [2, 5]. Подобного рода, дегазация, очевидно, происходила и в древнейшие периоды истории нашей планеты. В частности, это хорошо подтверждается фактическим материалом на примере линеамента Балтийского щита, контролирующего Главный

¹ Изучение ртутиносности газовых месторождений осуществлялось совместно с Ю.И. Пиковским.

сульфидный пояс в Финляндии (рис. 2). Он приурочен к зоне региональных глубинных разломов, разделяющей два крупных тектонических блока земной коры с разной историей развития: северо-восточный с древнейшим фундаментом — a_1 и юго-западный, сложенный породами a_2 . Эта зона трассируется глубинными отрицательными гравиметрическими аномалиями и контролирует размещение всех крупных сульфидных месторождений, в том числе ртутьсодержащих полиметаллических. На северо-западном продолжении Главного сульфидного пояса, на территории Швеции расположен крупный полиметаллический район (месторождение Болиден, Лангселе и др.), характеризующийся также повышенной ртутьноспособностью. Она фиксируется как по рудам, так по отдельным минералам [12 и др.]. Из цинковых концентратов этого рудного района, а также некоторых полиметаллических месторождений Финляндии на заводах Коккола попутно извлекается ртуть: 15–40 т ежегодно [13]. По поводу образования этих месторождений существует две точки зрения: вулканогенно-осадочная — в морском бассейне и гидротермальная; но для нас важно, что возраст в том и другом случае считается протерозойским. На дегазацию ртути в нижнепротерозойское время указывали также Е. Камерон и И. Джонассон [8] по материалам изучения Канадского щита.

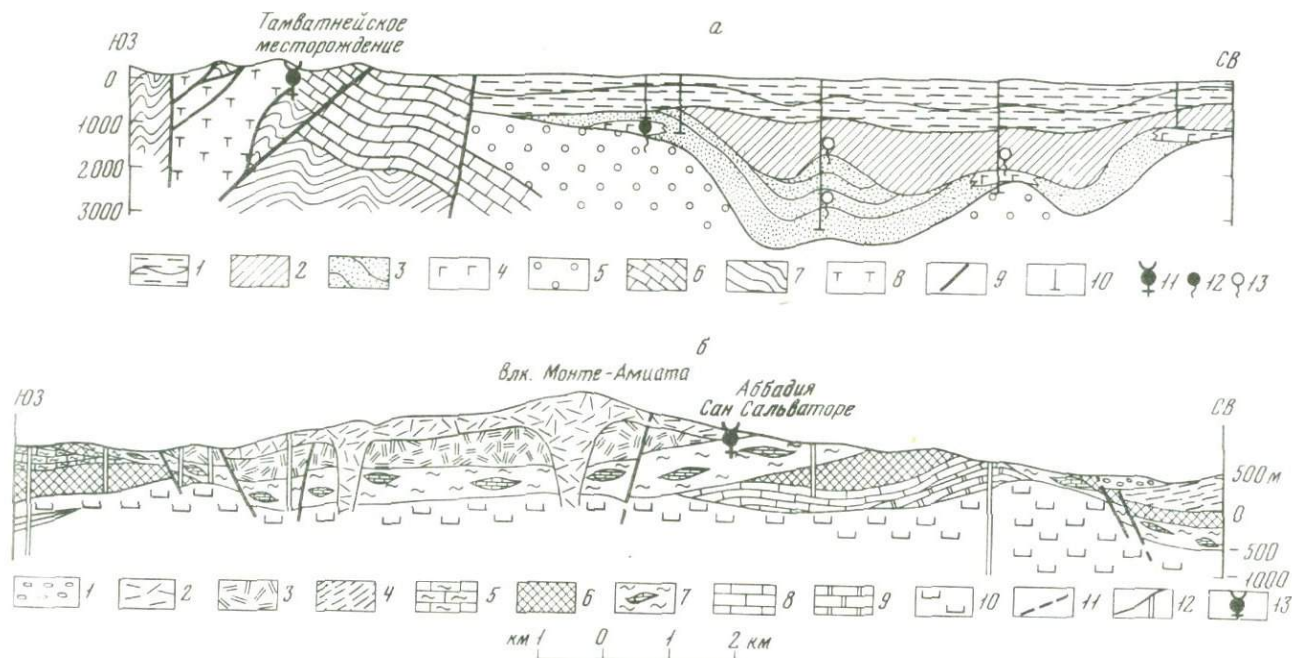
Дегазация ртути является общепланетарным процессом и проявляется в истории развития крупных блоков Земли, когда зарождаются глубинные структуры, проникающие глубоко в мантию (геосинклинальные системы, линейные зоны тектоно-магматической активизации, срединно-океанические хребты и др.). Интенсивность ее во времени и по простиранию линеамента различна в зависимости от особенностей его развития: ослабляется ли их связь с глубинами Земли или наблюдаются периоды активизации. Соответственно на протяжении длительной истории развития линеамента ртуть концентрируется в различной степени в разновозрастных и различных по вещественному составу эндогенных месторождениях, являясь, таким образом, проходящим элементом. Это прослежено нами на примере рудной провинции Большого Кавказа: месторождения герцинской, киммерийской и альпийской эпох рудообразования, включая молодые ртутьсодержащие газовые месторождения Ставропольского плато (табл.).

На фоне планетарной дегазации линеаментов образование крупных, собственных месторождений ртути, образующих протяженные рудные пояса, происходит, как известно (В.И. Смирнов, В.А. Кузнецов, В.П. Федорчук, В.И. Скаржинский и др.), в заключительные, посторогенные стадии развития подвижных зон земной коры при превращении их в платформенные области и во время тектоно-магматической активизации складчатых областей и древних платформ. Полученные геохимические материалы позволяют дать этому следующее объяснение. Во-первых, в эти периоды происходит активное поступление мантийного материала и, во-вторых, наблюдается ослабление магмаобразования, поэтому по зонам глубинных разломов поднимаются только наиболее летучие компоненты, в том числе ртуть. В раннюю стадию развития геосинклиналей, когда также осуществляется активная связь с мантией, не происходит образования значительных собственных ртутных месторождений (извест-

Ртуть в месторождениях Большого Кавказа

Металлогенические эпохи	Рудные формации и газовые месторождения	Название месторождений	Пробы	Содержание ртути
Герцинская	Формация колчеданных месторождений	Урупское Власинчихинское Скалистое	Руды	$4 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-3}\%$
Киммерийская	Формация колчеданно-полиметаллических месторождений	Филизчайское	Руды	$(1,2-2) \cdot 10^{-3}\%$
	Формация жильных кварцево-полиметаллических месторождений	Садонское Хаником Кокадур	Сульфидные минералы	$1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-2}\%$
	Формация барит-полиметаллических месторождений	Чордское	Барит	$8 \cdot 10^{-4} - 5,6 \cdot 10^{-3}\%$
Альпийская	Формация арсено-пирит-молибденит-шеелитовых месторождений	Тырныаузское	Сульфидные минералы	$4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-4}\%$
	Формация ферберит-антимонитовых месторождений	Зопхито и др.	Антимонит	$(1-1,5) \cdot 10^{-3}\%$
	Формация реальгар-аурипигментных месторождений	Лухумское	Сульфиды мышьяка и сурьмы	$2,4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}\%$
	Формация ртутных месторождений	Сахалинское	Сфалерит Блеклая руда	8,1 - 25,4% 11,2%
	Газовые месторождения	Тахта-Кугульта Североставропольское, Мирненское	Газ	$< 4 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-5} \text{ г/м}^3$

Примечание. Металлогенические эпохи и рудные формации — по Г.А. Твалчрелидзе.



Р и с. 3. Геологический разрез через районы рудных полей Тамватнейского (а) и Монте-Амиата (б)

а: 1 — N-Q — терригенные отложения; 2 — N₁ — терригенная толща; 3, 4 — P₂₊₃ — терригенные породы (3) с линзами туфов (4); 5 — K₂ — угленосные и грубообломочные отложения; 6 — K₁₊₂ — терригенные отложения; 7 — K₁ — вулканогенно-осадочная толща; 8 — гипербазиты; 9 — зоны разломов; 10 — буровые скважины; 11 — ртутное месторождение; 12 — нефтепроявление; 13 — газопроявление;

б: 1 — Q — аллювиальные отложения; 2, 3 — N₂-Q — образования вулкана Монте-Амиата: кварцево-латитовые лавы (2) и игнимбриты (3); 4 — N₂ — песчано-глинистые породы; 5 — P₂-K₂ (?) — карбонатные породы и песчаники; 6 — P₂-K₂ — пестроцветная толща (карбонатные породы и сланцы); 7 — K — карбонатные породы, сланцы, песчаники; 8 — J — известняки; 9, 10 — T₃: толща карбонатных пород (9) и толща ангидритов (10); 11 — тектонические нарушения; 12 — глубокие скважины; составлено по данным [7]

ны лишь небольшие рудопроявления, например, на вулкане Менделеева и др.); в этом случае ртуть в основном рассеивается вследствие обильного базальтоидного магматизма и частично соосаждается в сульфидах других металлов (колчеданно-полиметаллические месторождения Уральской провинции, Главного сульфидного пояса в Финляндии и Швеции).

Сульфидная сера, фиксирующая ртуть в земной коре в виде ее собственных месторождений, имеет преимущественно коровое происхождение. Мы не можем оценить долю мантийной серы в ртутном рудообразовании (если таковая имеется), но для большинства изученных нами случаев¹ источник серы ртутных месторождений может быть объяснен с позиции корового ее происхождения. Исследования включали анализ региональной позиции ртутных провинций, реконструкцию палеогеологической обстановки рудообразования, что в значительной мере облегчалось тем, что большинство ртутных месторождений имеет молодой возраст. Широко привлекался анализ изотопного состава серы. Эти исследования проводились в русле того направления изучения гидротермальных месторождений, которое было заложено А.М. Овчинниковым, а в дальнейшем наиболее последовательно развивалось А.И. Германовым и с применением изотопного анализа серы В.И. Виноградовым и др. В сферу изучения были вовлечены месторождения основных ртутных поясов мира: Средиземноморского, Центрально-Азиатского и Тихоокеанского [2, 14, и др.].

Результаты изучения изотопного состава серы ртутных месторождений свидетельствуют о том, что особенности ее состава не связаны с размещением месторождений в планетарных структурах Земли, а зависят от конкретной геологической обстановки. Это связано с тем, что сера генерировалась в самостоятельных очагах и фракционирование ее изотопов определялось причинами, не связанными с процессами рудообразования [1]. Наиболее вероятным источником сульфидной серы являются осадочные сульфаты, восстановление которых за счет абиогенных и особенно биогенных процессов приводит к образованию значительных количеств сероводорода. По-видимому, этим обусловлен широко известный парагенезис сульфидов ртути и битумов. Изотопный состав сероводорода, который образуется при восстановлении сульфатов, может быть самым различным, в том числе и равным по значению сере метеоритного троилита; поэтому изотопный состав сульфидной серы, соответствующий метеоритному, сам по себе не может являться критерием ее глубинного происхождения. В этом отношении весьма показателен материал по ртутным месторождениям Калифорнии [2]. При рассмотрении конкретных ртутных провинций отчетливо устанавливается, что для одних — образование сероводорода совпадало по месту и времени с процессом рудоотложения, в других — он возникал до процесса рудообразования (нефтегазоносные районы). Для ряда месторождений определенно доказан первично сульфатный источник сульфидной серы (месторождения в обрамлении Колымского срединного массива, Иркутского амфитеатра, Средней Азии, Тувы, солянокупольные месторождения Днепровско-Донецкой впадины, Идриа в Югославии и др.), в других — по ряду косвенных признаков

¹ Это изучение осуществлялось совместно с В.И. Виноградовым.

и аналогии с подобными месторождениями (месторождения Северной Африки, Калифорнии, Закарпатья, Никитовского в Донбассе и др.).

Особое внимание было уделено рассмотрению материалов по ртутным месторождениям, приуроченным к гипербазитовым поясам, поскольку для этих месторождений наиболее аргументированно обосновано мантийное происхождение ртути и предполагалось, что сера сульфидов — в случае совместной миграции ртути и серы — будет иметь изотопный состав, наиболее близкий метеоритному. Показано [2], что изотопный состав сульфидной серы этих месторождений чрезвычайно неоднороден, не имеет специфических черт и сходен с таковым для гидротермальных месторождений, в формировании которых участвовала сера земной коры. Схематическая геологическая позиция одного из таких месторождений — Тамватнейского рудного поля на Чукотке приведена на рис. 3. Ртутное оруденение здесь приурочено к зоне регионального глубинного разлома и накладывается на гипербазиты. Особо следует отметить положение рудного поля в обрамлении Анадырского нефтегазоносного бассейна, который уже существовал ко времени рудообразования и продолжается в настоящее время; этим, в частности, объясняется наличие сероводородных источников по зонам рудоносных разломов. Поэтому естественно предположить участие нефтяных вод и сероводорода этих вод в ртутном рудообразовании. Положительные значения изотопного состава сульфидной серы в рудах и чрезвычайная гомогенность ($+4,2 \div 8,6\text{‰}$, среднее $+6,4\text{‰}$) хорошо согласуются с таким предположением. Свидетельства участия нефтяных вод в рудообразовании зафиксированы также в широком проявлении битумов нефтяного ряда в пределах рудного поля, сорудных с ртутной минерализацией. На наш взгляд, это — принципиальная схема формирования ртутного оруденения в гипербазитовых поясах, когда ртуть поставляется по зоне глубинного разлома, а сера заимствуется из прилегающего нефтегазоносного бассейна.

Другой показательный пример — ртутное месторождение Монте-Амиата в Италии. Его относят к вулканогенной группе ртутных месторождений [3], для которой ряд исследователей предполагает ювенильное происхождение рудообразующихся элементов, в том числе сульфидной серы. Между тем, геологическая позиция рудного поля (рис. 3), хорошо изученная благодаря бурению глубоких скважин — более 60, свидетельствует в пользу широкого участия коровой серы в ртутном рудообразовании. В нижнем структурном этапе рассматриваемого региона (T_3) повсеместно установлена толща эвапоритов, представленная ангидритами с прослоями черных доломитов и магниезильных известняков, мощностью свыше 300 м. Ангидриты образуют куполообразные структуры; к таким структурам иногда приурочены месторождения (Мороне, Сельвена и Монте-Чивителла), а руды месторождения Мороне частично залегают в этих породах. Вулкан Монте-Амиата прорывает все эти породы. С комплексом пород T_3 связана современная гидротермальная система района Монте-Амиата. Месторождение очень молодое, постплиоценовое; есть данные, что процесс рудообразования еще не закончился [7]. Поэтому существующая гидротермальная система имеет самое непосредственное отноше-

ние к рудообразованию. Термальные воды в ряде случаев ртутьносны. Изучение изотопного состава кислорода и водорода этих вод свидетельствует об их метеорном происхождении [9]. Сочетанием в разрезе битуминозных и сульфатных пород следует объяснить весьма широкое развитие в районе газопроявлений, состоящих из CO_2 , H_2S и метана. Некоторые рудники (например, Монте-Чивителла, разрабатываемое еще этрусками) неоднократно приостанавливали свои работы из-за большого количества газов. Образование сероводорода происходит, очевидно, за счет высокотемпературного восстановления сульфатов в горизонтах напорных вод гидротермальной системы.

Наши данные по изотопному составу серы здесь весьма ограничены. Результаты изотопного состава сульфидной серы (5 образцов киновари из различных месторождений Монте-Амиата, $-5,6 \div +9,0\%$) не могут быть интерпретированы однозначно; в то же время изотопный состав гидротермальных гипсов (5 образцов из месторождений Сельвена и Мороне, $+11,0 \div +16,5\%$), близкий составу осадочных ангидритов: $+12,0\%$ [7], является четким доказательством участия сульфатов в рудообразовании. В одном случае в рудной залежи отмечен легкий сульфат: $+3,8\%$, образовавшийся в результате окисления сероводорода. Если учесть анализы сульфидной серы для месторождения Черрето Пьяно: -10% [11], расположенного в той же ртутной провинции, с аналогичным типом геологического разреза, то в целом выявляется пестрота изотопных отношений сульфидной и сульфатной серы, что характерно для ртутных месторождений в солянокупольных структурах (близкая картина наблюдалась нами для месторождений в Днепровско-Донецкой впадине). В общем мы солидарны с Г. Дессау и А. Стефанисом [11], которые для месторождения Черрето Пьяно указывали, что происхождение сероводорода газовых эманаций, самородной серы и сульфидов надо связывать с триасовыми эвапоритами.

Знакомство с месторождениями и геологическими материалами по рудному полю Монте-Амиата привели нас к заключению, что ртутное оруденение этого района вряд ли следует рассматривать как производное вулканического очага вулкана Монте-Амиата. Собственно только одно месторождение Аббадия Сан Сальваторе расположено на склоне вулканической постройки¹, а в целом все ртутные месторождения провинции контролируются тектонической зоной северо-западного, Аппенинского направления, образуя рудный пояс длиной около 400 км. Весьма важным в генетическом плане представляется положение этой провинции в планетарной структуре Средиземноморского подвижного пояса, на пересечении с поперечными структурами. Данные, которые приводят итальянские исследователи о переносе ртути в газовой фазе для месторождений этой провинции [7], и ее региональное положение хорошо согласуются с предположением о дегазации ртути. В этом случае вулканизм и ртутную дега-

¹ Итальянские геологи также не склонны считать вулкан Монте-Амиата рудогенерирующим; но они ему приписывают другую роль — активизатора гидротермальных процессов, приводящих к выщелачиванию ртути из подстилающих пород с последующей ее концентрацией.

зацию следует рассматривать как парагенные явления, свидетельствующие об активности зоны и ее связи с мантией.

Мы привели только два примера формирования ртутных месторождений: приуроченного к гипербазитам и вулканогенного типа, для которых наиболее часто предполагалось ювенильное происхождение не только ртути, но и серы. Но их число можно было бы продолжить.

В рассматриваемом аспекте — об источниках ртути и серы — чрезвычайно интересным представляется ртутьсодержащее газовое месторождение Зальцведель-Пекензен (ГДР), расположенное в западной ветви линейamenta Карпинского. Это месторождение следует рассматривать как модельное: здесь можно наблюдать геологически изолированные очаги генерации ртути и серы, а отсутствие проводящих путей между ними не позволило этим элементам реализоваться в киноварное оруденение [4].

Подытоживая, хотелось бы еще раз подчеркнуть важную роль дегазации ртути в истории развития Земли. Она является планетарным процессом и проявляется по зонам транспланетарных структур. Активизация их отдельных звеньев приводила к повышенному эманированию ртути и формированию в отсутствие синхронного вулканизма ртутных месторождений. Эти представления находятся в согласии с известными фундаментальными положениями о процессах дифференциации мантии и ее дегазации (А.П. Виноградов, В.С. Соболев, Н.И. Хитаров), о существовании интрателлурических и сквозьмагматических потоков (Д.С. Коржинский, Ю.А. Кузнецов, Э.П. Изох), о металлогенности мантии (В.И. Смирнов, В.Л. Барсуков и др.), о ювенильных источниках ртути (В.И. Смирнов, В.А. Кузнецов, В.П. Федорчук, В.Э. Поярков и др.) и о возможности подъема рудных флюидов вне их связей с магматизмом (А.Д. Щеглов).

АБСТРАКТ

It is shown that the degasation of mercury is planetary process and takes place during the whole history of evolution of Earth in zones of transplanetary structures. The activization of different parts of these structures heightens the emanation of mercury and a result forms mercury ore deposition if synchronic vulcanism is absent. The source of sulphur of mercury deposits is mainly of crustal origin.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов В.И. Источники серы рудных месторождений по изотопным данным. — В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М., 1973, т. II.
2. Геохимия процессов миграции рудных элементов: Сб. статей. М.: Наука, 1977.
3. Металлогения ртути. М.: Недра, 1976.
4. Озерова Н.А. Ртуть в газовых месторождениях Центральной Европы. — Сов. геология, 1975, № 6.
5. Озерова Н.А., Пиковский Ю.И., Багдасарова М.В., Груздева М.А. Ртутоносность углеводородных газов. — В кн.: VIII Междунар. конгр. по органической геохимии. М., 1979.
6. Bostrom K., Fischer D.E. Distribution of Mercury in East Pacific sediments. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, vol. 33, N 6.
7. Calamai A., Cataldi R., Squarci P., Taffi L. — *Geothermics*, 1970, Special Issue 1.

8. *Cameron E.M., Jonasson Y.R.* Mercury in Precambrian shales of Canadian Shield. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36.
9. *Cataldi R.* Remarks on the geothermal research in the region of Monte-Amiata (Toskani-Italy). — *Bull. volcanol.*, 1967, vol. 30.
10. *Coderre I.A., Steinthorsson S.* Natural concentrations of mercury in Iceland. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, vol. 41, N 3.
11. *Dessay G., Stefanis A.* Studio geologico-minerario della zona mercurifera di Cerreto PIANO. — *Mem. Soc. geol. ital.*, 1969, vol. VIII.
12. *Grip E.* On the occurrence of Mercury in Boliden and in some other sulphide deposits in northern Sweden. Stockholm, 1948.
13. *Kuivala A., Poijarvi J.* Entfernung von Quecksilber und Selen aus Rostgasen. — *Erzmetall*, 1977, Bd. 30, H. 12.
14. *Ozerova N.A., Vinogradov V.I.* Certain aspects of the genesis of mercury deposits. — In: *I Congreso Internacional del Mercurio*. Barcelona, 1974. T. I.

УДК 550.4

Г.Б. НАУМОВ

ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕД И ЛОКАЛИЗАЦИЯ РУД НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Закономерности смены минеральных ассоциаций в пространстве и во времени уже давно признаны геологами одним из стержневых вопросов теории рудообразования. Длительный опыт изучения рудных месторождений позволил собрать огромный фактический материал и провести его обобщение [3, 5, 10, 19, 22, 25 и др.]. Сложнее обстоит дело с выявлением причин установленных закономерностей.

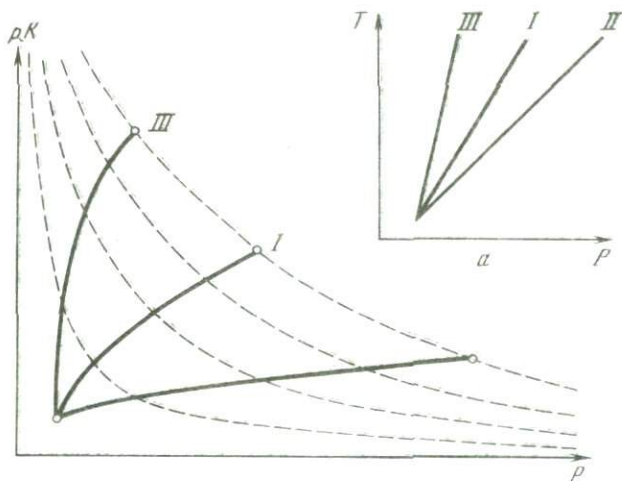
Смена минеральных ассоциаций в пространстве явилась основой "балитной" концепции В. Эммонса [25], объясняющей зональность минералообразования постепенным понижением температуры магматического флюида по мере его продвижения. Перенесение центра тяжести на временную последовательность породило "пульсационную" гипотезу С.С. Смирнова [22], ставящую во главу угла дискретное фракционирование различных порций специализированных растворов от кристаллизующегося магматического очага. Позднее Д.С. Коржинский [7–10] обратил внимание на физико-химическую сторону изменения самих растворов, выдвинув на первый план их кислотно-основную эволюцию и объяснив ее в конечном счете явлениями "фильтрационного эффекта", базирующегося на допущении различной скорости фильтрации через горные породы кислотных и основных компонентов. Им выделено четыре последовательные стадии изменения кислотности гидротермальных растворов, которые с небольшими вариациями проявляются в различных породах и регионах, при различных тектоно-магматических процессах, вне зависимости от их геологического возраста.

Однако все эти концепции в настоящее время уже не могут быть признаны вполне удовлетворительными. Каждая из них, правильно отражая отдельные стороны изучаемого процесса, не включает всего эмпири-

ческого материала, накопленного при изучении природных объектов, что неоднократно отмечалось на страницах геологической литературы. [1, 3, 5, 9, 22; и др.]. Все они подразумевают наличие генерирующего магматического очага и механического перемещения отделившегося флюида на значительные расстояния. Вместе с тем в последнее время получено много фактического материала, показывающего, что те же самые закономерности изменения растворов наблюдаются при формировании метаморфогенных и амагматогенных [21] или гидрогенных [2, 23] месторождений. Изменение и даже инверсия кислотности может наблюдаться как в региональной зональности, так и на относительно небольших расстояниях, например у зальбандов жил и "закранирующих" поверхностей [18], или в короткие промежутки времени [6] с возобновляющейся последовательностью. Все это показывает, что в природе должны существовать достаточно общие причины изменения кислотности глубоких растворов, проявление которых не зависит от местных условий и генезиса минералообразующих сред.

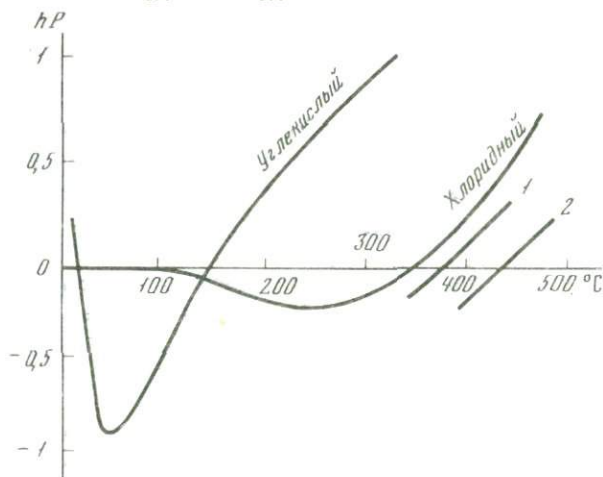
За последнее время в теории растворов электролитов накоплено большое количество экспериментальных данных, указывающих на сложное и значительное изменение констант диссоциации растворенных в воде веществ при изменении температуры и давления. Так, если NaCl при комнатной температуре практически полностью диссоциирован на ионы Na^+ и Cl^- , то при повышенных температурах степень диссоциации этого соединения уменьшается весьма существенно. При 300°C и плотности раствора $0,7 \text{ г/см}^3$ константа диссоциации составляет всего $10^{-1,2}$, при 360° и $0,5 \text{ г/см}^3$ — $10^{-1,9}$, а при 388° и $0,4 \text{ г/см}^3$ — 10^{-3} [15], т.е. в растворе резко преобладают недиссоциированные молекулы NaCl. При изменении температуры и давления существенно меняется сила кислот и оснований. Так, при 25°C и атмосферном давлении константа диссоциации соляной кислоты составляет величину порядка 10^{+6} , а при 400°C и давлении 600 атм — 10^{-3} , т.е. снижается на девять порядков. Соответственно уменьшается и сила кислоты. Количество подобных примеров можно значительно увеличить [15, 20]. Все это не было известно и не могло быть учтено в период становления классических теорий гидротермального рудообразования [11]. Получение новых данных требует внесения корректив и в существующие теоретические представления.

Типичный график зависимости константы диссоциации электролита от температуры в интервале $n \cdot 100^\circ\text{C}$ и давления $n \cdot 1000$ атм показан на рис. 1. Естественно, что в реальных геологических условиях градиенты температур и давлений не являются величинами постоянными и могут значительно отклоняться от средних значений. На рис. 1 — а схематически показаны три варианта этих изменений, имеющих единую начальную температуру, но разное давление и общую конечную точку. Для простоты взяты линейные зависимости. Каждой из этих линий соответствуют свои точки пересечения изотерм $pK-P$, т.е. в каждом из этих случаев диссоциация веществ одного и того же раствора будет происходить по-разному. Отсюда следует, что изменение химизма глубокого раствора зависит не только от его исходного состава и вмещающей среды, но и от изменения физических параметров системы — температуры и давления.



Р и с. 1. Влияние температуры и давления на диссоциацию электролитов

Пунктир — изотермы $pK = \varphi(P)$; сплошные линии — различные варианты термобарического градиента: I — нормальный $\frac{\partial T}{\partial X} = N_T, \frac{\partial P}{\partial X} = N_P$; II — пониженный термический и повышенный барический $\frac{\partial T}{\partial X} < N_T, \frac{\partial P}{\partial X} > N_P$; III — повышенный термический и пониженный барический $\frac{\partial T}{\partial X} > N_T, \frac{\partial P}{\partial X} < N_P$



Р и с. 2. Кислотный потенциал (hP) хлоридных и углекислых растворов как функция температуры. Хлоридный раствор — 1М КСl при давлении насыщенного пара, 1,2 — то же при 1 и 2 кбар; углекислый раствор — 0,2МК, ΣCO_2 от 5М при 300°C равновесного с атмосферой при 25°C, $hP = pH - 0,5 pK_w$

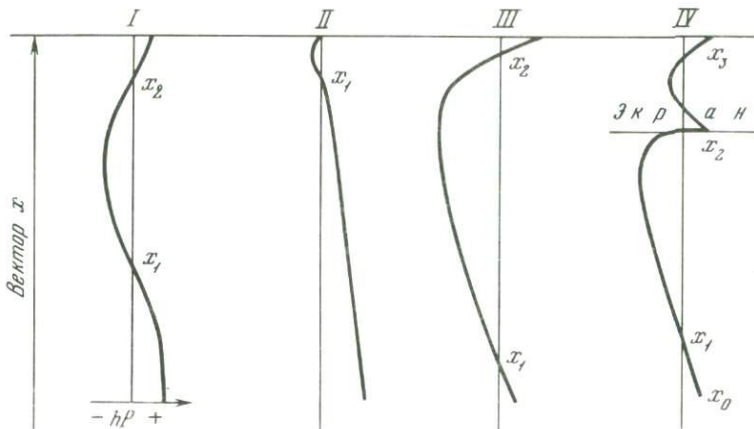
Термодинамический расчет равновесий в хлоридных и карбонатных растворах, выполненный на ЭВМ в параметрах, реальных для природных процессов, показал, что кислотность таких растворов не остается постоянной при изменении температуры и давления системы [12, 14]. Понижение температуры при постоянном давлении приводит к закономерному изме-

нению кислотно-основных свойств растворов, совпадающему с эмпирической последовательностью, установленной Д.С. Коржинским. Они оказываются более щелочными при высоких температурах, затем, остывая, становятся все более кислыми и, пройдя через минимум, вновь стремятся к нейтральным и даже щелочным средам (рис. 2). При этом наиболее интенсивно проявляется стадия нарастающей кислотности, максимум проявления которой зависит от химического состава раствора. Для хлоридных растворов он тяготеет к более высоким температурам, для углекислых к более низким. Падение давления смещает равновесия в обратную сторону к более щелочным средам. Это происходит за счет уменьшения плотности раствора в закрытых системах и в результате удаления летучих компонентов в случае открытых систем. Опуская некоторые детали, можно сказать, что понижение температуры способствует повышению кислотных свойств растворов, а падение давления — возрастанию их щелочности.

Оценка взаимного влияния этих двух тенденций для случаев, рассмотренных на рис. 1, приводит к следующим качественным результатам (рис. 3). При нормальном термобарическом градиенте (кривая I на рис. 1) вдоль вектора изменения T и P будет возникать волна кислотно-основной эволюции, соответствующая эмпирическому ряду: щелочная — кислотная — щелочная стадии. Положение точек инверсии x_1 и x_2 зависит от химического состава раствора и конкретных значений T и P . Для хлоридных растворов x_1 расположена ниже по оси x , чем для растворов углекислых. В случае пониженного термического $\frac{\partial T}{\partial x} < N_T$ и повышенного барического $\frac{\partial P}{\partial x} > N_P$ градиентов (кривая II), что может соответствовать зонам глубинных разломов, не сопровождающимся магматической деятельностью, точка x_1 смещается вверх за счет разрастания щелочной зоны. В крайних вариантах этого случая кислотная зона окажется вырожденной или вообще исчезнет. При обратном соотношении градиентов $\frac{\partial T}{\partial x} > N_T$; $\frac{\partial P}{\partial x} < N_P$ (кривая III), моделью которого может служить внедрение горячего интрузивного тела в область более низких давлений, будет происходить сокращение раннещелочной зоны и усиление кислотной. Геологические примеры подобных ситуаций более подробно рассмотрены в работе [4].

Все три идеальных варианта подразумевают монотонное изменение градиентов T и P . Естественно, что в сложно построенных толщах картина будет более сложной. Так, например, при наличии экранирующей поверхности, разделяющей толщи с разным градиентом давления (кривая IV), у поверхности раздела может происходить резкое изменение кислотно-основных свойств раствора, затрудняющее интерпретацию протекавших процессов в рамках привычной зональности.

Аналогичные резкие изменения давления порового раствора могут наблюдаться в зальбандах трещин, дренирующих единую гидродинамическую систему поровый раствор — трещинный. При этом возможно возникновение около дренирующих структур противоречивых, на первый взгляд, ситуаций, когда внешние зоны кислотных изменений будут сме-

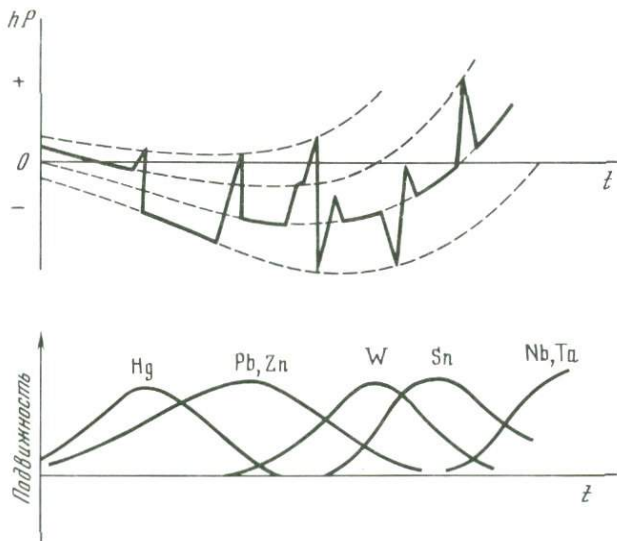


Р и с. 3. Взаимное влияние температуры и давления на кислотность растворов электролитов

I—III см. на рис. 1, IV — вариант с экраном $\frac{\partial T}{\partial X} = N_T$; $\frac{\partial P}{\partial X} < N_P \left/ \frac{X_2}{X_0} \frac{\partial P}{\partial X} \right. > N_P \left/ \frac{X_3}{X_2} \right.$

няться щелочными внутренними зонами на участках падения давления. Возможно, этим объясняется возникновение сложных "двустадийных" метасоматических колонок [24], которые традиционно объясняются пространственным наложением двух самостоятельных процессов.

Рассмотренные изменения химизма растворов могут происходить не только в пространстве, но и во времени. Постепенное нагревание или



Р и с. 4. Эволюция кислотности глубинных растворов при постоянном снижении температуры (пунктир) и пульсации давления (сплошная ломаная линия) в сопоставлении с относительной подвижностью отдельных элементов

остывание пород, опускание или воздымание района будут вызывать соответствующее плавное изменение диссоциации растворенных в поровом растворе веществ и изменение его химизма. При локальном развитии разрывных тектонических нарушений влияние физических параметров на химизм гидротермальных растворов будет иметь дискретный характер. Наибольшее значение это имеет при формировании эндогенных жильных месторождений. Изучение газожидких включений надежно устанавливает наличие существенных перепадов давления при формировании минералов жильного выполнения, достигающих величин 500 и даже 1000 атм. Такие резкие перепады приводят к явлениям вскипания растворов, при котором теряется часть растворенных газовых компонентов. Статистическая обработка имеющихся наблюдений показывает, что случаи вскипания растворов не являются редкостью. Надежная их фиксация по анализу газожидких включений составляет в среднем не менее 14% от всех случаев наблюдений. Учитывая сложность подобных наблюдений и отсутствие систематических специальных исследований, можно предполагать, что в природе такие случаи встречаются еще чаще.

Резкий спад давлений, возникающий при тектонических подвижках, в дальнейшем нивелируется в результате выполнения образовавшихся полостей и дальнейшего подтока флюида. В результате величина давления будет восстанавливаться, приближаясь к первоначальному уровню, а иногда и несколько превосходя его, при преимущественном развитии структуры сверху вниз. Такое пульсационное изменение давления гидротермальных растворов устанавливается при детальном изучении газожидких включений [13], а соответствующее ему изменение кислотности — при анализе парагенезисов и путем непосредственного измерения рН жидких включений в минералах [6]. Схематически пульсационное изменение кислотности растворов, связанное с колебанием давления, происходящее на фоне плавного волнообразного изменения в результате направленного понижения температуры, изображено на рис. 4.

Локальное накопление рудного вещества на геохимических барьерах [17] требует контрастного изменения его миграционной способности на относительно коротких расстояниях. Именно это условие отличает процесс формирования месторождений от перемещения огромных масс элементов при эпигенезе, метаморфизме, гранитизации и тому подобных региональных процессах. Рассмотренные выше закономерности показывают, что подобные условия могут возникать не только за счет исходной химической анизотропии вмещающих пород, но и в результате возникновения контрастной пространственной или временной физической анизотропии, вызывающей химическое изменение минералообразующих сред, резко меняющих поведение рудных компонентов. Пространственная неоднородность геологического строения приводит к возникновению так называемых структурных ловушек, которые до сих пор не находят удовлетворительного чисто структурного объяснения. Дискретное развитие разрывных нарушений приводит к неоднократному появлению стадий осаждения в самые различные моменты общей эволюции глубинных флюидов, в зависимости от истории тектонического развития конкретного месторождения.

Контрастное изменение химизма растворов является необходимым, но еще не достаточным условием накопления рудных концентраций. Ясно, что при низкой общей концентрации компонента даже весьма значительные перепады не могут компенсировать недостатка необходимых масс, поскольку величина разницы концентраций никогда не может быть больше ее начального значения $\Delta c^i = c_1^i - c_2^i < c_1^i$. Чем выше исходная концентрация компонента, тем большее значение может иметь и ее перепад, возникающий в локальных участках осаждения. Следовательно, условия, наиболее благоприятные для формирования месторождений, должны возникать на стыке двух противоположных тенденций: максимальной подвижности элемента в области переноса и минимальной в зоне отложения.

Изучение последовательности образования парагенетических ассоциаций минералов и появившиеся в последнее время определения температур минералообразования, показывают, что для большинства рудных минералов существуют относительно узкие температурные интервалы, наиболее благоприятные для их образования. Так, более 70% изученных образцов касситерита кристаллизовались в интервале температур 450–300°C, вольфрамита – 350–250°C, а киновари – 150–50°C [14]. Для отдельных месторождений эти интервалы оказываются значительно более узкими. Анализ физико-химических условий миграции отдельных элементов [16] показывает, что эти интервалы соответствуют условиям не минимальной, а наоборот, максимальной их подвижности, возникающей, естественно, только при наличии других благоприятных условий (повышенные средние содержания, благоприятный химизм среды и т.д.). Схематически это изображено в нижней части рис. 4. Сопоставление верхней и нижней частей этого рисунка показывает, что время возникновения тектонических подвижек в общей истории развития конкретного геологического участка земной коры определяет возможность формирования локальных осадительных барьеров для того или иного типа полезных ископаемых. На геохимическом барьере в заметных количествах будут накапливаться только те элементы, которые в смежных зонах (в области переноса) имеют достаточно высокую миграционную способность.

Таким образом, новые данные, полученные в теории растворов электролитов, заставляют внести достаточно существенные коррективы в наши представления о процессах эндогенного минералообразования. Они показывают, что наряду с исходной химической неоднородностью физическая анизотропия геологических объектов может оказать существенное влияние на химическую анизотропию минералообразующих сред, определяя согласованное эволюционное и пульсационное их развитие, и, таким образом, разрешают коренные противоречия между двумя крайними концепциями в теории рудообразования.

Все это открывает пути для нового структурно-геохимического подхода к изучению условий миграции и концентрации элементов в недрах земной коры.

ABSTRACT

New experimental data on dissociation of electrolyts in aqueous solution by elevated T and P permit to found correlation between the physical and chemical anisotropy of hydrothermal systems and make corrections to the classical conception of ore-formation. The dissociation of soluble substances by different T and P gradients occurs differently what influences the chemical properties of solution and the behaviour of ore components in them. This gives new explanation to the evolution of acidity of solutions, to the zonality formation in mineral-forming process and to the local concentration of substances on geochemical barrier.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абдулаев Х.М.* Генетическая связь оруденения с интрузиями. Ташкент: Изд-во Ан УзССР, 1950.
2. *Антропов П.Я.* Перспективы поисков промышленных месторождений урана в депрессионных зонах земной коры. — Геол. журн., 1969, т. 29, вып. 5, с. 75—82.
3. *Билибин Ю.А.* К вопросу о вертикальной зональности рудных месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1951, ч. 80, вып. 2, с. 81—87.
4. *Казанский В.И., Малиновский Е.П., Наумов Г.Б.* и др. Влияние структурных факторов на гидротермальное рудоотложение. — В кн.: Геологические структуры гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1978.
5. *Жариков В.А., Омеляненко Б.И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. — В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. Недра, 1965, с. 119—194.
6. *Калюжный В.А.* Результаты измерения рН жидких включений в минералах и основные закономерности формирования занорышей пегматитов Украины. — В кн.: Тр. I Междунар. геохим. конгр., М.: ВИНТИ, 1973, т. 2, с. 500—513.
7. *Коржинский Д.С.* Очерки метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332—453.
8. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности постмагматических растворов. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 12, с. 3—12.
9. *Коржинский Д.С.* Проблемы физико-химической теории петрологических процессов. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1962, № 1.
10. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969.
11. *Наумов Г.Б.* Развитие физико-химических теорий геологических процессов. — Сов. геология, 1974, № 4, с. 5—13.
12. *Наумов Г.Б., Дорофеева В.А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. — Геохимия, 1975, № 2, с. 248—258.
13. *Наумов Г.Б., Моторина З.М., Наумов В.Б.* Условия образования карбонатных жил пятиметальной формации. — Геохимия, 1971, № 8, с. 98.
14. *Наумов Г.Б., Наумов В.Б.* Влияние температуры и давления на кислотность эндогенных растворов и стадийность рудообразования. — Геол. руд. месторожд., 1977, № 1, с. 13—23.
15. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
16. *Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л.* Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений. — Геохимия, 1972, № 12, с. 1561—1568.
17. *Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968.
18. *Поспелов Г.Л.* Парадоксы, геолого-геофизическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973.

19. Рундквист Д.В., Неженский И.А. Зональность эндогенных рудных месторождений. Л.: Недра, 1975.
20. Рыженко Б.Н. Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих растворах. — Геохимия, 1975, № 11, с. 1635—1644.
21. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1976.
22. Смирнов С.С. К вопросу о зональности рудных месторождений. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1937, № 6, с. 1071—1082.
23. Ферсман А.Е. Геохимия, ч. 2. — Избр. соч., т. 3, с. 713.
24. Щербань И.П. Условия образования низкотемпературных метасоматитов. Новосибирск: Наука, 1975.
25. Эммонс В.Х. Изменение первичного оруденения с глубиной. М.; Л.: Геолразведтехиздат, 1933.

УДК 550.4.

ВИКТ.Л. БАРСУКОВ, А.А. ПЭЖ

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ И ОКОЛУРУДНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД

Процессы формирования гидротермальных руд и ореолов гидротермального изменения пород всегда так или иначе контролируются геологической структурой области рудоотложения. Причины "структурного контроля" продуктов гидротермального процесса многообразны, но ведущим фактором, бесспорно, является способность геологических структур контролировать пути движения гидротермальных растворов [7, 10]. Это движение осуществляется в недрах в форме медленных фильтрационных течений, подчиняющихся законам подземной гидродинамики. Таким образом, с точки зрения физического механизма явления, структурный контроль гидротермального оруденения представляет собой, прежде всего, *гидродинамическую* проблему.

Основной закон теории фильтрации и задача "гидродинамического анализа" условий гидротермального рудообразования. Основным законом теории фильтрации является закон Дарси (или линейный закон фильтрации): $\vec{v} = - \frac{\kappa}{\mu} \text{grad } P$, (1), где \vec{v} — вектор скорости фильтрации; κ — коэффициент проницаемости среды; μ — вязкость фильтрующегося флюида; $\text{grad } P$ — градиент давления.

В динамическом плане важнейшей характеристикой фильтрационного потока служит величина градиентов давления, вызывающих течение растворов. Согласно закону Дарси, "удельные вклады" величин $\text{grad } P$ и κ в скорость фильтрации и, следовательно, в расход фильтрующейся струи одинаковы. Соответственно, если $\text{grad } P$ малы, то даже при высоких значениях κ интенсивность течения через тот или иной элементарный участок может быть такой же, как через участок с малой κ , но с высокими градиентами давления. Поскольку распределение $\text{grad } P$ в потоке не задается извне, а самоустанавливается в процессе фильтрации, для реконструкции

пространственного строения потока необходимо проинтегрировать дифференциальное уравнение Дарси по всему объему изучаемой области с учетом ее внутренней неоднородности и предполагаемого распределения источников и стока растворов. Для областей со сложным строением, какими является большинство рудных полей и месторождений, решение этой задачи в настоящее время стало возможным благодаря развитию методов математического моделирования. Такое моделирование фильтрационных течений производится или численным расчетом на цифровых компьютерах, или аналоговым способом на электрических моделях [11]. Приводимые ниже решения представляют собой гидродинамические сетки стационарного движения растворов, полученные методом электрического моделирования (методом ЭГДА).

Результаты моделирования. Моделировались два крайних варианта структурно-фильтрационных взаимоотношений между вертикальным трещинным проводником и вмещающими породами: 1) вариант с поинтервально меняющейся фильтрационной проводимостью трещинного проводника при неизменной проницаемости среды (рис. 1, I) вариант с поинтервально меняющейся проницаемостью вмещающих пород при неизменной фильтрационной проводимости трещинного канала (рис. 1, II). Как видно из результатов моделирования, в обоих случаях строение потока фильтрации в околотрещинном пространстве оказывается существенно нелинейным. Растворы то "растекаются" из трещинного канала в боковые породы, то, наоборот, "стягиваются (возвращаются)" из боковых пород в трещинный проводник. Растекание растворов вызывается или уменьшением фильтрационной проводимости трещины, или увеличением проницаемости вмещающей среды; наоборот, стягивание растворов вызывается или увеличением фильтрационной проводимости трещины, или уменьшением проницаемости боковых пород. При одновременном изменении фильтрационной проводимости трещины и проницаемости пород гидродинамическое строение восходящего потока в структуре определяется следующими условиями [8, 9]:

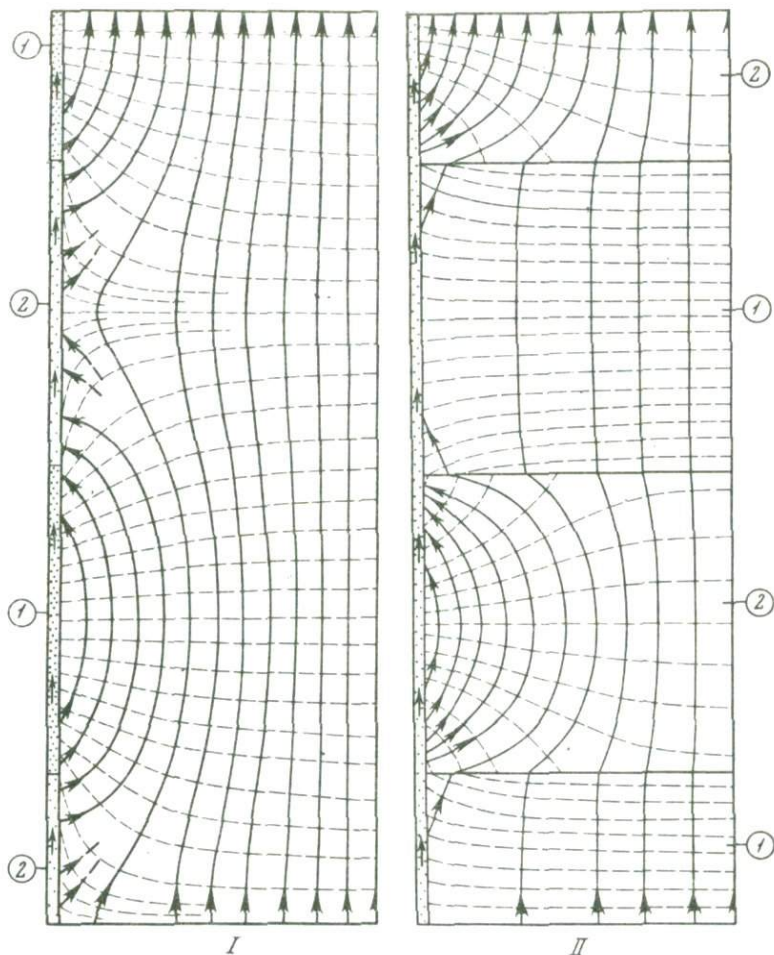
$$1. \frac{K_{тр}}{K_{пор}} > \frac{K_{тр}^*}{K_{пор}^*} \quad \text{— растекание из трещины в боковые породы} \quad (2);$$

$$2. \frac{K_{тр}}{K_{пор}} < \frac{K_{тр}^*}{K_{пор}^*} \quad \text{— стягивание из боковых пород в трещину} \quad (3);$$

$$3. \frac{K_{тр}}{K_{пор}} = \frac{K_{тр}^*}{K_{пор}^*} \quad \text{— плоско-параллельный поток,} \quad (4);$$

где $K_{тр}$ и $K_{тр}^*$ — фильтрационные проводимости последовательных (по направлению движения растворов) интервалов трещины, а $K_{пор}$ и $K_{пор}^*$ — проницаемости боковых пород, вмещающих эти последовательные интервалы трещин.

Поскольку пропорциональное изменение $K_{тр}$ и $K_{пор}$ возможно лишь как исключение, очевидно, что нарушение фильтрационной проводимости любого элемента рассматриваемой системы будет в общем случае вызывать или локальное стягивание потока фильтрации, или его растекание.



Р и с. 1. Гидродинамические сетки движения растворов

I — при пересечении фильтрационно-однородных пород фильтрационно-неоднородной трещиной; II — при пересечении фильтрационно-однородной трещиной фильтрационно-неоднородных пород

Трещина показана крапом. Цифры 1 и 2 обозначают на схеме: 1 — хорошо и плохо проницаемые интервалы трещин, а на схеме II — хорошо и плохо проницаемые слои вмещающих пород. Пунктирные линии — линии равных напоров, перпендикулярные им сплошные линии — линии тока растворов (стрелки на линиях тока показывают направление движения растворов). Так как фильтрационный поток симметричен относительно вертикальной трещины, на схемах показано только одно "крыло" структуры

В результате гидродинамического взаимодействия эффектов растекания и стягивания (в результате чередования их по направлению движения растворов) в восходящем потоке фильтрации складывается наглядно иллюстрируемый рис. 1 специфический гидродинамический режим периодического "автосмещения" трещинных и поровых растворов.

Относительные масштабы проявления в системе механизма "автосмещения" зависят от ее конкретной геометрии, характера и степени контрастности изменений фильтрационных характеристик последовательных элементов структуры. При выполнении равенства (4) конвективный обмен растворами между трещинным каналом и боковыми породами полностью отсутствует. При нарушении равенства (4) восходящий поток фильтрации растекается в стороны от трещин тем больше, чем больше неравенство (2), или, наоборот, стягивается из боковых пород в трещины тем больше, чем больше неравенство (3). В пределе, если фильтрационная проводимость трещины или боковых пород уменьшается до нуля, поток фильтрации будет соответственно или полностью переходить в боковые породы, или целиком сосредоточиваться в трещинном проводнике. Таким образом, в зависимости от конкретных структурно-фильтрационных взаимоотношений трещин и вмещающих пород, относительная роль механизма "автосмещения" в восходящем потоке может быть различной, вплоть до вовлечения в процесс периодического конвективного обмена всего объема растворов, фильтрующихся через ту или иную структуру.

Обсуждение. 1. Анализ геохимических следствий механизма "автосмещения" имеет смысл только в том случае, если этот механизм реален для природных условий. Проведенное нами моделирование выявило наличие ритмичного конвективного обмена растворами в системе "трещинный канал — поровое пространство пород" даже тогда, когда фильтрационной неоднородностью обладает только один из элементов этой системы — или трещина, или вмещающая среда. При этом фильтрационная проводимость разных участков трещинного канала (1 и 2 в схеме I—I) отличалась в нашей модели друг от друга всего в 20 раз, а проницаемость пород (1 и 2 в схеме I—II) — всего в 10 раз.

Гидротермальное рудообразование и околорудные изменения пород происходят обычно в условиях, когда оба элемента рассматриваемой нами системы — и трещинные каналы, и вмещающая их пористая среда — характеризуются гораздо более резкой фильтрационной неоднородностью. В каждой реальной трещине всегда можно выделить множество элементарных участков, разных по геометрии, по мощности, по степени заполнения обломочным материалом (глинкой трения, фрагментами пород) и потому на порядки отличающихся друг от друга по фильтрационной проводимости. Точно так же значения проницаемости разных участков одного и того же массива вмещающих пород, кажущегося однородным, на деле часто варьирует в пределах нескольких порядков [6]; в случае, когда вмещающая среда представлена слоистым разрезом или сложным по геометрии сочетанием разных интрузивных пород, эти вариации очевидны.

Поэтому можно быть уверенным в том, что многократно повторяющийся (ритмичный) фильтрационный обмен растворами между трещинами и вмещающей средой, выявленный аналоговым моделированием для искусственно упрощенных систем, тем более неизбежен и для реальных потоков рудоносных растворов, формирующих гидротермальные рудные тела и ореолы гидротермально измененных пород.

2. Влияние механизма "автосмещения" на процессы рудоотложения и околорудного изменения пород связано прежде всего с той ролью, которую он играет в нарушении химических равновесий, сложившихся в гидротермальном растворе, поступающем в область рудоотложения.

Если трещинные зоны области рудоотложения контролируют поток растворов, химически неравновесных с вмещающей средой, то конвективный механизм "автосмещения", аналогичный показанному на моделях, ведет к непрерывному появлению в этом едином потоке масс (порций) растворов, отличающихся друг от друга не только трассами, но и составом.

Как видно на моделях (рис. 1), в участках растекания восходящий поток разделяется на две ветви, из которых одна остается в пределах трещинного канала, а другая — переходит в поровое пространство вмещающих пород. Растворы, продолжающие фильтроваться по трещинному проводнику, относительно изолированы от среды чехлами измененных пород и потому могут оставаться далекими от равновесия с этой вмещающей средой. Растворы, растекающиеся в поровое пространство пород, наоборот не могут не реагировать с вмещающей средой. В ходе этих реакций преобразуется и состав боковых пород — в них возникают и разрастаются ореолы гидротермального изменения —, и состав растворов, достигающих равновесия со средой к моменту, когда они минуют на своем пути внешний фронт ореолов гидротермально измененных пород; вне контура ореолов эти растворы фильтруются далее по порам вмещающей среды, практически уже не взаимодействуя с ней.

На участках стягивания обе порции растворов, имеющие уже разный химический состав, вновь объединяются в сосредоточенный трещинный поток. Это объединение, разумеется, не ограничивается простым механическим смешением струй (порций) гидродинамически единого потока, ранее разошедшихся по разным путям, а вызывает и химическое взаимодействие между смешивающимися порциями растворов, усреднение их состава.

На следующем уровне растекания этот объединенный поток относительно усредненного состава снова разделяется на ветви с разной геометрией течения, которые, пройдя разные отрезки пути, на новом участке стягивания опять вступают в химическое взаимодействие друг с другом. Постепенно в цикле таких обменов состав всего потока растворов приближается к равновесию с вмещающими породами (если состав самих пород остается неизменным).

Можно утверждать, что механизм "автосмещения" существенно повышает интенсивность обменных реакций рудоносного раствора со средой, по сравнению с альтернативным ему диффузионным механизмом массообмена, обеспечивает более резкие нарушения физико-химических равновесий в этом растворе, а тем самым и более полное (более концентрированное) отложение переносимого им полезного груза.

3. Как следует из гидродинамического анализа структуры потока рудоносных растворов, обменные реакции между ними и вмещающей средой осуществляются не только по типу "раствор \rightleftharpoons порода", но и по типу "раствор \rightleftharpoons раствор", хотя традиционно изучаются и принимаются

в расчет при теоретических построениях практически лишь обменные взаимодействия первого из этих типов.

Привычные реакции типа "раствор \rightleftharpoons порода" реальны в рассматриваемой нами системе на участках растекания потока гидротерм¹. Зоной обменных реакций являются здесь вмещающие породы, через которые фильтруется неравновесный с ними раствор, непрерывно поступающий из трещинных каналов. Реагентами служат при этом растекающиеся в стороны от трещин растворы и твердые фазы вмещающих пород, а результатом и надежным (а главное бросающимся в глаза) признаком таких обменных реакций — околотрещинные ореолы гидротермально измененных пород.

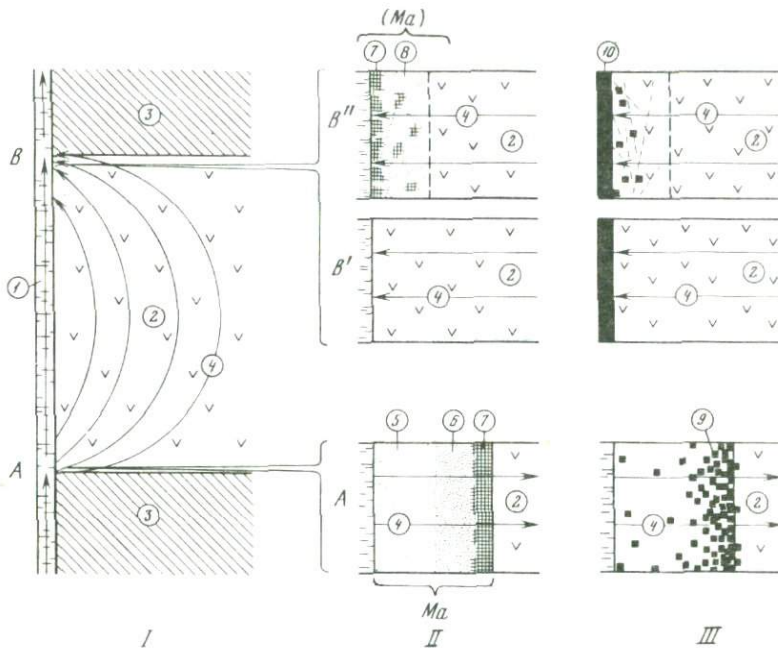
На участках стягивания потока твердые фазы пород непосредственно не участвуют в обменных реакциях с растворами трещинных каналов. И тем не менее на этих участках тоже идут реакции обмена между растворами трещин и вмещающей средой, "представителем" ("заместителем") которой выступают здесь равновесные с породой поровые растворы, возвращающиеся в трещинные проводники. Зоной обменных реакций является на этих участках свободное трещинное пространство, в котором происходит смешение растворов разного состава. Такой, казалось бы, логически неизбежный признак обменных реакций растворов трещин со средой, как ореолы измененных пород, может здесь полностью отсутствовать, даже если интенсивность реакций намного выше, чем на участках растекания.

4. Периодический конвективный обмен растворами в системе "трещина — вмещающая среда" обуславливает неравномерное развитие руд и околотрещинных метасоматитов. С этой точки зрения получают объяснение многие, представлявшиеся парадоксальными особенности большинства гидротермальных месторождений — чередование в жилах рудных интервалов с безрудными без видимой на то причины, участков широкого развития околотрещинных метасоматитов с участками почти полного отсутствия их, несовпадение максимумов концентрации руд в жилах с максимумами метасоматического изменения пород и т.д.

На рис. 2 схематически показано насколько меняются особенности околотрещинных метасоматитов и руд в одной и той же среде, в одной и той же структурной ситуации в зависимости от изменения только гидродинамических условий гидротермального минералообразования. Основой для этой схемы послужило одно из месторождений уран-молибденовой формации, вертикальные рудовмещающие трещинные зоны которого локализованы в слоистых вулканогенно-осадочных толщах липаритового состава [2, 3]. Рудообразующие растворы обладали кислой реакцией и содержали заметные количества CO_2 и ряда металлов — U, Mo, Pb и др. [1].

На участках растекания (А на рис. 2) кислые растворы, неравновесные с липаритами, формируют вокруг трещин ореолы инфильтрационной аргиллизации с максимальной (в пределах изображенного гидродинамичес-

¹ Или на участках, где линии тока в трещине и во вмещающей среде становятся параллельными друг другу и где реакции между растворами трещин и боковыми породами осуществимы при помощи диффузионного массообмена.



Р и с. 2. Различия в изменении вмещающих пород и в рудоотложении на уровнях расчленения (А) и стягивания (Б) потока рудоносных растворов в пределах одного гидродинамического ритма

I — схема структуры потока, II — внешний вид (текстура) и зональность ореолов изменения пород, III — распределение рудных минералов — продуктов обменных реакций рудоносного раствора с вмещающей средой

1 — трещина; 2 — относительно проницаемые породы липаритового состава; 3 — относительно мало проницаемые породы того же состава; 4 — линии тока растворов; 5 — зона каолинизации; 6 — зона монтмориллонитизации; 7 — зона хлоритизации-карбонатизации; 8 — зона аргиллизации — развития микропрожилков глинистых минералов, в разной степени замещенных хлоритом и серицитом; 9 — вкрапленность рудных минералов; 10 — рудные минералы в трещинной жиле

кого ритма) мощностью, резкой внешней границей (передовым фронтом), массивной текстурой и нормальной [5] для аргиллизитов зональностью: липарит → зона хлоритизации-карбонатизации → зона монтмориллонитизации → зона каолинитизации → трещинный канал. Рудообразующие компоненты, устойчивые в кислом растворе, осаждаются при его нейтрализации, образуя в аргиллизитах вкрапленность рудных минералов — настурана, сульфидов и др. Разрастание ореолов аргиллизации сопровождалось последовательным переотложением рудных минералов, хлорита и кальция все дальше от стенок трещин и относительной "стерилизацией" тылового жильного выполнения, из-за чего в трещинах часто остается только корка глинистых минералов с остаточными урановыми чернями и реликтами сульфидов.

На участках стягивания потока в то же самое время рудные минералы — настуран, сульфиды и другие — отлагаются в результате обменных реакций типа "раствор → раствор" непосредственно в трещинных полос-

тях, образуя жильные руды. Ореолы аргиллизации здесь или отсутствуют совсем (ряд В¹ на рис. 2), или развиты слабо (ряд В¹¹ на рис. 2). Эти ореолы слабой аргиллизации, имеющие сетчато-прожилковую текстуру, появились там, где стягивание потока спорадически прерывалось образованием вокруг жил мелких оперяющих трещин и инъекциями в сеть таких трещин порций кислого раствора из основного жильного канала. Возникшие за счет этих, тектонических по природе осложнений микропрожилки глинистых минералов, будучи неустойчивыми в токе поровых растворов, равновесных с липаритами, сразу же начинают замещаться новообразованиями, характерными для более щелочных сред — хлоритом, гидрослюдами и др. и развивающимися "трансзонально". Скорость, а тем самым и полнота замещения глинистых минералов зависит от ряда факторов, в том числе от плотности потока нейтральных или слабощелочных поровых растворов и от общего количества глинистых минералов в той или иной точке на пути этих поровых растворов (от "валового несоответствия" состава твердой фазы составу фильтрующихся через нее растворов). Поэтому часто максимальные количества "щелочных" новообразований — хлорита, серицита и др. — локализуются в таких ореолах у самых зальбандов жил, где и плотность потока поровых растворов (на рис. 1 и 2 она обратно пропорциональна расстоянию между соседними линиями тока), и масса спорадически накапливавшегося глинистого субстрата достигали максимума. Благодаря этим явлениям ореолы слабой аргиллизации липаритов на участках стягивания потока рудоносных растворов нередко характеризуются необычной "инверсированной" зональностью: липарит → зона аргиллизации → зона хлоритизации (и, иногда, серицитизации и карбонатизации) → трещинный канал.

Образование "трансзональных" минералов, характерных для относительно щелочных сред, и своего рода "инверсия" зональности — концентрирование этих минералов во внутренних зонах околожильных ореолов — явление, весьма распространенное в аргиллизитах [4]. Обычно эти "трансзональные" новообразования, действительно нарушающие стройную теорию метасоматической зональности, пытаются отрывать во времени от формирования ореолов аргиллизации. Нормальные ореолы аргиллизации (типа А на рис. 2), сопровождающиеся бедными вкрапленными рудами ртути, полиметаллов, урана (или забалансовой вкрапленностью рудных минералов) многие исследователи относят к "дорудным" или "предрудным" образованиям. А парагенезисы, характерные для относительно щелочных сред и, как правило, развивающиеся на участках отложения жильных руд, называют "рудосопровождающими", считают их более поздними по времени. Выполненное нами моделирование фильтрации и изучение конкретных гидротермальных месторождений показывает, что образование нормальных ореолов аргиллизации с бедными вкрапленными рудами или безрудных и ореолов с "инверсией" зональности около богатых жильных руд может происходить одновременно. Во всяком случае при реконструкции генезиса гидротермальных месторождений следует считаться с тем, что частое чередование участков (уровней) растекания и стягивания потока рудоносных растворов в пределах каждой трещины и каждой трещинной зоны неизбежно означает и частое чередование

участков, столь же резко отличающихся друг от друга по условиям минералообразования, как участки А и В на рис. 2.

Несомненно, что распределение в рассмотренной системе минерализации — руд и метасоматитов — зависит не только от различий в условиях реализации обменных реакций на тех или иных участках этой системы. На нее могут оказывать влияние и другие факторы: изменение в пространстве значений удельного расхода потока фильтрации, давления и температуры рудообразующих растворов и так далее. Расшифровка механизма воздействия этих факторов на рудоотложение прямо или косвенно связана с реконструкцией гидродинамических условий развития рудного процесса. Изучение гидродинамической обстановки формирования гидротермальных месторождений представляет поэтому актуальную задачу современной теории гидротермального рудообразования.

А B S T R A C T

Analog modelling techniques was used to solve flow problem for ascending solutions, percolating through vertical fissure channel in the permeable rocks. The model-derived flow in the investigated structural system can be subdivided into two interconnected branches: one, formed by solutions moving through the fissure channel itself, and another, formed by solutions moving through pore space of enclosing rocks. In the inhomogeneous medium between this two branches of the ascending flow take place recurrent convective exchange of fluids. As a result of this phenomenon, in the system develops specific hydrodynamic regime characterized by "self-mixing" of fissure and pore solutions.

Convective "self-mixing" of hydrothermal solutions is the major transport process in the fissure systems, that define patterns for localisation of mineral products of exchange reactions. Recurrent deviations of flow velocity vectors induce in the system recurrent violations of chemical equilibrium, resulting in ore deposition and alteration of enclosing rocks. The feature of the process being that the exchange reactions take place in one parts of the structure — between fissure solutions and enclosing rocks, in other parts — between fissure solutions and pore solutions of enclosing rocks. Thus, in fissure systems manifestation of structural control for hydrothermal ores and wall-rock metasomatites can have marked difference, depending on hydrodynamic aspects of ore formation and wallrock alteration processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барсуков Викт. Л., Суцневская Т.М., Малышев Б.И. Состав растворов, отлаивавшихся на месторождении уран-молибденовой формации. — Атомная энергия, 1971, т. 31, вып. 1.
2. Барсуков Викт. Л., Гладышев Г.Д., Козырев В.Н. и др. Условия образования месторождения урана в вулканических депрессиях. М.: Атомиздат, 1972.
3. Барсуков Викт. Л., Лаверов Н.П., Пэк А.А. Структура потока рудообразующих растворов как один из факторов зональности гидротермальных месторождений. — В кн.: Геохронология и проблемы рудообразования. М.: Наука, 1977.
4. Волостных Г.Т. Аргиллизация и оруденение. М.: Недра, 1972.
5. Казыцын Ю.В. Метасоматизм гидротермальных месторождений. Л.: Недра, 1972.

6. Оценка точности определения водопроницаемости горных пород/Н.И. Ильин, С.Н. Чернышев и др. М.: Наука, 1971.
7. Парк Ч.Ф., Мак-Дормид Р.А. Рудные месторождения. М.: Мир, 1966.
8. Пэк А.А., Пересунько Д.И., Крашин И.И. О некоторых гидродинамических аспектах проблемы экранирования восходящих потоков. — Геол. руд. месторожд., 1970, № 5.
9. Пэк А.А., Пересунько Д.И., Крашин И.И. Разломы и течение гидротермальных растворов. — Геол. руд. месторожд., 1972, № 5.
10. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1976.
11. Appel Ch.A., Bredehoeft J.D. Status of ground-water modelling in the U.S. Geological Survey. — Geol. Surv. Circ., 1977, vol. 737.

УДК 551.14

А.А. КАДИК

РЕЖИМ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ ($H_2O + CO_2$) ПРИ ПОДЪЕМЕ ПРОДУКТОВ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ КОРЫ И МАНТИИ К ПОВЕРХНОСТИ ЗЕМЛИ

При предполагаемых моделях теплопереноса в мантии ее температуры оказываются ниже температуры плавления ультраосновных пород в "сухих" условиях, поэтому участие летучих компонентов Земли, которые способны понижать температуру плавления силикатов, представляется необходимым условием магмообразования [19]. Однако количество летучих компонентов в породах верхней мантии весьма ограничено и недостаточно велико для значительного плавления. При предполагаемых концентрациях H_2O (0,1–0,5% вес.) [2, 19], при высоких давлениях количество расплава не должно превышать ~ 1% вес., поэтому для достижения той степени плавления ультраосновных пород, которая требуется для образования главных типов магм, необходим дополнительный процесс. Им может быть плавление, сопряженное с понижением давления при подъеме диапиров из области пленочного плавления, которое отождествляется с зоной пониженных скоростей в мантии [10, 19].

Рассматриваемая модель представляет интерес и для понимания условий магмообразования в континентальной коре, продукты частичного плавления которой образованы при участии летучих компонентов и испытывают понижение давления при формировании интрузивных тел.

Важным открытием экспериментальных исследований является обнаружение температурных экстремумов на кривых равновесия кристалл + расплав + пар при плавлении силикатов в присутствии газовых смесей ($H_2O + CO_2$) [9, 16]. Наличие подобных экстремумов накладывает ограничения на возможность продвижения диапиров мантии и интрузий в континентальной коре к поверхности Земли, кроме того, с ними оказываются связаны экстремумы в составе магматических флюидов ($H_2O + CO_2$) и количествах расплава, которые должны проявиться при понижении давления.

Основываясь на обнаруженных свойствах равновесия кристалл + расплав + пар для систем силикат– H_2O – CO_2 , рассмотрим главные закономерности в поведении частично расплавленного вещества коры и мантии:

1. Зависимость перемещения продуктов частичного плавления в область низких давлений от температуры, давления и соотношения H_2O и CO_2 в областях магмообразования.

2. Изменение доли расплава в диапире по мере его перемещения в область низких давлений, что определяет изменение состава магматических жидкостей и возможности их отделения от диапира с формированием самостоятельных очагов.

3. Изменение состава магматических флюидов ($H_2O + CO_2$), что представляет интерес для выяснения условий дегазации коры и мантии, сопряженной с магмообразованием.

Благодаря наличию экстремумов на кривых плавления силикатов в присутствии H_2O и CO_2 (рис. 1) континентальная кора и мантия гетерогенны в отношении возможностей перемещения продуктов их частичного плавления в область низкого давления с сохранением их жидкого состояния. Они зависят от начальных условий процесса (температура, давление, содержание летучих компонентов) и его динамики (разделения кристаллов в жидкости, дегазация расплава). Могут быть выделены три случая.

1. Подъем продуктов частичного плавления не ограничен по глубине и они способны достигнуть поверхности Земли с сохранением той или иной доли расплава ($T-P$ область I, рис. 1).

2. Подъем продуктов частичного плавления ограничен по глубине ($T-P$ область II, рис. 1).

3. Подъем продуктов частичного плавления возможен лишь при дополнительных условиях: перегрев расплава выше температуры солидуса, отжатие расплава от кристаллов, дегазация расплава ($T-P$ область III, рис. 1).

По температуре кристаллизации вблизи поверхности Земли базальтовые магмы отвечают области I ($1050-1250^\circ C$), андезитовые, дацитовые — области II и отчасти области I ($900-1150^\circ C$), перемещенные гранитные тела — области II и III ($800-950^\circ C$), риолитовые магмы — области II, III и отчасти I ($800-1100^\circ C$), температура и давления мигматитовых комплексов амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма — области III ($750-900^\circ C$), ультраосновные интрузии альпийского типа — области II, III ($800-1100^\circ C$).

Гранитные тела, как и следует ожидать из рассматриваемой схемы подвижности, имеют более высокую температуру, чем расплавы мигматитовых комплексов, которые не испытали значительного перемещения. Если граниты являются продуктами анатексиса участков коры, соответствующих $T-P$ области III, то их образование должно быть связано с наличием внешнего источника тепла (повышенный тепловой поток из мантии, привнос тепла глубинными потоками флюидов). В этом случае способность расплава к перемещению в область низких давлений зависит от степени его перегрева выше температуры солидуса. Для участков коры, соответствующих $T-P$ области II, плавление и образование интрузивных тел не требует дополнительного источника тепла и перемещения продуктов анатексиса в область низких давлений зависит от первоначальных условий плавления (соотношение H_2O , CO_2 , температуры, давления).

Температура перемещенных гранитных тел ($800-950^\circ C$) свидетельствует о низкой доле H_2O в исходных флюидах и соответственно высокой

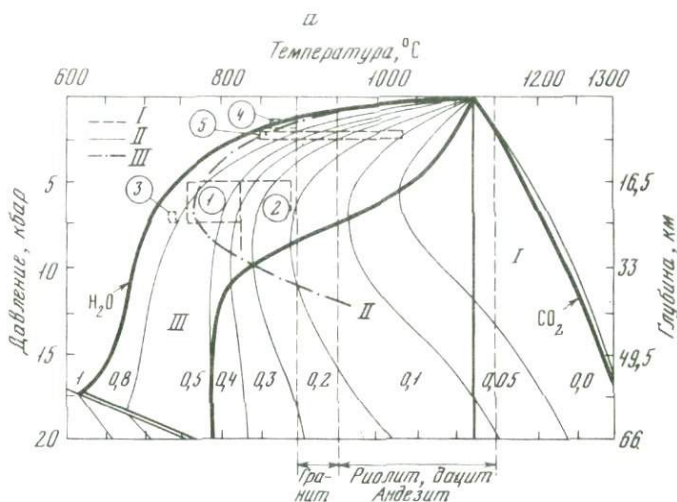


Рис. 1. Условия перемещения продуктов частичного плавления континентальной коры (а) и верхней мантии (б) к поверхности Земли в зависимости от температуры, давления и состава флюидов ($H_2O + CO_2$) в областях магмообразования (на примере системы $NaAlSi_3O_8$ (альбит) — $H_2O - CO_2$ [10] и перидотит — $H_2O - CO_2$ [13, 20]).

$T-P$ поле I — подъем в область низких давлений ограничен; $T-P$ поле II — подъем в область низких давлений возможен лишь при дополнительных условиях: перегрев выше температуры солидуса, адиабатических условиях процесса, разделении жидкости и кристаллов. Пунктирная кривая (рис. 1а) — условия плавления альбита, которые соответствуют приблизительным оценкам изменения парциального давления H_2O и CO_2 с глубиной в континентальной коре [45]

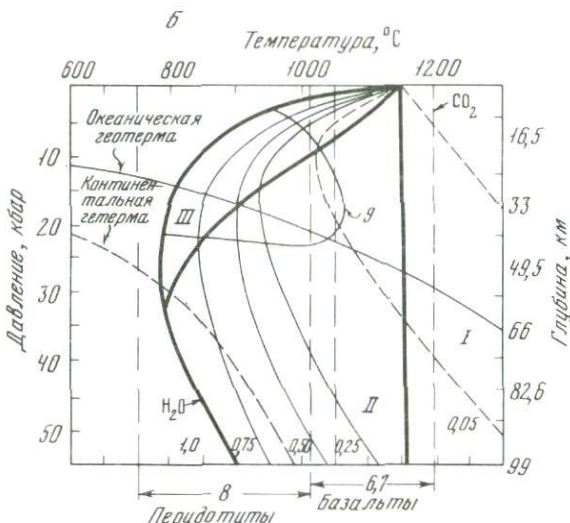
I — температура кристаллизации магм вблизи поверхности согласно данным по

первоначальной температуре плавления. Это согласуется с существующими представлениями о понижении концентрации H_2O во флюидах континентальной коры к ее нижним частям [4, 5].

Температура кристаллизации кислых вулканитов варьирует в широких пределах и во многих случаях выше температуры гранитов (800—1100°C, рис. 1). Если риолитовые магмы являются продуктами плавления коры в вулканических областях, то тогда следует предполагать, что их образование происходило при более низких активностях воды в глубинных флюидах и более высоких давлениях по сравнению с гранитами.

Перидотитовые интрузии альпийских ультраосновных поясов могут рассматриваться как низкотемпературные продукты плавления пород верхней мантии при $T-P$ условиях области III и II вблизи температурных экстремумов на кривых плавления. В этом случае доля расплава, образующегося при подъеме диапира, должна быть весьма мала и недостаточна для его отделения от кристаллов.

Понижение давления приводит к нарастанию доли расплава, однако, в широкой области давлений она остается небольшой, и лишь ниже 5—10 кбар количество расплава начинает резко увеличиваться (рис. 2). На изотермических сечениях системы, соответствующих по температуре и



изучению включений расплавов в минералах и термодинамическим расчетам; II — граница между T-P полями I, II, III

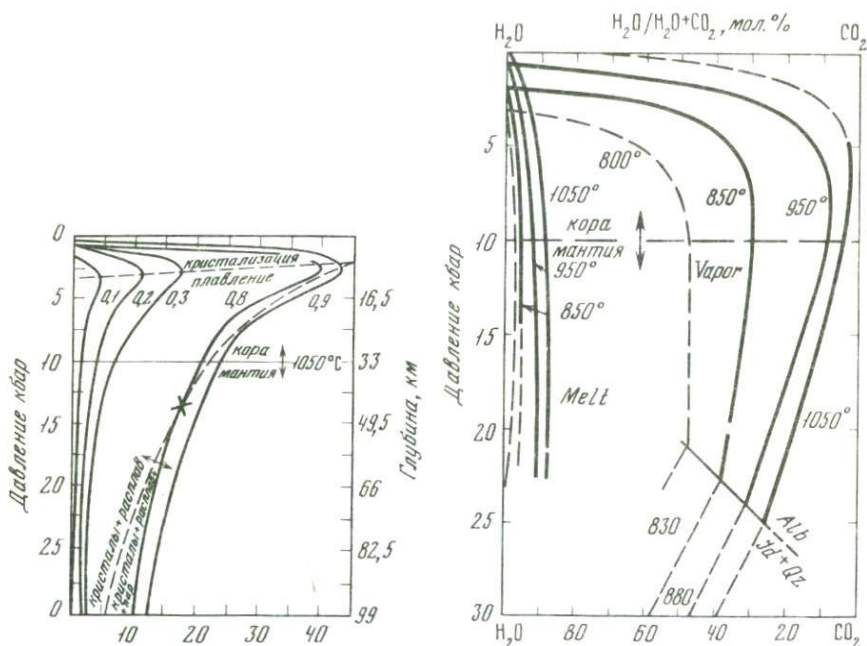
1,2 — условия анатектического плавления пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алданского метаморфического комплекса [1], основанные на изучении включений расплавов; 3,4 — условия кристаллизации риолитов Новой Зеландии [7,18] согласно термодинамическим оценкам, 5 — условия кристаллизации лемзовых потоков Новой Гвинеи согласно термодинамическим оценкам [9]; 6 — условия кристаллизации океанических базальтов [8] согласно термодинамическим оценкам: 6 — температура базальтовых расплавов в лавовых озерах и фонтанах [11] согласно непосредственным измерениям; 7 — температуры кристаллизации перidotитовых интрузий альпийских поясов (высокотемпературных и низкотемпературных) [14] согласно термодинамическим оценкам.

давлению области II и III, доля расплава проходит через экстремальные значения при 3–5 кбар. После прохождения экстремума наступает новая стадия — объемная кристаллизация расплава, связанная с понижением давления. Ей и соответствует консолидация смеси кристалл + расплав. Этот режим должен быть свойствен гранитным интрузиям в коре, магмам андезитового, дацитового и риолитового состава, ультраосновным интрузиям альпийского типа.

После полной кристаллизации дальнейшее продвижение магматических тел к поверхности Земли возможно лишь в их твердом состоянии (протоинтрузии), что, как предполагается многими исследователями, и характерно для ультраосновных пород.

По-видимому, на глубинах, соответствующих максимальным количествам расплава, и создаются наиболее благоприятные условия для отделения жидкой фазы от кристаллической массы диапиров верхней мантии и формирования ею самостоятельных магматических тел (вулканических очагов).

Согласно геофизическим данным, ни в мантии, ни в коре неизвестны области значительного плавления, фиксируются лишь отдельные магматические очаги на глубинах около 50–70 км при отсутствии значитель-



Р и с. 2. Влияние давления на изменение состава флюидной фазы ($H_2O + CO_2$) при равновесии кристалл + расплав + пар на примере системы $NaAlSi_3O_8 - H_2O - CO_2$ [4]

Общее количество летучих компонентов ($H_2O + CO_2$) в системе 1% вес. Цифры при кривых — доля H_2O ; пунктирные кривые — границы плавления и кристаллизации расплава и начала дегазации расплава. Для расплава приведено соотношение $H_2O/H_2O + CO_2$ в нем

Р и с. 3. Влияние давления на количество расплава при равновесии кристаллы + расплав + пар на примере системы $NaAlSi_3O_8 - H_2O - CO_2$ [4]

ных масс расплава на больших глубинах. Примером может служить сейсмическое зондирование участков мантии под вулканами Курило-Камчатской дуги, которое показало скопление вулканических очагов на глубинах около 50 км и менее [16], т.е. вблизи границы коры и верхней мантии. Большие глубины (до 100–200 км) характеризуются некоторым изменением физических свойств пород, но не настолько большим, чтобы говорить о существовании значительной доли расплава в них.

Можно найти несколько объяснений отсутствию больших масс расплавов в верхней мантии. Например, их быстрым подъемом к поверхности Земли после образования на больших глубинах. Альтернативой является представление, основанное на данных рассматриваемой модели. Согласно ей, при низких концентрациях летучих компонентов в мантии, основная масса расплава образуется лишь в области низких давлений. По-видимому, глубины, на которых наблюдаются скопления магматических тел в современных вулканических очагах, и соответствуют этим давлениям.

Если летучие компоненты присутствуют во всех областях мантии, то рассматриваемая схема должна быть верной для любых тектоно-структурных зон Земли. Подобным же образом может развиваться магматизм и при подъеме продуктов частичного плавления континентальной коры или океанической коры, испытывающей погружение в районах островных дуг, а именно, максимальные количества расплава могут соответствовать меньшим глубинам по сравнению с глубинами начала плавления.

Плавление мантии рассматривается как главный механизм дегазации Земли [2]. Было очевидным, что состав магматических газов должен изменяться при подъеме расплавов к поверхности, так как летучие компоненты обладают различной растворимостью. Однако характер изменения состава магматических газов, обусловленный распределением летучих компонентов между расплавом и паровой фазой, во многом остается неясным. Состав вулканических газов, т.е. состав продуктов дегазации лав вблизи поверхности, рассматривается многими исследователями как основная характеристика соотношения летучих компонентов в мантии.

Первые подозрения о существенной зависимости состава магматических флюидов от давления появились, когда Реддер обнаружил в фенокристаллах базальтовых пород и ультраосновных нодулях включения с высокой концентрацией CO_2 [15]. Экспериментальные исследования по совместной растворимости H_2O и CO_2 в магматических расплавах показали, что дегазация магм при высоких давлениях может привести к образованию флюидов с подобной высокой концентрацией CO_2 [3]. Изучение равновесия расплав + кристалл + пар ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) при давлениях до 30 кбар обнаружило новые закономерности [9] (рис. 3).

Оказалось, что при давлениях, свойственных верхней мантии и нижним частям континентальной коры, т.е. при давлениях не ниже 3–5 кбар паровая фаза, равновесная с кристаллами и расплавом, резко обогащена CO_2 (95–99 % мол.). И только в весьма узкой области давлений (ниже 3–5 кбар), соответствующих по глубине верхним частям континентальной коры, начинается катастрофическое обогащение пара водой и достигаются концентрации H_2O , характерные для вулканических газов (50–99 % мол. H_2O).

Таким образом, зависимость концентрации H_2O и CO_2 в магматических флюидах от давления должна быть настолько велика, что составы вулканических газов, отобранных из лавовых потоков и озер, не могут быть использованы непосредственно для оценок соотношения летучих компонентов в мантии и вклада магматизма в формирование гидросферы и атмосферы Земли.

Изучение включений флюидов в минералах метаморфических пород обнаружило высокую концентрацию CO_2 в них, причем включения флюидов в минералах гранулитовой фации оказались значительно богаче CO_2 , чем аналогичные [1, 17] включения в минералах амфиболитовой фации. Заметное сужение полей стабильности водных минералов в метаморфических породах по сравнению с равновесием при условии $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ.}}$ свидетельствует о протекании метаморфических реакций при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ.}}$, что логично объяснить разбавлением водного флюида другим распространенным летучим компонентом — углекислотой [4].

По оценкам на этой основе к нижним частям континентальной коры происходит значительное понижение парциального давления H_2O и увеличение парциального давления CO_2 .

Экспериментальные данные позволяют рассматривать магматические процессы в коре и мантии как возможные весьма эффективные способы распределения H_2O и CO_2 по глубине и одной из наиболее вероятных причин обогащенности нижних частей континентальной коры углекислотой.

Как для кислых, так и основных магм давления ниже 3–5 кбар являются главной областью разделения $H_2O - CO_2$, более высокие давления — это область формирования магматических флюидов с высокой концентрацией CO_2 .

З а к л ю ч е н и е

Согласно предлагаемой модели летучие компоненты являются инициаторами процесса магмообразования через нарушение механической устойчивости частично расплавленных пород мантии и коры. Главными чертами процесса являются:

1. Гетерогенность коры и мантии в возможности подъема продуктов их плавления к поверхности Земли.

2. Возникновение максимальных количеств расплава не в области начала плавления, а на гораздо меньших глубинах, соответствующих по давлению границе между континентальной корой и верхней мантией.

Предполагается, что область максимального количества расплава соответствует условиям его отделения от мантийного вещества и формирования вулканических очагов.

3. Определенный характер дегазации — образование магматических флюидов с высокой концентрацией CO_2 при давлениях верхней мантии и нижних частей континентальной коры и появление флюидов с высокой концентрацией воды лишь при низких давлениях в верхних частях континентальной коры.

А Б С Т Р А К Т

The experimental data on the albite — $H_2O - CO_2$, basalt— H_2O-CO_2 , peridotite— H_2O-CO_2 systems may be key to the problems of H_2O and CO_2 behaviour in magmatic processes. The following conclusions may be reached:

1. The vertical mobility of magmatic melts formed during partial melting in the presence of volatile components depend on the general pressure, temperature and H_2O and CO_2 ratio in the region of the melt generation. The continental crust and upper mantle must be heterogeneous in this; there are regions with limited and unlimited conditions of the magma uprise (Fig. 1).

2. The main features of magma uprise are the partial dissolution of primary crystals being in equilibrium with melt in the region of magma formation, increase of melt amount in comparison with the initial one

wich reaches a maximum amount at low pressures (3–10 kbar) (Fig. 2). These pressures are region of formation of volcanic chambers.

3. Experimental data allow to consider the magmatic processes in the continental crust as possible highly efficient ways of H_2O and CO_2 distribution in depth and one of the most probable reasons of the enrichment of the lower parts of continental crust in carbon dioxide (Fig. 3). Vapor evolved ascent during of magmas becomes more CO_2 -rich until a pressure of about 5 kbar is reached and then change markedly becoming very H_2O -rich with further pressure decrease.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.П., Панина Л.И., Соболев В.С., Чепуров А.И. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включения расплавов. Новосибирск: Наука, 1975, 232 с.
2. Виноградов А.П. Газовый режим Земли. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964.
3. Кадик А.А., Луканин О.А. Поведение воды и углекислоты в магматических расплавах, определяемое их растворимостью. — Геохимия, 1973, № 3.
4. Перчук Л.П. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973, 273 с.
5. Соболев В.С., Добрецов И.А., Хлестов В.В. Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме. — Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 2.
6. Федотов С.А. Геофизические данные о глубинной магматической деятельности под Камчаткой и оценка сил, вызывающих подъем магм к вулканам. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 4, с. 5–16.
7. Ewart A., Green D.C., Carmichael I.S.E., Brown F.U. Voluminous low temperature rhyolitic magmas in New Zealand. — Contrib. Mineral. Petrol., 1971, vol. 33, p. 128–144.
8. Frey F.A., Bryan W.B., Thompson G. Atlantic ocean floor: geochemistry and petrology of basalts from legs 2 and 3 of deep-sea drilling project. — J. Geophys. Res., 1974, vol. 79, p. 5507–5527.
9. Heiming R.F., Carmichael I.S.E. High temperature pumice flows from the Rabual Caldera, Papua, New Guinea. — Contrib. Mineral. Petrol., 1974, vol. 38, p. 1–20.
10. Kadik A.A., Egger D.H. Melt–vapor relations on the join $NaAlSi_3O_8-H_2O-CO_2$. — Carnegie Inst., Washington, Yearb., 1975, vol. 74.
11. Kinoshita W.T.G., Koganagi R.Y., Wright T.L., Fiske R.S. Kilauea volcano: the 1967–1968 summit eruption. — Science, 1969, vol. 166, p. 459–468.
12. Lambert J.B. Melting in the deep crust and upper mantle and the nature of low velocity layer. — Phys. Earth Planet. Inter., 1972, vol. 3, p. 316–322.
13. Mysen B.O., Boettcher A.L. Melting of a Hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. — J. Petrology, 1975, vol. 16, p. 520–548.
14. Ohara M.J. Mineral paragenesis in ultrabasic rocks. — In: Ultramafic and related rocks. New York: Wiley and Sons, 1967.
15. Roedder E. Liquid CO_2 inclusions in olivine – bearing, nodules and phenocrysts from basalts. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, p. 1746–1782.
16. Rosenhauer M., Egger D.H. Solution of H_2O and CO_2 in diopside melt. — Carnegie Inst. Washington, Yearb., 1975, vol. 74, p. 474–479.
17. Touret J. Le facies granulite en Norvege meridionale. II. Les inclusions fluides. — Lithos, 1971, vol. 4, p. 423–436.
18. Wood B.J., Carmichael I.S.E. P_{total} , P_{H_2O} and the occurrence of cummingtonite in volcanic rocks. — Contrib. Miner. and Petrol., 1973, vol. 40, p. 149–158.
19. Wyllie P.J. The role of water in magma generations and initiation of diapiric uprise in the mantle. — J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, p. 1328–1338.
20. Wyllie P.J., Huang Wu-Liang. Carbonation and melting reactions in the system $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$. — Contr. Miner. and Petrol., 1976, vol. 54, p. 79–107.

В.В. КЕПЕЖИНСКАС, К.Б. КЕПЕЖИНСКАС

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ НЕОДНОРОДНОСТИ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И ПРОБЛЕМА ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОИДОВ

Источниками информации о составе верхней мантии Земли являются, с одной стороны, глубинные ксенолиты в кимберлитах и базальтах мантийного генезиса, с другой — продукты непосредственного плавления подкорового субстрата, в первую очередь щелочные базальты.

Петрологические исследования глубинных ксенолитов из разных базальтовых и кимберлитовых провинций мира обнаружили существенные пространственные вариации состава верхней мантии [7, 1, 3, 4]. Вместе с тем выяснилось, что латеральные неоднородности вещества земной мантии связаны не только с такими крупными структурами, как континент — океан, платформа — складчатая область, но обнаруживаются и в пределах отдельных складчатых систем [5]. Так, по глубинным ксенолитам в щелочных базальтоидах установлены различные типы корово-мантийных разрезов для складчатых сооружений Центральной и Средней Азии.

Для Северного Тянь-Шаня характерна существенно пироксенитовая верхняя мантия, сложенная железисто-магнезиальными верлитами ($Ol + MP \pm Шп$), оливиновыми и мономинеральными клинопироксенитами, ксенолиты которых присутствуют в палеогеновых лимбургитах этого региона [2]. Петрохимическими особенностями этой пироксенитовой мантии являются ее высокая кальциевость и железистость (табл. 1). Признаки метаморфических преобразований верлитовых парагенезисов в виде зональных оливинов (центр f — 30 ат.%; край f — 37%), зональных по Al, Fe, Mg шпинелей, а также вариации состава отдельных химически гомогенных минеральных фаз Ol и MP в одном образце позволяют рассматривать данный пироксенитовый субстрат в качестве вторичной мантии, обособившейся за счет плавления первичного лерцолитового материала в процессе его эволюции.

В противоположность этому Центрально-Азиатские складчатые сооружения характеризуются существенно лерцолитовой верхней мантией. Несмотря на сходство однотипных глубинных пород из разных участков по валовому химизму (табл. 1) и редкометальной характеристике, выявляются значительные петрографические, минералогические и некоторые геохимические различия отдельных корово-мантийных разрезов. Они характеризуют фундамент двух крупных геотектонических блоков в Северной и Южной Монголии, выделенных на основании различий в истории геологического развития и формирования складчатых структур [8]. Герциниды Южного мегаблока представляют типичную звгеосинклиналь, развившуюся на коре океанического типа. В Северном мегаблоке не только герцинские терригенные регенерированные геосинклинали с сиалическим магматизмом, но и более древние раннекаледонские складчатые сооружения со сложным формационным профилем, закладывавшиеся на ра-

нее консолидированном континентальном основании. Таким образом, не только возраст перехода океанической коры в континентальную в сравниваемых складчатых областях различен, но так же отличается последующая геологическая история, включая разную интенсивность новейшей тектонической активизации и разный состав кайнозойских базальтов в их пределах.

Петрологические исследования глубинных ксенолитов из калиевых щелочных базальтоидов Северного мегаблока (Хангайский тип) позволяют реконструировать здесь существенно дифференцированный глубинный разрез. Нижняя часть его, отвечающая верхней мантии, сложена пироповыми и шпинелевыми лерцолитами с подчиненными вебстеритами и эклогитами. Эта последовательность пород шпинель-пироксеновой и графит-пироповой фации глубинности охватывает интервал T 1000–1260°. Оценки P по пироповым лерцолитам составляют 26–30 кбар. Верхняя часть разреза представлена железисто-магнезиальными пироксенитами, эклогитоподобными породами и типичными пироксеновыми и амфиболовыми гранулитами, для которых оценки T по методу Вуда и Банно [9] определяют диапазон 780 – 1000°. Они принадлежат той части гранулитовой фации, P – T условия минералообразования которой реализуются в основании коры. Это разрез складчатой области с эклогит-лерцолитовой верхней мантией и базит-гранулитовым нижним слоем коры близок фундаменту платформенного типа.

Аналогичные исследования ультрамафитовых и базитовых ксенолитов из натриевых щелочных базальтоидов Южного мегаблока (Даригангский тип) позволяют реконструировать здесь гораздо более однородный слабо дифференцированный по составу глубинный разрез, все породы которого укладываются в интервал T 790–1100°, причем для подавляющего большинства ультраосновных ксенолитов T минеральных равновесий заключены в интервал 790–950°. Нижняя часть мегаблока сложена шпинелевыми лерцолитами с подчиненными вебстеритами, а в верхней части преобладают пироксениты, главным образом железисто-магнезиальные клинопироксениты верлитового парагенезиса и мономинеральные, соответствующие по валовому составу базитовым образованиям.

Изофациальные части реконструированных разрезов, таким образом, представлены различными породами, что свидетельствует о существенной латеральной неоднородности глубинных зон Центрально-Азиатской складчатой системы. Более того, однотипные породы этих разрезов, близкие по валовому химизму, различаются составом фаз в одних и тех же минеральных парагенезисах, что отчетливо видно на примере наиболее широко распространенного шпинель-лерцолитового парагенезиса ($Ol + Pp + Mp + Shn$) магнезиального типа. Так, Mp из этого парагенезиса на Хангае при практически одинаковой железистости имеет $Ca/(Ca + Mg)$ отношение, равное 38–50 ат.%, а на Дариганге – 48–56 ат.%. Сосуществующая шпинель на Хангае – более глиноземистая и содержит меньше хрома (0,152 – 0,250 ф.е.), чем на Дариганге (0,191 – 0,543 ф.е.), а Pp обнаруживает увеличения Al^{IV} на Хангае по сравнению с Даригангой (от 0,050 – 0,100 до 0,075 – 0,150).

Таблица 1

Средний состав (вес. %) отдельных типов пород верхней мантии (I) и предной и Средней Азии

Компонент	Северный Тянь-Шань			Монголия, Хангай		
	I		II	I		II
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	42,20	44,20	42,51	45,06	48,41	46,00
TiO ₂	0,54	1,98	2,62	0,13	0,15	2,42
Al ₂ O ₃	3,30	9,14	12,59	3,07	3,45	13,86
Cr ₂ O ₃				0,29	0,40	
Fe ₂ O ₃	3,59	3,54	3,83	0,76	—	2,03
FeO	9,24	5,76	8,65	8,62	6,72	8,65
MnO	0,20	0,18	0,17	0,34	0,14	0,20
MgO	28,30	13,54	11,65	38,15	35,60	10,02
CaO	7,80	16,30	9,90	2,56	2,83	8,02
Na ₂ O	0,36	1,45	4,00	0,33	0,40	3,99
K ₂ O	0,17	0,41	1,28	0,27	0,20	2,88
P ₂ O ₅	—	—	0,75	Сл.	—	
H ₂ O ⁻	0,36	0,35	—	0,09	0,22	
п.п.п.	2,77	1,98	2,16	0,93	0,87	1,01
Сумма	98,72	98,62	100,29	100,30	99,39	99,37
$\frac{\Sigma \text{Fe}}{\Sigma \text{Fe} + \text{Mg}}$ мол.%	17,7	23,4	33,5	11,5	9,5	35,0
$\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}}$ мол.%	14,0	39,9	30,0	4,1	4,9	27,2
Число анализов	1	2	8	5	1	4

Примечание. — "не обнаружено", " — не определялось. Ол + МП + Шп:

1 — Fe-Mg верлит, 2 — Fe-Mg оливиновый клинопироксенит, 3 — лимбургит, 4 — шпинеливый перцолит (Ол + РП + МП + Шп), 5 — магнезиальный клинопироксенит (РП + МП + Шп), 6 — базанит калиевой ассоциации базальтоидов, 7 — шпинеле-

В пределах каждого глубинного разреза также установлена неоднородность, связанная с наличием ксенолитов магнезиального (Mg) и железисто-магнезиального (Fe-Mg) типов (табл. 2). Помимо различий в валовом химизме (обогащенность Fe-Mg ксенолитов Mn, Ca, Al по сравнению с Mg), эти два типа ксенолитов характеризуются разным микрокомпонентным составом. Шпинелевые перцолиты и Mg-вебстериты имеют более высокие концентрации Ni и Co (1300–2100 г/т; 100–160 г/т), чем их Fe-Mg аналоги (0–1400 г/т; 34–56 г/т), которые обнаруживают тенденцию к накоплению литофильных элементов.

Различия состава минералов в них наиболее резко выражены в МП.

полагаемых продуктов частичного ее плавления (II) в складчатых областях Центральной

Монголия, Дариганга					
I				II	
7	8	9	10	11	
44,73	44,65	45,19	43,87	45,45	
0,16	0,10	0,89	0,19	2,65	
2,45	1,83	4,80	7,88	12,88	
0,22	0,34	0,15	0,06		
1,61	0,35	1,11	6,12	2,77	
7,86	8,36	10,97	10,07	9,26	
0,33	0,33	0,16	0,10	0,25	
39,29	41,99	22,52	16,51	10,59	
2,77	1,56	13,09	13,38	9,92	
0,26	0,29	0,58	1,05	3,36	
0,15	0,11	0,14	0,28	1,78	
0,01	0,08	0,02	0,22		
0,05	0,02	0,13	0,07		
0,29	0,28	0,3	—	0,38	
100,12	100,30	99,99	99,95	99,58	
11,3	10,3	22,3	30,4	35,7	
4,4	2,3	25,10	28,9	30,15	
11	4	7	1	6	

вый перцолит (Ол + РП + МП + Шп), 8 — магнезиальный вебстерит (РП + МП + Шп), 9 — железисто-магнезиальный клинопироксенит (Ол + МП + Шп), 10 — железисто-магнезиальный верлит (Ол + МП + Шп), 11 — базанит натриевой ассоциации базальтоидов.

Они отмечаются не только по железистости (табл. 2), но и по содержанию ряда катионов: для Mg типа интервалы содержаний Cr (при пересчете на 6 O²⁻) равны 0,015–0,038 формульных единиц (ф.е.) Na — 0,090–0,150, Al^{VI} — 0,070–0,125 ф.е., а для Fe-Mg типа — 0,000–0,012; 0,050–0,090 и 0,125–0,215 соответственно. В РП Fe-Mg типа наблюдаются более высокие концентрации ΣAl и Al^{IV} по сравнению с энститами Mg типа.

Установленные различия в содержаниях петрогенных и редких элементов между ксенолитами Mg и Fe-Mg типов (повышенная тенденция к накоплению литофильных элементов и резкое обеднение сидерофиль-

Т а б л и ц а 2

Типы глубинных ксенолитов и характерные для них минеральные парагенезисы

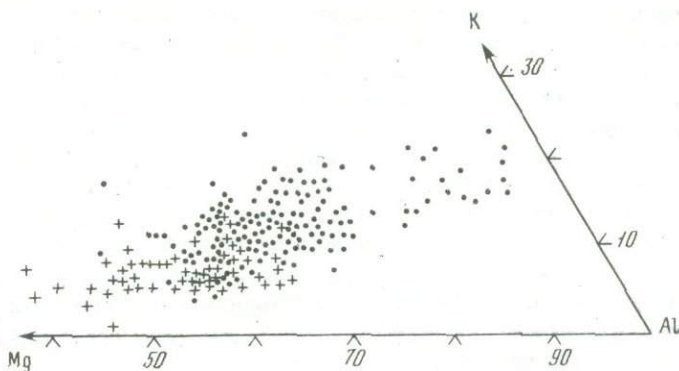
I — магнезиальный	II — железисто-магнезиальный
$Ol_{8-11} + Pp_{8-13} + Mp_{11-15} + Шп_{23-33}$ (Д, X). Лерцолиты (18), вебстериты (5), гарцбургиты (1), верлиты (1)	$Ol_{18-20} + Pp_{21} + Mp_{22-28} + Шп_{20}$ (Л) Клинопироксениты (1), верлиты (1)
$Pp_{8-9} + Mp_{9-13} + Mp_{23-26}$ (Д) Вебстериты (5)	$Pp_{28} + Mp_{21-34} + Шп$ (Д, X) Вебстериты (1), клинопироксениты (2)
$Ol_{11} + Mp_{12} + Шп$ (X) Клинопироксениты (1)	$Ol_{20-24} + Mp_{20-25} + Шп$ (Д) Клинопироксениты (9), верлиты (1)
$Ol_{10-11} + Pp_{9-11} + Mp_{10-11} Gr_{16-17}$ (X) Лерцолиты (2), вебстериты (1), гарцбургит (1)	Mp_{20-28} (Д, X) Клинопироксениты (7)
$Mp_{10-12} + Gr_{15-16}$ (X) Эклогиты (2)	$Mp_{21-24} + Gr_{28}$ (X) Эклогиты (2)
	$Pp + Mp_{26-30} + Gr_{36} + Пл$ (X) Эклогитоподобные породы (2)
	$Kв + Пл + Клш + Pp_{34-46} + Mp_{33-41} + Акц + Рунд$ (X) Двупироксеновые гнейсы (4), амфибол-пироксеновые гнейсы (1)

Примечание. В скобках указано число проанализированных проб, цифра у индекса минерала — его железистость, Д — Дариганга, X — Хангай

ными элементами) наряду с имеющимися единичными определениями T образования для Fe-Mg-вебстеритов ($\sim 800^\circ$) говорят о том, что Fe-Mg-пироксениты являются более дифференцированными низкотемпературными породами ультраосновного субстрата и, видимо, относительно менее глубинными в сравнении с большей частью магнезиальных пироксенитовых нодулей.

Выявленные минералого-геохимические признаки говорят о существенной неоднородности верхних уровней мантии как по латерали, так и в вертикальном направлении.

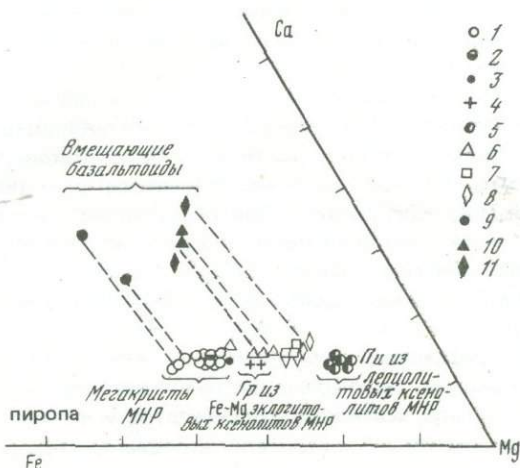
В прямой зависимости от неоднородностей подкорового субстрата находится латеральная минералого-геохимическая неоднородность Kz-базальтоидов, вмещающих глубинные ксенолиты. Щелочные базальтоиды пространственно разобщенных Хангайского и Дариганского вулканических ареалов с вероятностью $> 99\%$ различаются средними содержаниями K_2O , Al_2O_3 , FeO, MgO (рис. 1). Они различаются также содержаниями Rb, Ni и Cu. Повышенные средние содержания Rb, пониженные Ni и Cu характерны для K-базальтоидов Хангай по сравнению с однотипными породами Na-базальтоидов Дариганги.



Р и с. 1. Соотношение составов щелочных базальтоидов Хангая (точки) и Дариганги (крестики)

Кроме того, в этих двух ассоциациях щелочных базальтоидов установлены различные близиквидусные минеральные фазы, представленные мегакристами высокого давления.

Барофильная минеральная ассоциация калиевых базальтоидов Хангая представлена высокоглиноземистым авгитом (T° кристаллизации по вторичным расплавленным включениям $> 1300^{\circ}$; Al_2O_3 7–9%, $Al^{VI} > Al^{IV}$, Na_2O 1,5–3%, $f = 20$ –30%), пиропом ($CaO = 4,5\%$, $TiO_2 = 0,5\%$; $Cr_2O_3 = 0,03$ –0,06%, $f = 36$ –40%), Ti-флогопитом ($TiO_2 = 9$ –12%; $K_2O = 9$ –10%, $f = 33$ –36%) и высококалиевым санидином с низкими,



Р и с. 2. Корреляция состава пироповых мегакристов и вмещающих пород в разных вулканических провинциях

Монголия: 1 – мегакристы, 2 – мегакристы с включениями авгита, 3 – гранаты из эклогитоподобных ксенолитов, 4 – гранаты из Fe-Mg эклогитовых ксенолитов, 5 – пиропы лерцолитовых ксенолитов, 9 – вмещающие базальтоиды; по литературным данным: 6,10 – Северная Нигерия, 7 – Канануи, Новая Зеландия; 8,11 – Шотландия

свойственными вмещающим базальтам концентрациями Rb (15–95 г/т). Мегакристы высокого давления в Na-базальтоидах Дариганги включают высокоглиноземистый авгит, форстеритовый оливин ($f = 8\%$) и натриевый санидин. Характерной особенностью мегакристов высокого давления, рассматриваемых нами в качестве близиквидусных фаз, является исключительно гомогенный их состав, который, с одной стороны, резко отличается от состава аналогичных минералов во вкрапленниках и ксенолитах, а с другой — отчетливо коррелируется с составом вмещающих базальтоидов. В частности, это хорошо видно на примере мегакристов пироба (рис. 2).

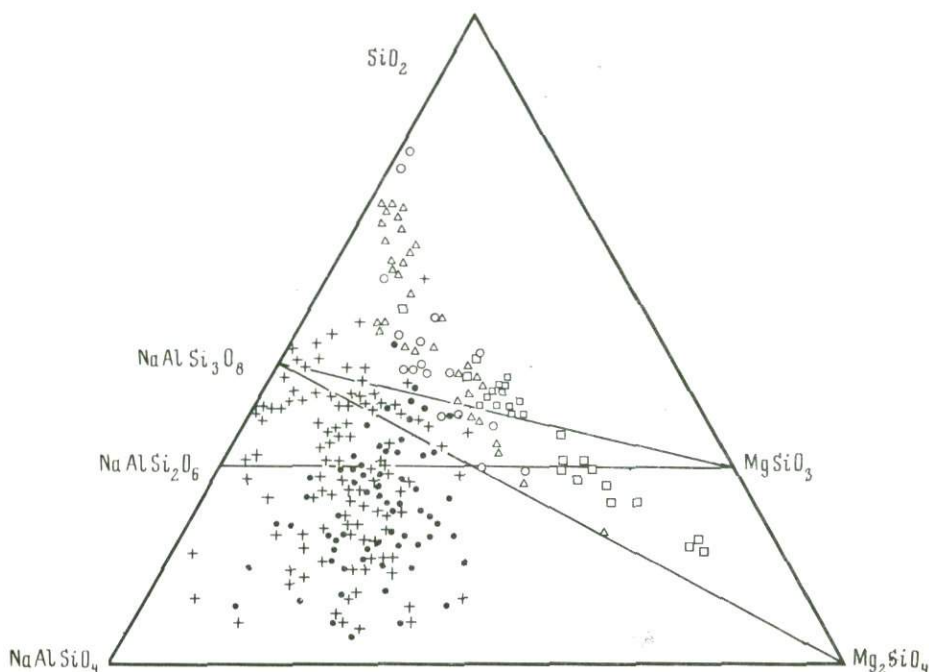
Наличие глубинных ксенолитов, присутствие мегакристов высокого давления и петрохимические особенности щелочных базальтоидов Монголии определенно свидетельствуют о генерации их процессами частичного плавления земной мантии.

Возникновение родоначальных расплавов калиевых базальтоидов связано с частичным плавлением флогопитсодержащих пиробовых перидотитов, присутствие которых в мантии соответствующих областей выявлено по глубинным ксенолитам. Предполагается первичное обогащение магмы калием за счет распада флогопита — концентратора K_2O в верхней мантии. Состав близиквидусных фаз пироба, флогопита, авгита (мегакристы высокого давления), расплавные включения в них для калиевых базальтоидов показывают, что плавление происходило в присутствии CO_2 при $T > 1300^\circ C$ и $P > 20\text{--}26$ кбар.

Родоначальные магмы Na-базальтоидов являются выплавками $Шп$ — лерцолит—пироксенового субстрата, идентифицированного по глубинным ксенолитам. Присутствие в Na-базальтоидах только близиквидусных фаз авгита и оливина, а также низкотемпературный характер ультрамафитовых ксенолитов в них свидетельствует о более низких значениях P и T при генерации натриевых базитовых магм, менее глубинных по сравнению с калиевыми.

Высокобарические ассоциации мегакристов и комагматические серии базальтоидов указывают, что наряду с разноглубинным мантийным анатексисом в происхождении различных базальтоидных ассоциаций большую роль играли глубинное кристаллическое фракционирование и внутримантийная дифференциация. Ими обусловлены различные тенденции эволюции K- и Na-базитовых магм: возрастание железистости остаточных расплавов при малых вариациях SiO_2 и $Na + K$; рост SiO_2 при постоянной или уменьшающейся щелочности в первом случае; толеитовый тренд — во втором.

С процессами дифференциации первичных магм связано появление в калиевой ассоциации высокожелезистых базальтоидов гавайитового и муджиеритового типа, калиевых трахибазитов и трахиандезитобазальтов, а также бенморитов. В натриевой ассоциации продуктами такой дифференциации предполагаются редкие представители толеитовых базальтов. Причем часть этих пород образовалась в результате глубинной дифференциации в очагах мантии и представляет собой эволюционное развитие серии, связывающей щелочные и толеитовые базальты, например Дариганга. Часть пород образовалась в результате малоглубинной дифференциации в менее глубоких коровых очагах, где магматическая



Р и с. 3. Вулканические породы калиевой (крестики) и натровой (сплошные кружки) ассоциаций Монголии, а также третичной толеитовой серии Австралии (пустые кружки), четвертичной базальт-андезит-риолитовой ассоциации Высокого Каскада (треугольники) и толеитовой серии базальтов вулкана Килауэа (квадраты)

эволюция осуществлялась по Боуэновской схеме в направлении увеличения SiO_2 и щелочей и появления пород типа бенморитов.

Анализ положения главнейших серий вулканических пород континентальных, океанических и островодужных областей, в системе $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{NaAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$ [6] позволяет выделить эти два разноглубинных типа дифференциации. Дифференциация возможна лишь на больших глубинах, когда проекции точек — составов пересекают только границу $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, но не переходят в кварцевую область, и дифференциация возможна на малых глубинах, когда рой точек пересекает границу $\text{MgSiO}_3 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Очевидно, что возможно и наложение этих двух типов дифференциации, которое наглядно демонстрируют ассоциации монгольских базальтоидов, как это видно на графике (рис. 3), где серии монгольских базальтоидов пересекают оба барьера.

ABSTRACT

Complex petrologic study of deep-seated xenoliths, host basaltoids and high-pressure megacrysts shows the upper mantle inhomogeneity.

There has been found a substantial difference in the upper mantle under folded structures which are found on the crust of continental (I) and

oceanic (II) types. We've determined that the 1st type areas are characterized by differentiated essentially lherzolitic containing eclogites upper mantle and lower part of the crust. The later is represented in its lower part by basitic rocks (pyroxenites, eclogite-like ones) and is its upper part by pyroxene and amphibole granulites. Such section is similar to "platform" basement. The II type regions are characterized by more homogeneous lherzolite-pyroxenite upper mantle, with spinel-lherzolites in the lower part of the section and spinel-pyroxenites in the upper part predominating. There are also distinguished regions with pyroxenite upper mantle mainly composed by more ferriferous wehrlites and pyroxenites and which we interpret as a secondary one.

Within each deep-seated section there have been pointed out xenoliths of Mg and Fe-Mg types. Mg lherzolites, websterites, wehrlites while compared with similar Fe-Mg type rocks are characterized by apparent siderophilic specialization besides differences in the bulk chemistry and composition of minerals.

They have higher Ni content (1300–2100 p. p. m.) and Co (100–160 p.p.m.) than Fe-Mg xenoliths (0 – 1400 and 34–56 p. p.m. respectively), which tend to accumulate lithophilic elements. As a whole the spinel-lherzolites of the subcrustal substance of the regions under discussion contain higher Rb concentration (5–11 p.p.m.) than spinel-lherzolites of other provinces (0,75 p.p.m.).

The determined mineralogical and geochemical features indicate essential inhomogeneity in the upper mantle levels both laterally and vertically.

Lateral mineral-geochemical inhomogeneity of Kz basaltoids enclosing deep-seated xenoliths is a direct function of the inhomogeneities in the composition of subcrustal substance. Alkaline basaltoids from the spatially divided volcanic areas are reliably different in the mean K_2O , Al_2O_3 , FeO, MgO, Rb, Cu, Ni, Co contents as well as in the peculiarities of magmatic evolution.

The origin of the primary melts of potassic basaltoids is connected with partial melting of phlogopite-bearing pyrope peridotites, the presence of which in the mantle of corresponding regions has been detected by the deep-seated xenoliths. The initially enrichment of the magma in potassium is supposed to have proceeded at the expense of decomposition of phlogopite – concentrator of K_2O in the upper mantle. The composition of near liquidus phases of pyrope, phlogopite, augite (high-pressure megacrysts), their melt inclusions for potassic basaltoids indicate that melting proceeded in presence of CO_2 at $T > 1300^\circ C$ and $P > 20-26$ kbars.

The parent magmas of Na-basaltoids are the melts of spinel-lherzolite-pyroxenite substance identified on the deep-seated xenoliths. Presence of only the near liquidus phases of augite and olivine in the Na-basaltoids as well as low temperature nature of the ultramafic xenoliths in them show lower P and T values in generation of sodic basitic magmas, less deep-seated than K ones.

The high-pressure megacryst associations and comagmatic basalts series indicate that a big role in the genesis of various basaltoid associ-

ations was played by deep-seated crystalline fractionation and the intramantle differentiation along side with mantle anatexis at different depths.

It is these processes that caused different evolution trends of K and Na basitic magmas i.e. increase of Fe/Mg ratio in the residual melts with small variations in SiO₂ and Na + K; increase of SiO₂ at constant or decreasing alkalinity for K magma; tholeiitic trend for sodic one.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бойд Ф.Р., Мак-Грегор И.Д.* Ультраосновные породы. — В кн.: Петрология верхней мантии. М.: Мир, 1968, с. 278—282.
2. *Добрецов Г.Л., Кепежинская В.В., Кнауф В.В., Усова Л.В.* Ультрамафитовые включения в лимбургитах Северного Тянь-Шаня и проблема пироксенитов в верхней мантии. — Геология и геофизика, 1979, № 2.
3. Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука, 1975, 270 с.
4. *Кепежинская В.В., Кепежинская К.Б.* Состав континентальной коры и верхней мантии складчатых сооружений Северной Монголии. — В кн.: Геология, тектонический режим и металлогения метаморфизма. Свердловск, 1977, с. 60—62.
5. *Кепежинская В.В., Кепежинская К.Б.* Состав и строение коры и верхней мантии складчатых сооружений Центральной Азии. — В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978, с. 106—117.
6. *Соболев В.С., Кепежинская В.В.* Типы дифференциации серий вулканических пород. — Геология и геофизика, 1971, № 12.
7. *Соболев В.С., Соболев Н.В.* Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли. — Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 1, с. 108—111.
8. Тектоника Монгольской Народной Республики. М.: Наука, 1974.
9. *Wood B.J., Banno S.* Garnet orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. — *Contribs Miner. and Petrol.*, 1973, vol. 42, p. 109—124.

УДК 548.31; 548.736.6

Б.Б. ЗВЯГИН

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ПОЛИТИПИИ

Как частный случай полиморфизма, политипия — это разнообразие кристаллических структур, состоящих из одинаковых слоев, взаимное расположение которых может меняться при сохранении их единой последовательности и соблюдении определенных кристаллохимических или геометрических правил присоединения друг к другу. Под слоями понимаются периодические в двух измерениях структурные единицы, которые не обязательно физически обособляются более слабыми силами связи. Они могут быть и отдельными атомными плоскостями, как в плотно упакованных структурах, сетками полиэдров, разделяющими атомные плоскости, как в ZnS и SiC , автономными пакетами истинно слоистых структур, например слоистых силикатов.

Оперируя заданными, периодическими в двух измерениях (двумерными) структурными единицами (ДСЕ) и правилами их взаимного расположения, можно вывести всю совокупность политипных кристаллических структур, принадлежащих к одному семейству. При выборе ДСЕ надо указать их начало координат, их возможные абсолютные или относительные позиции, а также ориентировки ДСЕ в некоторой общей для всех ДСЕ и политипных структур системе координат. После этого любая последовательность ДСЕ, формирующая политипную структуру, может быть описана как последовательность символов допустимых для них позиционных и ориентационных переменных.

Символические записи не только служат для обозначения соответствующих последовательностей ДСЕ, но и выражают собой их существенные особенности, упорядоченность, симметрию. Они позволяют установить атомные позиции в более или менее идеализированной модели структуры и подсчитать основные дифракционные свойства, определяемые общими закономерностями расположения ДСЕ. Последние могут быть представлены общими аналитическими выражениями для структурных амплитуд F в зависимости как от амплитуд отдельных ДСЕ или их комбинаций (слоев, пакетов), так и от координат атомов, а также числовыми значениями F или $|F|^2$, непосредственно связанными с интенсивностями рефлексов в дифракционных картинах. Таким образом, политипные структуры воспринимаются и описываются не изолированно и

Таблица 1

Индексы и компоненты смещений s_i, t_k

(1) Индексы смещений	(2) Компоненты	(1)	(2)	(1)	(2)
0	0,0	1	1/3, 1/3	2	-1/3, 1/3
+	0,1/3	3	1/3, 0	4	-1/3, -1/3
-	0, -1/3	5	1/3, -1/3	6	-1/3, 0

в случайной установке, а как закономерно взаимосвязанные элементы одной системы. Так, использование только двух ДСЕ — тетраэдрических и октаэдрических сеток — позволило охватить единым рассмотрением структуры всех слоистых силикатов, а не только принадлежащие к какому-либо одному политипному семейству (каолинитов, слюд, пирофиллитов, хлоритов) [2, 10]. Практика изучения политипов слоистых силикатов позволила уточнить принципы теории политипии и выяснить возможности их обобщения для универсального применения [С, 11].

Фактически для всех слоистых силикатов относительная ориентировка тетраэдрических и октаэдрических сеток внутри слоев является фиксированной. Структуры однозначно могут быть описаны с использованием одних только относительных смещений. Лишь в случае хлоритов может понадобиться дополнительно указать относительные ориентировки октаэдрических сеток слоев 2 : 1 и 0 : 1, составляющих пакет.

По своей физической природе в слоистых силикатах различаются внутри- и межслоевые смещения сеток, и для них были приняты соответственно буквенные символы σ_i и τ_k . Для смещений σ_i в ортогональной системе с центрированным базисом, удовлетворяющим условию $b = a\sqrt{3}$, характерны 6 вариантов компонент нормальных проекций на плоскость ab с ненулевой компонентой по оси a , приведенные в табл. 1 для индексов $i = 1, 2 \dots 6$. Для смещений τ_k возможны в общем случае все те 9 значений, которые приведены в табл. 1, но компоненты τ_k были взяты противоположными по знаку тем, которые указаны в табл. 1 для $k = 1, 2 \dots 6$ [2, 10].

В последующем было сочтено целесообразным внести следующие изменения: 1) греческие буквы σ, τ заменить на более удобные в написании и печати буквы s, t ; 2) числовые индексы смещений $s_i, t_k, i, k = 1, 2 \dots 6$ относить к одним и тем же значениям компонент, указанным в табл. 1.

После того, как отмечена специфика слоистого силиката, природа катионов и характер их распределения в ДСЕ, особенности межслоевых промежутков, природа межслоевых связей, определяющая варианты сочетания смежных слоев, его структура может быть описана последовательностью символов смещений s_i, t_k . Слою 1 : 1 соответствует один символ s_i , слою 2 : 1 — два символа $s_i s_j$ (смещения отсчитываются от нижележащей ДСЕ к вышележащей и, обычно, $i = j$, а в противном слу-

чае i, j одной четности), хлоритовому пакету три символа $s_i s_j t_k$. Структуры из $1 : 1$ — слоев обозначаются последовательностью, в которой чередуются символы $s_i, t_k (s_i t_k s_j)$, обозначения centrosимметричных слюдодобных структур имеют вид $s_i s_j t_0 s_i s_j$. Обозначения пиррофиллитов, тальков подобны обозначениям слюд, с тем лишь отличием, что у величин $t_k k = 1, 2 \dots 6$ имеют разную четность с индексом i смещений s_j . Наиболее разнообразны обозначения хлоритовых структур $s_i s_j t_k^m t_l^m s_p s_q$, в которых i, j должны быть одной четности, а t может принимать все 9 значений, отражая разные тонкие отличия отдельных разновидностей хлоритовых пакетов и структур. Кроме того, одноэтажный гидроксидный слой может находиться в двух противоположных ориентировках, независимо от ориентировок смежных $2 : 1$ слоев, что должно быть помечено верхним индексом m у символа, обозначающего смещение этого слоя относительно предыдущего. Резко различаются между собой две противоположные ориентировки, для которых $m = +, -$.

В принципе, можно различать не 2, а 6 азимутальных ориентировок тетраэдрических и октаэдрических сеток, если в результате искажений их симметрия понижается. Такая детализация имеет смысл лишь для показа возможностей обобщения символических обозначений для универсального описания любых политипных структур. В этом случае ориентировки смещаемых ДСЕ можно обозначить шестью верхними числовыми индексами соответствующих символов смещений, так что запись структуры двухпакетного диоктаэдрического хлорита примет вид $s_a^i s_b^j t_c^k t_d^l s_e^m s_f^n t_g^p t_h^q s_a^i$. В соответствии с отмеченным смыслом знаков $+$ и $-$ для двух противоположных ориентировок индексы ориентировок различаются по своей четности, принимая соответственно значения 1, 3, 5 и 2, 4, 6. Приведенную замену можно рассматривать как воплощение в конкретном случае самой общей схемы символа политипа [8].

Для слоистых силикатов применялась следующая схема вывода политипных модификаций.

1. Выбор и описание ДСЕ максимального размера, общих для рассматриваемой совокупности структур.

2. Составление всех возможных сочетаний двух последовательных ДСЕ при фиксированном исходном (нижнем) и размещении соседнего (верхнего) в соответствии со всеми кристаллохимически допустимыми вариантами.

3. Разделение всех сочетаний на группы в зависимости от относительных ориентировок ДСЕ и относительного расположения разных атомных плоскостей (совпадения—несовпадения позиций атомов) в нормальной проекции на плоскость распространения ДСЕ (плоскость ab).

4. Комбинирование сочетаниями пар ДСЕ, принадлежащих к одной группе, с соблюдением эквивалентности переходов от предшествующей к последующей ДСЕ по единому закону смены их ориентировок и позиций и выявлением повторяющегося звена ДСЕ.

5. Вычисление смещения в нормальной проекции на плоскость ab начала координат за период повторяемости.

6. Поворот всей структуры и одновременное изменение индексов смещений для перехода к одной из трёх унифицированных ячеек, харак-

теризующейся нормальной проекцией оси c на плоскость ab : $[0, 0]$, $[-1/3, 0]$ или $[0, -1/3]$

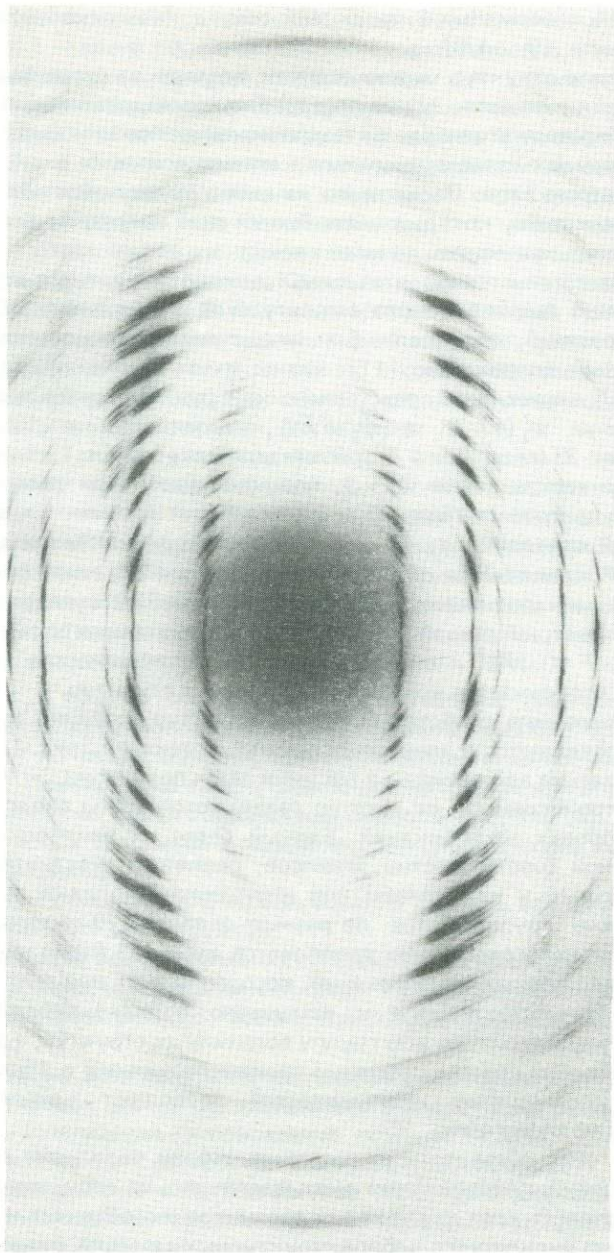
Симметрию структур можно вывести, пометая на схеме базиса элементарной ячейки позиции начала каждого из последовательных слоев, которое выбирается в центрах октаэдрической сетки или центрах гексагонов, образуемых тетраэдрическими катионами и имея в виду собственную симметрию слоя. После этого на схеме выявляются погожения элементов симметрии, которые учитываются при выборе начала координат всей структуры относительно начала исходного слоя.

В соответствии с аналитической записью структурные амплитуды F естественно выражать через амплитуды Φ_m отдельных ДСЕ с учетом фазовых отличий, обусловленных смещениями последовательных начал координат. Было показано [11], что конечное аналитическое выражение для $F(hkl)$ может быть представлено как функция не более двух амплитуд рассеяния $\Phi_3'(h'k'l')$ и $\Phi_3'(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, относящихся к ДСЕ, обладающим осями 3 (слои 0 : 1, триоктаэдрические слои 1 : 1 и половины триоктаэдрических слоев 2 : 1, получающиеся, если разрезать их по плоскости центров октаэдров) и находящимся в ориентировке, характеризующей смещением s_3 . В совокупности выраженных таким образом величин F проявляется обобщенная симметрия обратной решетки, своими фазовыми соотношениями однозначно соответствующая пространственной симметрии данной структуры. В подсчитанных затем численных значениях F и $|F|^2$ и определяемых ими интенсивностях дифракционных лучей отображается конкретная специфика структур.

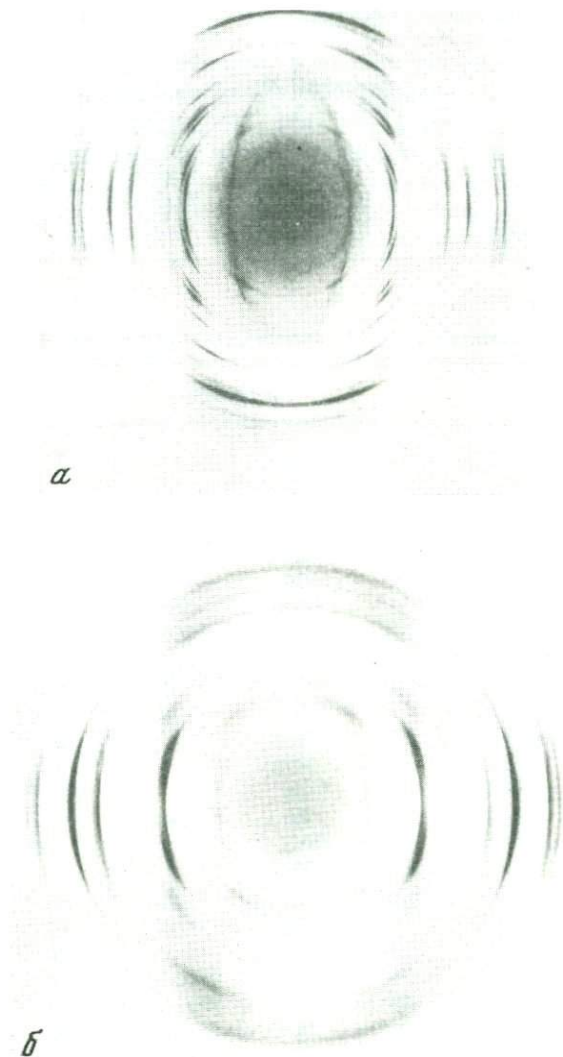
Дифракционные свойства слоистых структур особенно выразительно и четко проявляются в электронограммах от текстур (рис. 1, 2), в связи с чем они весьма эффективны в решении задач полиптипии.

В электронограммах от текстур разделяются черты сходства и различия политипных модификаций. Единый базис их решеток представлен определенной совокупностью эллипсов, рефлексы чувствительные и нечувствительные к изменениям или нарушениям порядка расположения ДСЕ, обычно группируются по разным эллипсам. В интервалах между рефлексами непосредственно проявляется величина периодов и их соотношения для разных модификаций, косоугольность или ортогональность решеток. Нечувствительные к изменению порядка чередования ДСЕ рефлексы характеризуют всю группу политипных структур, а чувствительные в указанном смысле рефлексы своими позициями и общими особенностями соотношения интенсивностей позволяют идентифицировать отдельные модификации.

В силу этих обстоятельств сочетание теории полиптипии с электронографическими исследованиями оказывается весьма гармоничным. Первая четко очерчивает круг подлежащих рассмотрению объектов и представляет их в виде дискретного набора структурных моделей, охарактеризованных дифракционными свойствами. Вторые представляют экспериментальные данные о геометрии и интенсивностях дифракционных картин, которые можно непосредственно сопоставлять с предсказаниями теории полиптипии. В результате осуществляется строгая идентификация политипных структур. Такая возможность исключительно важна в случае



Р и с. 1. Электронограмма от текстуры накрита, в особенностях геометрии и интенсивностей которой четко проявляются основные структурные отличия этого слоистого силиката



Р и с. 2. Электронограммы пирофиллита (а) и феррипирофиллита (б)

При существенном различии качества электронограмм они наглядно демонстрируют изоструктурность обоих минералов, относящихся к одной и той же политипной модификации 2M

значительных нарушений упорядоченности реальных структур и низкого качества соответствующих дифракционных картин, непосредственная интерпретация которых была бы практически безуспешной. В свою очередь необходимость решения конкретных практических задач стимулирует развитие теории политипии, обогащая ее новым фактическим материа-

Таблица 2

Однослойные и двухслойные политипные структуры с единой моноклинной проекцией на плоскость ac

№ п/п	Символ	Симметрия	№ п/п	Символ	Симметрия
1	66 ₃ 66 (1M)	C2/m	4	11 ₆ 55 ₆ 11 (2M)	C2/c
2	22 ₁ 22 (1Тк)	C $\bar{1}$	5	55 ₂ 11 ₄ 55 (2M)	C _c
3	33 ₂ 33 ₄ 33 (2M)	C2/c	6	11 ₄ 33 ₄ 11 (2Тк)	C $\bar{1}$

Таблица 3

ΣF^2 для рефлексов 02l, 11l политипных модификаций пиррофиллита и

Минерал	Пиррофиллит					
	1	2	3	4	5	6
0	1000	20	250	20	4	180
1			80	200	250	234
2	100	450	30	40	300	180
3			300	270	80	176
4	220	350	50	350	100	9
5			560	70	20	246
6	2	430	1	130	260	108
7			0	300	150	113
8	600	100	150	5	60	145
9			120	10	200	223
10	300	200	80	1	140	128
11			40	260	100	68
12	40	260	10	120	120	32
13			370	1	6	164
14	50	200	10	150	80	25
15			60	160	50	46
16	140	120	40	3	60	71
17			50	20	100	98
18	300	15	70	2	10	56
19			3	100	60	38
20	4	130	1	30	80	34
21			120	40	10	53
22	40	80	10	80	60	1
23			90	30	8	34
24	4	80	1	20	50	26
25			1	40	40	25
26	130	4	3	1	3	24
27			10	10	30	28
28	30	35	10	2	25	19
29			20	35	10	11
30	8	35	2	30	10	3

Примечание. $h_{\text{мон}} = 0 \pm 1$ (равно разности l_0 и ближайшего $l'_0 = 3n, l_{\text{мон}} =$

лом, обобщение которого позволяет находить обоснованные рациональные пути вывода, рассмотрения и построения символизма в описании политипных кристаллических структур.

Так, основные черты указанного подхода в рассмотрении политипии слоистых силикатов сформировались при выводе политипных модификаций каолиновых минералов [1]. Этот вывод был осуществлен в связи с возникшей необходимостью идентификации точного взаиморасположения слоев накрита в соответствии с его электронограммой (рис. 1). Вывод более узкой группы политипов триоктаэдрических структур из 1 : 1 — слоев позволил по заранее подсчитанным дифракционным ха-

Таблица

	Тальк						d	
	1	2	3	4	5	6	Пиррофиллит	Тальк
	560	140	140	150	30	37	4,45	4,57
			250	200	100	234	4,44	4,55
6	400	2	2	300	106	4,40	4,51	
			120	270	100	176	4,33	4,44
480	150	120	120	50	37	4,24	4,34	
			300	70	100	246	4,15	4,23
80	320	20	20	230	87	4,01	4,10	
			40	300	90	113	3,88	3,97
300	160	80	80	20	40	3,75	3,83	
			280	10	70	223	3,61	3,68
130	200	30	30	150	58	3,48	3,56	
			1	270	70	68	3,34	3,40
150	150	40	30	100	38	3,21	3,27	
			200	1	50	164	3,07	3,14
160	100	40	40	55	30	2,96	3,02	
			10	170	50	46	2,83	2,90
50	130	10	10	100	32	2,73	2,78	
			120	20	30	98	2,63	2,68
150	50	40	40	20	13	2,53	2,58	
			30	90	30	38	2,44	2,48
4	100	1	2	70	24	2,35	2,39	
			50	40	25	53	2,27	2,31
100	20	30	20	6	6	2,19	2,23	
			30	30	20	34	2,12	2,16
2	60	1	1	50	16	2,05	2,08	
			20	40	10	25	1,98	2,02
70	20	20	20	6	5	1,92	1,95	
			40	10	10	28	1,86	1,89
6	35	2	2	25	9	1,80	1,84	
			3	35	10	11	1,75	1,78
30	15	8	8	3	3	1,70	1,73	

$= (l_0 - h_{\text{мон}}) / 3$. Для структур 1,2 следует исходить из значений $l_0 / 2$.

рактикам экспериментально идентифицировать ряд интересных политипов серпентинов и их Ni-аналогов [10].

Особый интерес для минералогии глин представило выявление кристаллохимического и минералогического своеобразия галлуазита как самостоятельного политипа минералов каолиновой группы [7]. Оно проявилось для этого минерала в том структурном состоянии, которое он имеет после удаления межслоевых молекул воды. Картины дифракции электронов, как от отдельных частиц, полученные методом микродифракции, так и от текстур, позволили установить, что геометрии и распределению интенсивностей рефлексов ближе всего отвечает структура $s_3t_4s_3t_4\dots$ с идеальной симметрией C_c .

В электронограммах от текстур наиболее четко проявились дифракционные отличия пиррофиллитов и тальков от слюд, связанные с принципиальными различиями наложения тетраэдрических сеток смежных слоев в структурах этих слоистых силикатов. В электронограммах от текстур пиррофиллитов и тальков по своей четкости и резкости прежде всего различаются рефлексы с $k = 3n$ и $k \neq 3n$. Последние более диффузны, а в случае тальков чаще всего в отдельности не различимы. Если геометрия расположения рефлексов с $k = 3n$ в электронограммах от текстур слюд, с одной стороны, пиррофиллитов и тальков — с другой, имеет общие черты, обусловленные сходством слоев и близостью элементарных ячеек, то распределение интенсивностей в них резко различно.

Этому отвечают структурные отличия пиррофиллитов и слюд, выражающиеся заменой в символических записях политипов слюд $s_j; t_0 s_k s_k \dots$ с одинаковой четностью i, k нулевых смещений t_0 на ненулевые смещения t_j с числовым индексом j противоположной четности по сравнению с i, k .

Удовлетворяющие такому условию упорядоченные политипные модификации пиррофиллитов (тальков) перечислены в табл. 2, а характеризующие их значения ΣF^2 рефлексов 021, 111 — в табл. 3.

В соответствии с экспериментальными данными было установлено, что в природе существуют лишь однослойная триклинная структура $s_2s_2t_1\dots$ и двухслойная моноклинная $s_3s_3t_2s_3s_3t_4\dots$ [4].

Торжеством эффективного сочетания теории политипии с использованием электронограмм от текстур явилось обнаружение совершенно нового, никогда ранее не идентифицированного Fe^{3+} — аналога пиррофиллита, — феррипиррофиллита $Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$ [5]. Признаки свойственной ему двухслойной моноклинной структуры ($N^{\circ} 3$ в табл. 2, 3) настолько своеобразны и неповторимы (преобладание по интенсивности на первом эллипсе рефлексов $\bar{1}12$ и 114), что ее удалось надежно распознать, несмотря на низкое качество электронограмм (см. рис. 2). Полная замена Al октаэдров в структуре пиррофиллита на Fe^{3+} привела к увеличению элементарной ячейки, которая для феррипиррофиллита характеризуется значениями $a = 5,26$; $b = 9,10$; $c = 19,1 \text{ \AA}$; $\beta = 99,5^\circ$.

Выразительность электронограмм от текстур проявилась также при идентификации с помощью теории политипии однослойного ди-триоктаэдрического триклинного хлорита, — куккеита, явившегося продуктом преобразования под воздействием литийсодержащих растворов

пирофиллита, сформировавшегося по бокситу. Его структура описывается символом $s_5s_5t_+^3t_+s_5s_5 \dots$ [9].

В сочетании с анализом электронограмм от текстур существенный прогресс был достигнут в проблеме полиптипии молибденитов. Для них было выведено три двухслойные, одна трехслойная и одна шестислойная структуры, из которых в природе обнаружены лишь две. Они построены из слоев заселенных Мо тригональных призм с атомами S в вершинах, причем вершины S смежных слоев занимают позиции плотнейшей упаковки A, B, C. Упомянутые две структуры характеризуются символами $AbABaB \dots$ (2H) и $AbABcBCaC \dots$ (3R), в которых большие буквы обозначают позиции S, а малые Мо [6].

Наиболее сложной задачей явилось рассмотрение полиптипии астрофиллитов. Отнесение их к единой системе координат позволило устранить неопределенность и неоднозначность в их описании. Удалось установить соответствие между выбранными для них при индивидуальном изучении кристаллографическими установками и показать, что они относятся лишь к двум из 14 в принципе возможных полиптипных модификаций [3]. В их структурах октаэдрические (Fe, Mn) сетки имеют одинаковую ориентировку, а примыкающие к ним (Si, Ti) слои (из расположенных на двух этажах Si-тетраэдров и Ti-октаэдров) последовательно смещены на величины $[-1/3, 0]$ и $[1/6, -3/14]$, отсчитываемые в ортогональной системе централизованного базиса ($b_0 \approx 7 \sqrt{3} a_0/3$), соответственно для моноклинной и триклинной полиптипной модификации (с симметрией $C2/m$ и $C1$).

Идентифицируемые с помощью теории полиптипии детально характеризуемые последовательности слоев не только однозначно определяют минералы и их разновидности, но и могут служить исходными моделями для дальнейшего уточнения методами структурного анализа.

АБСТРАКТ

Operating with given two-dimensional structural units and using rules of their stacking the polytypism theory permits to deduce structures belonging to a polytype family, to describe them by symbolic notations as sequences of positional and orientational variables and to calculate their diffractive characteristics. Polytype families are thus represented as united systems of interrelated structures which may be identified with the use of experimental data, oblique-texture electron diffraction patterns being especially well suited for this purpose. A number of layer structures have been identified in such a way, some of them being disordered and not appropriate for direct structural analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звягин Б.Б. К теории полиморфизма минералов из двухэтажных (каолинитоподобных) слоев. — Кристаллография, 1962, т. 7, № 1
2. Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964.

3. Звягин Б.Б., Врублевская З.В. Политипные модификации астрофиллита. — Кристаллография, 1976, т. 21, № 5.
4. Звягин Б.Б., Мищенко К.С., Соболева С.В. Структуры пиррофиллита и талька в свете политипии слюдopodobных минералов. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 3.
5. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Дриц В.А., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Гойло Э.А., Рудницкая Е.С. О феррипиррофиллите и родственных ему фазах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 2.
6. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Ермилова Л.П., Соболева С.В., Хитров В.Г. Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — Геол. руд. месторожд., 1968, № 3.
7. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Рудницкая Е.С., Ермилова Л.П. О природе и генезисе галлуазитов. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1966, № 5.
8. Dornberger-Schiff K., Durovic S., Zvyagin B.B. Proposal for general principles for the construction of complete polytype symbols. — Acta crystallogr. (in press).
9. Vrublevskaja Z.V., Delitsin I.S., Zvyagin B.B., Soboleva S.V. Cookeite with a regular structure, formed by bauxite alteration. — Amer. Mineral., 1975, vol. 60, N 11/12.
10. Zvyagin B.B. Electron diffraction analysis of clay minerals structures. New York: Plenum Press, 1967.
11. Zvyagin B.B. The use of symbolic structure notations for deduction of equivalence, symmetry and diffraction properties of layer silicates. — In: 2-nd European Cryst. Meeting. Collect. Abstr., 1974.

УДК 548.0; 535

Д.К. АРХИПЕНКО, Г.Б. БОКИЙ, Н.А. ПАЛЬЧИК

ИОНЫ ОКСОНИЯ В СТРУКТУРЕ ВЕРМИКУЛИТА

Ион оксония $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — это сложный динамичный комплекс, который в различных минералах может иметь разную симметрию (от наивысшей C_{3v} до низших подгрупп C_1 или C_s), различную геометрию (длину O—H связи и угол H—O—H), быть в окружении различного числа молекул воды ($0 \leq n \leq 6$).

Вермикулит $\text{Mg}_{0,5}6\text{H}_2\text{O}\text{Mg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ — один из первых минералов, в котором предположили наличие ионов оксония. Структура вермикулита — неупорядоченная, поэтому провести трехмерный синтез для прямого рентгеновского определения ионов оксония не удастся. Для определения оксония в таких структурах эффективно применение спектроскопических методов: инфракрасной спектроскопии (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР); однако сосуществование различных OH_n -группировок вызывает определенные трудности при их диагностике с помощью спектроскопических методов [6]. Модельный расчет колебательного спектра для ионов H_3O^+ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [4] показал, что при определении ионов оксония каждого минерала целесообразно применять комплекс физико-химических методов и учитывать его кристаллохимические особенности [5].

Использование обменных реакций в кислых средах позволило нам получить водородную форму вермикулита, в которой весь обменный магний замещен на $\text{H}_3\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 4$). Модельный расчет колебательного спектра, одномерный синтез, высокотемпературная рентгенография

и ИК-спектроскопия позволили идентифицировать эту форму оксониевого иона [3].

Оксониевые ионы в структуре вермикулита с другим водным окружением ($n = 3$ или $n = 0$) при обменных реакциях в кислых средах не образуются. Частичное замещение натрия и калия в $\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и K -формах вермикулита на $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или H_3O^+ соответственно приводило к образованию смешанослойных натриевой и гексагидратной или калиевой и гексагидратной неупорядоченных форм вермикулита. Безводный ион H_3O^+ нам удалось получить лишь в матрице структуры фторфлогопита [2].

H_3O^+ — вермикулит получен нами из NH_4^+ -формы при $T \sim 720^\circ\text{C}$. Термическое получение безводной оксониевой формы из NH_4^+ -формы было выполнено нами по аналогии с исследованием [7], авторы которого провели после замещения обменных катионов в структуре синтетического β -глинозема, рентгеноструктурный анализ по трехмерным данным, ИК- и КР-спектры. Поскольку ион H_3O^+ в структуре β -глинозема занимает две различные структурные позиции — BR и MO в обозначениях Ф. Коломбана и других [7], то значения валентных частот для этих двух структурно-неэквивалентных форм заметно отличаются: в позициях BR — 3520 см^{-1} и 3508 см^{-1} ; в позициях MO — 3496 см^{-1} и 3485 см^{-1} ; для деформационной области указывается широкая полоса в области 1615 см^{-1} и 1160 см^{-1} .

NH_4^+ -вермикулит получен нами из $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -формы ковдорского вермикулита [2]; изучены динамика и структурные особенности замещения $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на NH_4 .

Рассмотрим основные характеристики полученного нами H_3O -вермикулита.

При термической обработке NH_4^+ -вермикулита d первого базального рефлекса уменьшилось от 11,3 до $\sim 9,2\text{ \AA}$. Безводная H_3O^+ -форма вермикулита оказалась стабильной и "обратимой". При обработке в кислой (уксусной) среде происходила гидратация с образованием формы, близкой к статистически-гексагидратному вермикулиту: $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n \geq 4$, о чем можно судить по тому, что вновь регистрируется базальный рефлекс со значением $d \sim 14\text{ \AA}$. Анализ ИК-спектра свидетельствует о разрушении иона NH_4^+ и образовании иона H_3O^+ со значением валентной частоты 3420 см^{-1} и деформационной частоты $\nu \sim 1680\text{ см}^{-1}$. Естественно, что значения полученных частот несколько отличаются, так как и силовое поле кристалла вермикулита отлично от силового поля кристалла β -глинозема; кроме того, геометрия иона в структуре вермикулита может быть иной.

Следует отметить еще одну важную особенность образования безводного оксония при термической обработке NH_4^+ -вермикулита: разрушение аммонийного иона и удаление азота сопровождается удалением гидроксильных групп с образованием дефектной структуры. И хотя термическое образование оксония из аммонийного иона и дегидроксиляция — процессы независимые, температурный интервал настолько мал, что изучать эти процессы раздельно пока не представляется возможным. Процесс дегидроксиляции регистрируется на ИК-спектрах: полосы,

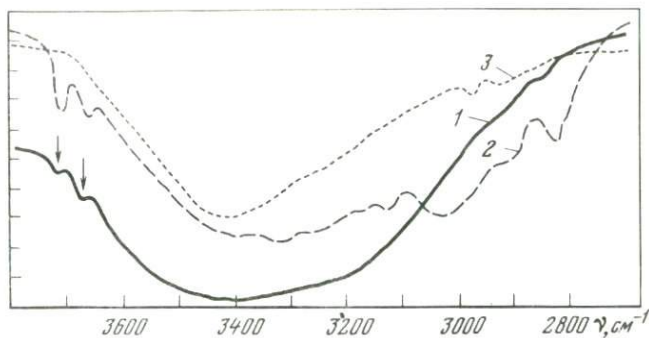


Рис. 1. ИК-спектр поглощения, снятый при низкой температуре в области валентных $\text{OH}_n\text{-NH}_4$ колебаний различных обменных форм вермикулита

- 1 — H_2O -форма,
- 2 — NH_4 -форма,
- 3 — H_3O -форма

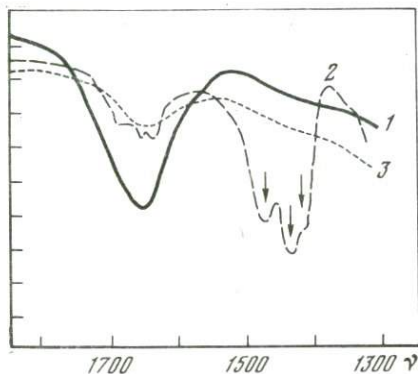


Рис. 2. ИК-спектр поглощения, снятый при низкой температуре в области деформационных $\text{OH}_n\text{-NH}_4$ колебаний для различных обменных форм вермикулита

соответствующие колебаниям OH^- групп в области валентных колебаний, а также одна из деформационных частот $\text{OH-Mg (Al)} \sim 980 \text{ см}^{-1}$ исчезают (рис. 1, 2).

Таким образом, в структуре вермикулита существует как минимум две стабильные, "взаимно-обратимые" формы межслоевых ионов оксония: гидратированный $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 4$) и безводный H_3O^+ ; их образование в природных условиях может идти двумя путями: первый — обменные реакции в гидротермальных кислых средах, второй — термическая обработка.

ABSTRACT

In various minerals the oxonium ion may have different symmetry and geometry, and it may include a various number of water molecules. The direct X-ray analysis of the structure of vermiculite is impossible due to disordering and to very fine size of its crystals.

Using the methods of infrared and Raman spectroscopy it was shown on specially synthesized or chemically treated natural vermiculites that oxonium forms can be obtained both by exchange reactions in acid hydrothermal media and by thermal decomposition of NH_4^+ -forms. An assumption is made that the two possibilities may be realized in natural conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б. Об оксонии в структуре фторфлогопита. — Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 5, с. 1146—1149.
2. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б. Анализ структуры межслоевого пространства вермикулита методом замещения обменных катионов на NH_4 -ион. — Кристаллография, 1976, т. 21, № 2, с. 357—363.
3. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б., Бондарь А.М., Самсонова Е.М. Проблема оксония в минералах по данным ЯМР и ИК-спектроскопии. — В кн.: XI съезд Междунар. минералогической ассоциации: Тез. докл. Новосибирск, 1973, т. 3, с. 22—23.
4. Архипенко Д.К., Ковалева Л.Т. Анализ колебательных спектров ионов H_3O^+ и NH_4^+ . — В кн.: Рентгенография и спектроскопия минералов. Новосибирск: Наука, 1978, с. 18—26.
5. Архипенко Д.К., Органова Н.И., Шлюкова З.В. Колебательный спектр лабунцовита и анализ входящих в него ОН-группировок. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 8, с. 61—67.
6. Bokij G.B., Arkhipenko D.K. IR-spectrum of Oxonium and Ammonium Ions in Layer Aluminosilicates. — Chem. and Phys. Minerals, 1977, N 1, p. 233—242.
7. Colomban Ph., Voilot J.-P., Kahn A., Lukazeau G. Structural Investigation of Protonic Conductors: NH_4^+ β -alumina and Stoichiometric H_3O^+ β -alumina. — J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, N 11, p. 21—32.

УДК 548.32:549

Н.И. ОРГАНОВА, А.Л. ДМИТРИК, И.П. ЛАПУТИНА

О СТРУКТУРЕ ФРАНКЕЙТА

После опубликования результатов структурного и морфологического исследования боливийского цилиндрита [1—3] появились работы того же автора, посвященные минералогическому и кристаллографическому изучению цилиндрита и инкаита [4, 5]. Э. Маковицкий определил параметры элементарных ячеек инкаита и высказал предположения о его структуре. В советских работах [6—8] было показано, что инкаит может рассматриваться как франкеит. В настоящей работе под франкеитом подразумевается сульфид свинца и олова, в котором основу структуры составляют чередующиеся вдоль оси x псевдотетрагональные (Т) состава MeS и псевдогексагональные (Н) состава MeS_2 слои с толщиной $17,3 \text{ \AA}$; в цилиндрите период повторяемости при сходном чередовании слоев Т и Н равен $11,7 \text{ \AA}$, т.е. в эту группу включается и инкаит, представляющий собой франкеит с малым содержанием свинца.

Формула инкаита, по данным Э. Маковицкого: $\text{Pb}_{32,7} \text{Ag}_{3,3} \text{Sn}_{36,3} \text{Sb}_{19,9} \text{Fe}_{7,8} \text{S}_{133,7}$. Дифракционные картины от монокристалла инкаита позволяют описывать его (как и цилиндрит) в двух элементарных ячейках. Для субъединицы, соответствующей сильным рефлексам, установлены следующие характеристики:

Т	$a = 17,29 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	Н	$a = 17,25 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5,79 \text{ \AA}$	$\beta = 94,14^\circ$		$b = 3,66 \text{ \AA}$	$\beta = 91,13^\circ$
	$c = 5,83 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c = 6,35 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$

Истинная элементарная ячейка имеет размеры:

Т	$a = 86,23 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	Н	$a = 258,7 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5,79 \text{ \AA}$	$\beta = 90,28^\circ$		$b = 3,66 \text{ \AA}$	$\beta = 90,28^\circ$
	$c = 34,98 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		$c = 69,85 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$

Рентгенографическое изучение геометрии решетки в совокупности с микродифракционными данными и составом дают основание утверждать, что структуры цилиндрита и франкеита имеют много общего; в том и другом чередуются псевдогексагональные слои с бруситоподобным строением и галенитоподобные псевдотетрагональные слои. По Э. Маковицкому, отличие инкаита от цилиндрита состоит в том, что слой Т-инкаита содержит 1,5 MeS, а слой Т-цилиндрита — 1 MeS.

Целью настоящей работы было проверить это предположение и выяснить, каково реальное отличие структур цилиндрита и франкеита. К сожалению, вследствие отсутствия хороших кристаллов не удалось получить достаточно точных результатов.

Изучались франкеиты с разным содержанием свинца — один из Боливии (Уануни) и два из Смирновского месторождения. В табл. 1 для сравнения приведен состав франкеита, который был кристаллографически изучен Э. Маковицким. Если этот франкеит можно считать малосвинцовистым, а франкеит из Смирновского месторождения — обогащенным свинцом, то образец из Боливии занимает промежуточное положение.

Образцы 2 и 3 были изучены с использованием рентгеновского гониометра Вайссенберга. Для образца из Боливии съемка производилась вокруг оси y , для смирновского образца — вокруг оси z . Для франкеита из Боливии только развертка $h0l$ содержала острые, хотя и сильно вытянутые рефлексы; для $k \neq 0$ рентгеновские отражения были широкими и использовать их для структурного анализа не представилось возможным. Франкеит из Смирновского месторождения при тех же особенностях рефлексов (только для hko рентгеновские отражения были четкими) дал на дифракционной картине отражения от двойника цилиндрита, по которому образовался франкеит. Подробно этот образец под номером 219 описан в работе [8]. Вследствие наложения части рефлексов для структурного изучения франкеита из Смирновского месторождения использовались только отражения с индексами (hoo).

В обр. 4 не удалось отыскать монокристалла. Диагностика производилась по рентгеновской порошкограмме, а структурное исследование — методом микродифракции.

Вывод Э. Маковицкого [4, 5] о толщине слоя Т во франкеите вызывает сомнение. Если по аналогии со структурой цилиндрита предположить, что толщина подслоя T^1 — 2,9, Н — 2,9 и каждый из двух межслоевых промежутков имеет тот же размер (толщина элементарного слоя γ цилиндрита $2,9 \text{ \AA} \times 4 = 11,6$), тогда для Т с 1,5 Т-цилиндра, согласно модели Маковицкого, $2,9 \times 5 = 14,5$. Значение 17,3 можно получить из $2,9 \times 6 = 17,4$, что справедливо при предположении о четырех элементарных псевдотетрагональных слоях со структурой PbS и толщиной $2,9 \times 3$. Это пред-

¹ Подразумевается толщина подслоев, из которых состоит слой Т.

Таблица 1

Результаты пересчета микронзондового анализа франкеита

Компоненты:	1	2	3	4
Fe	0,83	0,8	0,9	0,58
Pb	3,6	4,6	6,3	6,11
Ag	0,03	0,2	0,2	
Sn	3,8	2,5	2,4	2,4
Sb	2	2	2	2
S	14,83	12,6 (13,5)	14,7 (15,1)	13,72 (14,5)
Σ Me	10,27	10,2	11,8	11,79
Σ Me/S	0,692	0,809 (0,755)	0,803 (0,788)	0,808 (0,764)

1 — цилиндрит из Боливии [4]; 2 — Уануни, Попо, Боливия [8], (ан. 13); 3 — Смирновское месторождение, Минералогический музей [8], (ан. 24); 4 — Смирновское месторождение, обр. О.П. Поляковой. Анализы И.П. Лалутиной.

В скобках приведены значения S и Σ Me/S, вычисленные в предположении, что все олово четырехвалентное.

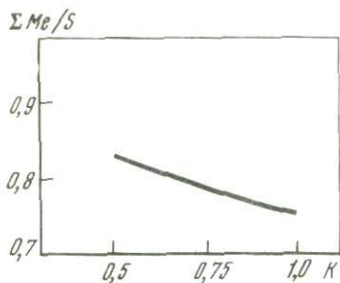
положение позволяет записать формулу франкеита как $2\text{MeS} \cdot k\text{MeS}_2$, $k = S_T/2S_H$, где S_T и S_H — площадь основания псевдотетрагональной и псевдогексагональной подъячейки соответственно, опирающейся на базальную плоскость 100). Значение k может в определенных пределах меняться. На рис. 1 показана зависимость отношения Σ Me/S от k . Для

Таблица 2

Кристаллографическая характеристика франкеитов

Параметр	Подъячейка			Истинная ячейка	
	1	2	3	1	2
T					
d_{100}		17,70	17,38		
a	17,29			86,23	34,98
b	5,79	5,81	5,87	5,79	5,81
c	5,83	5,85	5,87	34,98	34,44
α	90°			90°	
β	94,14°	94,8°		90,28°	90,2°
γ	90°			90°	
H					
a	17,25			258,7	34,98
b	3,66	3,70	3,65	3,66	3,70
c	6,35	6,28	3,20 ₃	69,85	68,86
α	90°				
β	91,13°	94,4°		90,28°	90,4°
γ	90°			90°	
k	0,726	0,731	0,759		
Σ Me/S*	0,790	0,789	0,784		

* Значение Σ Me/S при предположении о полном заполнении всех структурных позиций.



Р и с. 1. Зависимость $\Sigma Me/S$ от соотношения между площадями оснований элементарных ячеек для T и H подрешеток при полном заполнении возможных структурных позиций

инкаита, изученного Э. Маковицким, $k = 0,726$; при полном заполнении его структурных позиций $\Sigma Me/S = 0,790$. Из результатов химического анализа (табл. 1) следует, что соответствующее отношение равно 0,692. Расхождение можно объяснить неполным заселением возможных структурных позиций атомами металлов.

В табл. 2 помещены результаты измерений кристаллографических характеристик обр. 1 и 2. Сравнение последних строк табл. 1 и 2 показывает, что для изученных образцов отношение $\Sigma Me/S$ по микрозондовым анализам оказывается завышенным. Это может объясняться разными причинами.

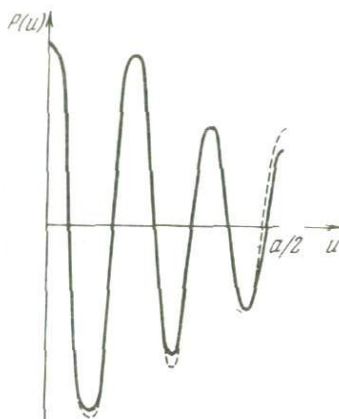
1. Загрязнение образцов сульфидами с высоким отношением $\Sigma Me/S$. Для образцов из Смирновского месторождения отмечалось наличие примеси геокронита [8]. В образце из Смирновского месторождения (обр. 4) возможна примесь сульфида, содержащего медь (на порошкограмме имеется лишняя линия с $d = 5,09$, а небольшое количество меди в анализе было вычтено и связано со Sn и S в виде станина). Боливийский франкеит из Уануни [8] при сканировании на микрозонде кажется однородным, однако, на нулевой развертке $h0l$ содержатся лишние рефлексы, которые принадлежат неидентифицированной примеси.

2. Малому содержанию Sn по сравнению с малосвинцовыми разновидностями минерала должно, по-видимому, соответствовать уменьшение содержания двухвалентного олова (по Э. Маковицкому, слой T содержит Sn^{2+} , слой $H - Sn^{4+}$). Вследствие этого возможно, что завышение $\Sigma Me/S$ связано с изменением формы и ширины рентгеновской линии, а следовательно, и ее пиковой интенсивности.

3. Структурной причиной увеличения $\Sigma Me/S$ во франкеитах со значительным содержанием свинца может быть вхождение металла с малым ионным радиусом (например, Fe) в тетраэдрические пустоты слоя T . Подсчет показывает, что у боливийского франкеита избыток Me составляет 1 на 30 атомов слоя T , что находится на границе возможностей структурного анализа для кристаллов даже хорошего качества.

Для образцов из Боливии и из Смирновского месторождения с помощью марок почернения были измерены интенсивности базальных рефлексов ($h00$) — соответственно 4 и 3 отражения для боливийского и смирновского франкеитов. Одномерные синтезы Патерсона для них представлены на рис. 2; наиболее сильно рассеивающие атомы структуры располагаются слоями через $1/6 a$, т.е. на расстоянии $2,9 \text{ \AA}$.

Рис. 2. Одномерный синтез Патерсона для франкеита из Уануни (сплошная линия) и из Смирновского месторождения (пунктирная линия)



При изучении образца из Смирновского месторождения (обр. 4) получены микродифракционные картины. Интенсивности для отражений, полученных от микрокристаллов, использованы для построения Патерсоновских синтезов для субъячеек Т и Н. Расположение максимумов указывает на хорошее соответствие ранее описанным моделям. Проекции Патерсона вдоль оси u для субъячейки франкеита ока-

зались крайне невыразительными вследствие невозможности надлежащего использования отражения $h00$, особенно для подрешетки Н, и трудности учета реальных искажений усредненной подъячейки.

Наиболее информативна проекция Патерсона от истинной подрешетки Т с использованием 105 рефлексов (рис. 3). В направлении оси u проектируется элементарная подъячейка с толщиной около $5,8 \text{ \AA}$. Распределение интенсивностей $T\ h0l$ таково, что значительное превышение над средним их значением для отражений от субъячейки наблюдается только для части малоугловых рефлексов ряда $h\ 0,12$. Это означает, что все отклонения от координат атомов субъячейки в направлении оси u проявляются отчетливо.

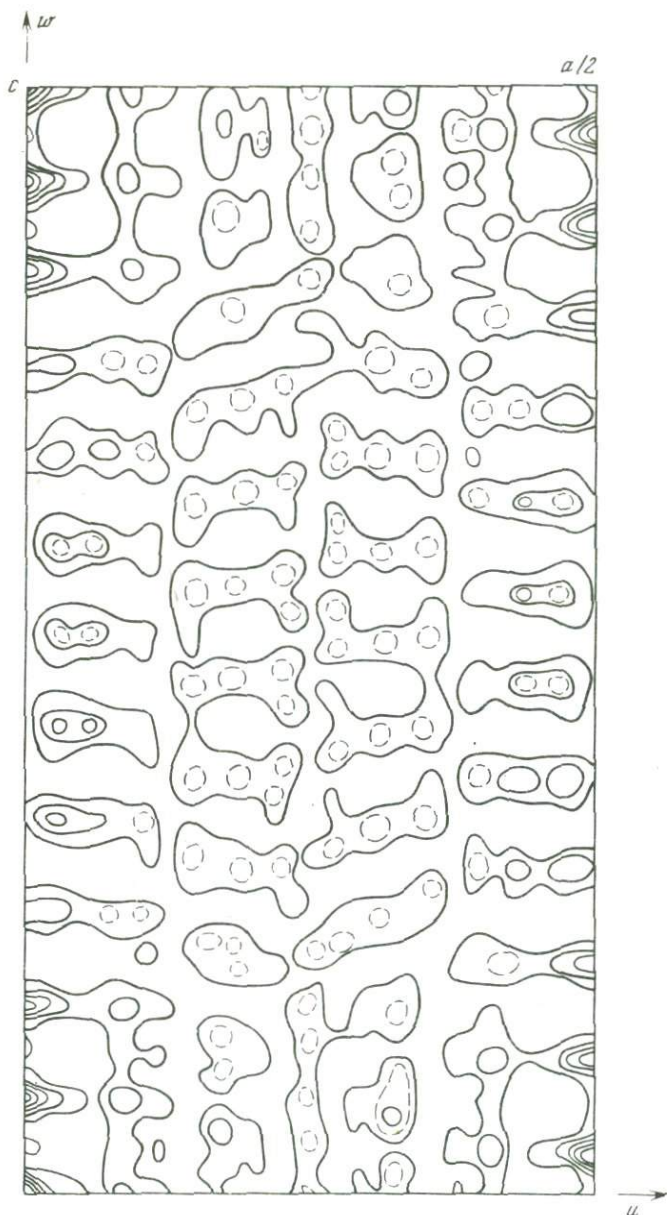
Результаты измерений кристаллографических характеристик вдоль оси u истинной подъячейки Т франкеита из Боливии приведены в табл. 2.

На рис. 3 показана упомянутая выше проекция $P(u, w)$. Расположение максимумов на ней во многом повторяет проекцию вдоль оси u структуры цилиндрита [4]. Характер искажений подрешетки Т (ее отличие от идеального квадрата со стороной в $2,9 \text{ \AA}$) во многом сходен с таковым у цилиндрита, а расположение максимумов согласуется с предположением о четырех слоях MeS в Т.

Если предположить, что два ряда атомов Sb, как и в цилиндрите, образуют две ступеньки на элементарную ячейку франкеита на внешних слоях MeS, то следует ожидать от них избытка положительного заряда, составляющего $1/6$ от $\Sigma \text{ Me}$ в Т, т.е. на 48 Me псевдотетраэдрической подъячейки приходится 8 атомов Sb. Компенсация заряда в слое Н происходит не только за счет Sn^{4+} , но и Sb^{3+} , Fe^{3+} .

В табл. 3 на основе данных о размерах элементарных ячеек и микрозондовых анализов, с учетом представлений о структуре франкеита и принципах компенсации его разноименных слоев показаны результаты расчетов приблизительных составов двух франкеитов, изучавшихся авторами настоящей работы.

В отличие от Э. Маковицкого авторами установлено значительное увеличение количества Pb в слое Т за счет уменьшения Sn, а также наличие трехвалентного железа в слое Н, которое обеспечивает компенсацию



Р и с. 3. Проекция Патерсона $P(u, w)$ франкента из Боливии для псевдотетрагональной подрешетки истинной элементарной ячейки

Сплошные изолинии проведены через 20 единиц в значениях функции Патерсона, пунктирные — с меньшим интервалом для удобства в определении положений максимумов

Таблица 3

Составы подрешеток Т- и Н-франкеита

Т		1	2	3
Т	Pb+Ag	14,3	17,1	19,9
	Sn	5,7	3,3	1,8
	Sb	4,4	4,3	4,3
	Fe	1,6	1,3	
	S	26	26	26
Н	Sn	8,2	7,2	7,0
	Sb	2,3	3,5	2,3
	Fe	1,5	2,0	3,2
	S	24	24	24

зарядов; это согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии, которые позволили Г.В. Новикову обнаружить во франкеитах трехвалентное железо.

Выводы. 1. Структура франкеита представляет чередование по оси x псевдотетрагонального (Т) и псевдогексагонального (Н) слоев. Слой Т имеет галенитоподобное строение и состоит из четырех элементарных псевдотетрагональных слоев.

2. Формуле франкеита можно придать вид $2\text{MeS} \cdot k\text{MeS}_2$, $k = S_T/2S_H$, где S_T и S_H — площадь оснований элементарных субъячеек подрешеток Т и Н.

3. Во взаимной компенсации зарядов, которые удерживают разноименные слои, участвуют как атомы Sb^{3+} , так и Fe^{3+} .

АБСТРАКТ

The consideration of chemical composition, dimensions of unit cells and projections of Patterson synthesis of frankellites show that the structure model of mineral suggested by E. Makovicky needs certain corrections.

According to our data the structure with the alternating pseudotetragonal (Т) MeS layers and pseudo-hexagonal (Н) MeS_2 ones have in T-layer not 1,5 MeS as in cylindrite but 2 MeS . The chemical formula of frankelite can be written as $2\text{MeS} \cdot k\text{MeS}_2$, $k = S_T/2S_H$, where S_T and S_H — areas of (100)-bases of different component's unit cells.

The chemical composition data of different components showed that frankellites with high content of Sb must have Fe^{3+} in H-layer for the compensation of T-valencies.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Свешникова О.Л. Новые данные о франкеите и цилиндрите. — Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 1.
2. Мозгова Н.Н., Органова Н.И., Горшков А.И. О структурном сходстве инкаита с франкеитом. — Докл. АН СССР, 1976, т. 223, № 3, с. 705.

3. Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Органова Н.И. Полифазность выделений франкеитов и цилиндритов. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. 1977, 43—65.
4. Makovicky E. *Cylindrite-crystallography, crystal structure and chemical composition.* — Manuscript, McGill U., Monreal, 1970.
5. Makovicky E. *Cylindrite: crystallography and crystalchemistry* (abstract). — *Amer. Miner.*, 1971, vol. 56, 353.
6. Makovicky E. *Microstructure of cylindrite.* — *N. Jb. Miner. Mh.*, 1971, p. 403—413.
7. Makovicky E. *Mineralogical data on cylindrite and incaite.* — *N. Jb. Miner. Mh.*, 1974, p. 235.
8. Makovicky E. *Crystallography of Cylindrite. Part I. Crystal lattices of cylindrite and incaite.* — *N. Jd. Miner. Abh.*, 1976, vol. 126, p. 3.

УДК 549.2

М.И. НОВГОРОВОДА

НОВАЯ ГРУППА ПРИРОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Находки самородных Cu, Zn, Pb, Sn, Sb представляют значительный интерес вследствие очевидной экстремальности условий их образования. Литературные сведения о наличии в гипогенных рудах самородных свинца, олова, сурьмы отрывочны и не всегда достоверны; находки самородного цинка обычно подвергаются сомнению [12]. Судя по опубликованным материалам, указанные самородные металлы встречены в месторождениях различных генетических типов; нередко они как акцессорные минералы в интрузивных и эффузивных изверженных породах кислого и основного состава [3, 10, 13]. Следует отметить упоминания о присутствии самородных свинца, олова, цинка, сурьмы в золотоносных россыпях Урала, Австралии, Новой Зеландии, Северной Америки. Сведения о существовании в природе твердых растворов этих металлов в литературе нет, так же как нет и указаний на находки самородных меди, свинца, цинка, олова, и сурьмы в единой минеральной ассоциации.

Природные интерметаллиды Cu, Zn, Pb, Sn, Sb и самородные медь, цинк, свинец обнаружены автором в золото-кварц-карбонатных жилах на Южном Урале в Кумак-Котансуйской зоне смятия — части глубинного разлома, прослеживающегося по всему восточному склону Урала [1]. В рудном поле распространены рассланцованные и метаморфизованные (фа́ция зеленых сланцев) вулканогенно-осадочные породы D_3-C_1 , выполняющие грабен. Ограничивающие его субмеридиональные разломы вмещают тела серпентинитов и амфиболитов, гранитоиды тоналит-гранодиоритового ряда D_3-C_1 и дайки микроклиновых гранитов (Pz_3). Золотоносные кварц-карбонатные жилы и зоны прожилково-вкрапленной минерализации распространены в меридионально вытянутых участках углистых сланцев и рассланцованных вулканогенных пород, интенсивно фельдшпатизированных и местами превращенных в кварц-биотит-микроклин-альбитовые метасоматиты. По неопубликованным данным Е.И. Якобса, интенсивный щелочной метасоматоз связан с глубинными зонами гранитообразования, активизированных в верхнепалеозойское время.

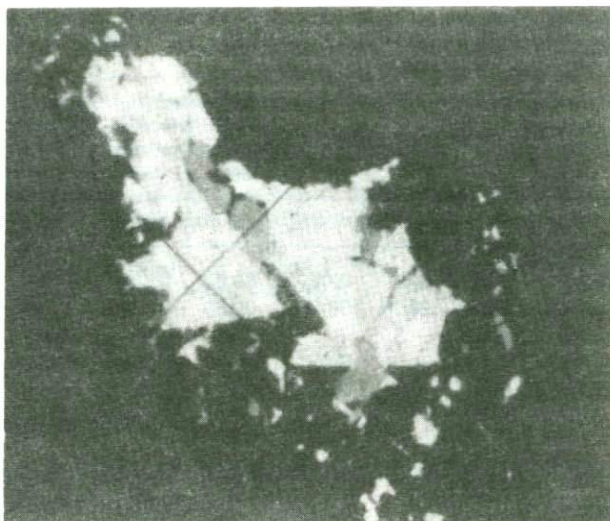
Химический состав самородных металлов и интерметаллидов по данным рентгеноспектрального анализа, в % (аналитик А.И. Цепьн)

Компонент	Медь самородная	Цинк самородный			Цинкистая медь	Купростибит	Свинцовистый стистаит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	83,79	0,02	0,02	0,02	66,87	47,20	—	—	—
Zn	5,34	98,42	98,35	98,25	32,66	—	—	—	—
Sn	5,16	—	—	—	0,01	7,38	37,89	38,04	38,34
Sb	—	0,03	—	0,01	—	41,32	48,63	46,99	47,21
Pb	4,59	0,07	0,04	0,11	0,1	2,20	13,46	13,04	13,14
Fe	0,25	0,08	—	—	—	—	—	—	—
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	0,06	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,14	98,68	98,41	98,38	99,55	98,10	99,98	98,08	98,70

Самородные металлы и интерметаллиды Cu, Zn, Pb, Sn, Sb в тесной ассоциации и сростках образуют тонкие пластинчатые выделения и примазки по трещинам в жильном кварце; они постоянно обнаруживаются в протолочках штуфов рудного кварца и измененных пород из зон прожилково-вкрапленной минерализации. Наиболее распространены в макроскопически видимых выделениях (0,1–1 см) самородные цинк, свинец и цинкистая медь. Самородные медь и интерметаллиды Cu, Pb, Sn, Sb характеризуются размерами зерен в десятки и сотни микронов.

Самородный цинк. Параллельные (по 0101) сростки тонких чешуек самородного цинка покрыты темно-серым налетом гипергенных окислов железа; в свежем срезе они светло-серые с металлическим блеском. Самородный цинк мягкий (H кгс/мм² 25–30), пластичный и ковкий. Содержит сотые доли процента Cu, Sb, Pb, Fe, S (таблица). Рентгеновская порошковая диаграмма близка эталонной для химически чистого цинка; характерные линии: 2,48 (8); 2,31 (8); 2,09 (10); 1,69 (8); 1,337 (10); 1,176 (10); 1,125 (10); 1,093 (7); 1,048 (8). Сингония гексагональная, пространственная группа $C6/mmc$, $a = 2,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 4,95 \text{ \AA}$, c/a 1,85. Рентгеновская плотность 7,14; измеренная микрометодом плотность 7,5 г/см³.

Цинкистая медь представлена пленочными и тонкими пластинчатыми выделениями лапчатой, иногда дендритовидной формы, покрытыми с поверхности красновато-бурыми налетами гипергенных окислов железа и меди; при царапании стальной иглой на поверхности частиц остается желтый блестящий след. По составу и структуре минерал идентичен α -латуни. Содержит 32,66% Zn и примеси Pb, Sn (таблица). Характерные линии на рентгеновских порошковых диаграммах: 2,133 (10); 1,851 (7); 1,309 (10); 1,179 (1); 1,113 (10); 1,066 (7). Сингония кубическая;



Р и с. 1. Свинцовистый стистаит (белое) в сростании с самородной медью (серое) в реликтах среди гипергенных окислов железа. Полир. шлиф, увел. 460

пространственная группа $Fm\ 3m$, $a = 3,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Микротвердость 110 кгс/мм^2 , рентгеновская плотность $8,48 \text{ г/см}^3$. Цинкистая разновидность самородной меди (латунь) была известна ранее среди минералов лунных базальтов и брекчий (Аполлон-11 и -12); отмечены сростания лунной латуни с троилитом и полевым шпатом [17]. Земная цинкистая медь является химическим и структурным аналогом лунной.

Самородная медь обнаружена в интерстициях зерен цинкистой меди и в прожилковидных скоплениях, пересекающих зерна интерметаллидов Sn, Sb, Pb (рис. 1). Содержит 4–5% Zn, Pb, Sb, немного Fe (таблица). Рентгеновская порошковая диаграмма идентична эталонной. Сингония кубическая: $Fm\ 3m$, $a = 3,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$, т.е. несколько больше, чем у меди ($3,607 \text{ \AA}$), очевидно, вследствие содержания примесей. Плотность $8,99 \text{ г/см}^3$, микротвердость $120\text{--}125 \text{ кгс/мм}^2$ — выше, чем у ее цинкистой разновидности; минерал пластичный и ковкий.

Купростибит в единичных зернах размером 50–70 мкм встречен в сростках с самородной медью. Содержит 41% Sb и 2–7% Sn, Pb; формула $\text{Cu}_{1,92}\text{Sb}_{0,187}\text{Sn}_{0,115}\text{Pb}_{0,03}$. Характерные линии на рентгеновской порошковой диаграмме: 2,82 (4); 2,57 (5); 2,09 (10); 1,99 (4); 1,43 (3). Сингония тетрагональная: $a = 3,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,09 \pm 0,01 \text{ \AA}$, c/a 1,53; рентгеновская плотность 8,42. Микротвердость $200\text{--}210 \text{ кгс/мм}^2$. По составу и структуре сходен с купростибитом (Cu_2Sb) из Иламаусакского щелочного массива [14, 15].

Самородный свинец в пластинчатых и комковатых частицах темно-серых с поверхности и светло-серых (с сильным металлическим блеском) на свежем срезе встречен в кварцевой жиле, обогащенной самородным золотом. Минерал мягкий ($H \text{ кгс/мм}^2$ 20–25), пластичный и ковкий,

легко расплющивается в тонкие пластинки. Содержит незначительные (сотые доли процента) количества Sb, Sn. Рентгеновская порошкограмма близка к эталонной для свинца; характерные линии: 2,88 (10); 2,48 (7); 1,754 (7); 1,501 (10); 1,432 (3); 1,139 (10); 1,109 (10); 1,010 (10). Сингония кубическая; $Fm\bar{3}m$ $a = 4,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$, рентгеновская плотность 11,3, измеренная микрометодом плотность $11,63 \text{ г/см}^3$.

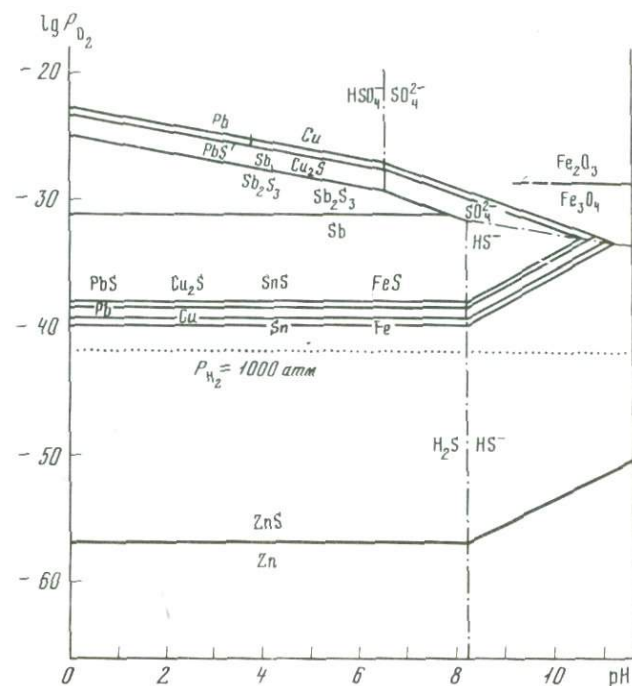
Стистатит свинцовистый обнаружен в сростках с самородным свинцом. Это вторая находка минерала; впервые он описан в 1970 г. [11]. Содержит 13% Pb; отношение $(\text{Sn} + \text{Pb}) : \text{Sb} = 1:1$. Рентгеновская порошкограмма сходна с приведенной для узбекского стиستاита; характерные линии 3,10 (10); 2,19 (7); 1,783 (1); 1,548 (2); 1,380 (4); 1,258 (3); 1,025 (2). Сингония кубическая; $a = 4,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Микротвердость 90–100 кгс/мм², несколько понижена по сравнению с узбекским стиستاитом (115 кгс/мм²) вследствие содержания Pb.

Рассмотренные минералы образуют группу, в которую входят твердые растворы (Zn и Sn, Sn и Pb в меди с сохранением структурного типа $Fm\bar{3}m$, свойственного чистой меди; Sn и Pb в цинке с сохранением гексагональной ячейки $P6_3/mmc$, свойственной цинку; Sn и Sb в свинце с сохранением кубической гранецентрированной ячейки $Fm\bar{3}m$) и интерметаллические соединения $\text{Cu}_2(\text{Sb}, \text{Sn}, \text{Pb})$ и $(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Sb}$. Экспериментальные данные об устойчивости соединений такого состава отсутствуют. Опубликованные материалы относятся лишь к чистым металлам.

По частоте встречаемости природные металлы располагаются в ряд $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Zn}$. В этом ряду закономерно уменьшаются энергетические характеристики и валентных электронов, изобарно-изотермические потенциалы образования соединений [7], окислительно-восстановительные потенциалы элементов и др. [4, 9, 16]. Расчетные и экспериментальные данные показывают, что из водных растворов в присутствии серы выделение в самородном состоянии Cu, Sn, Pb возможно только при благоприятных для восстановительных реакций значениях Eh, в сильнощелочных растворах, достаточно редких в природе. Значительно вероятнее образование из гидротермальных растворов самородной сурьмы, тогда как образование самородного цинка в тех же условиях исключается [4]; он устойчив при высоком парциальном давлении водорода, ниже линии электрохимической устойчивости воды (рис. 2).

Возможные температуры образования самородных металлов (по крайней мере верхние пределы температур) определяются по температурам их плавления; примеси изменяют эти температуры, но в интерметаллических соединениях металлов линия солидуса проходит ниже температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента. Сростки минералов, кристаллизовавшихся совместно, не могли образоваться при температурах, превышающих температуру плавления наиболее легкоплавкого из них, например, самородного свинца. Температура плавления свинца $327,5^\circ\text{C}$, содержащего лишь незначительное количество Sn ($T_{\text{пл.}} = 231,9^\circ\text{C}$) и Sb ($T_{\text{пл.}} = 630,5^\circ\text{C}$), очевидно, должна быть близкой к верхнему пределу возможной температуры минералообразования.

Если принять во внимание экспериментальные данные о невозможности кристаллизации в водных растворах самородного цинка, то следует



Р и с. 2. Диаграмма $\lg P_{O_2}$ — pH для металлов и их сернистых соединений при температуре 300°C и суммарной активности серы 10^{-5} (По Г.Р. Колонину, А.Б. Птицыну [4])

признать, что появление рассматриваемой ассоциации самородных металлов, их твердых растворов и интерметаллидов могло происходить в сильно восстановительной среде, характерной для глубинных (водородосодержащих?) флюидов, в местах их разгрузки, вероятно, в зоне тектонических нарушений; ранее по этим зонам циркулировали гидротермальные растворы, сформировавшие кварцевые жилы. Такое допущение подтверждается данными о связи с глубинными зонами гранитизации линейных зон интенсивного щелочного метасоматоза, в пределах которых располагаются кварцевые жилы. Сильно восстановительный характер металлоносных флюидов находится в согласии с представлениями об интрателлурических потоках вещества и составе продуктов дегазации верхней мантии [2, 5, 6, 12].

Самородные металлы, обнаруживаемые в качестве аксессуаров изверженных пород, считаются продуктами протемагматической кристаллизации при повышенных температурах и давлении, облегчающих образование минералов с минимальным сродством к кислороду [8]. Приведенные в статье данные указывают на возможность образования самородных металлов и их твердых растворов при температурах $300\text{--}400^\circ\text{C}$, очевидно, из газообразных соединений в присутствии водорода. Вопрос о соотношении образования в пределах рудного поля гидротермальных золото-

сульфидно-кварцевых руд, гранитизации, щелочного метасоматоза и минералообразования, предположительно связанного с действием интра-теллурических потоков вещества, требует специального рассмотрения.

АБСТРАКТ

A mineral assemblage of native Zn, Pb, Cu containing impurities of Sn, Sb and intermetallic compounds Cu_2 (Sb, Sn, Pb) — cuprostibit and (Sn, Pb)Sb — lead-bearing stibit were discovered in gold — quartz — carbonate veins from the South Urals. Data on composition (electron probe microanalysis) and crystal structure of these minerals were discussed. Formation of native metals and intermetallic compounds was related to the action of mantle fluids under the lowest oxygen fugacity conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Билибина Т.В., Богданов Ю.В. О перспективах золотоносности в районе Мугоджар. — Геол. руд. месторожд., 1959, № 5.
2. Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1976.
3. Дунин-Барковская Э.А., Юсупов Р.Г. Типоморфизм минеральных парагенезисов самородного висмута в породах и месторождениях Средней Азии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 9
4. Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск: Наука, 1974.
5. Коржинский Д.С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации. — В кн.: Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. Наука, 1972, ч. 1.
6. Кузнецов Ю.А., Изох Э.П. Геологические свидетельства интрателлурических потоков тепла и вещества как прямых агентов метаморфизма и магмообразования. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, т. 1.
7. Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М.: Недра, 1965.
8. Маракушев А.А. Магматическая эволюция и связи оруденения с интрузиями. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975.
9. Маракушев А.А., Безмен Н.И. Химическое сродство металлов к кислороду и сере. — Геол. руд. месторожд., 1969, № 4.
10. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
11. Николаева Э.П., Григоренко А.А., Гагаркина С.Д., Цыпкина П.Е. О новых природных интерметаллических соединениях олова, сурьмы и меди. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 1.
12. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973.
13. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
14. Семенов Е.И. Минералогия щелочного массива Илимаусак. М.: Наука, 1969.
15. Соренсен Х., Семенов Е.И., Безсмертная М.С., Халезова Е.Б. Купростибит — новое природное соединение меди и сурьмы. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 6.
16. Холланд Х. Некоторые приложения термодинамических данных к проблемам рудных месторождений. Минеральные ассоциации и состав рудообразующих флюидов. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
17. Gay P., Bancroft G.-M., Brown M.G. Diffraction and Mössbauer studies of minerals from Lunar soils and rocks. — In: Proceedings of the Apollo-12 Lunar Science Conference, 1970, vol. 1.

Т.Л. ЕВСТИГНЕЕВА, А.Д. ГЕНКИН

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПЛАТИНОВЫЕ И ПАЛЛАДИЕВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Среди известных в настоящее время минералов платиновых металлов (около 80) имеется лишь очень небольшое число минералов, содержащих существенные количества никеля. Первые сведения об этих минералах относятся к 30-м годам, когда были описаны брэггит — $(Pt, Pd, Ni)S$ [8] и никелистая платина [1]. Значительно позже обнаружен сульфид палладия и никеля — высокоцит [3].

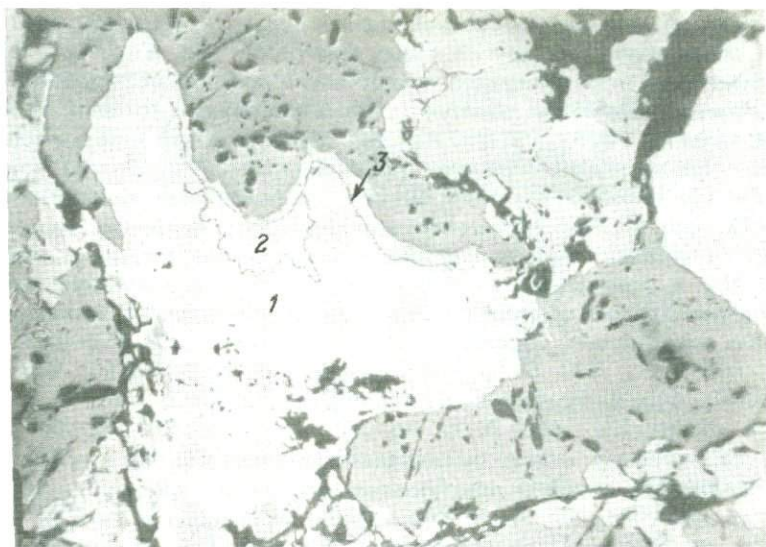
В последнее время описан ряд никельсодержащих палладиевых минералов, большая часть которых относится к системе $Pd-Ni-As$. Однако за исключением маякита — $PdNiAs$ [5], эти минералы недостаточно охарактеризованы [4, 2, 7]. Ниже приводится характеристика некоторых новых минералов палладия из медно-никелевых руд и рассмотрены данные, позволяющие высказать предположения о позиции никеля в структуре палладиевых минералов.

Наиболее распространенным палладий-никель-мышьяковым минералом в норильских медно-никелевых рудах является маякит ($PdNiAs$) [5], содержание никеля в котором составляет около 27%. Из двух возможных вариантов формулы маякита — $(Pd, Ni)_2As$ и $PdNiAs$ — выбран второй, исходя из предварительного обсчета структуры этого минерала с неупорядоченным и упорядоченным распределением атомов Pd и Ni по позициям в элементарной ячейке.

Очень интересна фаза $(Ni, Pd)_8As_3$ (или $Ni_6Pd_2As_3$), обнаруженная в тесном сростании с маякитом среди станнопаладинита в сплошных кубанит-талнахитовых рудах (рудник Маяк). Размер выделений $Ni_6Pd_2As_3$ не превышает 0,1 мм. В отраженном свете минерал серовато-белый с едва заметным голубым оттенком. При скрещенных николях он слабо анизотропен. Отражение¹ (R'_g и R'_p , %): 440 нм — 49,3 и 47,2; 460—49,3 и 47,3; 480—49,3 и 46,8; 500—49,7 и 47,4; 520—50,1 и 48,0; 540—50,8 и 48,5; 560—51,0 и 48,8; 580—51,6 и 49,5; 600—52,7 и 50,5; 620—53,7 и 51,5; 640—54,8 и 52,5; 660—55,9 и 53,5; 680—56,7 и 54,0; 700—58,0 и 55,5; 720—59,3 и 56,5; 740—60,4 и 57,0. В минерале содержится² палладия — 26; никеля — 44,6, мышьяка — 28,0; $\Sigma = 98,6\%$. Состав фазы соответствует формуле $(Ni_{6,12}Pd_{1,95})_8,10,7As_3$. Возможна и упорядоченная структура, которой отвечает формула $Ni_6Pd_2As_3$. Линии на рентгенограмме этой фазы очень слабы. Удалось получить только четыре достоверных отражения: 2,28 (3); 2,20 (4); 2,02 (10) и 1,931 Å (3).

¹ Для всех минеральных фаз отражение измерено Л.Н. Вьяльсовым на приборе ПИОР (объектив 3в фирмы Лейтц с эффективной апертурой 0,1; направление колебаний поляризатора \perp плоскости падения). Эталоны — кремний и пирит. Относительная погрешность измерений $\pm 1\%$.

² MS-46, аналитик И.П. Лапутина.



Р и с. 1. Pd_5As_2 (1) в сростании с $(\text{PdNi})_5\text{As}_2$ (2) и $\text{Pd}_2(\text{Sn, As})$ (3) в пирротин-халькопиритовой руде

Темно-серое — пирротин, серое — халькопирит, светло-серое — пентландит, черное — нерудные минералы. Полиров. шлиф.. увел. 180



Р и с. 2. Изображение участка (рис. 1) площадью $200 \times 200 \text{ мкм}^2$, в поглощенных электронах (а) и в рентгеновских лучах (б) $\text{NiK}\alpha$

В пирротин-халькопиритовых сплошных рудах Октябрьского месторождения обнаружены два других новых минерала — $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$ и Pd_5As_2 [4]. Выделения этих минералов приурочены к прожилкам пирротина среди халькопирита. Минералы образуют тонкие сростания, в которых основной фазой является Pd_5As_2 , а $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$ образует в ней пластинчатые выделения. Сростания этих минералов окружены каймой $\text{Pd}_2(\text{Sn}, \text{As})$ (рис. 1). Характер сростаний Pd_5As_2 и $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$ особенно четко выявляется в лучах $\text{NiK}\alpha_1$ (рис. 2). Тонкие сростания этих минералов возникли вероятно в результате распада гомогенного соединения палладия, никеля и мышьяка.

Pd_5As_2 в отраженном свете серовато-белый. Двуетражение слабое с изменением оттенка от серовато-белого до светло-розового. В скрещенных николях анизотропен. Отражение (R, %): 440 нм — 52,7; 460—54,3; 480—55,6; 500—57,1; 520—58,4; 540—59,5; 560—59,9; 580—60,3; 600—61,5; 620—62,0; 640—62,8; 660—63,0; 680—63,6; 700—64,2; 740—65,2. Химический состав (%): Pd—76,0; Ag—3,0; As—21,0; Sb—1,5; $\Sigma = 101,5$. Формула минерала может быть представлена как $(\text{Pd}, \text{Ag})_{5,07}(\text{As}, \text{Sb})_2$.

$(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$ образует пластинчатые выделения и каймы (до 90 мкм) в ассоциации с $\text{Pd}_2(\text{Sn}, \text{As})$ и самородным серебром (см. рис. 1). В отраженном свете минерал серовато-белый. Двуетражение на воздухе слабое с изменением цвета от серовато-белого до светло-голубого. В скрещенных николях анизотропен. Отражение (R, %): 440 нм — 54,6; 460—55,3; 480—55,3; 500—55,9; 520—57,5; 540—58,1; 560—59,2; 580—59,2; 600—60,6; 620—61,8; 640—62,8; 660—63,5; 680—63,6; 700—64,4; 720—64,6; 740—65,3. Химический состав минерала (%)¹ Pd—57,0; Ni—15,5; Ag—3,0; As—23,0; Sb—1,5; $\Sigma = 100,0$ рассчитывается на формулу $(\text{Pd}_{3,3}\text{Ni}_{1,65}\text{Ag}_{0,2})_{5,15}(\text{As}_{1,92}\text{Sb}_{0,08})_{2,00}$. Из-за тесного сростания Pd_5As_2 и $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$ друг с другом и с $\text{Pd}_2(\text{Sn}, \text{As})$ и небольшого размера выделений этих минералов получение хорошей рентгенограммы для каждой фазы оказалось очень трудной задачей. Дополнительные трудности заключаются в том, что даже длительная экспозиция (15—20 ч) не позволяет улучшить качество рентгенограммы: линии остаются достаточно слабыми и нечеткими. После неоднократных попыток нам удалось получить рентгенограммы с достаточно большим количеством отражений. Они оказались близкими для каждой из двух минеральных фаз (таблица). Отличие заключается в несколько меньших d_α никельсодержащей фазы по сравнению с Pd_5As_2 , что объясняется составом минералов (Ni уменьшает размеры элементарной ячейки). Путем сплавления Pd и As в вакуумированной кварцевой ампуле при 860°C синтезировано соединение Pd_5As_2 . Его порошкограмма (таблица) практически идентична таковой Pd_5As_2 и $(\text{Pd}, \text{Ni})_5\text{As}_2$; некоторое несоответствие имеется в интенсивностях отражений, что вероятно вызвано различиями в условиях съемки (камера Гандольфи и РКД-57,3). Все полученные порошкограммы можно сопоставить с порошкограммой Pd_5As_2 [13] — гексагональной фазы с параметрами элементарной ячейки $a_0 = 7,32$ и $c_0 = 27,52$ Å. Некоторое изменение интенсивности ряда отражений и появление новых могут быть следствием существования ряда поли-типов Pd_5As_2 .

¹ УХА = 5, аналитик Ю.Э. Угасте.

Рентгенограммы минералов

Pd ₅ As ₂ (I) (Pd, Ni) ₅ As ₂ (II) Pd ₅ As ₂ синт.						Pd ₅ As ₂ [13]		
<i>l</i>	<i>d_α</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d_α</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d_α</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d_α</i> (Å)	<i>hkl</i>
						2,2	4,712	
						2,2	4,663	10 $\bar{1}$ 4
						4,4	4,401	
						5,5	4,201	10 $\bar{1}$ 5
						2,2	3,919	0007
						<2,2	3,710	1016
		1	3,31	3	3,31			
				1	2,87	11	2,880	20 $\bar{2}$ 4
2	2,80	1	2,81			11	2,860	11 $\bar{2}$ 6
2	2,61	1	2,62	4	2,63	8,6	2,604	2026
						13	2,508	11 $\bar{2}$ 8, 00011
10	2,45	10	2,42	10	2,44	13	2,446	20 $\bar{2}$ 7
1	2,38	1	2,37	1	2,36	17	2,386	21 $\bar{3}$ 1
						33	2,359	21 $\bar{3}$ 2
				1	2,35	41	2,330	20 $\bar{2}$ 8 10 $\bar{1}$ 11
10	2,26	8	2,25	10	2,24	21	2,259	21 $\bar{3}$ 4
6	2,20	1	2,18	4	2,17	100	2,200	11 $\bar{2}$ 10, 20 $\bar{2}$ 9, 21 $\bar{3}$ 5
1	2,11	1	2,10	1	2,11	80	2,113	30 $\bar{3}$ 0, 000.13
1	2,05	2	2,04	1	2,046	13	2,046	21 $\bar{2}$ 7
1	1,982	1	1,982	1	2,00	26	1,9676	21 $\bar{3}$ 8, 000.14
2ш	1,937					26	1,9447	11 $\bar{2}$.12
3	1,906	3	1,903	3	1,917			
						13	1,8869	21 $\bar{3}$ 9
		1	1,854	4	1,862	4,4	1,859	20 $\bar{2}$ 12, 30 $\bar{3}$ 7
						17	1,8140	22 $\bar{4}$ 2
3ш	1,803	3	1,798			17	1,8006	3038
6	1,755	1	1,753	5	1,755	21	1,7439	31 $\bar{4}$ 2
						8,6	1,7034	31 $\bar{4}$ 4
		1ш	1,668	2ш	1,664			
						4,4	1,6417	31 $\bar{4}$ 6, 11 $\bar{2}$.15
						2	1,597	
						1	1,523	22 $\bar{4}$.10, 31 $\bar{4}$ 9, 40 $\bar{4}$ 5
						1	1,501	
						2	1,454	
						13	1,4299	22 $\bar{4}$.12
				1	1,410	8,6	1,4056	32 $\bar{5}$ 5, 40 $\bar{4}$ 9
						13	1,3945	31 $\bar{4}$.12
						13	1,3945	000.20, 41 $\bar{5}$ 2, 20 $\bar{2}$.18
				5	1,382		1,3756	
1ш	1,366	1ш	1,365	1	1,354	11	1,3638	
2	1,342			1	1,340	26	1,3383	40 $\bar{4}$.11, 22 $\bar{4}$.14, 32 $\bar{5}$ 8
1	1,312			8	1,310	11	1,3129	32 $\bar{5}$ 9
		2	1,293	1	1,291	21	1,2894	21 $\bar{3}$.18

Таблица (окончание)

Pd ₅ As ₂ (I) (Pd, Ni) ₅ As ₂ (II) Pd ₅ As ₂ синт.						Pd ₅ As ₂ [13]		
<i>l</i>	<i>d</i> _α (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> _α (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> _α (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> _α (Å)	<i>hkl</i>
1ш	1,277			1	1,275			
2ш	1,239	1ш	1,238	6	1,241			
				2	1,216			
				4	1,191			
1ш	1,142			2	1,152			
				3	1,123			
				4	1,107			
				1	1,090			
				1	1,081			
1ш	1,067			3ш	1,064			
				2ш	1,047			
				2ш	1,037			
				2ш	1,030			
				3ш	0,997			

Примечание: 1) — Образцы Pd₅As₂(I) и (Pd, Ni)₅As₂(II) снимались Г.В. Басовой. Условия съемки: λFe, РКД-57,3 *d*_{обр} ~ 0,1 мм. 2) — Pd₅As₂ синт. — съемка производилась в камере Гандольфи *d* = 57,3 мм, λFe, *d*_{обр} ~ 0,15 мм.

В литературе имеются данные о находке минерала состава Pd₅As₂ в ассоциации с другими минералами платиновой группы в породах комплекса Стиллуотер [10]. К сожалению свойства этого минерала не охарактеризованы достаточно полно.

К никельсодержащим минералам платиновых металлов в норильских рудах относятся также сульфиды платины, палладия и никеля: куперит, брэггит и высокоцит. Состав и структура двух первых из них изучены довольно хорошо. У высокоцита, по имеющимся в настоящее время данным [6, 11], отношение Pd : Ni практически постоянно и равно 3 : 1, что может свидетельствовать об упорядоченном размещении Pd и Ni в структуре минерала. По аналогии с брэггитом, относящимся к тому же структурному типу, можно предвидеть следующее расположение атомов Pd и Ni по позициям в тетрагональной ячейке высокоцита: а) Pd — 4 (*j*) и 2 (*e*), Ni — 2 (*d*) и б) Pd — 4 (*j*) и 2 (*d*), Ni — 2 (*e*). Кристаллохимическая формула высокоцита отвечает Pd₆Ni₂S₈, брэггита — (Pt, Ni)₆Pd₂S₈ (?) [12]. С целью проверки существования моносульфидов Pd и Ni с иным (по сравнению с 3 : 1) отношением Pd к Ni нами был предпринят синтез соединений ряда PdS—NiS (с интервалом содержания металла в 5 ат. %). По предварительным данным, состав фазы с отношением металл: сера = 1 : 1, содержащей палладий и никель, практически во всем ряду близок к Pd₆Ni₂S₈ (содержание Ni ≈ 11,5%). В граничащей с NiS области исходных составов получены никелевые фазы практически без палладия (первые проценты).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что никель входит в платиновые и палладиевые минералы двумя способами;

1) изоморфно замещая Pt и Pd (обычно до 5–10%). Примером могут служить такие минералы, как брэггит, майкнерит, мончеит, садбериит, инсизваит [9]. Атомы Pd, Pt и Ni достаточно близки по размерам и свойствам, что и допускает подобные замещения;

2) никель занимает в структуре минерала самостоятельную позицию наравне с палладием. К такому выводу приводит целочисленность отношения Pd : Ni у большинства обнаруженных палладий-никелевых арсенидов и у высокоцита.

АБСТРАКТ

Among a great number of minerals of platinum group metals known at present time (~ 80), some minerals of platinum and palladium contain a significant quantity of nickel: braggite, visotskite, nickelian platinum, mayakite, compounds in the system Pd–Ni–As. The brief description of some Pd, Ni, As containing minerals ($Ni_6Pd_2As_3$, Pd_5As_2 , $(Pd, Ni)_5As_2$) from copper-nickel ores is given.

The analysis of published data concerning the composition of sulfides of Pd, Pt and Ni lead to the suggestion of ordered distribution of Pd and Ni atoms between the structural positions in visotskite, what gives the constant ratio Pd : Ni = 3:1 in this mineral. The synthesis of monosulfides in the range PdS–NiS has confirmed this suggestion. The composition of all Pd–Ni phases in this range was near to $Pd_6Ni_2S_8$ (Pd:Ni = 3:1). Basing on these results it is concluded that nickel could enter in palladium and platinum minerals in two modes: 1) by isomorphic replacement in small quantities (5–10 weight %) – sudberyite, insizwaite and others; 2) occupying the individual position in the structure of mineral – arsenides of Pd and Ni, visotskite.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. Платина. М.; П., 1935.
2. Бегизов В.Д. Минералы благородных металлов в рудах Талнахского месторождения. Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. 1977.
3. Генкин А.Д., Звягинцев О.Е. Высоцкит, новый сульфид палладия и никеля. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, т. 91, № 6.
4. Генкин А.Д., Гладышев Г.Д., Дистлер В.В., Филимонова А.А., Хитров В.Г. Закономерности распределения и формы нахождения элементов группы платины в рудах Норильских месторождений. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1970 г. М., 1971.
5. Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Тронева Н.В., Вяльсов Л.Н. Маякит — PdNiAs — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 6.
6. Лапутина И.П., Генкин А.Д. О минералах ряда брэггит — высокоцит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
7. Разин Л.В., Бегизов В.Д., Мещанкина В.И. Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса медно-никелевых и платиновых месторождений. — Тр. ЦНИГРИ, 1973, вып. 108.

8. *Bannister F.A., Hey M.H.* Determination of minerals in platinum concentrates from the Transvaal by X-ray methods. — *Miner. Mag.*, 1932, vol. 23, N 138.
9. *Cabri L.J.* Glossary of platinum-group minerals. — *Econ. Geol.*, 1976, vol. 71, N 7.
10. *Cabri L.J., Laflamme J.H.G., Stewart J.M., Rowland J.F., Chen T.T.* New data on some palladium arsenides and antimonides. — *Canad. Miner.*, 1975, vol. 13, p. 3.
11. *Cabri L.J., Laflamme J.H.G., Stewart J.M., Turner K., Skinner B.J.* On cooperite, braggite, and vysotskite. — *Amer. Miner.*, 1978, vol. 63, N 9/ 10.
12. *Childs J.D., Hall S.R.* The crystal structure of braggite (Pt, Pd, Ni)S. — *Acta Crystallogr.*, 1973, vol. 29, p. 1446.
13. *Saini G.S., Calvert L.D., Taylor J.B.* Compounds of the type $M_2X_2: Pd_5As_2, Ni_5As_2,$ and Ni_5P_2 — *Canad. J. Chem.*, 1964, vol. 42, N 7.

УДК 549.3.35

А.А. ГОДОВИКОВ

ТИОСОЛИ—ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, МЕСТО В СИСТЕМАТИКЕ

Тиосоли рассматриваются обычно как аналоги оксосолей с атомами S вместо атомов O [7]. Это подтверждается, в частности, образованием растворимых в воде тиосолей в результате взаимодействия тиосоединений и тиоангидридов, например, типа: $3Na_2S + As_2S_3 \rightarrow 2Na_3AsS_3$ или $3Na_2S + As_2S_5 \rightarrow 2Na_3AsS_4$. Подобные тиосоли диссоциируют с образованием катионов и тиорадикалов по схемам: $Na_3AsS_3 \rightarrow 3Na^+ + AsS_3^{3-}$ и $Na_3AsS_4 \rightarrow 3Na^+ + AsS_4^{3-}$. Так как тиорадикалы отвечают слабым кислотам, растворы таких веществ имеют сильно щелочную реакцию, легко гидролизуются и устойчивы лишь при избытке тиосоединения. С этим связано практическое отсутствие среди минералов тиосолей с ионной связью между катионами и тиорадикалом¹, поскольку в условиях гидротермального минералообразования, типичного для природных халькогенидов, они должны гидролизаться.

Напротив, в природных парагенезисах известно большое число минеральных видов, которые относятся к устойчивым к гидролизу тиосолям с ковалентной связью между катионами и тиорадикалами, возникающей по донорно-акцепторному механизму. В качестве анионо-образователей в них выступают As, Sb, Bi, в качестве катионов $Cu^+, Ag^+, Tl^+, Sn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Mn_L^{2+}$. Такие минералы далеко не всегда рассматриваются как тиосоли и часто относятся к сложным сульфидам. Не останавливаясь на обсуждении подобных противоречий, что сделано ранее [3], рассмотрим границы, отделяющие тиосоли от других минералов класса сульфидов и позволяющие выделять их в виде самостоятельного подкласса [6].

¹ Единственным исключением является герстлиит — $(Na, Li)_4As_2Sb_8S_{17} \cdot 6H_2O$, найденный в одном месторождении [8].

² Индексом "L" обозначены низкоспиновые катионы, отличающиеся минимальным суммарным спином и в случае Fe^{2+} и Mn^{2+} , имеющие три занятых и две свободных d-орбитали; последние вместе с sp^3 -орбиталями участвуют в d^2sp^3 -гибридизации, обеспечивая для Fe_L^{2+} и Mn_L^{2+} Кч-6.

Самостоятельность тиосолей в качестве подкласса определяется:

1. Содержанием наряду с элементами, играющими роль катионов, анионообразователей, относящихся к шелл-аналогам¹ Va-подгруппы — As, Sb или Bi (ниже обозначаются общим символом X).

2. Образованием этими элементами островных (XS_3^{3-}) и тетраэдрических (XS_4^{3-}) или полимерных радикалов в отличие от сульфидов и их шелл-аналогов, характеризующихся гантельными анионами типа XS_3^{3-} и относящихся к подклассу высших сульфидов (персульфидов); таковы кобальтин, гудмундит, арсенопирит и т.п.

Для понимания особенностей кристаллических структур тиосолей первостепенное значение имеют, с одной стороны, тип гибридизации атомов X, определяющий их координационное число (КЧ), строение анионного радикала, с другой, — тип гибридизации катионов, определяющий их КЧ. В том и другом случаях в тиосолях, как веществах с ковалентной связью, вокруг X-атомов и катионов формируются устойчивые спектрохимические электронные ансамбли, отвечающие правилам Н.В. Белова [1, 6].

Для X-атомов в тиосолях в настоящее время установлено трех-, гораздо реже пятивалентное (только у As и Sb) состояние и $KЧ=3, 5 = 3 + 2$ и даже 6 [14], что приводит к возникновению электронных ансамблей вокруг них из 18 (чаще всего), 22 (реже у Sb и Bi, но не у As) и 24 (редко у Sb и Bi) электронов (табл. 1). Сопоставление подобных характеристик показывает, что они закономерно изменяются при переходе от As к Sb и Bi. Так, для As достаточно характерно пятивалентное состояние; оно известно и для Sb, тогда как для Bi в тиосолях оно не установлено. С другой стороны, As не может иметь КЧ 5 или 6, поскольку появление подобных КЧ связано с использованием незаполненных ($n-1$) f-орбиталей, характерных для Sb и Bi; более того, КЧ-6 у Sb установлено только в арамайоните — $Ag(Sb, Bi)S_2$, содержащем наряду с Sb и Bi. В то же время оно типично для Bi в матильдите — $AgBiS_2$, тогда как КЧ Sb в миаргирите — $AgSbS_2$ оказывается не 6, а 3². Все эти кристаллохимические особенности X-атомов в тиосолях связаны с повышением их атомного номера (Z), с увеличением степени металличности ковалентной связи [6] в ряду $As < Sb < Bi$, приводящем к тому, что в некоторых висмутовых тиосолях Bi, имея $KЧ = 6$, очень близок в кристаллохимическом отношении к катионам (особенно к Pb^{2+}). Напротив, у As в наибольшей мере проявляются кислотные свойства, и он наиболее близок к роли типичного элемента — анионообразователя. XS_3^{3-} — пирамиды обладают способностью к поликонденсации, что приводит к более сложным полимерным анионным радикалам. Предельным

¹ Шелл-аналогам (от английского shell — оболочка) называются элементы одной подгруппы (тип-аналоги) периодической системы Д.И. Менделеева, имеющие близкие к однотипным внешние электронные оболочки, например, обладающие d- и f-дырой (шелл-аналоги Ia-подгруппы K, Rb, Cs, Fr и т.п.) или относящиеся к некайносимметричным элементам [3], например, Cd, Zn, Ga, In, Tl и т.д. [4, 5].

² В некоторых сурьмяных тиосолях установлены также плоские треугольные группы SbS_3^{3-} со средним углом связи S—Sb—S около 120°. Такие радикалы установлены наряду с зонтичными SbS_3^{3-} -радикалами в цинкентите и наряду с SbS_3^{3-} -зонтичными и (Sb, Bi) S_6 -радикалами в арамайоните [14].

Таблица 1

Типы гибридизации и КЧ X-атомов в тиосолях

Элемент	Валентность	Тип гибридизации	Электронный ансамбль	КЧ	Примеры	Примечание
As	3	p^3	$12 + (3 \times 2) = 18$	3	Прустит Теннантит Зелигманиит	
	5	sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	Энарцит	
Sb	3	p^3	$12 + (3 \times 2) = 18$	3	Пираргирит	
		$f^2 p^3$	$12 + (5 \times 2) = 22$		5=3+2	Тетраэдрит Бурнонит Плагионит
	5	$f^3 p^3$	$12 + (6 \times 2) = 24$	6=3+2+1	Арамайонит	Вместе с Bi
		sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	Люционит	Вместе с As
Bi	3	p^3	$12 + (3 \times 2) = 18$	3	Виттихенит Галенобисмутит Ходрушит Козалит	Наряду с Bi (КЧ=3)
		$f^2 p^3$	$12 + (5 \times 2) = 22$		5=3+2	
		$f^3 p^3$	$12 + (6 \times 2) = 24$	6=3+2+1	Матильдит	Наряду с Bi (КЧ=3 и 5)

случае поликонденсации является молекулярная структура аурипигмента, представленная двойными гофрированными слоистыми молекулами из XS_3^{3-} -пирамид, связанных друг с другом мостиковыми атомами S (все атомы S в аурипигменте – мостиковые).

Таким образом, намечается еще одна особенность положения тиосолей среди сульфидов: они находятся между низшими сульфидами (в том числе сложными) и кристаллами с остаточной связью (молекулярными кристаллами).

Таблица 2

Типы гибридизации и КЧ атомов, играющих роль катионов в тиосолях

Катион	Тип гибридизации	Электронный ансамбль	КЧ	Примеры	Примечания
Cu^+	sp^2	$10 + (3 \times 2) = 16$	3	Тетраэдрит, виттихенит, Валлисит	Везде с Cu^+ в другой координации
	sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	Энарцит, наффильдит, зелигманит, бурнонит, айкинит	
Ag^+	sp	$10 + (2 \times 2) = 14$	2	Пираргирит, прустит, самсонит	Наряду с Ag^+ (КЧ=3) Наряду с Ag^+ (КЧ=3 и 4)
	sp^2	$10 + (3 \times 2) = 16$	3	Прустит, самсонит смитит	Везде с Ag^+ , имеющим иные КЧ
	sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	Стефанит, самсонит	Везде с Ag^+ , имеющим иные КЧ
Tl^+	p^2	$12 + (2 \times 2) = 16$	2	Хатчит, валлисит, врбаит и др.	Обычно наряду с Tl^+ (КЧ=2 + 5); 2+5+1, 12 (?)
Zn^{2+}	sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	Новацкиит	
Hg^{2+}	sp	$10 + (2 \times 2) = 14$	2	Врбаит, ливингстонит,	Наряду с Hg^{2+} (КЧ=4, КЧ $Hg^{2+} = 2 + 4 = 6$)
	sp^3	$10 + (4 \times 2) = 18$	4	галхаит	
Pb^{2+}	$f^3 p^3$	$12 + (6 \times 2) = 24$	6 3+3	Ходрушит, иорданит, липлианит	Наряду с Pb^{2+} (КЧ > 6)
Fe_L^{2+}	$d^2 sp^3$	$6 + (6 \times 2) = 18$	6	Джемсонит, бертьерит	Октаэдры сильно искажены
Mn_L^{2+}	$d^2 sp^3$	$5 + (6 \times 2) = 17$	6	Самсонит	

Следует отметить, что полимерные радикалы сурьмяных и особенно висмутовых тиосолей могут наряду с XS_3^{3-} -пирамидами содержать в той или иной мере искаженные пяти- и шестивершинники, возникающие при $f^2 p^3$ - и $f^3 p^3$ -гибридизации X-атомов. Более того, подобные XS_5 - и XS_6 -полиэдры практически не встречаются ни в одной тиосоли (за исключением матильдита $AgBiS_2$) в чистом виде, а всегда находятся в структу-

ре одновременно с $X\text{S}_3^{3-}$ -зонтичными группами или полимерными радикалами, ими образованными. И лишь в матильдите имеются только BiS_6^{9-} -октаэдры, хотя и двух типов — с расстояниями $\text{Bi}-\text{S}$ 2,95 Å и 2,90–2,91 Å [13].

Для катионов наиболее обычными КЧ являются 2 (sp -гибридизация; зигзагообразные цепочки), 3 (sp^2 -гибридизация; треугольная координация), 4 (sp^3 -гибридизация; тетраэдр) и 6 (f^3p^3 -гибридизация в случае Pb^{2+} — обычно искаженный PbS_6 -октаэдр; d^2sp^3 -гибридизация в случае Fe_L^{2+} , Mn_L^{2+}). Наряду с этим известны и более высокие КЧ катионов, однако расстояния $\text{Me}-\text{S}$ в этом случае достаточно сильно различаются, и следует говорить о составных КЧ, когда в соответствии с типами гибридизации (табл. 2) имеется меньшее число действительно ближайших соседей. Это относится к наиболее крупным катионам элементов 6-го периода — Tl^+ (КЧ7=2+5) в хатчите, валлисите, врбаите и других, КЧ 8-2+5+1 в валлисите и других, вплоть до КЧ 12 (В галхайте), Hg^{2+} (КЧ6=2+4 в ливингстоните), Pb^{2+} (КЧ 7, 8, 9 в большинстве тиосолей при разности расстояний $\text{Pb}-\text{S}$ почти до 1 Å).

Сопоставление типов гибридизации анионообразователей (см. табл. 1) и катионов тиосолей (см. табл. 2) объясняет существование у них гетерокоординационных структур; у меньшего их числа структуры гомокоординационные, — например, у энаргита при КЧ $\text{Cu}^+=\text{KЧ As}_5^{5+}=4$, или у матильдита при КЧ $\text{Ag}^+=\text{KЧ Bi}^{3+}=6$. Структуры таких тиосолей геометрически очень близки к структурам двойных сульфидов, из-за чего их часто рассматривают совместно.

Кристаллохимическая близость Pb^{2+} и Bi^{3+} , иногда принадлежащих к одному типу гибридизации (f^3p^3), объясняет тот факт, что висмутовые (а также сурьмяно-висмутовые) тиосоли свинца: 1) наиболее многочисленны среди природных тиосолей [3]; 2) в них часто отклоняется от стехиометрического отношения $\text{Pb}^{2+} : \text{Bi}^{3+}$ (Sb^{3+}) [9–11]; 3) между Pb^{2+} и Bi^{3+} проявляется изоморфизм¹ (примеси Pb к висмутину и Bi к галениту); особенно гетеровалентной: $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+\text{Pb}^{2+}$, $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^+\text{Bi}^{3+}$; поэтому непрерывные ряды твердых растворов $\text{PbS}-\text{AgBiS}_2$ устойчивы при гораздо более низких температурах и в их более широком интервале, чем растворы $\text{PbS}-\text{AgSbS}_2$ [12]; 4) существуют ряды минералов с большим количеством промежуточных членов, как это имеет место, например, для ряда висмутин-галенит [2, 9], что порождает у некоторых исследователей сомнения в целесообразности выделения многих минеральных видов в подобных рядах [9]. Детали структуры тиосолей в отдельных рядах будут отличаться друг от друга, особенно в участках, находящихся ближе к сульфосоюванию.

Таким образом, к тиосолям относятся гетеро-, реже гомокоординационные минералы класса сульфидов, характеризующиеся ковалентной связью анионообразователей (As , Sb и Bi) и катионов с серой. В систематике они занимают место между двойными сульфидами, к которым по структуре близки тиосоли типа энаргита и матильдита, и сульфидами с остаточ-

¹ Аналогичная причина приводит к переменным отношениям $\text{Bi} : \text{Pb}$ в теллуридах, содержащих иногда значительные количества Pb .

ной связью (молекулярными кристаллами) типа аурипигмента, антимонита, висмутина [6]. С другой стороны, тиосоли отделяются от сульфосалицидов и их аналогов, имеющих гантельные анионы XS^{3-} и относящихся к персульфидам. Более детально систематику тиосолей целесообразно строить с учетом отношения $S : X = \varphi$, величин средних и суммарных квантовых чисел [16] или средних и суммарных атомных номеров [6].

ABSTRACT

Natural tiosalts, except rare gerstleyite — $(Na, Li)_4As_2Sb_8S_{17} \cdot 6H_2O$, belong to compounds with covalent bond. The role of anion constructors in them is played by As, Sb, Bi, of cations — Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . They differ from complex sulphides, such as chalcopyrite, bornite etc., in appearance in structures of umbrella- XS_3^{3-} , tetrahedral XS_4^{3-} or polymeric radicals. The types of hybridization of orbitals of X-atoms, playing the role of cations, which determine CN and specificities of structure, are discussed. It is shown that tiosalts form a regular individual link in the class of sulphides, placed between coordinational (including complex) sulphides and molecular crystals, such as orpiment, antimonite, bismuthinite.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976, 334 с.
2. Годовиков А.А. Минералы ряда висмутин-галенит. Новосибирск: Наука, 1965. 188 с.
3. Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972. 304 с.
4. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и свойства элементов. — В кн.: Генетическая и экспериментальная минералогия. Новосибирск: Наука, 1978.
5. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979. 328 с.
6. Григорьев Д.П. О соотношении и наименовании сульфидов и сульфосолей в минералогической систематике. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1965, № 4, с. 17—23.
7. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 618 с.
8. Мозгова Н.Н. Группа сурьмяно-висмутовых сложных сульфидов (сульфосолей) свинца. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975, с. 170—179.
9. Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и микрорастания сульфосолей. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977, с. 28—42.
10. Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей. — В кн.: Тез. докл. XI съезда Междунар. минералогической ассоциации, т. 1. Новосибирск, 1978. Т. 1. 128 с.
11. Ненашева С.Н. Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. М.: Наука, Сиб. отд-ние, 1975. 124 с.
12. Щукарев С.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1974. Т. 2. 382 с.
14. Edenhartern A. Fortschritte auf dem Gebiete der Kristallchemie der Sulfosalze. — Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 1976, Bd. 56, p. 195—217.
15. Nowacki W. Zur Klassifikation und Kristallchemie der Sulfosalze. — Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 1968, Bd. 49, p. 109—156.
16. Takéuchi Y., Sadanaga R. Structural principles and classification of sulphosalts. — Zts. Krist., 1969, Bd. 130, p. 346—368.

Н.Н. МОЗГОВА, Н.С. БОРТНИКОВ

О НЕСТЕХИОМЕТРИИ ИГОЛЬЧАТЫХ СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ СВИНЦА

В последние годы наметился подход к сульфосолям как к нестехиометрическим соединениям [4]. Такой подход представляется весьма перспективным, так как позволяет выявлять естественные связи между этими минералами сложного состава и объяснять противоречия в их описаниях.

Нестехиометрические соединения или соединения переменного состава отличаются рядом характерных свойств. Одно из них — способность изменять область гомогенности и распадаться на гомологические ряды структурно- и химически подобных фаз, каждая из которых обладает более узкой областью переменного состава. Фазы обычно в закономерных сращениях друг с другом и нередко различаются по сверхструктурам. В кристаллохимическом отношении изменчивость состава нестехиометрических соединений объясняется наличием в их структурах смешанных позиций, занятых разными элементами или элементами и вакансиями.

В некоторых группах сульфосолей установлены все признаки нестехиометрических соединений и выявлены гомологические ряды минералов, которые вообще весьма характерны для сульфосолей [4, 24]. Один из таких рядов — ряд семсейита — объединяет пластинчатые сульфоантимониты свинца и включает четыре минерала [5]. В той же довольно узкой области составов системы $PbS-Sb_2S_3$ (от 45 до 75% PbS) выделяется другая морфологическая группа сульфосолей — игольчатые сульфоантимониты свинца, в которой взаимосвязи, характерные для нестехиометрических соединений, еще не установлены, но очевидно также существуют. Она включает гораздо больше минеральных видов, в том числе две из самых распространенных сульфосолей — буланжерит и джемсонит. В начале века к ней относили около 20 минералов. Позже, с появлением рентгеновских методов, большая часть из них была дискредитирована и признанными остались лишь пять — менегинит, буланжерит, робинсонит, джемсонит и цинкениит, из которых менегинит и джемсонит содержат соответственно до 2,8% Cu и 5,6% Fe . В последнее десятилетие группа пополнилась минеральными видами, открытыми при микрозондовых исследованиях [20, 22, 18]; некоторые из них содержат от 1 до 4% As . Почти все они обнаружены лишь в виде единичных зерен. Помимо природных соединений, установлено несколько синтетических игольчатых сульфоантимонитов свинца, не имеющих аналогов среди минералов. В целом известно 16 соединений игольчатого габитуса системы $PbS-Sb_2S_3$; часть из них существует в разных полиморфных модификациях (табл. 1). Следует подчеркнуть, что отдельные представители группы очень сходны друг с другом, а некоторые из новых минеральных видов и синтетических фаз по составу идентичны дискредитированным минералам или близки к ним.

В характеристиках минералов этой группы, даже наиболее давно известных и хорошо изученных, имеются противоречия и неоднозначные

данные. Например, до сих пор указываются разные формулы буланжерита, робинсонита и цинкениита, так как результаты анализов пересчитываются не всегда однозначно. Имеется разноречивость в рентгеновских данных для буланжерита и робинсонита; вычисленные значения плотности цинкениита и робинсонита не соответствуют определенным. Если принимать рассматриваемые минералы за соединения постоянного состава, как это ранее считалось, то эти противоречия могут быть связаны лишь с ошибками исследования. Если игольчатые сульфoантимониты свинца представляют нестехиометрические соединения, то указанные неоднозначности отражают свойства соединений.

Признаки нестехиометрических соединений отчетливо проявлены в ряде игольчатых сульфoантимонитов свинца. Характерная для этих соединений изменчивость состава установлена в синтетических игольчатых сульфосолях системы $PbS - Sb_2S_3$; обнаружены ограниченные твердые растворы на базе структур менегинита, буланжерита, робинсонита, джемсонита и цинкениита. Максимальны области гомогенности при высоких температурах: у "чистых" сульфoантимонитов свинца они довольно узки, у сульфосолей, с дополнительными катионами — более обширны (табл. 2). Для менегинита известны лишь данные С. Хода и Л. Чанга [19]; область его твердого раствора — от 46 до 76,5 мол. % PbS и 3–11 мол. % Cu_2S . Несмотря на то, что данные разных авторов об интервале гомогенности и его положении в системе для одной и той же сульфосоли несколько различаются, они свидетельствуют о принадлежности рассматриваемых минералов к соединениям переменного состава.

Микроноздовое изучение природных сульфосолей рассматриваемой группы (около 60 образцов из разных месторождений) выявило интервалы колебаний составов, вполне сопоставимые с установленными в одноименных синтетических продуктах (табл. 3). Размах этих вариаций превышает ошибку метода: доверительный интервал (в %) в среднем составляет $Pb - 0,6$; $Sb - 0,4$; $S - 0,3$. Сравнение с опубликованными данными химических анализов буланжерита и цинкениита показывает, что изменение содержаний Pb и Sb в них близко к интервалам колебаний, определенным с помощью микронозда для природных сульфосолей и их синтетических аналогов (табл. 3). Это позволяет полагать, что изменчивость составов действительно проявляется в природе и является следствием нестехиометрии игольчатых сульфoантимонитов свинца, что, очевидно, следует отражать в написании формул минералов. С учетом вариаций состава формулам основных представителей группы можно придать вид:

буланжерит — $Pb_{5+x} Sb_4 -x S_{11}$ (x от 0,3 до -0,2);

робинсонит — $Pb_{4+x} Sb_{6-x} S_{13}$ (x от +0,37 до -0,33);

цинкениит — $Pb_{1+x} Sb_4 -x S_7$ (x от 0,37 до 0,67).

Следующий признак нестехиометрических соединений — наличие в структуре смешанных позиций — установлен при исследовании природных кристаллов. Подобные позиции выявлены в менегините [16], буланжерите [7, 11] и цинкениите [26, 31]. По данным разных исследователей, в одном и том же минерале количество этих позиций и степень их заполнения изоморфными атомами различны. Согласно Л. Борну и Е. Хельнеру,

Таблица 1

Основные характеристики игольчатых сульфантимонитов свинца

Название минерала и синтетической фазы	Формула	Теоретический состав, вес. %			Pb/Sb ₂	Сод. PbS мол. %
		Pb	Sb	S		
Менегинит	CuPb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄	61,51	19,47	17,57	3,7	78,79
"Фалькманит"	Pb ₃ Sb ₂ S ₆	58,78	23,03	18,19	3,0	75,00
Буланжерит	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	55,42	25,69	18,89	2,5	71,43
	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁					
	Pb ₁₈ Sb ₁₈ S ₄₄	50,88	29,88	19,26	2,0	66,66
"Плюмосит"	Pb ₂ Sb ₂ S ₅	50,65	29,76	19,59	2,0	66,66
Дедсонит	Pb ₁₁ Sb ₁₂ S ₂₉	48,80	31,28	19,92	1,8	64,70
Плейферит	Pb ₁₆ Sb ₁₈ S ₂₃	48,15	31,83	20,02	1,77	64,00
Лонзит	Pb ₂₂ Sb ₂₆ S ₆₁	47,09	32,70	20,21	1,69	62,85
Робинсонит	Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃	41,94	36,97	21,09	1,33	57,14
	Pb ₄ Sb ₆ S ₁₃					
	Pb ₆ Sb ₁₀ S ₂₁	39,67	38,85	21,48	1,20	54,55
	Pb ₇ Sb ₁₂ S ₂₅ (?)	39,06	39,35	21,59	1,17	53,84
Джемсонит	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	40,16	35,39	21,74	1,33	50,00
Параджемсонит	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	40,16	35,39	21,74	1,33	50,00
Тинтинаит	Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	40,75	37,78	21,47	1,25	55,55
Цинкенит	PbSb ₂ S ₄	35,79	42,06	22,15	1,00	50,00
	Pb _{1+n} Sb _{4-n} S ₇	35,45	41,54	23,01		
	0,5 ≤ n ≤ 0,67	32,33	44,33	23,35		
	Pb ₆ Sb ₁₄ S ₂₇	32,60	44,70	22,70	0,87	46,16
Фаза I	Pb ₆ Sb ₂ S ₉	70,03	13,72	16,25	6,0	85,72
"Менегинит"	Pb _{3+x} Sb ₂ S ₆	58,78	23,03	18,19	3,0	75,00
Фаза AN	Pb ₁₂ Sb ₁₀ S ₂₇	54,41	26,64	18,95	2,4	70,59
Фаза Pb ₂ Sb ₂ S ₅	Pb ₂ Sb ₂ S ₅	50,65	29,76	19,59	2,0	66,66
Фаза IV	Pb ₂ Sb ₂ S ₅					
Фаза Pb ₄ Sb ₄ S ₁₁	Pb ₄ Sb ₄ S ₁₁	49,67	29,19	21,14	2,0	
Фаза 5PbS, 3Sb ₂ S ₃	Pb ₅ Sb ₆ S ₁₃	47,45	33,46	19,09	1,67	62,5
Фаза II	Pb ₃ Sb ₄ S ₉	44,49	34,86	20,65	1,50	60,00

* Определено В.С. Амелиной на образцах синтезированных Н.С. Бортниковым.

Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å					
	a ₀	b ₀	c ₀	α	β	γ
Ромбическая	11,363	24,057	4,128 x 24			
			Не определялись			
Моноклинная	21,54	23,51	8,09		100°48'	
Ромб.	21,30	23,47	4,047			
Ромб.	42,3	23,5	8,1			
			Не определялись			
Монокл.	19,06	4,11	17,33		96°20'	
"	45,4	8,29	21,3		92°30'	
		4,145x2				
"	42,6	8,04	32,3		102°05'	
		4,02x2				
Триклинная	16,56	17,69	3,982	96°46'	96°77'	91°09'
Монокл.	32,85	23,64	3,97		131°57'	
			Не определялись			
Трикл.	16,51	17,62	3,97	96°04'	96°22'	91°12'
Монокл.	15,71	19,05	4,04		91°48'	
			Не определялись			
Ромб.	22,30	34,00	4,04			
Гекс.	44,15		8,62			
"	44,24		8,64			
	22,12x2		4,32x2			
	44,06		8,60			
Ромб.	15,39	23,15	4,09			
	11,36	23,98	4,10			
			Не определялись			
Ромб.	19,80	11,40	4,04			
Монокл.	20,81	50,52	4,03		114°05'	
Ромб.	15,02	15,59	4,08			
Трикл.	18,40	17,69	4,01	96°17'	96°17'	103°39'
Монокл.	21,98	35,12	4,02		126°15'	
Трикл.	20,57	17,86	4,03	96°24'	95°14'	93°22'
Монокл.	26,11	35,44	4,04		128°30'	
			Не определялись			

Таблица 1 (окончание)

Название минерала и синтетической фазы	Формула	Плотность		Литературн. источник	Примечание
		рентг.	эксп.		
Менегинит	$\text{CuPb}_{13}\text{Sb}_7\text{S}_{24}$	6,44	6,3–6,43	[16]	Сод. Cu –1,45%
"Фалькманит"	$\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$			[9]	
Буланжерит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	6,21	5,6–6,5	[3, 30]	$\rho_{\text{эксп.}}$ [9]
	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	6,16		[7]	
	$\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{18}\text{S}_{44}$	6,05		[11]	
"Плюмосит"	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$		5,98	[2]	
Дедсонит	$\text{Pb}_{11}\text{Sb}_{12}\text{S}_{29}$	5,76	5,85*	[22]	
Плейферит	$\text{Pb}_{16}\text{Sb}_{18}\text{S}_{23}$	5,72	Не опр.	[20]	Сод. As до 4%
Лонэит	$\text{Pb}_{22}\text{Sb}_{26}\text{S}_{61}$	5,83	"	[20]	Сод. As до 4%
Робинсонит	$\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	5,7	5,2–5,41*	[8]	
	$\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	5,73		[34]	
	$\text{Pb}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$			[13]	
	$\text{Pb}_7\text{Sb}_{12}\text{S}_{25}$ (?)	5,40	5,2–5,34	[3]	Формула не соответствует хим. ан. Сод. Fe – 2; 71%
Джемсонит	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$	5,60	5,5–6,0	[3]	
Параджемсонит	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$		5,48	[3]	0
Тинтинаит	$\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$	5,48	Не опр.	[18]	
Цинкениит	PbSb_2S_4	5,35	5,3–5,36	[3]	
	$\text{Pb}_{1+n}\text{Sb}_4-n\text{S}_7$	5,30		[26]	
	$0,5 \leq n \leq 0,67$	5,28			
	$\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$	5,22		[2]	
Фаза I	$\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_9$		Не опр.	[29]	
"Менегинит"	$\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{S}_6$		Не опр.	[35]	
Фаза AN	$\text{Pb}_{12}\text{Sb}_{10}\text{S}_{27}$			[21]	
Фаза $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$			[32]	
Фаза IV	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$	5,62	5,67*	[33]	
Фаза $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	$\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	5,82	5,80*	[8]	
Фаза $5\text{PbS}, 3\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{13}$	5,85	5,80*	[33]	
				[33]	
				[33]	
Фаза II	$\text{Pb}_3\text{Sb}_4\text{S}_9$			[13]	

Таблица 2

Максимальные области гомогенности синтетических сульфoантимонитов свинца (в мол. % PbS)

Автор	Минералы	
	буланжерит	робинсонит
П. Гарвин [47]	70,4–73,4 (580°C)	51,8–55,3 (542°C)
Г. Мо [25]	68,5–71,5 (505°C)	55,6–57,0 (545°C)
Н. Бортников и др. [1]	71,2–74,2 (500°C)	55,0–58,1 (500°C)
Л. Чанг, Ч. Ноулес [12]	Не установлены	
Предложенные формулы	$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ –71,43	$\text{Pb}_7\text{Sb}_{12}\text{S}_{25}$ –53,84 $\text{Pb}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ –54,55 $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ –57,14

Таблица 2 (окончание)

Автор	Минералы	
	цинкениит	джемсонит
П. Гарвин [17]		
Г. Мо [25]	43,0–44,5 (521°C)	
Н. Бортников и др. [1]	44,3–48,5 (500°C)	48,7–52,8 (500°C)
Л. Чанг, Ч. Ноулес [12]		40,0–52,5 (500°C)
Предложенные формулы	$\text{Pb}_6\text{Sb}_{14}\text{S}_{27}$ –46,16 PbSb_2S_4 –50,00	$\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ –50,0

Примечание. В скобках указана температура синтеза.

в буланжерите из девяти катионных позиций три являются смешанными, а по данным И.В. Петровой с соавторами [7] – четыре. В цинкениите Х. Такеда и Х.Хориуши [31], а также Ж. Портхайн и В. Новацкий [28] установили по одной смешанной позиции соответственно из пяти и семи катионных позиций, Ж. Леба и М.-Т. Ле Бихан [26] – две из пяти. Согласно двум последним авторам, в одной смешанной позиции располагаются 20% Pb и 80% Sb, в другой – 40% Pb и 60% Sb. По Ж. Портхайн и В. Новацкому смешанная позиция занята не полностью (50% Sb и 38% Pb), так же как и еще две позиции Pb (на 20%).

Отмеченные расхождения структурных данных у буланжерита объяснялись последними исследователями его структуры [7] неучетом статистического заполнения атомами Pb и Sb 9 катионных позиций, что имело следствием большее значение R-фактора – 17% (в работе [7] значение R-фактора – 10%). Однако для цинкениита разная степень заполнения смешанных позиций атомами Pb и Sb указывается при близких и достаточно низких величинах R-фактора – 13%, по данным работы [26], и 14%, по [28]. Вероятно, для цинкениита указанные расхождения отра-

Таблица 3

Интервалы колебаний составов синтетических и природных сульфoантимонитов свинца (вес. %)

Минерал	Элемент	Синтетические образцы*	Природные образцы	
			по данным микророзового анализа*	по данным химического анализа**
Буланжерит	Pb	54,19–57,19	54,55–57,51	50,50–59,20
	Sb	23,62–26,97	23,92–26,58	23,45–29,50
	S	18,54–18,92	18,57–18,87	17,35–19,91
	Pb/Sb (форм. коэф.)	1,18–1,44	1,21–1,41	1,02–1,48
Робинсонит	Pb	40,12–42,81	40,72–45,10	
	Sb	36,19–37,90	34,14–38,06	
	S	21,00–21,98	20,76–21,22	
	Pb/Sb (форм. коэф.)	0,58–0,68	0,63–0,78	
Цинкениит	Pb	29,57–34,36	31,56–35,79	29,72–35,92
	Sb	42,52–46,51	42,06–44,19	42,01–46,79
	S	23,12–23,62	22,15–24,25	22,07–23,41
	Pb/Sb (форм. коэф.)	0,375–0,475	0,42–0,50	0,373–0,502

* Данные авторов. Использованы результаты изучения 40 образцов буланжерита (20 синтетических и 20 природных), 16 образцов робинсонита (10 синтетических и 6 природных) и 36 — цинкениита (19 синтетических и 17 природных). Аналитики А.И. Цепин, Ю.С. Бородаев, В.Д. Бегизов, В.С. Лютов.

** Литературные данные [2, 3, 10, 14].

жают действительное различие исследованных образцов и свидетельствуют о переменном составе минерала.

Еще один признак нестехиометрических соединений — переходы типа порядок — беспорядок и связанное с ними различие сингоний и сверхструктур у одного и того же минерала — также обнаружены у сульфосолей рассматриваемой группы. Сверхструктуры установлены у менегинита, лонзита и цинкениита (табл. 1). Разные сингонии отмечены для кристаллов буланжерита, робинсонита и некоторых синтетических фаз. Частично эта неоднозначность объясняется ошибками [34]. Однако у буланжерита ромбические и моноклинные индивидуы выявлены в пределах одного микрокристалла [15]. Их наличие объяснялось переходами порядок—беспорядок, с чем хорошо согласуется тот факт, что образцы буланжерита, синтезированные при 500°C, оказались ромбическими [7], т.е. неупорядоченными. В природе же встречаются как ромбические, так и моноклинные разновидности этого минерала (табл. 1). К сожалению, рентгеновские исследо-

Таблица 4

Микрозондовые анализы буланжерита, плюмозита и "минерала X"

№ ан.	Минерал	Содержание, %				Сумма	Формула
		Pb	Sb	As	S		
1	Буланжерит	55,8	27,1		17,5	100,4	Pb _{4,93} Sb _{4,07} S _{9,99}
2	Плюмозит	51,8	31,4		18,8	102,0	Pb _{1,97} Sb _{2,03} S _{4,62}
3	"Минерал X"	42,5	37,3	0,4	21,4	101,6	Pb _{3,97} Sb _{6,03} S _{12,91}
4		42,24	37,78	0,45	20,27	100,74	Pb _{3,92} Sb _{6,08} S _{12,15}
5		40,83	37,60	0,68	20,48	99,53	Pb _{3,83} Sb _{6,17} S _{12,4}
6		41,04	38,40	0,49	20,32	100,24	Pb _{3,81} Sb _{6,19} S _{12,13}

Примечание. Анализы 1–3. Аналитик Ю.С. Бородаев, Прибор JXA-5. Условия анализа: ускоряющее напряжение –25 кВ, диаметр зонда ~1 мкм, аналитические линии: PbM_α, AsL_α, SbL_α, SK_α. Эталоны: PbS, Sb, GaAs.

Анализы 4–6. Аналитик А.И. Цепин. Прибор MS-46. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр зонда 1,5 мкм, аналитические линии: PbL_{β1}, AsK_{β1}, SbL_α, SK_α. Эталоны: PbS, NiAs, Sb.

вания буланжерита не сопровождалось определениями химического состава, что не позволяет решить, имеем ли мы разные полиморфные модификации или разные упорядоченные члены гомологического ряда.

Существенный признак нестехиометрических соединений – закономерные микрорастания структурно- и химически близких фаз, являющихся членами гомологического ряда и образовавшихся при распаде области гомогенности, обнаружены нами в образце из Михайловского (Восточное Забайкалье) при минераграфическом и микрозондовом изучении¹ (рис. 1). Состав одной из таких фаз соответствует буланжериту, второй – менее свинцовистой – дискретизированному минералу плюмозиту – Pb₂Sb₂S₅ (табл. 4). Из-за мелких размеров выделений удалось получить только рентгеновские порошкограммы смеси, которые очень близки к порошкограмме чистого буланжерита (отличие от нее – присутствие нескольких дополнительных слабых отражений (табл. 5). Это свидетельствует о структурном родстве фаз и их принадлежности к одному и тому же гомологическому ряду.

Охарактеризованная находка подтверждает существование природного соединения состава Pb₂Sb₂S₅ и может говорить о правильности целой группы опубликованных химических анализов, пересчитывающихся на эту формулу; в справочниках они ставились под сомнение [2]. Возможным членом данного гомологического ряда является открытый нами в рудах месторождений Руевац (Югославия) минерал ("минерал

¹ Подобные структуры игольчатых сульфантимонитов свинца выявить под микроскопом довольно трудно, так как все они обладают близкими свойствами в отраженном свете. Легче их обнаружить при наблюдении в обратно-рассеянных электронах на микрозонде (повышается контрастность изображения).

X''), по составу идентичный робинсониту (табл. 4), а по рентгеновской порошкограмме сходный с буланжеритом (табл. 5) [23]. С учетом существования этого минерала гомологический ряд буланжеритов протягивается в системе $Sb_2S_3 - PbS$ от 57,14 до 71,43 мол. % PbS , что намного превышает установленную экспериментально область твердого раствора буланжерита. Вероятно, область гомогенности, отвечающая обнаруженному в природе гомологическому ряду буланжеритов, является метастабильной и существует в иных условиях, чем в опытах. Не исключено, что ее границы еще шире и захватывают весь интервал составов. Допускаемый структурой минерала: от крайнего свинцовистого члена, в котором все смешанные позиции заняты атомами Pb , до крайнего сурьмянистого, в котором в таких позициях располагаются только атомы Sb . В этом случае гипотетическая область гомогенности должна простираться от 50 до 87,5 мол. % PbS и будет включать состав, соответствующий еще одному дискредитированному минералу — фалькманиту, $Pb_3Sb_2S_6$.

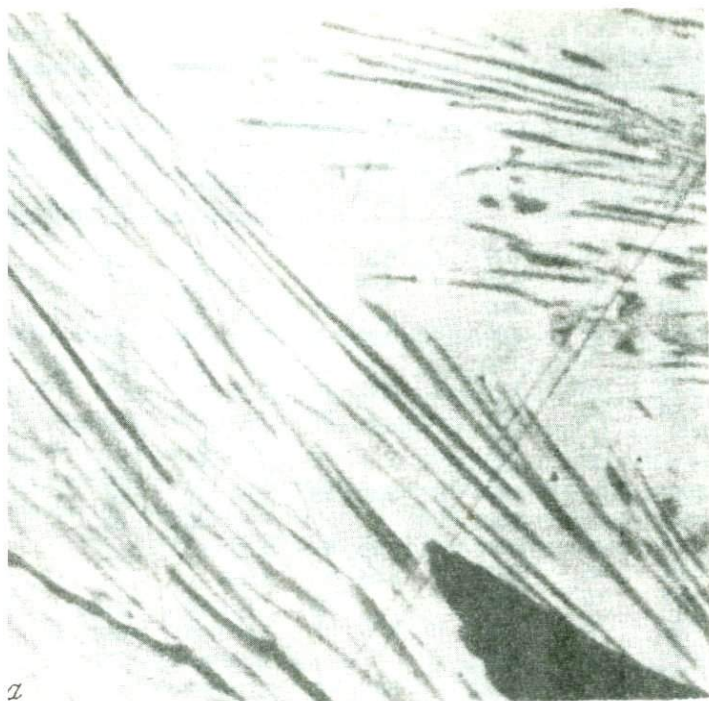
Таким образом, все перечисленные выше признаки однозначно указывают на принадлежность игольчатых сульфоантимонитов свинца к соединениям переменного состава.

Соображения о нестехиометрии отдельных минеральных видов данной группы сульфосолей высказывались уже неоднократно, хотя до сих пор они традиционно рассматриваются как соединения постоянного состава. Так, на возможность существования буланжеритового твердого раствора между $Pb_3Sb_2S_6$ и $Pb_5Sb_4S_{11}$ указывали П. Рамдор [9], обративший внимание на колебания химического состава и плотности буланжерита, а позже Дж. Джембор [20], заметивший разброс опубликованных данных о размерах элементарной ячейки этого минерала. Тем не менее некоторые авторы [10] продолжают считать буланжерит минералом постоянного состава, а колебания содержаний в нем элементов объясняют аналитическими ошибками. Высказывались предположения о нестехиометрии менегинита [35].

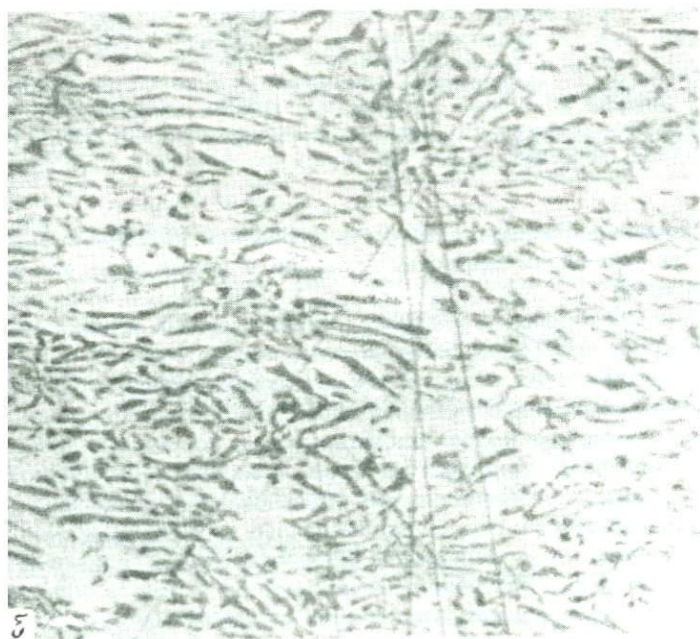
Изменчивость состава многих минералов рассматриваемой группы, как показано выше, установлена при экспериментальном изучении системы $PbS-Sb_2S_3$. Однако при проведении подобных экспериментов некоторые исследователи считали синтетические фазы в данной системе стехиометрическими [13]. На основе структурных исследований цинкениита и сопоставления экспериментальных и вычисленных значений его плотности Ж. Леба и М.-Т. Ле Бихан [26] пришли к выводу о нестехиометрии состава данного минерала и предложили отражать это свойство в написании формулы $(Pb_{1+n}Sb_{4-n}S_7)$. В то же время Ж. Портхайн и В. Новацкий [28], открывшие в структуре цинкениита смешанные позиции и вакансии, все же отнесли его к соединениям постоянного состава. По их мне-

Закномерные сростания буланжерита (светлое) и плюмозита (темное). Месторождение Михайловское (Восточное Забайкалье). Снимок сделан в обратно-рассеянных электронах. Увел. 300

a — игольчатые выделения плюмозита (темно-серое) в буланжерите (светло-серое), черное — джемсонит; *b* — графическая структура сростания буланжерита (светло-серое) и плюмозита (темно-серое)



2



3

Таблица 5

Сравнение данных рентгеновских порошковых диаграмм буланжерита, смеси буланжерита и плюмозита, "минерала X"

1		2		3		1		2		3	
<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å	<i>l</i>	<i>d</i> , Å
8	4,38	10	4,37	4	4,31			5	2,38		
3	4,13	5	4,13	4	4,09	15	2,37	16	2,37		
8	3,98	10	3,97			18	2,34	21	2,34	1	2,33
20	3,90	22	3,90	4	3,92	12	2,31	12	2,31		
10	3,85	12	3,83					5	2,24	1	2,24
100	3,73	100	3,74	8	3,72	10	2,25	5	2,22		
20	3,68	30	3,67			20	2,15	25	2,15	1	2,17
		5	3,55					5	2,11	1	2,11
		5	3,52					5	2,09		
15	3,43	20	3,43	5	3,40	10	2,06	12	2,05	1	2,04
30	3,31	25	3,30					25	2,04		
40	3,22	45	3,21	3	3,20	5	2,02	5	2,02		
40	3,02	45	3,02	8	3,04	5	1,965			1	1,973
13	2,97	10	2,96			20	1,926	20	1,918		
70	2,82	70	2,81	10	2,79	57	1,863	45	1,860	4	1,870
10	2,79	20	2,78					5	1,831		
								5	1,774		
25	2,68	35	2,67	4	2,63	10	1,759	20	1,759		
5	2,65	5	2,64			10	1,727	15	1,727	2	1,715
7	2,59	12	2,58	1	2,59	5	1,670	5	1,670		
5	2,51	5	2,52			10	1,658	5	1,656		
5	2,45	5	2,44			5	1,593	5	1,592	1	1,588

Примечание. 1 — синтетический буланжерит, 2 — смесь буланжерита и плюмозита, 3 — "минерал X". Условия съемки: 1,2 — ДРОН-1 (дифрактометр); Си-излучение, Ni-фильтр, (аналитик Т.Н. Докина); 3 — камера РКД-57,3; FeK_{α,β}-излучение (аналитик С.Г. Волкова).

нию, изменение соотношения Pb и Sb в смешанной позиции вызывает изменение заполненности дефектных позиций и состав минерала остается неизменным.

Несмотря на отдельные указания и соображения о нестехиометрическом характере некоторых игольчатых сульфоантимонитов свинца, вся группа в целом с этих позиций рассматривается впервые. Особенности минералов, казавшиеся случайными, носят закономерный характер. Такой подход позволяет корректировать данные, полученные для рассматриваемых минералов разными методами. Например, для джемсонита и робинсонита при экспериментальных исследованиях выявлены области гомогенности. Однако в структурах названных минералов ни смешанных, ни частично вакантных позиций не установлено [6, 27], хотя они, очевидно, существуют, в противном случае было бы неясно, каким образом может обеспечиваться переменный состав минерала. Наконец, рассмотрение игольчатых сульфосолей свинца и сурьмы, как соединений переменного

го состава, дает возможность выявлять взаимосвязи между ними, что имеет большое значение для характеристики этой группы сульфосолей, объединяющей много соединений, частью очень близких по структуре. Выявление среди них гомологических серий и полиморфных модификаций должно способствовать их рациональной классификации. Возможно также, что в этой сложной группе будут восстановлены несправедливо дискредитированные минералы.

ABSTRACT

The acicular lead sulfantimonides exhibit the indications of a non-stoichiometric compounds: their composition changes within certain limits (meneghinite, boulangerite, robinsonite, jamesonite); there are mixing positions, vacancies (meneghinite, boulangerite, zinckenite), superstructure (meneghinite, boulangerite, launaite, zinckenite) in the crystal structure, intergrowths of structurally related minerals (boulangerite, plumosite). The boulangerite homologous series including boulangerite, plumosite ($Pb_2Sb_2S_5$) and "mineral X" ($Pb_4Sb_6S_{13}$) was distinguished.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бортников Н.С., Некрасов И.Я., Мозгова Н.Н. О фазовых соотношениях в системе Fe-Pb-Sb-S при температурах 400-500°C. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2.
2. Дэна Дж., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. 1, М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
3. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 618 с.
4. Мозгова Н.Н. Проблемы номенклатуры сульфосолей в связи с их нестехиометрией и гомологическими рядами. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 2.
5. Мозгова Н.Н., Бородавев Ю.С. Гомологический ряд земсейита-фюллепита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 3.
6. Петрова И.В., Каплунник Л.Н., Бортников Н.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического робинсонита. — Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 1.
7. Петрова И.В., Кузнецов А.И., Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Победимская Е.А., Белов Н.В. О кристаллической структуре буланжерита. — Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2.
8. Петрова И.В., Бортников Н.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура новой синтетической сульфосоли. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 3.
9. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
10. Чвишева Т.Н. Минералогическая характеристика и диагностика сульфоантимонитов свинца. М.: Наука, 1973.
11. Born L., Hellner E. A structure proposal for boulangerite. — Amer. Mineral., 1960, vol. 45, N 11/12.
12. Chang L.L.Y., Knowles C. Phase relations in the systems $PbS-Fe_{1-x}S-Sb_2S_3$ and $PbS-Fe_{1-x}S-Bi_2S_3$. — Canad. Mineral., 1977, vol. 15, part 3.
13. Craig J.R., Chang L.L.Y., Lees W.R. Investigations in the Pb-Sb-S system. — Canad. Mineral., 1973, vol. 12, part 3.
14. Doelter C. Leitmeier Handbuch der Mineralochemie, 1926.
15. Donrberger-Schiff K., Höhne E. Zur Symmetrie des Boulangerite. — Chem. Erde, 1962, Bd. 22.
16. Euler R., Hellner E. Über Komplex zusammengesetzte sulfidische Erze. VI. Zur Kristallstruktur des Meneghinites, $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$. — Z. Kristallogr., 1960, Bd. 113.

17. *Garvin P.L.* Phase relations in the Pb-Sb-S system. — Neues Jahrb. Miner., Abh., 1973, Bd. 118, H. 3.
18. *Harris D.C., Jambor J.J., Lachance G.R., Thore A.J.* Tintinaite, the antimony analogue of kobellite. — Canad. Mineral. 1968, vol. 9, part 3.
19. *Hoda S.N., Chang L.L.Y.* Phase relations in the pseudoternary system PbS-Cu₂S-Sb₂S₃ and the synthesis of meneghinite. — Canad. Mineral., 1975, vol. 13, part 4.
20. *Jambor J.L.* New lead sulfantimonides from Madok, Ontario, part II Mineral description. — Canad. Mineralogist, 1967, vol. 9, part 2.
21. *Jambor J.L.* New lead sulfantimonides from Madok, Ontario, pt. III, Syntheses, paragenesis, origin. — Canad. Mineral., 1968, vol. 9, part 4.
22. *Jambor J.L.* Dadsonite (minerals Q and QM), a new lead sulphantimonide. — Miner. Mag., 1969, vol. 37, p. 288.
23. *Jankovic C., Mozgova N.N., Borodaev Y.S.* The complex antimony-lead/zinc deposit at Rujevac (Yugoslavia); its specific geochemical and mineralogical features. — Miner. deposita, 1977, vol. 12.
24. *Makovicky E.* Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Part 3. Crystal chemistry of lillianite homologous. Related phases. — Neues Jahrb. Miner., 1977, Bd. 131, H. 2.
25. *Moh G.H.* Tin-containing mineral systems. Part 3. Phase equilibria within the Sn-Pb-Sb-Bi-Fe-S system in relation to mineral assemblages of Bolivia ore type. — Chem. Erde, 1975, Bd. 34, H. 3.
26. *Lebas G., Le Bichan M.T.* Etude chimique et structurale d'un sulfure naturel: la zinckenite. — Bull. Soc. franmineral. et cristallogr., 1976, vol. 99, N 6.
27. *Niizaki N., Buerger M.J.* The crystal structure of jamesonite, FePb₄Sb₆S₁₃. — Z. Kristallogr., 1957, Bd. 109, N 3.
28. *Portheine J.C., Nowacki W.* Refinement of the crystal structure of zinckenite, Pb₆Sb₁₄S₂₇. — Z. Kristallogr., 1975, Bd. 141, p. 79-96.
29. *Robinson S.C.* Studies of mineral sulphosalts. XV. Artificial sulphoantimonides of lead. Toronto Univ. Geol. Ser., 1948, vol. 52.
30. *Robinson S.C.* The identity of falkmanite and generite with boulangerite. — Amer. Miner., 1948, vol. 33, N 11/12.
31. *Takeda H., Horiuchi H.* Symbolic addition procedure applied to zinckenite structure determination. — J. Miner. Soc. Jap., 1974, vol. 140, p. 114-136.
32. *Wang N.* A study of the phases on the pseudobinary join PbS-Sb₂S₃. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh, 1973, H. 2.
33. *Wang N.* Phases along the PbS-Sb₂S₃ join. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1976, Bd. 128, H. 2.
34. *Wang N.* The symmetry of robinsonite. — Neues Jahrb. Miner. Monatsch., 1977, H. 11.
35. *Wang N.* Synthesis and crystal data of a Cu-free "meneghinite". — Canad. Mineral., 1977, vol. 15, p. 115-116.

УДК 549.3.514.71+549.371:553.48.43

В.В. ДИСТЛЕР, И.П. ЛАПУТИНА

КАССИТЕРИТ, СТАННИН И ОЛОВСОДЕРЖАЩИЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД НОРИЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

С заключительными этапами образования сульфидного оруденения месторождений Норильской провинции связано формирование весьма разнообразной ассоциации минералов, содержащих второстепенные и редкие элементы медно-никелевых руд. Наиболее характерны для этой ассоциации минералы благородных металлов [3, 7], в число которых входит

значительное количество оловосодержащих минералов — твердых растворов олова с платиной и палладием, а также интерметаллических соединений на их основе. В составе ассоциации установлены необычные для месторождений данного типа минералы олова — касситерит и станнин. Ранее касситерит отмечался Н.Н. Батыревой [1] в протолочках прожилково-вкрапленных экзоконтактовых руд, но также обнаружен в полированных шлифах из сплошных руд, для которых ассоциация оловянных и оловосодержащих минералов особенно характерна. В сплошных рудах она распространена среди талнахитовых, моихукитовых, халькопиритовых и кубанитовых руд, слагающих фланги зональных рудных тел [4].

В этих рудах выделения минералов олова представлены цепочечными прожилковидными агрегатами метакристаллов или изометричными полиминеральными сростаниями относительно равномерно распределенными среди рудообразующих сульфидов. Выделения минералов олова приурочены либо к границам зерен сульфидов, либо к пересекающим их волосовидным трещинам. Таковы выделения нигглиита $(Pd, Pt)Sn$, паоловита Pd_2Sn , рустенбургита $(Pt, Pd)_3Sn$, станнопалладинита $Pd_3(Sn, Cu, Pb)_2$, атокита $(Pd, Pt)_3Sn$, фаз состава Pd_2SnCu , $Pd_2(Sn, Sb)$, $Pd_2(Sn, As)$, $(Pd, Pt)_5(Sn, As, Sb)_2$, Pd_5Sn_2Cu , а также твердых растворов олова в платине и палладии.

Весьма интересен другой тип выделений оловянных минералов. Он представлен субграфическими агрегатами, основу которых составляют сростания галенита с одним из минералов группы халькопирита (галенит-талнахитовые, галенит-моихукитовые, галенит-халькопиритовые сростания), с кубанитом или борнитом. Галенит обычно содержит вросстки алтаита, представляющие продукт распада твердого раствора $PbS - PbTe$ [5]. Субграфические агрегаты имеют округлую, шпировидную и реже прожилковую форму и обычно отделяются от вмещающих их сульфидных руд резкими границами. Размер выделений достигает нескольких десятков сантиметров. Наиболее часто галенит-халькопиритовые агрегаты приурочены к верхнему контакту зональных залежей сплошных руд.

Совместно с оловосодержащими минералами встречаются самородное золото, электрум, самородное серебро, многочисленные палладиевые минералы, урванцевит $Pd(Bi, Pb)_2$, полярит $Pd(Pb, Bi)$, соболевскит $PdBi$, фрудит $PdBi_2$, маякит $PdNiAs$, аргентопентландит $Ag(Fe, Ni, Cu)_8S_8$, сперрилит $PtAs_2$. Впервые для Талнахского и Октябрьского месторождений встречен геверсит $PtSb_2$ содержащий значительную примесь теллура. Кроме этих минералов, распространены шадлунит $(Cu, Fe)_8(Pb, Cd)_8S_8$, паркерит $Ni_3Bi_2S_2$, брейтгаунтит $NiSb$, талкусит Cu_3TlFeS_4 и др. Химический состав некоторых минералов приведен в таблице.

Для выделений станнина и касситерита, которые содержатся в субграфических галенитовых агрегатах, характерны следующие особенности.

Станнин наиболее тесно ассоциирует со всеми перечисленными минералами. Он образует каймы вокруг полиминеральных агрегатов платинопалладиевых минералов и нарастает на зерна серебра, в которых имеются включения геверсита, фрудита, соболевскита, а также палладий-оловянных интерметаллидов. Наблюдаются сростания станнина с паркеритом.

Состав главных оловосодержащих минералов и их спутников, %. (Данные рентгеновского микроанализа)

№ пп	Минерал	Sn	Pt	Pd	Rh	Ag	Cu	Fe	Co	Ni
1	Касситерит	78,6	—	—	—	—	—	—	—	—
2	Станнин	29,9	—	—	—	—	29,36	11,86	—	0,07
3	Геверсит	0,88	42,79	0,49	0,17	—	—	—	—	0,08
4	Соболевскит	0,31	—	32,23	—	—	—	—	—	—
5	Фрудит	0,20	—	20,40	—	—	—	—	—	—
6	Паркерит	0,26	0,32	0,70	—	—	—	—	—	27,06
7	Брейтгауптит	0,66	0,32	0,55	—	—	0,09	—	0,04	32,0
8	Аргентопентландит	—	—	—	—	14,07	0,19	35,7	—	19,50
9	Алтаит	0,04	0,15	—	—	—	—	—	—	—
10	Галенит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Pd ₂ SnCu	28,2	—	55,5	—	—	16,5	—	—	—
12	Атоцит	25,21	53,10	52,10	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а (окончание)

№ пп	Минерал	Pb	Te	Sb	Bi	As	S	O*	Σ
1	Касситерит	—	—	—	—	—	—	21,4*	100,0
2	Станнин	—	0,56	—	—	—	29,09	—	100,62
3	Геверсит	—	4,86	49,56	—	—	—	—	98,73
4	Соболевскит	—	—	—	65,87	—	—	—	98,41
5	Фрудит	—	—	—	77,0	—	—	—	97,61
6	Паркерит	1,95	0,30	1,42	58,8	—	9,80	—	100,60
7	Брейтгауптит	—	0,56	64,06	—	2,73	—	—	101,02
8	Аргентопентландит	—	—	—	—	—	32,3	—	101,84
9	Алтаит	60,93	38,04	—	0,26	—	0,21	—	99,64
10	Галенит	86,10	0,69	—	—	—	13,30	—	100,09
11	Pd ₂ SnCu	—	—	1,4	—	—	—	—	100,60
12	Атоцит	—	—	—	—	—	—	—	100,41

* Разность до 100%.

Кристаллохимические формулы: 1. SnO₂; 2. Cu_{1,992} (Fe_{0,917} Ni_{0,005})_{0,922} Sn_{1,086} (S_{3,913} Te_{0,011})_{3,923}; 3. (Pt_{0,969} Pd_{0,020} Rh_{0,007} Ni_{0,006} Sn_{0,033})_{1,035} (Sb_{1,802} Te_{0,762})_{1,965}; 4. (Pd_{0,979} Sn_{0,010})_{0,989} Bi_{1,011}; 5. (Pd_{0,990} Sn_{0,010})_{1,0} Bi_{1,920}; 6. (Ni_{2,911} Pt_{0,014} Pd_{0,030} Pb_{0,061} Sn_{0,014})_{3,03} (Bi_{1,778} Sb_{0,075})_{1,853} (S_{1,928} Te_{0,014})_{1,942}; 7. (Ni_{0,968} Pd_{0,009} Pt_{0,003} Co_{0,001} Cu_{0,003} Sn_{0,010})_{0,994} (Sb_{0,934} As_{0,065} Te_{0,008})_{1,007}; 8. Ag_{1,058} (Fe_{5,214} Ni_{2,702} Cu_{0,026})_{7,942} S_{8,120}; 9. (Pb_{0,978} Pt_{0,002} Sn_{0,001})_{0,982} (Te_{0,992} S_{0,022} Bi_{0,004})_{1,028}; 10. Pb_{1,00} (S_{0,995} Te_{0,012})_{1,007}; 11. Pd_{2,010} (Sn_{0,916} Sb_{0,042})_{0,958} Cu_{1,00}; 12. (Pd_{2,31} Pt_{0,56})_{2,87} Sn_{1,00}.

брейтгауптитом, аргентопентландитом, шадлунитом, но возрастные соотношения его с этими минералами неясны; по отношению к платинопалладиевым минералам (включая палладий-оловянные) станнин является более поздним. Во всех сростаниях станнин образует выделения неправильной формы размером до 200–300 мкм. Оптические свойства его обычные. Цвет минерала серый, с оливково-зеленым и коричневатым оттенком. Слабо анизотропен. По составу близок к $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (таблица), но содержит необычные примеси никеля (до 0,1%), и теллура (до 0,6%).

Касситерит, содержащийся в тех же агрегатах, характеризуется совершенно иными, чем станнин, соотношениями с минералами галенитовых обособлений. Главным минералом, с которым ассоциирует касситерит, является магнетит. Оба они образуют каймы вокруг зерен халькопирита, моихукита и пентландита или слагают прожилки, пересекающие выделения этих сульфидов, а также паркерита, брейтгауптита, платиновых минералов, самородного серебра и др. Касситерит образует мелкие (5–30 мкм) изометричные зерна, неравномерно распределенные в агрегатах магнетита. Некоторые участки обогащены им. Содержание отдельных примесей в касситерите не превышает 0,1%. Магнетит содержит до 0,1–0,3% примеси титана, хрома и никеля.

Необходимо отметить, что большинство минералов, ассоциирующих со станнином и касситеритом, содержат примеси олова. Относительно высокие концентрации олова установлены в геверсите (0,88%), собольевските (0,31%) и фрудите (0,2%). Значительно обогащены оловом брейтгауптит (0,66%) и паркерит (до 0,3%), менее 0,06% — алтаит. Следует подчеркнуть, что в брейтгауптите и паркерите установлены относительно высокие содержания палладия и платины (сумма для того и другого до 1,0%), которые вместе с оловом являются изоморфными примесями в никелевых минералах.

Таким образом, в сплошных медно-никелевых рудах установлены разнообразные оловянные и оловосодержащие минералы. Их соотношения с другими минералами свидетельствуют об отложении в следующей последовательности: интерметаллические соединения олова с платиной и палладием и твердые растворы олова в платиноидах — станнин, близкий по времени выделения к аргентопентландиту, шадлуниту и другим — касситерит с магнетитом. Отложению станнина предшествовало образование арсенидов, антимонидов и висмутидов, в которых олово присутствует как изоморфная примесь. Следует обратить внимание на то, что последовательность отложения станнина и касситерита противоположна той, которая проявляется при образовании гидротермальных месторождений (ранним является касситерит и более поздним — станнин).

Образование оловосодержащих галенит-халькопиритовых субграфических агрегатов, очевидно, представляет собой результат кристаллизации остаточного эвтектического расплава, при высоких температурах. Последнее доказывается высокой растворимостью PbTe в PbS при температурах не ниже 800°C [8]. Соотношение олово-платиноидных интерметаллидов с галенитом и алтаитом свидетельствует об их отложении до начала распада твердого раствора $\text{PbS}-\text{PbTe}$. Кристаллизация олово-

содержащих интерметаллидов также происходит при высоких температурах. Образование касситерита после станнина обусловлено быстрым и резким изменением режима окисления—восстановления, а также резким изменением активностей серы и кислорода. В изолированной системе, какой представляется эвтектический расплав, окруженный закристаллизовавшимися сульфидными рудами, последовательность отложения фаз определяется главным образом последовательностью относительного накопления элементов в поздних порциях жидкости, после выделения более ранних твердых фаз. Так, массовая кристаллизация галенита способствовала выводу из системы серы, в результате чего происходит отложение самородных металлов, интерметаллидов (в том числе оловоплатиноидных) и минералов с сурьмой и висмутом. Несколько позже, при относительном накоплении серы, происходила кристаллизация сульфидов — шадлунита, аргентопентландита, талкусита, станнина и других, и только на заключительной стадии формировались окисные фазы — касситерит и магнетит. Все эти данные свидетельствуют о том, что отложение минералов происходило в условиях относительно сухой системы, поскольку в гидротермальных условиях изменение соотношений активностей серы и кислорода при понижении температуры должно быть противоположным.

В заключение отметим, что сам факт развития касситерита, станнина и большого числа других оловосодержащих фаз в месторождении, связанном с платформенными базитами, является примечательным. Он согласуется с представлениями (2, 6), которые рассматривают верхнюю мантию как источник не только никеля, хрома, платиноидов и других, но и олова.

АБСТРАКТ

In sulfide copper-nickel deposits of Norilsk district, associated with cratonic basic igneous rocks, the great group of tin and tin-bearing minerals is established for the first time. It consists of tin-PGE intermetallides, stannite, cassiterite and also of nickel minerals — breithauptite and parkerite and some platinum minerals which contain tin up to 1,0 %. It is shown that the formation of tin and tin-bearing minerals occurs at the closing stages of the process of formation of massive ores together with galena, altaite, froodite, geversite, sobolevskite, sperrillite and others. The earliest minerals in this association are tin — PGE (platinoid) intermetallides, after them the deposition of stannite and tin-bearing nickel and platinum minerals takes place, and later cassiterite is formed in intergrowth with magnetite.

It is concluded that the crystallization of tin-bearing association occurs from residual eutectic liquid.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батырева Н.Н. О первой находке касситерита и муассонита в Норильских руд. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ АН СССР, 1971.
2. Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В. О верхней мантии Земли как возможном источнике рудного вещества. — Геохимия, 1972, № 2.

3. Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968.
4. Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А. и др. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений. — Геол. руд. месторожд., 1975, № 2.
5. Коваленкер В.А., Ляпутина И.П., Павлов Е.Г. О распаде природного твердого раствора в системе $PbS-PdTe$. — В кн.: Упорядоченность и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1979.
6. Шипулин Ф.К. Отщепленные и самостоятельные малые интрузии и их металлогеническое значение. — В кн.: Критерии связи оруденения с магматизмом применительно к изучению рудных районов. М.: Наука, 1965.
7. Юшко-Захарова О.Е. Платиноносность рудных месторождений. М.: Недра, 1976.
8. Darrow M.S., White W.B., Roy R. Phase relations in the system $PbS-PbTe$. — Trans. Met. Soc. A.J.M.E., 1966, vol. 236, N 5, p. 654–658.

УДК 549.52 : 551.85

Ф.В. ЧУХРОВ, А.И. ГОРШКОВ, Е.С. РУДНИЦКАЯ,
В.В. БЕРЕЗОВСКАЯ, А.В. СИВЦОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГИПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛАХ МАРГАНЦА

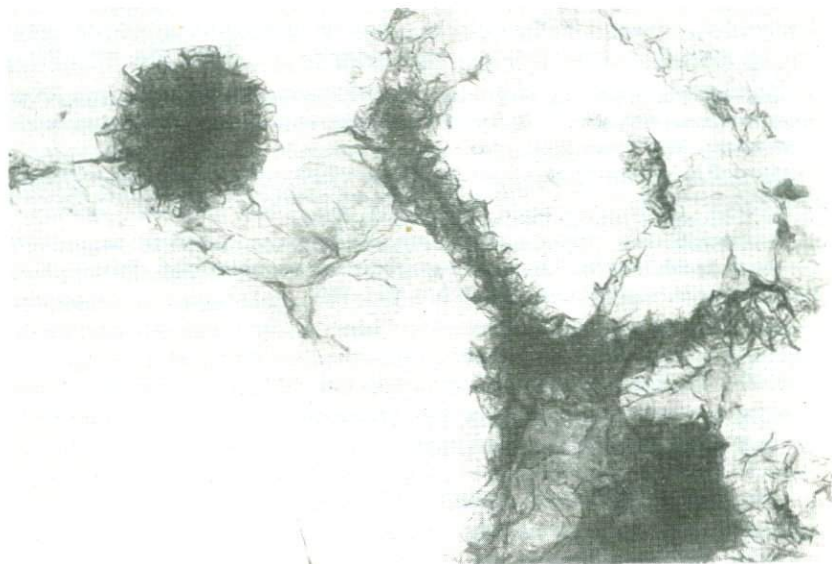
Изучение гипергенных минералов марганца, слагающих тонкокристаллические выделения и нередко образующих смеси с другими минералами, представляет значительные трудности. Поэтому природа их выяснена совершенно недостаточно. Авторы для уточнения характеристики некоторых марганцевых минералов и их структурных соотношений использовали микродифракцию электронов, спектрометрию энергетической дисперсии и инфракрасную спектроскопию.

Вернадит. Первое описание минерала было опубликовано А.Г. Бетехтиным, который и ввел в литературу его название и приближенную формулу $MnO_2 \cdot nH_2O$ [1]. Как показали авторы [2], вернадит представляет широко распространенный минерал марганца, образующийся в зоне гипергенных процессов.

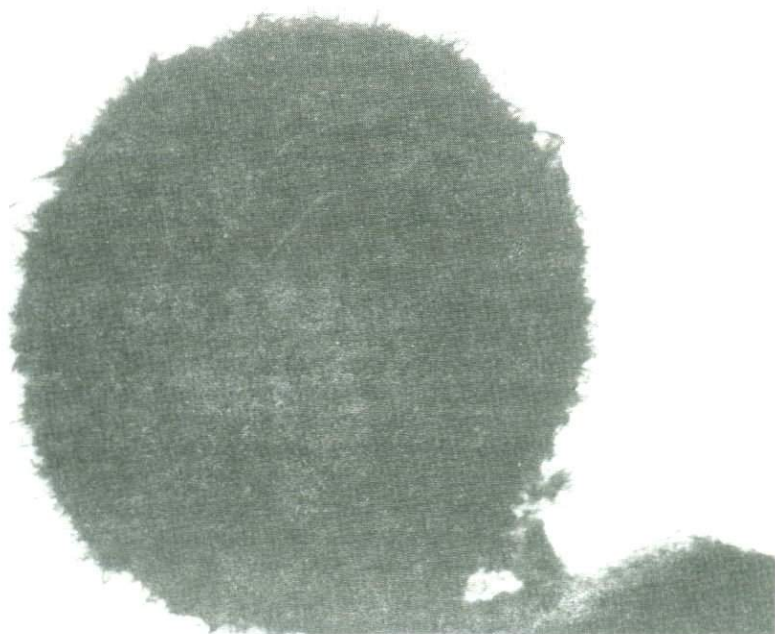
Дифракционные картины природного вернадита идентичны таковым искусственного окисла марганца, который получил обозначение $\delta-MnO_2$, хотя он, как и вернадит, содержит много воды. Состав природных вернадитов является более сложным и может быть выражен формулой $MnO_2 \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3) \cdot nH_2O$. В работах ряда авторов природный аналог $\delta-MnO_2$ — вернадит рассматривается как бернессит.

Как синтетический $\delta-MnO_2$, так и вернадит характеризуются линиями $\sim 2,4$ и $\sim 1,4$ Å на дифракционных картинах; бернесситы, которые близки к вернадиту по составу, дают также линии 7,0–7,2; 3,5–3,6 Å и др. По Р. Бузеру и его соавторам [9], толщина кристаллитов $\delta-MnO_2$ составляет 2–3 атомных слоя. О. Брикер [7] рассматривает частицы $\delta-MnO_2$ как двумерные.

Главная масса вернадита выделяется из растворов при участии окисляющих двухвалентный марганец микроорганизмов (рис. 1, 2). Обычно также замещение вернадитом тодорокита (фиг. 3), который устойчив в



Р и с. 1. Вернадит — продукт бактериального синтеза



Р и с. 2. Сферический агрегат вернадита. Разлом Курчатов в Тихом океане, глуб. 6300 м



Р и с. 3. Вернадит по тодорокиту. Чиатурское м-ние в Грузии

менее окислительной среде. Главная предпосылка для возникновения вернадита — очень быстрое течение реакции окисления Mn^{2+} , исключающее образование более устойчивых минералов. Огромное количество вернадита содержится в океанических железо-марганцевых конкрециях.

Наиболее полное представление о структуре вернадита можно получить по электронограммам от его самых крупных листочков. Точечные микродифракционные картины с гексагональным распределением рефлексов позволили определить параметр $a = 2,86 \text{ \AA}$ его гексагональной ячейки (практически как у бёрнессита). Параметр $c \sim 4,7 \text{ \AA}$ рассчитан по электронограммам, полученным от наклонных по отношению к пучку электронов листочков вернадита: зафиксированы отражения с $d \approx 2,20 \text{ \AA}$, находящиеся вблизи рефлексов 100, 110, 010, но дальше последних от оси наклона. По положению указанные отражения можно считать пространственными от плоскостей (101), $(1\bar{1}1)$, (011). Рефлекс 101 часто удается наблюдать и на кольцевых электронограммах от спутанночешуйчатых агрегатов. Базальные же отражения от загнутых краев чешуек вернадита на дифракционных картинах не фиксируются. Параметр $a = 2,86 \text{ \AA}$ вернадита приблизительно равен длине ребра основания MnO_6 -октаэдра, а параметр $c = 4,7 \text{ \AA}$ отвечает толщине двух слоев плотнейшей упаковки атомов кислорода.

Структура вернадита весьма слабо упорядоченная. Ее можно представить в виде двуслойной анионной гексагональной упаковки атомов кислорода и молекул воды, в которой октаэдры статистически, по видимому, меньше чем наполовину, заселены атомами марганца. Коэффициент заполнения октаэдров, определяется содержанием в вернадите молекулярной воды, Mn^{2+} или Mn^{3+} и других катионов. По дифракционным признакам

вернадит в основном подобен δ' -FeOОН (фероксигиту). Однако согласно теоретической модели, на электронограммах δ' -FeOОН должен присутствовать рефлекс 102 ($d = 1,69 \text{ \AA}$), интенсивность которого ($I' = 150$) намного больше, чем у рефлекса 101 ($I = 45$). Вернадит рефлекса 102 не дает. У синтезированного δ' -FeOОН и природного фероксигита, наоборот, интенсивность рефлекса 101 намного больше, чем у рефлекса 102. Это можно объяснить низкой пространственной упорядоченностью δ' -FeOОН-фероксигита (более удаленные от центра пространственные рефлексы резко ослаблены). В реальной структуре вернадита имеются молекулы воды и, помимо марганца, — ряд других элементов (Na, K, Ca и др.), что усиливает ее отличие от идеальной модели и, по-видимому, настолько понижает интенсивность рефлекса 102, что регистрация его становится невозможной.

ИК-спектр вернадита характеризуется интенсивной полосой с максимумами 500 и 435 см^{-1} (валентные колебания связи Mn—O). Максимумы разделены довольно слабо, интенсивности их близки (интенсивность максимума 435 см^{-1} несколько выше).

По форме и характеру поглощения полосы вернадита и бёрнессита сходны, что указывает на некоторое подобие заполнения октаэдрических слоев этих минералов. Различие в положении максимумов может быть связано с различием приведенной массы в элементарной ячейке. Структура вернадита является рыхлой, число сочленяющихся друг с другом октаэдров ограничено. Приведенная масса определяется атомным весом марганца и долей приходящихся на октаэдр атомов кислорода. Чем меньше в структуре сочлененных октаэдров, тем больше доля кислорода и, следовательно, приведенная масса. Соответственно максимум интенсивной полосы сдвигается в сторону меньших частот.

Как показывают данные дифракции электронов, железо в вернадитах в основном содержится в виде механических примесей фероксигита или гётита, значительно реже — лепидокрокита. Вернадиты, образовавшиеся по тодорокиту, нередко содержат реликтовые включения этого минерала.

Данные химических анализов однородных вернадитов приведены в табл. 1.

Эмпирические формулы анализированных вернадитов: из разлома Курчатова — $\text{MnO}_2 \cdot 0,0043 \text{ R}_2\text{O}$, $0,325 \text{ RO} \cdot 0,140 \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot 0,721 \text{ H}_2\text{O}^+ 1,92 \text{ H}_2\text{O}^-$; $\text{MnO}_2/\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 = 1,84$; из Лепхе-Нельма — $0,006 \text{ R}_2\text{O} \cdot 0,263 \text{ RO} \cdot 0,082 \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot 0,255 \text{ H}_2\text{O}^+ \cdot 1,161 \text{ H}_2\text{O}^-$; $\text{MnO}_2/\text{R}_2\text{O} + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}_3 = 2,84$.

Позиции Mn^{4+} в октаэдрах MnO_6 , по-видимому, в вернадитах могут быть заняты другими катионами (Mn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ca^{2+} и др.).

Рансьеит. Этот минерал в литературе без достаточных оснований относился к группе псиломеланов. Многие выделения рансьеита имеют вид макроскопически различимых призматических, волокнистых или пластинчатых индивидов, некоторые из них имеют черты колломорфных или землистых (тонкокристаллических и скрытокристаллических) агрегатов. В суспензионных электронно-микроскопических препаратах частицы минерала имеют вид пластинок неправильных очертаний.

По Э.А. Персей [20], в месторождении Рансье (Франция) рансьеит

Т а б л и ц а 1

Данные химических анализов вернадитов, %

Компоненты	Разлом Курчатова, Тихий океан	Лепхе-Нельм на Кольском полуострове
Na ₂ O	2,29	0,12
K ₂ O	0,60	0,23
MgO	2,62	0,28
SrO	—	0,33
CaO	2,15	5,17
BaO	—	1,93
Al ₂ O ₃	1,00	1,00
Fe ₂ O ₃	10,47	7,00
MnO ₂	46,47	56,45
MnO	1,09	4,81
CoO	3,41	—
NiO	0,95	—
PbO	0,34	—
SiO ₂	0,80	1,30
TiO ₂	1,50	—
CO ₂	—	3,70
P ₂ O ₅	—	1,30
H ₂ O ⁺	6,94	3,00
H ₂ O ⁻	18,50	15,33
Cl	1,19	—
Сумма	100,32	100,15

встречен в линзовидных телах железо-марганцевых руд среди известняков. Э. Персей сделала вывод, что формуле минерала можно придать вид $RO \cdot 4MnO_2 \cdot 4H_2O$.

М. Флейшер и У. Ричмонд [11] указали, что отнесение рансьеита к псиломеланам не обосновано и предложили для рансьеита с Кубы приближенную формулу $CaMn^{2+} Mn_4^{4+}O_9 \cdot 3H_2O$, которая получила некоторое распространение. В работе У. Ричмонда с соавторами [22] та же формула дана в виде $(Ca, Mn)O \cdot 4MnO_2 \cdot 3H_2O$. Ряд изученных этими авторами образцов, etikетированных как рансьеиты, оказались тодорокитами с примесью других фаз. Рансьеит из Рансье, изученный Э. Персей, судя по порошкограммам, содержит примеси кальцита и тодорокита.

Совсем недавно Г. Бардоши и Дж. Бриндли [6] изучили рансьеит из Греции, выделившийся на контакте карстовых бокситов и подстилающих их известняков. Эмпирическая формула этого рансьеита, по данным химического анализа $(Ca_{0,55} Mn_{0,22}^{2+} Mg_{0,04})O \cdot 4MnO_2 \cdot 3,66 H_2O$; эта формула близка к формуле рансьеита с Кубы, которой может быть придан вид $(Ca_{0,73} Mn_{0,21}^{2+})O \cdot 4MnO_2 \cdot 3,25H_2O$. В близком к рансьеиту таканелите из Японии на $4MnO_2$ приходится $(Mn_{0,89} Ca_{0,23} Mg_{0,03})$. Вода рансьеита из Греции рассматривается как молекулярная (выделяется в интервале 25–300°); при 300° характерное для минерала $d = 7,55 \text{ \AA}$

Таблица 2

Дифракционная характеристика рансьеита

<i>hkl</i>	Урал (данные авторов)				Греция [6]		Куба [22]	
	Обр. 1		Обр. 2		<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>				
001	7,50	10	7,50	10	7,56	100	7,57	ср.
002	3,74	8	3,75	8	3,77	20	3,77	ср.
100	2,47	7	2,48	7	2,46	12	2,46	ср.-сл.
101	2,35	7	2,36	6	2,35	10	2,34	ср.
102	2,08	4	2,08	3	2,06	10	2,06	ср.
103	1,766	4	1,766	4	1,76	8	1,76	ср.
110	1,433	7	1,417	7	1,42	7	1,423	ср.
111	1,40	2		2	1,40	5		

уменьшается до 5,3 Å. Названные выше авторы пришли к заключению, что рансьеит относится к группе водных окислов марганца слоистой структуры с различными катионами или молекулами воды между слоями октаэдров Mn—O или Mn—OH ("семейство бёрнесситов").

Анализ рентгеновских характеристик рансьеитов, приведенных в различных публикациях, и рентгенограмм этого минерала, полученных авторами показал, что для них характерны те же отражения, которые дают типичные образцы рансьеита (табл. 2). На ряде порошковых рентгенограмм имеются линии примесей других минералов, например, тодорита; этот минерал различим и в электронномикроскопических препаратах рансьеитов.

В суспензионных электронно-микроскопических препаратах рансьеит состоит из пластинок с неправильными очертаниями.

Определенные авторами по электронограммам параметры гексагональной элементарной ячейки: $a = 2,85$; $c \sim 7 \text{ Å}$ (7,0–7,07 Å).

Уменьшенное по сравнению с естественным состоянием минерала значение параметра c (d_{001}), по-видимому, объясняется частичной дегидратацией и перераспределением молекул воды в его структуре, что вызвано влиянием вакуума электронного микроскопа. Параметры элементарной ячейки и общий характер дифракционных картин указывают на близость структур рансьеита и бёрнессита, которая была отмечена Г. Бардоши и Дж. Бриндли.

Проведенное авторами исследование рансьеитов дало следующие результаты.

1. Установлены параметры гексагональной элементарной ячейки ряда образцов этого минерала: $a = 2,85 \text{ Å}$; $c = 7,50 \text{ Å}$.

2. Показано, что рансьеит ($a = 2,85$; $c = 7,50 \text{ Å}$) — структурно подобен бёрнесситу ($a = 2,84$, $c = 7,31 - 7,08 \text{ Å}$). Различия этих минералов определяются присутствием в их структурах неодинаковых межслоевых катионов: если последние (помимо Mn^{2+}) представлены Ca (рансьеит), то

$d_{001} \approx 7,5 \text{ \AA}$; при замещении Mn^{2+} и Ca^{2+} другими катионами (Na, K, Mg и др.) d_{001} уменьшается вплоть до $7,08 \text{ \AA}$ ($c = 7,08 \text{ \AA}$). Формула чисто кальциевого рансьеита $\text{Ca}_2\text{Mn}_6\text{O}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; в природе минерал такого состава не обнаружен.

В вакууме электронного микроскопа все рансьеиты (как и бёрнесситы) имеют значения $d_{001} = c \approx 7 \text{ \AA}$. Так как название "рансьеит" было предложено задолго до обнаружения в природе бёрнессита, имеющего тот же тип структуры и сходный состав, то в систематике минералов группы водных окислов марганца следует выделять группу рансьеитов; ее членами помимо рансьеита являются бёрнесситы и таканелит.

Содержание во многих рансьеитах примеси тодорокита можно объяснить их образованием путем замещения последнего. При этом, как и при ранее описанном авторами замещении тодорокита вернадитом [2], новообразованный рансьеит сохраняет макроскопически различимые морфологические особенности исходного тодорокита (псевдоморфозы рансьеита по тодорокиту). Причиной превращения тодорокита в рансьеит следует считать воздействие на тодорокит кислородсодержащих растворов, особенно обогащенных кальцием.

Бёрнессит. Под этим названием в 1956 г. Л. Джонс и А. Милл [17] описали минерал из галечников района Бёрнесса в Шотландии, дающий на рентгеновской порошкограмме (табл. 3) четыре линии; его формула $\text{Na}_{0,7} \text{Ca}_{0,3} \text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8 \text{H}_2\text{O}$.

Состав мономинеральных выделений бёрнессита из Борона в Калифорнии [8], который в электронно-макроскопических препаратах оказался состоящим из слегка изогнутых пластинок толщиной около $0,2 \text{ мкм}$, по данным микросондового анализа, отвечает формуле $\text{Na}_{0,54} \text{Ca}_{0,51} \text{Mn}_{0,65}^{2+} \text{Mn}_{6,34} \text{O}_{14,1} \cdot 2,9 \text{H}_2\text{O}$. Для бёрнессита из флювиогляциальных отложений Финляндии принята формула $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_7\text{O}_{14} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ [18].

По данным химических анализов, в бёрнессите из Каммингтона в шт. Массачусетс (США) содержание MnO значительно выше (16,07%), чем в бёрнессите из Бёрнесса, а содержание Na_2O и CaO ниже. Железо в наибольшем количестве (12,3% Fe_2O_3 установлено в бёрнессите с примесью пиролюзита из Мексики [19]; некоторые бёрнесситы, судя по опубликованным данным, железа не содержат [17,10].

Э. Гловером [16] описан бёрнессит из донных отложений Карибского моря, слагающий микроконкреции с поперечником менее 1 мм . Формула этого бёрнессита $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{0,83} \text{Mg}_{1,04} \text{Mn}_{5,96} (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})_{0,16} \text{O}_{13,6} \cdot 3,8 \text{H}_2\text{O}$. Помимо более высокого, чем в других бёрнесситах, содержания калия, магния, кальция и натрия, бёрнессит из Карибского моря отличается значительно более высокой степенью упорядоченности структуры и дает на рентгеновских порошкограммах до 17 линий; на порошкограммах других бёрнесситов имеются лишь самые интенсивные из них.

По заключению Р. Дживаноли с соавторами [14], бёрнессит имеет структуру, подобную таковой халькофанита — $\text{Zn}_2\text{Mn}_6^{4+}\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

На электронно-микроскопических фотографиях бёрнессит представлен тонкими листочками величиной $0,3 \text{ мкм}$ (фиг. 4). Сопоставление

Таблица 3

Дифракционная характеристика бёрнеситов

Шотландия [17]		Шт. Массачусетс [12]		Мексика [19]		Шт. Вашингтон [23]		Шт. Калифорния [8]	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
7,27	с.	7,31	10	7,2	10	7,2	100	7,24 ± 0,07	с.
3,60	сл.	3,60	5	3,60	5	3,6	50	3,55 ± 0,07	ср.-сл.
2,44	ср.	2,44	7	2,40	6	2,45	10	2,46 ± 0,01	ср.
1,412	ср.	1,418	8	1,42	1	1,42	10	1,42 ± 0,904	ср.

Пиринеи [21]		Финляндия [18]		Карибское море [16]		Тихий океан (данная работа)		
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>
7,18	с.	7,28 ± 0,05	100	7,08	100	7,16	с.	001
3,60	ср.	3,63 ± 0,02	10	3,547	28	3,57	ср.	002
2,45	сл.	2,44 ± 0,01	10	2,468	17	2,48	сл.	100
				2,333	43	2,35	ср.-сл.	101
				2,031	24	2,02	сл.	102
				1,775	1			004
				1,711	29	1,72	оч. сл.	103
					1			
1,42	сл.	1,414 ± 0,004	5	1,426	17	1,435	ср.	110
				1,398	10			111

Таблица 4

Данные анализа бёрнесита из Тихого океана

Компонент	%	Молекул колич. (x 1000)	Атомн. колич. катионов	Кoeffици- енты кати- онов в фор- муле	Заряды катионов
Na ₂ O	2,82	455	910	0,650	0,650
K ₂ O	0,76	81	162	0,116	0,116
MgO	3,06	759	759	0,542	1,084
CaO	2,38	424	424	0,303	0,606
ZnO	0,01	1	1	0,001	0,002
CoO	0,05	7	7	0,005	0,010
Fe ₂ O ₃	0,12	1	2	0,001	0,003
MnO ₂	77,62	8929	8929	6,382	25,146
			11194		27,61
SiO ₂	0,06	—	—	—	—
H ₂ O (по раз- ности)	13,10	7271	14542		
Сумма	100,00				



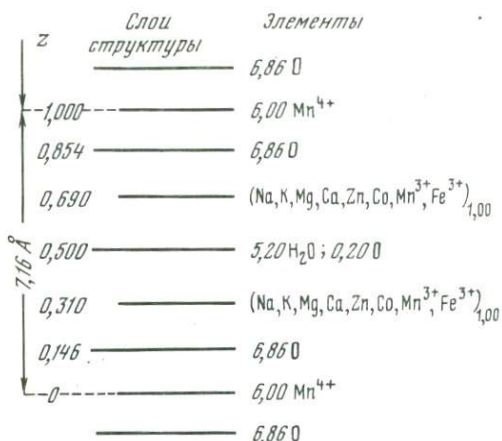
Р и с. 4. Электронно-микроскопическая фотография листочков бёрнессита из Чиа-турского месторождения в Грузии

межплоскостных расстояний изученного авторами бёрнессита из Тихого океана с таковыми других бёрнесситов приведено в табл. 3. Для микродифракционных картин от базисных граней микрокристаллитов бёрнессита характерна гексагональная сетка точечных рефлексов. От загнутых краев пластинок получены базальные рефлексы $00l$ с $d_{001} = 7,03-7,05 \text{ \AA}$. На дифракционных картинах от наклонных к пучку электронов листочков кроме рефлексов $hk0$ и $00l$ фиксируются также рефлексы 101, 102, 103 соответственно с $d \approx 2,34; 2,05; 1,72$. Дифракционные данные позволили однозначно определить параметры гексагональной ячейки бёрнессита: $a = 2,87 \text{ \AA}$ и $c = 7,05 \text{ \AA}$. Согласно рентгеновским дифракционным характеристикам бёрнессита со дна Тихого океана его параметр c равен $7,16 \text{ \AA}$ ($d_{001} = 7,16 \text{ \AA}$), т.е. несколько выше, чем по электронографическим данным. Это незначительное различие, по-видимому, объясняется тем, что в вакууме может происходить частичная дегидратация, вызывающая сжатие структуры минерала. В табл. 4 приведены данные микрозондового анализа бёрнессита из Тихого океана.

$$\text{Общий делитель} = \frac{11194}{8} = 1399;$$

формула: $(\text{Na}_{0,650} \text{Ca}_{0,303} \text{K}_{0,116}) (\text{Mg}_{0,542} \text{Co}_{0,005} \text{Zn}_{0,001} \text{Mn}_{0,382}^{3+} \text{Fe}_{0,001}) \text{Mn}_{6,000} \text{O}_{13,808} (\text{H}_2\text{O})_{5,197}$.

На основе предполагаемого подобия структур бёрнессита и халькофанита сделано допущение, что в октаэдрах располагаются только атомы четырехвалентного марганца, а все остальные (Mn^{3+} или Mn^{2+} , Mg, Ca, Na и др.) находятся между октаэдрическими слоями и слоями H_2O . Схе-



Р и с. 5. Схема распределения атомов по слоям структуры в бернесите из Тихого океана и их относительные координаты (z)

ма распределения компонентов в анализированном бернесите приведена на рис. 5.

Валентность марганца в межслоевых промежутках при вычислении формулы условно принималась равной трем. Количество кислорода устанавливалось по сумме зарядов катионов,

Расчет для этой модели значений структурных амплитуд $F(OOI)$ и сравнение их квадратов с экспериментальными значениями интенсивностей рефлексов OOI показали, что она может отвечать действительности.

В отличие от халькофанита бернесит содержит межслоевые катионы различной валентности, которые по величинам ионных радиусов можно (разделить на две группы: (Na^+, Ca^{2+}, K^+) и $(Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+})$. Дефектность октаэдрических слоев у бернесита несколько меньше, чем у халькофанита. В бернесите имеется дефицит воды; структурные положения ее молекул частично могут занимать атомы кислорода. Однако основное структурное отличие бернесита от халькофанита состоит в том, что в его структуре дефектные октаэдры и связанные с ними межслоевые катионы распределены неупорядоченно. Поэтому бернесит характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с минимально возможными периодами $a = 2,84 \text{ \AA}$ (приблизительно равен длине ребра основания MnO_6 — октаэдра) и $c = 7 \text{ \AA}$ (равен расстоянию между смежными октаэдрическими слоями). Все отмеченные кристаллохимические особенности бернесита могут быть объяснены быстрой кристаллизацией минерала.

Специального рассмотрения заслуживает соотношение бернесита с вернадитом. Как и у бернесита, у вернадита кристаллические индивиды различимы только в электронно-микроскопических препаратах; они представлены очень тонкими (десятки Å) листочками, которые имеют многочисленные перегибы и загибы с краев или свернуты в подобие волоконца. В сравнении с частицами бернесита частицы вернадита значительно тоньше и меньше. На ИК-спектре бернесита имеется интенсивная полоса с максимумами 510 и 470 см^{-1} (валентные колебания связи $Mn-O$). Максимумы разделены нечетко, интенсивности их сравнимы, у высококачественного максимума (510 см^{-1}) интенсивность несколько выше, чем у низкокачественного (470 см^{-1}). По форме и характеру поглощения полосы вернадита и бернесита близки, что указывает на некоторое подобие заполнения октаэдрических слоев этих минералов. Основная полоса у бернесита уже, чем у вернадита. Один из ее

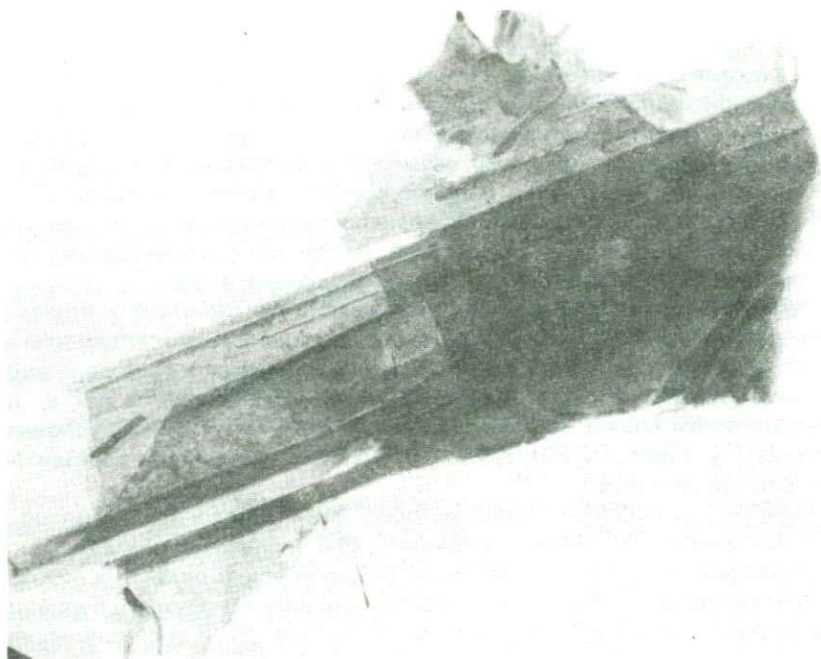
максимумов (510^{-1}) практически совпадает с высокочастотным максимумом вернадита (500 см^{-1}). Это говорит о том, что одна из связей Mn—O в октаэдрах того и другого близка по величине, у бёрнессита заполнение октаэдров MnO_6 в слоев больше, чем у вернадита, структура его более компактная и упорядоченная.

Так как бёрнессит и вернадит различаются по положению максимумов основных полос поглощения и полос поглощения молекулярной воды, то можно считать, что данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами дифракционного исследования и служат подтверждением вывода о самостоятельности вернадита как минерального вида.

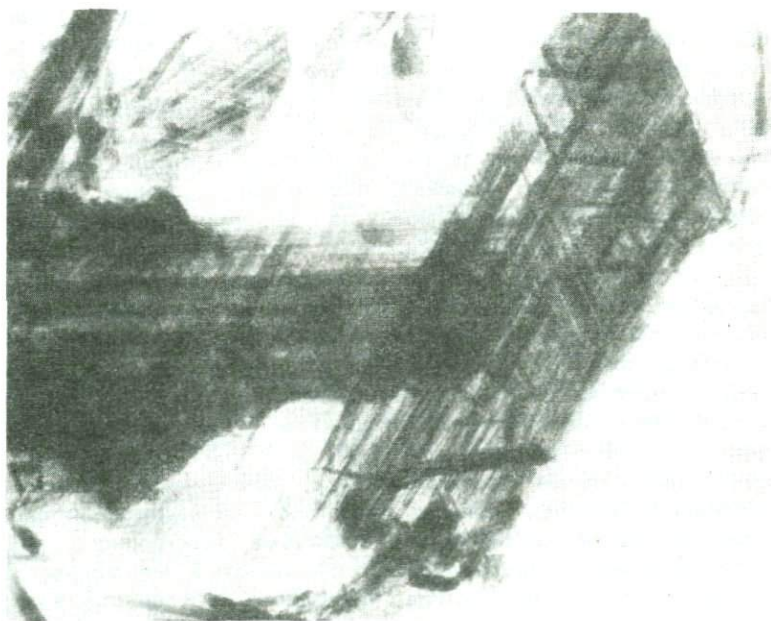
Приведенные в статье данные показывают, что бёрнессит и вернадит представляют самостоятельные минеральные виды и не могут описываться под одним и тем же названием. Оба они относятся к гексагональной сингонии. Параметры их элементарной ячейки одинаковы по оси a , но резко различны по оси c : у бёрнессита $a = 2,87$, $c = 7,05 \text{ \AA}$ (в условиях вакуума), у вернадита $a = 2,86$, $c \sim 4,7 \text{ \AA}$. В сравнении с вернадитом бёрнессит более редок.

14 \AA — бёрнессит. В одной из проб кокколитового ила, взятой в 1977 г. с помощью трубки участниками 24-й экспедиции на судне "Академик Курчатов" в разломе Атлантик (Атлантический океан) на глубине 5520 м (интервал 270–280 см от поверхности дна) обнаружены буровато-черные микроконкреции величиной около 0,5 мм [5]. В этих конкрециях при электронно-микроскопическом изучении с использованием микродифракции электронов и микронзондовой приставки Кевекс (спектрометр энергетической дисперсии) обнаружены две фазы, одна из них была ранее неизвестна в природных средах: они заслуживают названия 14 \AA Са-бёрнессита и рансьейта (7 \AA Са-бёрнессита). Первая фаза представлена удлиненными пластинчатыми частицами (фиг. 6) длиной от долей до нескольких миллимикрон. Ширина пластинок изменяется в более широких пределах, так как при диспергировании они могут расщепляться на более узкие пластинки (до десятых долей миллимикрона и менее).

Электроннограммы от базисных плоскостей отдельных пластинок содержат густую сетку расположенных по псевдогексагональному закону рефлексов. Однако анализ дифракционных картин показал, что в действительности гексагональный закон их распределения нарушается; величина нарушения несколько меняется от частицы к частице. Расчеты дифракционных картин позволили определить параметры ромбической элементарной ячейки: $a = 8,52 \text{ \AA}$, $b = 15,1 \text{ \AA}$, $c = 14,1 \text{ \AA}$ ($d_{002} \approx 7,05 \text{ \AA}$), эту фазу мы по величине c называем 14 \AA -бёрнесситом. Установленные значения параметров элементарной ячейки практически совпадают с таковыми искусственного Na-бёрнессита: $a = 8,54$; $b = 15,39$; $c = 14,26 \text{ \AA}$ [13]. Незначительные отличия параметров b и c , по-видимому, объясняются соответственно различной степенью вакантности октаэдрических слоев и частичной дегидратацией бёрнессита в вакууме электронного микроскопа. Микронзондовый анализ отдельных пластинчатых микрокристаллов бёрнесситов показал, что в частицах природного 14 \AA -бёрнессита изученных микроконкреций главные элементы катионной группы представлены марганцем и кальцием. Это позволяет сделать заключение, что обнаружен-



Р и с. 6. Электронно-микроскопическая фотография 14А Са-бёрнессита



Р и с. 7. Электронно-микроскопическая фотография частиц тодорокита (Куба, месторождение Чарко-Редондо)

ный, авторами структурный аналог Na-бёрнессита является Ca-содержащим 14 Å бёрнесситом.

Для второй фазы более характерными являются изометричные или слегка удлинённые пластинки с размерами от долей до нескольких мкм. Электронограммы от их базисных плоскостей содержат редкую гексагональную сетку hk рефлексов. На многих дифракционных картинах от загнутых краёв пластинок помимо рефлексов hk и $00l$, имеются пространственные рефлексы hkl . Расчёты электронограмм показали, что вторая фаза характеризуется параметрами гексагональной элементарной ячейки $a = 2,84 \text{ \AA}$ и $c = 7,07 \text{ \AA}$. Микрорентгеноспектральный анализ отдельных пластинок этого минерала выявил присутствие в нём лишь марганца и кальция. Эти данные позволили отнести фазу 2 к рансеиту (Ca-бёрнесситу).

Тодорокит. Выделения тодорокита наблюдаются в продуктах континентального выветривания, осадочных рудах марганца, в океанических железо-марганцевых конкрециях и корках. По И. Страчеку с соавторами [24], тодорокит имеет приближённую формулу $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Mn}^{2+}) (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6 \cdot \text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вариации содержаний Mn^{4+} и Mn^{2+} или Mn^{3+} в тодороките не изучены. Сингония минерала ромбическая (или моноклинная, β около 90°), $a = 9,75 \text{ \AA}$, $b = 2,84 \text{ \AA}$ и $c = 9,59 \text{ \AA}$; в электронно-микроскопических препаратах минерал представлен тонкими пластинками по (001) , нередко вытянутыми вдоль оси b .

Характерные для тодорокита тройниковые сростания образуют сетки из шестиугольников, треугольников или ромбов (фиг. 7). Электронограммы, полученные от тройниковых сростаний, представляют суперпозицию трех дифракционных картин, повернутых друг относительно друга на угол 120° . По данным микродифракции электронов, базисной у пластинок тодорокита является грань (001) .

Картины дифракции электронов изученных авторами тодорокитов, показывают, что помимо тодорокита с параметрами $a = 9,75$, $b = 2,84$, $c = 9,59$, обнаруженного во многих месторождениях (фиг. 8), в природе встречаются тодорокиты с $a = 14,6$ (фиг. 9) в образцах из Тихого океана и Бакала и $24,38 \text{ \AA}$ — в образцах из Бакала и Стерлинг—Хилла (при тех же значениях b и c). Макроскопически и по виду частиц на электронно-микроскопических снимках такие тодорокиты не отличаются от тодорокитов с $a = 9,75 \text{ \AA}$. Различие между величинами параметра a тодорокитов можно установить на электронно-микроскопических изображениях их узловых плоскостей (110) (фиг. 8, 9). Анализ отдельных пластинок тодорокитов с различными значениями параметра a , выполненный на электронном микроскопе JEM-100С с помощью микрозондовой приставки Кевекс (спектрометр энергетической дисперсии) указал на близость их химического состава. Различие рентгеновских характеристик указанных тодорокитов проявляется лишь в вариациях межплоскостных расстояний некоторых пространственных рефлексов hkl , по которым можно судить об истинном значении параметра a . Интенсивные же рефлексы $hk0$ и $00l$ структурных разновидностей тодорокита приблизительно отвечают одним и тем же значениям межплоскостных расстояний [4].

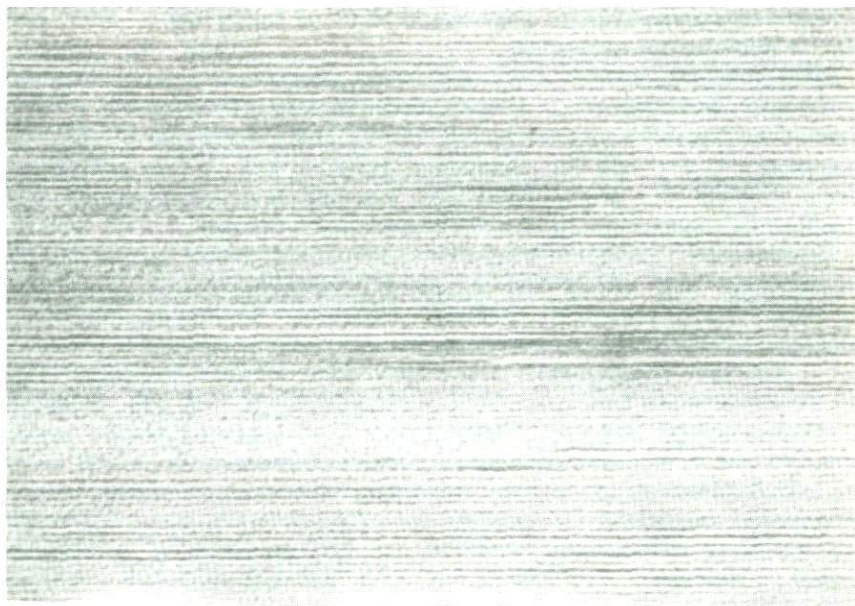
Значения параметра a членов группы тодорокита (9,75; 14,6; 24,38 Å) кратны величине 4,88 Å ($4,88 \times 2 = 9,76$; $4,88 \times 3 = 14,6$; $4,88 \times 5 = 24,4$ Å). Различия в этом параметре четко фиксируются частотой расположения рефлексов вдоль оси a^* . Так, на электронограмме, отвечающей плоскости (001) тодорокита с параметром $a = 9,75$ Å, между интенсивными рефлексами, образующими в совокупности псевдогексагональную сетку, в направлении оси a^* располагаются по три менее интенсивных рефлекса. Индекс первого интенсивного рефлекса в направлении оси a^* будет 4,00. На дифракционной картине тодорокита с $a = 14,6$ Å между сильными рефлексами наблюдаются по пяти отражений. В этом случае рефлекс с $d = 2,44$ Å в направлении оси a^* характеризуется символом 600. На электронограмме тодорокита с $a = 24,40$ Å между интенсивными отражениями в направлении оси a^* четко фиксируются по четыре более слабых рефлекса, которые при отсутствии других дополнительных рефлексов определяли бы центрированную ячейку и закон погасания для плоскости (001) $^* - n + k = 2n$, где n — четное число. Однако на дифракционных картинах тодорокита с $a = 24,38$ Å на середине расстояния между сильными рефлексами имеется пятый слабый рефлекс, который нарушает центрированность элементарной ячейки и показывает, что в действительности она является примитивной. В данном случае интенсивный рефлекс с $d = 2,44$ Å, находящийся на оси a^* , будет иметь символ 10.0.0.

Тодорокит с параметром $a = 14,6$ Å обнаружен в виде различных под биноклярном сплошных выделений в ядре железо-марганцевого желвака со дна Тихого океана. Макроскопически-чешуйчатый тодорокит из Бакальского месторождения оказался состоящим из тройниковых сростаний двух тодорокитов — соответственно с параметрами $a = 14,6$ и 24,4 Å. Тодорокиты с параметром $a = 24,4$ Å обнаружены в музейном образце из Стерлинг-Хилла (США) и образце из месторождения Тахта—Карача в Средней Азии.

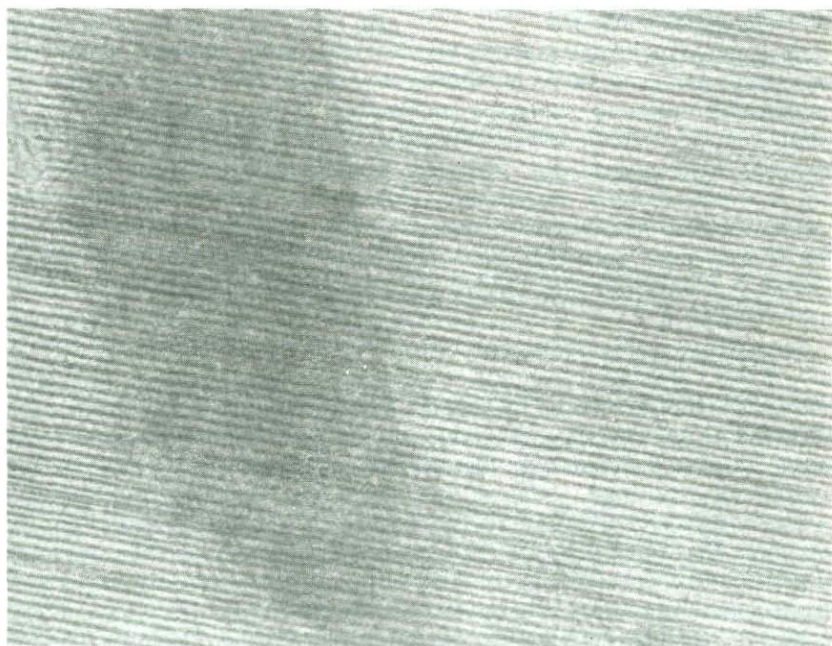
Таким образом, тодорокиты могут характеризоваться элементарными ячейками, различающимися прежде всего по параметру a , который кратен величине 4,88 Å. Можно предполагать, что существуют тодорокиты, характеризующиеся другими, кратными 4,88 Å параметрами a , например, $a = 4,88 \times 1$, $a = 4,88 \times 4 = 19,5$ Å.

Возможными причинами вариации параметра a и возникновения тодорокитовых сверхструктур являются некоторые различия в составе тодорокитов и локальных условиях их кристаллизации.

В отличие от вернадита неизменный тодорокит содержит больше Mn^{2+} или Mn^{3+} , что согласуется с предствлением о более низких значениях Σh среды, в которой образуется тодорокит [15]. Обычно превращение тодорокита (при окислении Mn^{2+} до Mn^{4+}) в вернадит (δ - MnO_2). Даже после полного замещения тодорокита вернадитом характерное для него волокнистое или чешуйчатое строение сохраняется; поэтому продукты частичного или полного замещения тодорокита вернадитом без детальных электронно-микроскопических исследований принимаются за тодорокит. Обычны как частично замещенные вернадитом тодорокиты, так и полные псевдоморфозы вернадита по тодорокиту.



Р и с. 8. Прямое электронно-микроскопическое изображение узловых плоскостей (100) тодорокита с $a = 9,75 \text{ \AA}$



Р и с. 9. Прямое электронно-микроскопическое изображение узловых плоскостей (100) тодорокита с $a = 14,6 \text{ \AA}$

Вследствие вернадитизации содержание Mn^{4+} в сравнении с Mn^{2+} или Mn^{3+} в тодорокитах возрастает.

Целесообразно принять для структурных разновидностей тодорокитов следующие обозначения с учетом возможности обнаружения в природе или продуктах синтеза новых членов этого семейства минералов: тодорокит I, $a = 4,88 \text{ \AA}$; тодорокит II, $a = 4,88 \text{ \AA} \times 2$; тодорокит III, $a = 4,884 \text{ \AA} \times 3$; тодорокит IV, $a = 4,88 \times 4$; тодорокит V, $a = 4,88 \times 5$. Тодорокиты II, III и V обнаружены в природе.

Заключение. Вернадит представляет минерал со слабо упорядоченной структурой; его синтетический аналог описывался под названием $\delta - MnO_2$. Часть выделений природного вернадита описана под названием бёрнессита. Однако приведенные в статье данные показывают, что бёрнессит и вернадит представляют самостоятельные минеральные виды и не могут описываться под одним и тем же названием. Оба они относятся к гексагональной сингонии. Параметры их элементарной ячейки одинаковы по оси a , но резко различны по оси c ; бёрнессит $- a = 2,87^\circ$ $c = 7,05 \text{ \AA}$ (параметр c находящегося в естественном состоянии бёрнессита может изменяться в зависимости от присутствия в его структуре тех или иных межслоевых катионов от $7,31$ до $7,08 \text{ \AA}$ и, возможно, менее); вернадит: $a = 2,86^\circ$, $c \sim 4,7 \text{ \AA}$. Монокристалльные частицы того и другого различимы лишь под электронным микроскопом. Рансееит имеет структуру того же типа, что и бёрнессит, но отличается высоким содержанием кальция. Впервые авторами среди природных образований установлен 14 \AA -бёрнессит, аналоги которого ранее были получены в искусственных условиях.

Показано, что помимо ранее описанного рядом авторов тодорокита с параметрами $a = 9,75 \text{ \AA}$, $b = 2,84 \text{ \AA}$, $c = 9,59 \text{ \AA}$ в природе встречаются тодорокиты, параметр которых составляет $14,6$ и $24,38 \text{ \AA}$ при тех же значениях b и c . Морфологически тодорокиты с разными параметрами a практически не отличаются. Значение параметра a тодорокитов кратно $4,88 \text{ \AA}$. Предлагаются следующие обозначения реально существующих и теоретически возможных тодорокитов (в скобках указаны кратные $4,88 \text{ \AA}$ значения параметра a): тодорокит I ($4,88 \text{ \AA}$); тодорокит II ($9,76 \text{ \AA}$); тодорокит III ($14,64 \text{ \AA}$), тодорокит IV ($19,52 \text{ \AA}$); тодорокит V ($24,4 \text{ \AA}$).

А B S T R A C T

Birnessite and vernadite ($\delta - MnO_2$) are different mineral species. The parameter of their hexagonal lattice a_0 is practically identical but parameters c differ substantially (vernadite $- a_0 = 2,86$, $c_0 \sim 4,7 \text{ \AA}$; birnessite $- a_0 = 2,87$, $c_0 = 7,08 - 7,31 \text{ \AA}$). Rancieite has the same structure as birnessite but it is enriched in Ca interlayers. For the first time the 14 \AA -birnessite has been discovered which represents the analogue of an artificial product with the parameter $c_0 = 14 \text{ \AA}$. In addition to the previously described todorokite with the parameter $a_0 = 9,75$, $b_0 = 2,84$ and $c_0 = 9,59 \text{ \AA}$ in the natural environment todorokites with the parameter $a_0 = 14,64$ and $24,38 \text{ \AA}$ occur; the parameters b_0 and c_0 of these new todorokites are the same as for todorokite with $a_0 = 9,75 \text{ \AA}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бетехтин А.Г. Южно-Уральские марганцевые месторождения как сырьевая база Магнитогорского металлургического комбината. — Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 30. Сер. руд. месторожд., № 4.
2. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С., Березовская В.В., Сивцов А.В. О вернадите. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 6, с. 5—19.
3. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С., Сивцов А.В. К характеристике бернессита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 9.
4. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцов А.В., Березовская В.В. О структурных разновидностях тодорокита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 11.
5. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцов А.В., Березовская В.В. О новых минеральных фазах океанических марганцевых микроконкреций. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1.
6. Bardossy G., Brindley G. Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. — Amer. Mineral, 1978, vol. 63, N 7/8, p. 762—767.
7. Bricker O. Some stability relations in the system Mn—O₂—H₂O at 25° and one atmosphere total pressure. — Amer. Mineral., 1965, vol. 50, N 9, p. 1296—1354.
8. Brown F.H., Pabst A., Sawyer D.L. Birnessite on colemanite at Boron, California. — Amer. Mineral., 1971, vol. 56, N 5/6, p. 1057—1064.
9. Buser W., Graf P., Feitknecht W. Beitrag zur Kenntnis der Mangan (II) manganite und des δ-MnO₂. — Helv. chim. acta, 1954, vol. 37, N 7, S. 2322—2333.
10. Finkelman R.B., Evans H.T., Matzko J.J. Manganese minerals in geodes from Chihuahua, Mexico. — Miner. Mag., 1974, vol. 39, N 305, p. 549—558.
11. Fleisher M., Richmond W.E. The manganese oxide minerals: a preliminary report. — Econ. Geol., 1943, vol. 38, N 4, p. 269—286.
12. Frondel O., Mervin O.B., Ito J. New data on birnessite and hollandite. — Amer. Mineral., 1960, vol. 45, N 7/8, p. 871—875.
13. Giovanoli R., Bürki P., Giuffredi M., Stumm W. Layer structured manganese oxide hydroxides. IV: The busserite group; structure stabilization by transition elements. Chimia, 1975, vol. 29, f. 12, p. 517—520.
14. Giovanoli R., Stähli E., Feitknecht W. Über Oxyhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 2. Mangan—Manganat (IV). — Helv. chim. acta, 1970, vol. 53, p. 453—464.
15. Glasby G.P. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. — Mar. Geol., 1972, vol. 13, p. 57—72.
16. Glover E.D. Characterization of marine birnessite. — Amer. Mineral, 1977, vol. 62, N 3/4, p. 278—285.
17. Jones L.H.P., Milne A. Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. — Miner. Mag., 1956, vol. 31, N 235, p. 283—288.
18. Koljonen T., Lahermo P., Carlson L. Origin, mineralogy and geochemistry of manganese-rocks and ferruginous precipitates found in sand gravel deposits in Finland. — Bull. Geol. Soc. Finl., 1976, vol. 48, p. 111—135.
19. Levinson A.A. Birnessite from Mexico. — Amer. Min., 1962, vol. 47, N 5/6, p. 790—791.
20. Perceil E.A. Nouvelle données sur la rancieite au Rancié. — C.r. Acad. sci. Paris, Ser. D., 1967, t. 264, N 10, p. 1241—1248.
21. Perceil E.A., Périnet G., Picot P. La birnessite dans les gisements manganifères Pyrénéens. Sa place dans la paragenèse et son origine. — Bull. Soc. franç. miner. et crist., 1974, t. 97, p. 475—478.
22. Richmond W.E., Fleischer M., Mrose M. Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite. — Bull. Soc. franç. miner. et crist., 1969, vol. 92, N 2, p. 191—195.
23. Sorem R.K., Gunn D.W. Mineralogy of manganese deposits, Olympic Peninsula, Washington. — Econ. Geol., 1971, vol. 62, N 1, p. 22—81.
24. Straczek J.A., Horen A., Ross M., Warsaw Ch. M. Studies on manganese mineral oxides. IV. Todorokite. — Amer. Mineral., vol. 45, 1960, p. 1174—1184.

С.В. МАЛИНКО

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ БОРА В СКАРНАХ — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БОРНОГО СЫРЬЯ

Исследования последних двух десятилетий существенно расширили представления об эндогенном борном оруденении, о связи с известковыми скарнами лишь боросиликатов, а с магнезиальными — боратов Mg и Fe. К настоящему времени открыто 15 новых минералов бора, преимущественно в скарных месторождениях Советского Союза. Эти минералы представлены кальциевыми и магнево-кальциевыми боратами и карбонато-боратами. Бораты подобного состава, как и карбонато-бораты в эндогенных месторождениях, ранее не были известны.

Кальциевые бораты:

Кальциборит	$\text{Ca}_2[\text{BO}_3\text{BO}]_2$
Сибирскит	$\text{Ca}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$
Коржинскит	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Уралборит	$\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$
Вимсит	$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$
Нифонтовит	$\text{Ca}_3[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Фроловит	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$
Пентагидроборит	$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Гексагидроборит	$\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Солонгоит	$\text{Ca}_2[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_4]\text{Cl}$
Ольшанскит	$3\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Магнево-кальциевые бораты:

Курчатовит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Mn})[\text{B}_2\text{O}_5]$
Федоровскит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Mn})_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot (\text{OH})_4$

Карбонато-бораты:

Сахаит	$\text{Ca}_4\text{Mg}_{16}(\text{BO}_3)_{26}(\text{CO}_3)_{16}\text{Cl}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Боркарит	$\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot (\text{CO}_3)_2$

Кальциевые бораты — кальциборит, коржинскит, уралборит, вимсит, нифонтовит, фроловит, пентагидроборит и гексагидроборит составляют неизвестную ранее в минералогии группу метаборатов кальция с отношением $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1$. Кроме безводного кальциборита, в эту группу входят минералы, содержащие воду (от одной молекулы на формульную единицу в коржинските до шести — в гексагидроборите). Повышение содержания воды в метаборатах кальция сопровождается понижением их плотности, твердости, показателей преломления, температур дегидратации; меняются и метаборатные радикалы: во фроловите это изолированные ортотетразды $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ в пентагидроборите — диортогруппы $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, в нифонтовите — тройные изолированные кольца $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_6]^{3-}$, в уралборите — островные постройки из четырех $[\text{BO}_4]^{2-}$ -тетраэдров — $[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]^{4-}$ в вимсите цепочки пироксенового типа $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$, а в кальциборите — метаборатные цепочки из $[\text{BO}_4]^{2-}$ -тетраэдров, инкрустированные BO_3^{3-} -треугольниками с об-
160

щим борокислородным радикалом $[B_4O_8]^{4-}$. Вимсит и уралборит имеют одинаковые формулы, но боратные радикалы в них различные [8].

Из водных метаборатов кальция наиболее распространены: фроловит, пентагидроборит и гексагидроборит.

Магниево-кальциевые бораты в скарнах представлены двумя новыми минералами — курчатовитом и федоровскитом. Оба они относятся к изоморфным сериям с переменным отношением Mg: $(Mn^{2+} + Fe^{2+})$. Это установлено изучением серии образцов ряда роуита $Ca_2Mn_2[B_4O_7(OH)_2](OH)_4$ федоровскита $Ca_2Mg_2[B_4O_7(OH)_2](OH)_4$ [4], составом и свойствами курчатовита из разных месторождений [1–3], включая синтезированный курчатовит и его марганцевые аналоги [6–7]. Вариации содержания различных катионов в курчатовите отражают геохимическую специфику среды его образования. В природе установлены две модификации курчатовита — ромбическая и моноклинная. Учитывая данные рентгеноструктурных исследований, следует ожидать обнаружения других родственных курчатовиту структур [9, 10].

Установление новой железистой разновидности сахаита [2] позволяет предполагать существование в природе новой изоморфной серии карбонато-боратов, в которой, по аналогии с известными представлениями о структурных соотношениях минералов ряда сахаит-харкерит [12], возможны группы $[Fe^{3+}(SiO_4)_4]$, подобные указанным для харкерита группам $[Al(SiO_4)_4]$.

Многочисленность находок новых минералов бора, в том числе в различных регионах СССР, свидетельствует о широком распространении кальциевых и магниево-кальциевых боратов и карбонато-боратов в природе. Так, курчатовит установлен в Бурятии, Центральном Казахстане, на Урале и в Полярной Якутии; федоровскит — в Бурятии и в Центральном Казахстане; сахаит и боркарит — в Полярной Якутии, Бурятии, Центральном Казахстане [11]; кальциборит — на Урале и в Центральном Казахстане; фроловит и пентагидроборит — на Урале, в Бурятии и Центральном Казахстане; уралборит и вимсит — на Урале и в Бурятии.

Постоянство ассоциаций новых минералов бора, сходные условия их нахождения и значительное развитие в отдельных месторождениях — характерные черты нового типа эндогенной борной минерализации, генетически и пространственно связанной с известковыми скарнами.

Для всех известных месторождений и проявлений характерна определенная совокупность новых минералов — кальциевых боратов, магниево-кальциевых боратов и карбонатоборатов. Эти минералы находятся в различных количественных соотношениях, характеризуются разнообразными парагенезисами и нередко отличаются существенными вариациями состава и свойств, которые зависят от условий минералообразования. Наиболее резко отличаются ассоциации борных минералов в контактах с известняками и с доломитами. В контактах с известняками возникают в высокотемпературных условиях — кальциборит, сибирскит, в более низкотемпературных — водные метабораты кальция; в сростании с кальциборитом в резко подчиненных количествах встречается курчатовит, появление которого, по-видимому, обусловлено примесью доломитовой составляющей в известняках.

При замещении кальцифиров и магнезиальных скарнов появляются магнево-кальциевые бораты и карбонато-бораты: курчатовит, минералы ряда роуит — федоровскит, сахаит, боркарит. Поскольку в природе карбонатные породы, подвергающиеся скарнированию, характеризуются различными содержаниями кальциевой и магнезиевой составляющих, при их определенных количественных соотношениях возможно возникновение как кальциевых, так и магнево-кальциевых высокотемпературных боратов и карбонато-боратов. Количественные соотношения кальциевых и магнево-кальциевых минералов бора в этих ассоциациях, по-видимому, зависят от содержания соответствующих компонентов в карбонатных породах. При понижении температуры гидротермальных растворов в зонах борной минерализации этого типа возникает ряд специфических кальциевых гидратированных боратов (водные метабораты кальция, сояонгоит, ольшанскит) и единственный известный в данной ассоциации магнезиевый борат — ссайбелиит; магнево-кальциевые соединения бора в этих условиях не образуются. Формирование гидратированных боратов кальция происходит на самых поздних стадиях минералообразования за счет бора ранее отложенных боратов и карбонато-боратов.

Поскольку минеральные ассоциации высокотемпературных эндогенных боратов в целом соответствуют метасоматическим формациям, в генетической связи с которыми развивается боратовое оруденение, они могут рассматриваться как типоморфные. Так, ассоциация кальциборит + + сибирскит типоморфна для контактов с известняками; курчатовит + + сахаит + федоровскит + боркарит — для контактов с магнезиальными породами. Низкотемпературные ассоциации боратов, в равной мере встречающихся в месторождениях различных формаций, не являются типоморфными.

Опыт изучения в одном из месторождений Восточной Сибири боратового оруденения нового типа показал, что руды, сложенные новыми минералами бора, образуют в природе промышленные залежи и обладают хорошими технологическими свойствами. В этом месторождении боратовое оруденение связано с зонами частичного замещения кальцифиров и магнезиальных скарнов; бораты приурочены к прерывистой линзовидной скарново-рудной залежи, вытянутой вдоль контакта с гранитами. Своеобразие боратовой минерализации в данном месторождении заключается в совместном нахождении кальциевых, магнезиевых, железо-магнезиевых, магнево-кальциевых и магнево-марганцево-кальциевых боратов и карбонато-боратов. По главным минералам руды этого типа названы курчатовит-сахайтовыми [5]. Для них характерно весьма неравномерное распределение курчатовита и сахаита. Выделяются разновидности руд с преобладанием того или другого из этих минералов. Кроме курчатовита и сахаита, руды содержат в подчиненных количествах другие магнево-кальциевые соединения бора — федоровскит и боркарит, а также магнезиевые и железо-магнезиевые бораты — людвигит, ссайбелиит, спорадически встречаются суанит, сингалит, котоит. Кальциевые бораты в курчатовит-сахайтовых рудах образовались позже магнево-кальциевых боратов и карбонато-боратов, для них типично большое разнообразие минералов: фроловит, вимсит, уралборит, пентагидроборит, гексагидроборит, канит,

солонгоит. В боратовых рудах распространен кальцит, в основном входящий в состав реликтов кальцифиров. Скарновые минералы, среди которых преимущественно распространены хондродит, клиногумит, пироксен, гранат и везувиан в рудах обычно встречаются в небольших количествах. Местами в ассоциации с боратами наблюдается свабит. Из гипогенных сульфидов и окислов наиболее развиты магнетит и сфалерит, изредка встречаются гематит, алабандин, в единичных зернах — вюртцит, касситерит. Курчатовит — сахаитовые руды этого месторождения содержат 15—20% V_2O_5 , преимущественно в курчатовите.

Геологические, минералогические и технологические исследования позволяют считать боратовые руды нового типа перспективными для промышленного использования.

АБСТРАКТ

In the paper the information on the discovery of new boron minerals in skarn deposits during the last 20 years is summarized. The new boron minerals form the earlier unknown group of the calcium metaborates, which includes 8 mineral species, new isomorphous series of magnesium — calcium borates with isomorphism between magnesium and divalent manganese and iron (the series of rowite — fedorovskite, kurchatovite). The numerous discoveries of new boron minerals and the experience of the study of borate mineralization at one of the skarn deposits of Eastern Siberia allow to conclude that the borate ores of the new type are the perspective source of the boron raw material.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малинко С.В., Лисицын А.Е., Дорофеева К.А., Островская И.В., Шашкин Д.П. Курчатовит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
2. Малинко С.В., Столярова Т.И., Юркина К.В., Лисицын А.Е. О составе и свойствах курчатовита и сахаита в скарнах Саянского рудного поля. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, ч. 107, вып. 3.
3. Малинко С.В., Шашкин Д.П., Юркина К.В., Быков В.П. Новые данные о курчатовите. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 6.
4. Малинко С.В., Шашкин Д.П., Юркина К.В. Федоровскит — новый минерал бора — и изоморфный ряд роуита-федоровскита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 1.
5. Малинко С.В., Цыденова Д.Э. О новом типе эндогенных борных руд. — Разведка и охрана недр, 1970, № 9.
6. Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение системы $MgO-CaO-V_2O_5-H_2O$ в гидротермальных условиях. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
7. Николайчук Г.В., Некрасов И.Я., Шашкин Д.П. Гидротермальный синтез курчатовита в системе $CaO-MgO-V_2O_5-H_2O$. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 4.
8. Симонов М.А. Кристаллические структуры большой группы природных Са, Mg(Mn)-боратов и некоторых синтетических. — Вестн. МГУ, 1975, № 3.
9. Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического Mn-курчатовита $CaMn[B_2O_5]$. — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1.
10. Якубович О.В., Симонов М.А., Белоконева Е.Л., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. Кристаллическая структура Са, Mg-диортобората (пиробората) курчатовита $CaMg[B_2O_5]$. — Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 4.

11. Дон Ли. О боркарите в Холдоне.-Чечжиль гва чири, 1966, 7, № 3, с. 1—4. На кор. яз., рез. на рус. яз.
12. Machin M.P., Miede G. $[Al(SiO_4)_4]^{13-}$ tetrahedral pentamers in harkerite. — Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., Janrg., 1976, H. 5.

УДК 549.0

А.П. ХОМЯКОВ

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ГЛУБИННЫХ ЗОН ЛОВОЗЕРСКОГО И ХИБИНСКОГО МАССИВОВ

Среди дериватов нефелиновых сиенитов особым разнообразием минералов характеризуются пересыщенные щелочами, летучими и редкими элементами пегматоидные образования — уссингитовые, содалитовые и т.п., выделяемые под названием ультраапатитовых (ультращелочных) пегматитов и гидротермалитов [1, 4, 22]. Наиболее широко они представлены в щелочных массивах Кольского полуострова и Гренландии, где сопровождают месторождения редкометального и фосфатного сырья, а также слагают штоки и пластообразные тела с минералами Ti, Nb, Zr, TR. До недавнего времени из этих образований преимущественно исследовались те, которые обнаружены в верхних частях массивов: они интенсивно изменены и содержат малостойкие водно-растворимые силикаты, фосфаты, сульфаты, карбонаты и галогениды натрия.

В последние годы подобные образования были вскрыты буровыми скважинами и горными выработками ниже зоны выветривания на значительной глубине. В этих телах сотрудниками ИМГРЭ и Геологического института Кольского филиала АН СССР за период с 1972 по 1975 г. были установлены 18 новых минералов (табл. 1) [2—17, 19—21, 23—28].

В 1976—1978 гг. автором были сделаны многочисленные повторные находки указанных минералов, причем цирсиналит и натрофосфат, первоначально найденные в Хибинах, обнаружены в Ловозерском массиве, а казаковит, натисит и натросилит, установленные в Ловозере, встречены в Хибинском массиве. Кроме того, в этих массивах впервые для территории СССР автором или при его участии установлены эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$, макатит $Na_2Si_4O_9 \cdot 5H_2O$, илерит $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 3H_2O$ (Ловозеро) эвальдит $Ba(Na, Ca, TR)(CO_3)_2$, пирссонит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, эйтелит $Na_2(Mg, Fe)(CO_3)_2$, мерлиноит $(K, Ba)_2(Al_3Si_5)O_{16} \cdot 5H_2O$ (Хибины), шортит $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, гейдоннеит $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ (Ловозеро; Хибины) и ранее не отмечавшиеся в этих объектах расвумит KFe_2S_3 , троилит FeS , тригональный молибденит, сидерит (в Ловозере) чкаловит $Na_2BeSi_2O_6$, тенардит Na_2SO_4 , гейлюссит $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$, нордстрандит $Al(OH)_3$, брукит (в Хибинах), нейборит $NaMgF_3$ (в Ловозере и Хибинах).

¹ Сидоренкит, витусит и ольгит установлены автором совместно с Е.И. Семеновым, минерал № 8 — совместно с Ю.П. Меньшиковым, минерал № 13 — совместно с норвежским исследователем Г. Рааде [24, 30], минералы № 14 и 15 — совместно с Ю.С. Кобяшевым.

Таблица 1

Новые минералы Ловозерского и Хибинского массивов, описанные в 1972–1975 гг.

Название	Формула	Лит. источник
I. Фосфаты		
Натрофосфат	$\text{Na}_7(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	[10]
Фосинаит	$\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{TR})_{1-x}\text{SiO}_3\text{PO}_4$	[13]
II. Силикаты		
Хибинскит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	[25]
Цирсиналит	$\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	[11, 23]
Коашвит	$\text{Na}_6\text{CaTiSi}_6\text{O}_{18}$	[12, 23]
Казаковит	$\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$	[23, 27]
Борнеманит	$\text{Na}_7\text{BaTi}_2\text{NbPSi}_4\text{O}_{21}\text{F}$	[6, 14]
Вуоннемит	$\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{O}_{25}\text{F}$	[3, 28]
Пенквилксит	$\text{Na}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[5, 20]
Ильмайокит	$\text{Na}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[2]
Зорит	$\text{Na}_2(\text{Ti}, \text{Nb})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[17]
Раит	$\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{Si}_8(\text{O}, \text{OH})_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	[17]
Ловдарит	$\text{Na}_3\text{KBe}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[15, 26]
Натисит	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$	[16]
Натросилит	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	[19]
Сажинит	$\text{Na}_3\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	[8]
Лапландит	$\text{Na}_4\text{CeTiPSi}_7\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	[7]
Умбозерит	$\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{Th}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH})$	[9]

П р и м е ч а н и е. Натрофосфат, хибинскит, цирсиналит и коашвит первоначально установлены в Хибинском массиве, фосинаит и вуоннемит — одновременно в двух массивах, остальные минералы установлены в Ловозерском массиве. Химические формулы натрофосфата, фосинаита, казаковита, вуоннемита и умбозерита изменены по сравнению с первоначальными в соответствии с результатами дополнительных исследований.

Детальное исследование ультраагпаитовых ассоциаций позволило автору за последние три года выявить дополнительно около 30 неизвестных науке минералов¹, охарактеризованных в табл. 2, в том числе десять новых представителей класса фосфатов. Большая их часть еще не получила официальных названий.

Сидоренкит $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ установлен в содалит-канкринитовых пегматитах Ловозерского массива (гора Аллуайв) в тесной ассоциации с виллиомитом, когаркоитом, волокнистым эгирином [29]. Минерал назван в честь одного из основателей Кольского филиала АН СССР, академика А.В. Сидоренко. Подтвержден повторной находкой в Хибинском массиве, где найден в аналогичной ассоциации. Минерал образует неправильной формы зерна и кристаллы до 2 см, похожие на спичечный коробок и обычно вытянутые вдоль оси *c*. Наиболее развиты грани [100], [010], реже [001]. Цвет бледно-розовый. Водяно-прозрачный. Блеск стеклянный. Сильно электромагнитен. Хрупкий, твердость около 2. Слайность совершенная по (100) и (010), несовершенная по (001), $a = Ng$, $b = Np$, $c = Nm$. Растворяется со вскипанием в кислотах. Диссоциирует в атмосфере азота при

Таблица 2

Новые минералы Ловозерского и Хибинского массивов

Название, формула	Сингония	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$
I. Фосфаты, карбонаты				
1. Сидоренкит $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$	Монокл.	8,979	6,729	5,150
2. Витусит $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$	Ромбич.	13,96	18,68	5,36
3. Ольгит $\text{Na}(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{PO}_4)$	Триг.	5,558	5,558	7,037
4. $\text{Na}(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{PO}_4) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Куб.	10,559	10,559	10,559
5. $\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Ba})_4(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Триг.	7,05	7,05	41,19
6. Накафит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{F}$	Ромбич.	10,644	24,423	7,098
7. Олимпит $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$		10,154	14,819	10,143
8. $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)$	По рентгенограмме порошка идентично			
9. $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	По рентгенограмме порошка идентично			
10. Клинофосинат $\text{Na}_3\text{CaSiO}_3(\text{PO}_4)$	Монокл.	7,303	12,201	14,715
11. $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$	Кубич.	13,962	13,962	13,962
II. Силикаты				
12. Паракелдышит $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	Триклин.	9,31	5,42	6,66
13. $\text{NaNZr}(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—
14. $\text{KZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})(\text{I})$	Ромбич.	10,27	13,30	7,22
15. $\text{KZrSi}_2\text{O}_6(\text{OH})(\text{II})$	"	10,34	13,29	14,55
16. $\text{Na}_6\text{FeTi}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	Триг.	10,16	10,16	13,02
17. $\text{Na}_3\text{MnTi}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]$	"	10,016	10,016	12,885
18. $\text{Na}_3\text{FeTi}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]$	"	10,016	10,016	12,885
19. Имандрит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2$	Ромбич.	7,426	10,546	10,331
20. $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{Si}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триг.	14,58	14,58	21,08
21. $\text{NaMn}[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Триг.	14,58	14,58	37,8
22. $\text{NaFe}_2^+\text{Fe}_3^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$	—	—	—	—
23. $\text{Na}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—
24. Кальборсит $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Cl}$	Тетраг.	9,851	9,851	13,060
25. $\text{Na}_2\text{CaTi}_2\text{O}(\text{SiO}_4)_2(\text{CO})_3$	Ромб. (?)	—	—	—
26. $\text{Na}_3\text{CeTiSi}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	—	—	—
27. Ревдит $\text{Na}_2(\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Трикл.	27,54	10,01	6,96

Примечания. Сидоренкит $\beta = 90^\circ 06'$; минерал № 10 $\beta = 91^\circ 56'$, паракелдышит $\alpha = 94^\circ 15'$, $\beta = 115^\circ 20'$, $\gamma = 89^\circ 35'$; минерал № 27 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97^\circ 15'$, $\gamma = 100^\circ 28'$; минералы № 2, 4, 22, 23, 25–27 установлены в Ловозерском массиве, № 5–7, 14–16, 18, 19, 24; — в Хибинском массиве, остальные в том и другом массивах.

790–830°C, на воздухе — при 720°C. Моноклинный (псевдоромбический), $a_0 = 8,979$, $b_0 = 6,729$, $c_0 = 5,150 \text{ Å}$; $\beta = 90^\circ 06'$, $z = 2$. Пространственная группа $C_{2h}^2 = P2_1/m$ или $C_{2h}^2 = P2_1$. Наиболее сильные линии на дифрактограмме: 8.97(20)(100), 3.36(100)(020, 201, $\bar{2}01$), 2.99(12)(300), 2.69(15)(220, 121, $\bar{1}21$), 2.243(12)(400), 1.682(20)(040). Кристаллизуется из богатых летучими компонентами остаточных силикатно-солевых жидкостей. Химическим и, вероятно, структурным аналогом сидоренкита является брэдлийит $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ из метаморфизованных соленосных (содовых) отложений формации Грин Ривер в шт. Вайоминг (США).

Плотн.	n_p	n_m	n_g	2V	Сильные линии на рентгеновской порошковой диаграмме
2,90	1,521	1,563	1,585	68 (-)	8,97, 3,36, 2,99, 2,69, 2,243, 1,682
3,60	1,602	1,650	1,654	30 (-)	6,51, 4,61, 3,49, 2,798, 2,692, 2,133, 1,937
3,94	1,619	1,623	1,623	0 (-)	3,97, 2,842, 2,763, 1,980, 1,607
2,05	1,502	1,502	1,502	-	5,21, 4,67, 3,49, 2,54, 1,953
3,13	1,577	1,578	1,578	0 (-)	13,8; 3,54, 3,43, 3,06, 2,804, 2,746, 2,724
2,85	1,508	1,515	1,520	80 (-)	3,054, 3,049, 2,649, 2,005, 1,762
2,85	1,510	1,510	1,512	46 (+)	4,18, 3,58, 2,582, 2,531, 2,433, 1,472
чен синтетическому $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4)$					4,00, 3,86, 2,812, 2,730, 1,919, 1,750
чен синтетическому $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					8,36, 5,29, 4,62, 3,36, 3,23, 2,86
2,88	1,557	1,561	1,567	80 (+)	2,724, 2,639, 2,550, 2,031, 1,838, 1,823
2,79	1,550	1,550	1,550	-	4,18, 2,68, 2,47, 1,614, 1,351
3,33	1,670	1,697	1,718	83 (-)	4,22, 4,17, 3,96, 2,91, 2,704, 2,671, 2,645
3,28	1,670	1,704	1,719	70 (-)	6,48, 3,94, 3,40, 3,03, 2,974, 2,743, 2,268
2,99	1,596	1,610	1,619	80 (-)	8,12, 6,64, 4,06, 3,31, 3,02, 2,161
2,98	1,588	1,601	1,610	82 (-)	8,18, 6,64, 5,96, 5,21, 4,08, 3,36, 3,02
2,96	1,632	1,653	1,653	0 (-)	3,65, 3,30, 3,23, 2,619, 2,539, 1,822
2,59	1,580	1,620	1,620	0 (-)	5,20, 3,60, 3,27, 3,18, 2,90, 2,598, 2,504
2,93	1,605	1,608	1,612	72 (+)	3,97, 3,73, 3,33, 2,63, 1,853, 1,520
2,61	1,570	1,595	1,595	0 (-)	10,5, 3,60, 3,51, 2,98, 2,90, 2,785
2,58	1,535	1,565	1,565	0 (-)	12,6, 3,43, 3,16, 3,06, 2,820, 2,631
2,95	-	-	-	-	11,8, 4,40, 2,71, 2,64, 2,50, 1,54
2,32	1,495	-	1,500	-	13,0, 6,55, 4,62, 3,61, 3,28, 2,97
2,50	1,525	1,525	1,525	0 (+)	3,44, 3,26, 3,08, 2,94, 2,79, 2,24, 2,08
3,29	-	-	-	-	10,8, 5,58, 3,60, 3,34, 2,756, 2,651
2,68	1,545	1,568	1,570	~ 30 (-)	12,2, 3,10, 3,06, 2,69
1,94	1,469	1,482	1,490	75 (-)	13,4, 4,46, 3,78, 3,34, 2,879, 2,500

Витусит $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ установлен автором и Е.И. Семеновым в Ловозерском массиве и одновременно — датским минералогом Дж. Г. Ронсбо [18] в массиве Илимаусак (Гренландия). Назван в честь Витуса Беринга (1681—1741) — выдающегося исследователя северных морей. В Ловозерском массиве витусит рассеян в центральной натролитовой зоне пластического тела пегматита в виде вкраплений, состоящих из агрегатов зерен неправильной формы размером до 0,5—1 мм; находится в тесной ассоциации с сажинитом, беловитом, нептунитом, лейкоксенитом, часто наблюдается в трещинах зерен стенструпина и вокруг них. В Илимауске витусит

обнаружен в районе Кванефельд в керне скважины в арфведсонитовых паявритах в виде зерен в (до 0,6 мм) в ассоциации со стенструпином. Цвет минерала бледно-розовый, белый. Прозрачный. Блеск стеклянный. Спайность ясная по (100), (010), (001). Твердость 4,5. Плотность 3,6–3,7; $2V = -28-30^\circ$; $n_p = 1,602-1,604$; $n_g = 1,649-1,654$; $n_m = 1,646-1,650$. Характерно сложное двойникование. Сингония ромбическая; пространственная группа $Pbma$ или $Pb2_1a$; $a_0 = 13,96$, $b_0 = 18,68$; $c_0 = 5,36 \text{ \AA}$, $z = 8$. Вдоль оси a устанавливается псевдопериод, равный $a_0/2$; вдоль оси c — сверхпериод, равный $11c$. Наиболее сильные линии на рентгеновской порошковой диаграмме: 6.51(5) (210), 4.61(5) (040, 230, 021), 3.49(5) (041, 231), 2.798(10) (440, 251, 421), 2.692(6) (061), 2.133(5) (461), 1.937(5) (442). При 1050°C фиксируется эндотермический эффект, отвечающий переходу минерала в гексагональную фазу с параметрами $a_0 = 4,37$, $c_0 = 7,61 \text{ \AA}$. Образование витусита тесно связано с изменением стенструпина под влиянием остаточных высокощелочных растворов.

Открытие в глубинных зонах Ловозерского и Хибинского массивов большого числа новых силикатов и фосфатов с высоким содержанием Na или K свидетельствует об уникальности ультраагпаитовых пород этих массивов, их коренном отличии по условиям образования от более широко распространенных агпаитовых пород. Открытие этих минералов значительно расширяет наши знания о формах концентрации фосфора и редких элементов в щелочных массивах, вносит существенные изменения в понимание природы щелочных пород и связанных с ними месторождений.

ABSTRACT

18 new minerals basically silicates of sodium, titanium, columbium, zirconium and rare earth elements were described in the ultraagpaitic pegmatites and hydrothermalites (Lovozero and Khibina massif, Kola peninsula) by investigators of IMGRE and Geological institute of the Kola Branch of the Academy of Sciences of the USSR in the period 1972–1975. About 30 additional new minerals, mostly silicates and phosphates of sodium, potassium and other elements have been established by author below the zone of surficial weathering during 1976–1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В. Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 76–108.
2. Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Гойко Е.А., Мерьков А.Н., Недорезова А.П. Ильмайокит — новый минерал из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 1, с. 75–79.
3. Буссен И.В., Денисов А.П., Забавникова Н.И., Козырева Л.В., Меньшиков Ю.П., Липатова Э.А. Вуннемит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 4, с. 423–426.
4. Буссен И.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П., Мерьков А.Н., Сахаров А.С., Семенов Е.И., Хомяков А.П. Основные черты минералогии и геохимии ультращелочных пегматоидов и гидротермалитов. — В кн.: Материалы по минералогии

- и геохимии щелочных комплексов пород Кольского полуострова. М.: Наука, 1975, с. 102—117.
5. Буссен И.В., Меньшиков Ю.П., Мерьков А.Н., Недорезова А.П., Успенская Е.И., Хомяков А.П. Пенквилксит — новый гидросиликат титана и натрия. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 5, с. 1161—1164.
 6. Быкова А.В., Хомякова А.П. О природе борнеманита — нового минерала из группы ломоносовита. — В кн.: Методические минералогические исследования. М.: Наука, 1977, с. 51—53.
 7. Еськова Е.М., Семенов Е.И., Хомяков А.П., Казакова М.Е., Сидоренко О.В. Лапландит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5, с. 571—575.
 8. Еськова Е.М., Семенов Е.И., Хомяков А.П., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г. Сажинит — новый силикат натрия и редких земель. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 3, с. 338—341.
 9. Еськова Е.М., Семенов Е.И., Хомяков А.П., Мерьков А.Н., Лебедева С.И., Дубякина Л.С. Умбозерит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 1, с. 169—171.
 10. Капустин Ю.Л., Быкова А.В., Букин В.И. Натрофосфат — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 1, с. 80—86.
 11. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В., Быкова А.В. Цирсиналит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5, с. 551—558.
 12. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В., Быкова А.В., Любимилова Г.В. Коашвит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 4, с. 559—566.
 13. Капустин Ю.Л., Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Быкова А.В., Пудовкина З.В. Фосинаит — новый редкоземельный минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 4, с. 567—570.
 14. Меньшиков Ю.П., Буссен И.В., Гойко Е.А., Забавникова Н.И., Мерьков А.Н., Хомяков А.П. Борнеманит — новый силикофосфат натрия, титана, ниобия и бария. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 3, с. 322—326.
 15. Меньшиков Ю.П., Денисов А.П., Успенская Е.И., Липатова Э.А. Ловдарит — новый водный бериллосиликат щелочей. — Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 2, с. 429—432.
 16. Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А., Гойко Е.А., Буссен И.В., Мерьков А.Н. Природный тетрагональный титаносиликат натрия — натисит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 3, с. 314—317.
 17. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 1, с. 54—62.
 18. Ронсбо Дж. Г. Количественный микронзондовый анализ натрия в поглощающей матрице (эффект ускоряющего напряжения). — В кн.: XI съезд Междунар. минерал. ассоц.: Тез. докл. Новосибирск, 1978, т. 2, с. 135.
 19. Тимошенко И.М., Меньшиков Ю.П., Ганнибал Л.Ф., Буссен И.В. Природный силикат натрия — натросилит — из Ловозерского массива. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 3, с. 317—321.
 20. Халилов А.Д., Джафаров Н.Х., Хомяков А.П. Электронно-микроскопическое и рентгенографическое исследование каркасного Ti-силиката пенквилксита. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: 1977, с. 114—119.
 21. Хомяков А.П. Паракелдышит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 3, с. 703—705.
 22. Хомяков А.П. Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. — В кн.: XI съезд Междунар. минерал. ассоц.: Тез. докл. Новосибирск, 1978, т. 1, с. 115—116.
 23. Хомяков А.П. Новое в минералогии группы ловозерита. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 199—202.
 24. Хомяков А.П., Воронков А.А., Казакова М.Е., Власова Е.В., Смольянинова Н.Н. Исследование минералов группы келдышита. — Тр. Минерал. музея АН СССР им. А.Е. Ферсмана, 1975, вып. 24, с. 120—131.

25. *Хомяков А.П., Воронков А.А., Лебедева С.И., Быков В.П., Юркина К.В.* Хибинскит $K_2ZrSi_2O_7$ — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 1, с. 110—116.
26. *Хомяков А.П., Семенов Е.И., Быкова А.В., Воронков А.А., Смольянинова Н.Н.* Новые данные о ловдарите. — Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 699—702.
27. *Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Воронков А.А.* Казаковит — новый минерал из группы ловозерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 3, с. 342—345.
28. *Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г., Рудницкая Е.С.* Вуоннемит из Ловозера. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 8, с. 78—87.
29. *Хомяков А.П., Семенов Е.И., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г.* Сидоренкит $Na_3Mn(PO_4)(CO_3)$ — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1979, ч. 108, вып. 1, с. 56—59.
30. *Raade G., Mladeck M.H.* Parakeldyshite from Norway. — Can. Mineral., 1977, vol. 15, N 1, p. 102—107.

УДК 549.6:549.753.1

Р.А. НЕКРАСОВА, И.Я. НЕКРАСОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ БРИТОЛИТА

Бритолит, сложный силикат редких земель и кальция, открытый в 1901 г. [27], как и родственные ему тритомит и меланоцерит, известные еще в прошлом веке, неизменно вызывал у минералогов и кристаллохимиков повышенный интерес, особенно в связи с появлением описаний новых минеральных видов или разновидностей, относимых к той же группе: лессингита, абукумалита, фынченита, кариоцерита, спенсита и др. Сведения о бритолитах с обширной библиографией приводятся в работах [6, 11, 18]. Формула бритолита, по аналогии с формулой апатита $Ca_{10}P_6O_{24}(OH, F, Cl)_2$ имеет вид $A_{10}B_6O_{24}X_2$, где А — Ca, TR, Th, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K; В — Si, P, B, F, Al; X — O, OH, F.

Однотипность кристаллической структуры бритолита и апатита установлена Ф. Махачки [25] вслед за расшифровкой структуры апатита Нарай-Сабо и Мемелем [5]. Прямое рентгеноструктурное исследование структуры бритолита не проводилось (главным образом из-за его метамиктности), однако близость рентгеновских данных после его прокаливании до 900—1000°C к аналогичным данным для апатита и соответствие формул бритолита и апатита послужили основанием для отнесения бритолита к группе апатита. В справочнике Г. Штрунца [20] бритолит приводится в разделе фосфатов, как "силикат-апатит", а в "Минералогии" И. Костова [8] — как разновидность апатита с изоморфными замещениями $Ca + P \rightarrow TR + Si$. Давно подмеченное минералогами постоянство отношения $TR:Ca = 6 : 4$ в бритолите расценивается как нестатистическое распределение этих элементов по позициям Ca^I и Ca^{II} в структуре апатита [10, 18].

Новые данные об апатитах и бритолитах указывают на специфичность минералов группы бритолита и позволяют уточнить их систематику.

Нами в 1972—1976 гг. собрана коллекция бритолитов из минерализованных зон, пространственно связанных в эгириновых гранитах и ар-

Т а б л и ц а 1

Химический состав бритолитов из редкоземельных пегматитов и метасоматитов (в %)

Компоненты	7/2	6/1	13/27	14/8	126/1
SiO ₂	20,44	22,26	21,08	21,78	22,63
TiO ₂	Не обн.	Следы	Не обн.	0,39	0,11
Al ₂ O ₃	2,74	3,89	3,37	3,15	0,94
Fe ₂ O ₃	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1,06
FeO	0,92	1,47	0,63	0,66	Не обн.
MnO	0,62	0,63	1,89	0,04	2,52
MgO	0,28	0,19	0,21	0,26	0,09
CaO	14,26	12,53	10,94	16,61	11,12
Na ₂ O	0,14	0,21	0,16	Не обн.	Не обн.
TR ₂ O ₃	56,08	54,74	56,91	51,37	58,96
ThO ₂	0,91	1,12	1,21	1,34	Не обн.
P ₂ O ₅	2,86	2,16	2,47	3,48	1,67
H ₂ O ⁺	0,43	0,65	0,38	0,54	0,63
F	1,42	1,05	1,48	1,47	Не обн.
-O=F ₂	0,59	0,47	0,62	0,62	—
Сумма	100,51	100,43	100,11	100,47	99,73
Уд. вес	4,42	4,41	4,39	4,17	—
a ₀	9,60	9,58	9,56	9,32	9,45
c ₀	7,11	7,11	7,08	7,03	7,04
N _e -	1,774	1,778	1,769	1,767	1,780
N _o -	1,768	1,774	1,765	1,760	1,767
Прагенезисы	Роговая обманка, флюорит, циркон, чевкинит	Роговая обманка, иттриалит, монацит, циркон	Роговая обманка, флюорит, меланоцерит, чевкинит	Сфен, циртолит, пирфанит, чевкинит	Сфен, монацит, пирфанит, флюорит

П р и м е ч а н и е. Химические анализы выполнены Г.Е. Черепивской (ИМГРЭ); определение удельного веса проведено методом гидростатического взвешивания В.Н. Амелиной (ИГЕМ); параметры элементарной ячейки определены А.Р. Темирбаевым (ИЭМ).

фведсонит-рибекитовых сиенитах с Томмотским габброидным массивом Верхояно-Чукотской складчатой области [13]. В отличие от Е.Г. Проценко, который выделял бритолит из протолочек пород [16, 17], нами изучены образцы, отобранные *in situ*. Бритолиты имеют кристаллическое строение в естественном состоянии и входят в различные парагенезисы, показанные вместе с данными химических анализов и некоторыми физическими свойствами в табл. 1 и 2. С помощью микроскопа в выделениях бритолитов определены механические примеси — кварц, фториды TR, ксенотим и др.; их количество не могло повлиять на расчет данных анализа. Более обычными примесями являются роговая обманка и сфен. Из анализов 7/2, 6/1, 13/27 вычиталась фаза, соответствующая щелочной

Таблица 2

Состав группы элементов редких земель в бритолитах (ат. %) *

Образец	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
7/2**	9,66	24,13	4,00	13,27	4,93	1,37	5,07
13/27	10,5	25,3	3,7	12,9	4,1	1,3	5,2
6/1	4,3	17,5	3,4	10,8	4,9	1,2	5,3
14/8	6,2	16,7	3,3	10,4	4,9	1,3	7,1
126/1	4,4	14,9	3,2	11,8	6,2	1,8	7,5

* Анализы выполнены Р.Л. Баринским (ИМГРЭ) рентгено-спектральным методом.

** Среднее из трех определений.

роговой обманке этих пород; ее состав, приведенный в работе [13], рассчитан по катионному методу [3]. Расчет формулы роговой обманки проводился на основе коэффициента 1,51, при сумме Na+K (общее содержание щелочей в бритолите). У обр. 14/8 и 126/1 при расчете формулы исключался титан и кремний, в соответствии с формулой сфена. Остаток пересчитывался на бритолит с условием наилучшего соответствия содержания (ОН+F) общему балансу катионов и анионов. Коэффициенты в кристаллохимических формулах на одну формульную единицу показаны в табл. 3.

Обращают внимание особенности химического состава бритолитов. Содержание Ca в них меняется, но не превышает двух атомов на формульную единицу. Содержание фосфора не соответствует стехиометрическим отношениям в апатите, как это должно было бы быть при замещениях Ca+P—TR+Si; известны бритолиты, не содержащие P [7, 12]. С учетом содержания H₂O и F получены кристаллохимические формулы с дефицитом катионов группы А. Указанные особенности подтверждаются большим количеством приводимых в литературе анализов бритолитов, не позволяют рассматривать их как производные от апатита соединения. Это согласуется и с другими данными, касающимися самого апатита.

Микронзондовый анализ природных апатитов, содержащих TR [21], указывает на ограниченность вхождения TR в апатитовую структуру, характеризующуюся плотнейшей упаковкой катионов. Кроме того, апатит является минералом, сосуществующим как с силикатами TR

	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Th
	0,87	4,17	0,97	2,13	0,43	2,37	0,57	24,93	1,17
	0,8	4,1	1,0	1,8	0,4	2,4	0,5	25,8	0,3
	1,2	6,8	1,3	3,6	0,6	3,2	0,8	34,3	0,3
	1,4	7,4	1,4	3,4	0,6	2,9	0,8	31,6	0,5
	1,2	5,5	1,1	2,8	0,55	3,0	0,17	33,9	1,7

(торитом, ортитом), так и с фосфатами TR (монацитом, ксенотимом) в магматических породах, но никогда в них не образуется бритолит, как смешанная фосфато-силикатная фаза. И, наоборот, бритолит со сравнительно невысоким содержанием фосфора встречается в ассоциации с монацитом (обр. 126/1). Эти факты противоречат представлению о существовании изоморфного ряда, включающего бритолит и апатит в качестве крайних членов. Более вероятно, что бритолит по структуре и свойствам сопоставим с TR-силикатом. Структура синтетического редкоземельного силиката апатитового типа впервые была определена кристаллохимиками школы Н.В. Белова [9], впоследствии их выводы были подтверждены [2, 19, 22]. Формула TR_{4,67}[SiO₄]₃O указывает на дефицит катионов в структуре TR-силиката; вакансии в ней характерны лишь для одной из двух позиций, занимаемых редкоземельными элементами: TR_{3,00}^I · TR_{1,67}^{II}[SiO₄]₃O. Именно благодаря этому в TR-силикате возможны изоморфные замещения. Сказанное подтверждается данными Дж. Ито [24], синтезировавшего более 40 бритолиподобных фаз с общей формулой TR₃A₂(SiO₄)₃(O,OH), где А—Ca, Sr, Ba, Mn, Pb. Дж. Ито была синтезирована и боросиликатная фаза Y₅Si₂BO₁₃ с апатитовой структурой, изоморфная с Y₄CaSi₃O₁₃, что может рассматриваться как доказательство существования меланоцерита с устойчивым стехиометрическим составом. Однако при изучении системы Ln₂O₃—SiO₂—B₂O₃—H₂O в интервале температур 300—700°C [14, 15, 26], нами не было обнаружено боросиликатных фаз, изоструктурных бритолиту (синтез борсодержащих

Таблица 3

Коэффициенты в кристаллохимических формулах бритолитов

Образец	TR	Th	Ca	Fe ²⁺	Mg	Mn ²⁺	Al
7/2	2,70	0,06	1,91	0,05	0,02	0,05	0,18
13/27	2,80	0,04	1,48	0,02	—	0,19	0,32
6/1	2,70	0,05	1,66	0,11	—	0,03	0,36
14/8	2,31	0,06	2,04	0,06	0,04	—	0,40
126/1	2,82	0,05	1,48	0,10	0,02	0,26	0,14

Σ _A	Si	P	Al	Σ _B	O	OH	F	Σ _X
4,97	2,42	0,39	0,19	3,00	12,08	0,31	0,56	0,95
4,85	2,51	0,35	0,14	3,00	12,11	0,27	0,60	0,98
4,91	2,55	0,30	0,15	3,00	12,11	0,47	0,44	1,02
4,91	2,52	0,44	0,03	3,00	12,02	0,42	0,54	0,98
4,87	2,81	0,23	—	3,04	12,30	0,53	—	0,83

бритолитовых составов Дж. Ито был осуществлен только при $T = 1150^\circ\text{C}$). Основываясь на этом и на метамиктном характере известных образцов меланocerита и других борсодержащих минералов группы, можно сделать вывод об их неустойчивости в обычных условиях.

Экспериментальное исследование устойчивости редкоземельных силикатов, напротив, указывает на их образование при температурах от нормальной до 1200°C и выше в гидротермальных растворах, насыщенных NaOH (до 70%) и NaCl (до 30%). Этим объясняется сравнительно частая встречаемость бритолита, а также тот факт, что целый ряд метамиктных редкоземельных силикатов при прокаливании дают бритолитовую фазу. Указанное обстоятельство заставляло, вслед за И.Д. Борнеман-Старинкевич и Д.Д. Хогартом с соавторами [4, 23], с сомнением отнестись к тем работам, в которых апатитовая рентгеновская дифракционная картина после прокалывания послужила основанием для отнесения минерала к группе бритолита без учета химического состава вещества; прежде всего это относится к спенситу. Главным при идентификации метамиктных минералов бритолитовой группы следует считать соотношение катионных и анионных групп в их химическом составе.

Можно допустить, что дефицит катионов группы А в анализированных бритолитах связан с сохранением части катионных вакансий, однако, возможно и с аналитическими ошибками. В группе бритолита возможны различные катионные и анионные замещения, соответствующие общей формуле $A_3^1 A_{1,6,7-2}^2 B_3 O_{12} X$. Выделение минералов в этой группе, по нашему мнению, следует проводить не по интервалам концентраций определенных компонентов [10], что привело бы к сложному дроблению видов, а по близости природного минерала к одному из известных синтетических крайних членов, различающихся по содержанию, по крайней мере, одного элемента в формуле, как это принято, в группах граната, турмалина и др. В настоящее время целесообразно выделять: $\text{Ce}_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$ — лессингит, $\text{Y}_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$ — абукумалит, $\text{TR}_4\text{CaSi}_2\text{BO}_{12}(\text{OH})$ — меланocerит; для промежуточных разностей следует сохранить название бритолит. Фынченит $(\text{TR}, \text{Th})_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ и тритомит (кариocerит) $(\text{TR}, \text{Th})_4\text{CaSi}_2\text{BO}_{12}(\text{OH})$ до выяснения характера изоморфизма $\text{TR}-\text{Th}$ и получения синтетически чистых крайних членов, насыщенных Th , как и алюмобритолит с неясным положением алюминия в формуле, можно считать разновидностями.

ABSTRACT

Britholite, lessingite, abukumalite, caryocerite, melanocerite, spencite and other minerals of a general formula $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{P}, \text{B})_3\text{O}_{12}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ and an apatitic structure in their natural state or after heating, are usually grouped with phosphates as their varieties, resulting from the $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} - \text{TR}^{3+} + \text{Si}^{4+}$ isomorphism. Comparison of apatite's and britholite's crystallochemistry and mineralogy showed that apatite structure has only anionic vacancies, and its isomorphous capacity is not large enough for TR; moreover, Ca and P contents in britholite do not correlate. The britholite, $\text{TR}_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$, is close to the

synthetic silicate $\text{TR}_3^{\text{I}}\text{TR}_{1,6,7}^{\text{II}}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ which has an apatite structure and vacancies in TR^{II} . Therefore, britholite and its analogues of a general formula $\text{A}_3^{\text{I}}\text{A}_{1,6,7}^{\text{II}}\text{B}_3\text{O}_{12}\text{X}$, where A-TR, Th, Ca, Mn, Mg, Al etc., B-Si, P and X-O, OH, F are to be considered a separate mineral group within silicates. Mineral species (lessingite, abukumalite and melanocerite) whose chemical compositions are close to the synthetic end members $\text{Ce}_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$, $\text{Y}_3\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{P})_3\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{F})$ and $\text{TR}_4\text{CaSi}_2\text{BO}_{12}(\text{OH})$ are to be distinguished within the britholite group.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Г.В., Куприянова И.И., Дорощева К.Д. Бритолит из метасоматических пород щелочного массива Сибири. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 2.
2. Белоконев Е.Л., Петрова Т.Л., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетических ТР-аналогов апатита. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 3.
3. Борнеман-Старинкевич И.Д. Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука, 1964.
4. Борнеман-Старинкевич И.Д. К уточнению формулы спенсита и формул минералов группы меланочерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, вып. 2.
5. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967.
6. Васильева З.В. Химический состав и типоморфные особенности бритолита. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978.
7. Коркин В.И., Пятенко Ю.А., Быкова А.В. О бритолите из щелочных пород юго-восточной Тувы. — В кн.: Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии АН СССР. М., 1960, вып. 4.
8. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971.
9. Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура простейших силикатов La и Sm. — Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 1.
10. Куприянова И.И., Сидоренко Г.А. О минералах группы бритолита. — Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4.
11. Куприянова И.И., Сидоренко Г.А., Кудрина М.А. Минералы группы бритолита. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, М.: Недра, 1966, вып. 26.
12. Куприянова И.И., Сидоренко Г.А., Столярова Т.И. Об одном минерале из группы бритолита — меланочерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, ч. 91, вып. 5.
13. Некрасов И.Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1966.
14. Некрасов И.Я., Каширцева Г.А. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ при $300\text{—}500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 3.
15. Некрасова Р.А. Графический метод оценки растворимости в гидротермальной системе с одним нерастворимым компонентом. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. 7.
16. Проценко Е.Г. Редкоземельные минералы из альбититов Восточной Сибири. — В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М.: Наука, 1967.
17. Проценко Е.Г., Беляева И.Д., Лебедева С.М., Халеозва Е.Б. Механизм раскристаллизации метамиктного бритолита при нагревании. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1972, № 26, вып. 3.
18. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
19. Смолин Ю.И., Шенелев Ю.Ф. Кристаллическая структура $7\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1969, т. 5, № 10.
20. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М.: Госгортехиздат, 1962.
21. Anli R. Mineralogy and rare earth geochemistry of apatite and xenotime from the Glossetta Granite pegmatite, Fritland, Southern Norway. — Amer. Miner., 1975, vol. 60, N 7/8.

22. *Cockbain A.G., Smith V.G.* Alkaline-earth rare-earth silicate and germanite apatites. — *Miner. Mag.*, 1967, vol. 36, p. 411—421.
23. *Hogarth D.D., Steacy H.R., Semenov E.I., Proshchenko E.G., Kataeva Z.T.* New occurrences and date for spencite. — *Canad. Miner.*, 1973, vol. 12, p. 66—71.
24. *Ito J.* Silicate apatites and oxyapatites. — *Amer. Miner.*, 1968, vol. 53, N 5/6.
25. *Machatschi F.* Sind Abukumalite und Britholite Glieder der Apatitreiche? — *Zbl. Miner.*, 1939, Adt. A, N 6.
26. *Nekrasova R.A., Nekrasov I.Ja.* Phase equilibria and kinetics of reactions in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ at 500°C and 1000 bar. — In: *Proc. 24th Intern. Geol. Congr.*, sect. 14, Ottawa, 1972.
27. *Winther C.* Britholite, ein neues Mineral. — *Z. Kristallogr. Miner.*, 1901, Bd. 34, S. 685—687.

УДК 553.2 : 549 : 553.3.041

А.И. ГИНЗБУРГ

МИНЕРАЛЫ — ИНДИКАТОРЫ ОРУДЕНЕНИЯ

При поисках месторождений полезных ископаемых издавна использовались минералы-спутники рудной минерализации. Большинство месторождений в прошлом были открыты по этим спутникам, в роли которых чаще всего выступали минералы зоны окисления.

Развитие современных методов исследования, разработка теории парагенетического анализа минеральных ассоциаций и учения о типоморфизме минералов позволяют с новых позиций подойти к минералам-спутникам, более широко использовать их как индикаторы оруденения; на знании минералов-спутников в значительной степени базируется современная поисковая минералогия [2, 3].

Каждый минерал, возникающий в конкретных геологических и физико-химических условиях, всегда в какой-то степени отражает эти условия. Для него характерны тончайшие, специфические черты, заключающиеся в содержании определенных, пусть даже ничтожных количеств элементов-примесей, других микроскопически различных минеральных фаз и газо-жидких или расплавных включений, в нарушении идеальной кристаллической структуры — появлении различных дефектов, явлений разупорядоченности, политипов и т.д.

Все эти специфические черты минералов могут преобразовываться в дальнейшем. Следует также учитывать, что существуют законы, определяющие сонахождение и совместное образование минералов, а также распределение между ними различных элементов в зависимости от термодинамических условий. Все это позволяет использовать минералы как индикаторы физико-химических условий, существовавших при их образовании и преобразовании. Как известно, в последние годы предложены различные минералы-геотермометры и геобарометры, рН-метры, показатели окислительно-восстановительной обстановки, минералы-палеодозиметры и другие индикаторы. Вместе с тем, как указывал еще А.Е. Ферсман [11], различные минералы можно использовать как показатели рудоносности. При этом индикаторную роль могут играть:

- сами минералы-спутники, появление которых свидетельствует о нахождении или возможности нахождения оруденения;
- минеральные ассоциации, использование которых в поисковых целях может резко повысить вероятность обнаружения оруденения;
- отдельные типоморфные черты минералов: особенности их состава, морфологии, структуры и физических свойств;
- количество минерала-индикатора, которое иногда резко увеличивается по мере приближения к рудным телам;
- соотношение минералов-спутников, которое меняется вблизи рудных тел.

Следует различать минералы — прямые индикаторы оруденения, появление которых свидетельствует с большой вероятностью о нахождении руд в данном участке минерализации, минералы — косвенные индикаторы, указывающие только на наличие в данном районе благоприятных условий для их образования (их присутствие является необходимым, но далеко не обязательным признаком оруденения), и минералы — индикаторы отсутствия оруденения.

К прямым минералам-индикаторам относятся:

а) гипергенные минералы зоны окисления сульфидных месторождений и коры выветривания, а также пустоты от выщелачивания рудных минералов со специфическими скелетными структурами, позволяющими определить по ним первичный минерал;

б) псевдоморфозы по рудным минералам, например, в пегматитах циматолит в виде белых удлинённых таблитчатых кристаллов, представляющих псевдоморфозы агрегата альбита и мусковита по сподумену, с характерным шелковистым блеском являются признаком редкометаллового оруденения;

в) минералы-спутники, образовавшиеся в одну стадию минералообразования с полезным минералом, но чаще встречающиеся и резко выделяющиеся по своей окраске или другим свойствам; примеры: пироп — спутник алмаза, лепидолит и зелёный, розовый или бесцветный турмалин — спутники цезиевых, танталовых и литиевых руд и т.д.;

г) минералы зон экзоконтактных изменений, являющиеся индикаторами рудных процессов в интрузивных массивах или в жильных телах, например, появление в амфиболитах литиевой роговой обманки — гольмквистита является индикатором сподуменовых пегматитов, развитие в древних метаморфических толщах цинковой шпинели — показатель наличия свинцово-цинкового оруденения и т.д.

В роли косвенных минералов-индикаторов могут выступать:

а) минералы, свидетельствующие о развитии определенных фаций метаморфизма, которые благоприятны для образования месторождений определенных генетических типов. Так, например, широкое развитие кианита в метаморфических толщах свидетельствует о проявлении кианит-амфиболитовой фации, благоприятной для нахождения мусковитовых пегматитов: появление среди метаморфических пород андалузита и кордиерита — о возможности обнаружения редкометаллических пегматитов; широкое развитие лавсонита и глаукофана является показателем возможности нахождения месторождений жадеита;

б) минералы, определяющие принадлежность пород к определенным формациям, благоприятным для образования рудных месторождений. Так, появление среди альбитизированных гранитов щелочных амфиболов серии рибекит-арфведионит является основанием для ревизии их на редкие металлы, точно так же, как развитие в гранитах литийсодержащих слюд (протолитионита, циннвальдита, лепидолита); появление среди комплексов щелочных пород мелилита свидетельствует о возможности нахождения карбонатитов с присущими им полезными ископаемыми;

в) минералы, типичные для зон метасоматических изменений пород, с которыми могут быть связаны рудные месторождения. Особую индикаторную роль играют минералы, содержащие летучие компоненты. Последние являются экстракторами и агентами-переносчиками ряда рудных элементов. Фиксация их в составе различных минералов свидетельствует о распаде комплексных соединений, в которых они играют роль адендов, и о возможности в связи с этим появления оруденения. Особое значение среди летучих имеют фтор и хлор. Нахождение существенных количеств фторсодержащих минералов в породах (флюорита, селлаита, виллиомита, топаза, криолита и других алюмофторидов, гагаринита, флюоцерита, фторкарбонатов, богатых фтором слюд и апатита) является показателем возможности нахождения месторождений фторофильных элементов (олова, бериллия, редких земель, тантала и др.).

Вероятность обнаружения оруденения, как уже указывалось, сильно повышается при использовании не одного минерала-индикатора, а ассоциации парагенных минералов. Например, общеизвестно, что поиски кимберлитовых алмазонасных трубок проводят шлиховым методом по постоянному спутнику алмаза — пиропу, и пироповая съемка являлась первоначально основным методом поисков алмазов. Позже, кроме пиропы, стали в качестве индикатора алмазонасности использовать пикроильменит, хромдиоксид, хромшпинелиды, циркон, минералы легкой фракции (флогопит, серпентин), обломки кимберлита. Это позволило резко повысить эффективность поисковых работ, поскольку пироп может растворяться, а пикроильменит и хромит более устойчивы. Кроме того, детальное изучение всех этих минералов-спутников в шлиховых ореолах позволяет во многих случаях восстанавливать всю картину их формирования и выделять участки, наиболее перспективные для поисков коренных источников [12].

Можно привести и другой пример — поиски массивов пирохлоровых карбонатитов, которые сопровождаются широкими шлиховыми ореолами магнетита, апатита, пирохлора, псевдоморфоз колумбита по пирохлору, бадделейта и циркелита. Нахождение каждого из этих минералов в отдельности ни о чем не говорит, а в совокупности эта ассоциация однозначно свидетельствует о наличии в районе карбонатитовых массивов; в этой ассоциации минералов пирохлор наименее устойчив и далеко не переносится. Точно также при поисках редкометалльных пегматитов по шлиховым ореолам минералами-индикаторами являются колумбит-танталит, касситерит, характерный для пегматитов, оранжевый спессартин, различно окрашенные турмалины, синий или темно-зеленый манганопатит, сподумен. Эти минералы отличаются по устойчивости и

переносятся на разное расстояние, так что по их нахождению в различных соотношениях в шлихах можно судить о наличии редкометалльных пегматитов и их удаленности от мест взятия проб.

Таким образом, чаще всего в роли индикаторов оруденения выступает не один минерал, а определенная минеральная ассоциация.

Большую роль играют и минералы-индикаторы отсутствия оруденения. Так, широкое развитие в гранитах акцессорного ортита является отрицательным поисковым признаком и свидетельствует об отсутствии в связи с данным массивом редкометалльного оруденения. Точно также широкое развитие в шлихах ильменита без ярко выраженных ферромагнитных свойств и других титановых минералов является показателем отсутствия промышленных алмазоносных кимберлитов.

Развитие учения о типоморфизме минералов позволяет резко поднять роль типоморфных особенностей минералов как индикаторов оруденения. Используя их можно не только говорить о возможности обнаружения в районе месторождений тех или иных полезных ископаемых, но и прогнозировать генетический и формационный тип таких месторождений; это позволяет более целеустремленно проводить поисковые работы, быстро оценивать практическую значимость рудопроявлений, а в ряде случаев и судить об уровне их эрозионного среза. Многочисленными исследованиями касситерита установлены главнейшие типоморфные черты этого важнейшего рудного минерала и по обломкам, отдельным зернам и кристаллам этого минерала из шлихов, свалов и валунов можно определять не только генетический тип коренных месторождений, но в ряде случаев и уровень их эрозионного среза, а также можно использовать касситерит как индикатор танталового оруденения.

Из всех особенностей минералов наибольшее индикаторное значение для поисков приобретают такие черты их химического состава (содержание различных примесей), которые легко могут быть определены спектральным анализом, а при наличии всего нескольких зерен минерала — локальным лазерным спектральным анализом. Как правило, при появлении в рудных телах промышленных скоплений определенных элементов в сопутствующих минералах наблюдаются повышенные содержания тех же элементов, если позволяет структура минерала. На этом принципе основаны, например, поиски поллуцитовых руд (по содержанию цезия в слюдах и полевых шпатах [1, 4]), оловянных руд (по содержанию олова в турмалинах и гранатах [7]), собственно германиевых — германитовых руд (по содержанию германия в энгрите и других сложных сульфидах). Химический состав биотита гранитов является важнейшим фактором оценки их рудоносности, в частности, танталоносности [9], так же как появление редких щелочных металлов в мусковитах, серицитах, хлоритах и смешанно-слоистых образованиях (типа тосудита) измененных осадочно-метаморфических пород является признаком нахождения вблизи рудных полей гидротермальных месторождений.

Во многих случаях более показательным является не абсолютное содержание элементов-примесей в минералах, а их количественное соотношение. Так, рудоносные агрегаты калиевых полевых шпатов в месторождениях полевошпатовых метасоматитов отличаются от безрудных по

соотношению Na:Rb, а многие золотоносные пириты от пиритов, не связанных с золотом, — по соотношению содержания в них Ni и Co.

С тонкими изменениями состава связано и появление у минералов-спутников ряда свойств, которые могут быть использованы при проведении поисков. Это относится прежде всего к их окраске. О роли окраски турмалина и слюд при поисках редкометалльного оруденения в пегматитах указывалось ранее [1]. Вообще появление розовых и фиолетовых окрасок у минералов пегматитов является наилучшим показателем их рудности (лепидолиты, розовые мусковиты, бериллы-воробьевиты, турмалины, литиофилиты, фиолетовые апатиты и т.д.). Индикаторное значение имеет окраска полевых шпатов, особенно вследствие амазонизации, связанной часто с привнесом свинца при гидротермальной переработке пород. Для поисков бертрандит-фенакитовых месторождений первостепенное значение имеет черно-фиолетовая окраска флюоритов, метасоматически развивающихся по известнякам.

Бериллиевые минералы обычно обнаруживаются в мельчайших трещинах в темно-фиолетовом (почти черном) флюорите с характерной сетчатой структурой "усадки", возникшей при замещении кальцита флюоритом. Помимо окраски минералов важное индикаторное значение при поисках приобретают спектры люминесценции, тип электропроводности и термоэдс [6, 10]. Эти характеристики зависят от состава минералов, а также различных дефектов в минералах. Индикаторную роль играют радиационные дефекты в кварце. Эти дефекты, локализация которых быстро определяется методом ЭПР, позволяют расшифровать радиационную историю кварца и подсчитать дозу облучения, которую он получил с момента своего образования. Многие близповерхностные месторождения золота отличаются некоторыми особенностями кварца: многообразием морфологических разновидностей, брекчиевыми микротекстурами, широким интервалом температур декрепитации и др. Таким образом, даже такой широко распространенный минерал как кварц может выступать в роли индикатора оруденения определенного типа.

Важное поисковое значение приобретает структурный типоморфизм минералов, в первую очередь степень упорядоченности их структуры, которая может быть определена дифрактометрически или методом ИКС. Особую роль она играет для калиевых полевых шпатов. Последние, как спутники руд, различаются от типично магматических и метаморфических полевых шпатов по позиции ионов алюминия в тетраэдрической координации; поэтому расположение $Al=Si$ в тетраэдрах становится одним из важных показателей рудоносности [5].

Известно также, что различные полиморфные модификации минералов в некоторых случаях отличаются по содержанию элементов-примесей. Так, при поисках месторождений рения следует учитывать, что максимальные его концентрации в молибденитах связаны с ромбоэдрической модификацией, которая быстро может быть определена дифрактометрически. Наиболее обогащена кадмием гексагональная модификация ZnS-вюртцит, в связи с этим сфалериты, образующие параморфозы по вюртциту, богаты кадмием.

В ряде случаев поисковым признаком является не появление самого

минерала-индикатора, а наличие его в значительных количествах. Так, например, общее количество акцессорных минералов в гидротермально измененных зонах вмещающих пород резко увеличивается около рудных тел по сравнению с фоновым их содержанием вдали от них. Только по количеству акцессорных минералов в искусственных шлихах — протолочках удается выделять зоны, благоприятные для нахождения оруденения, а просмотр шлихов под бинокулярной лупой и шлифов под микроскопом, установление минералов-индикаторов, а также анализ тех ассоциаций, среди которых они встречаются, позволяют более уверенно выделять перспективные для нахождения оруденения участки, что особенно важно при оценке геохимических аномалий.

Местами по мере приближения к рудным телам резко увеличивается количество некоторых пороодообразующих минералов, например, серицита и других слюд, хлоритов, актинолита, эпидота-цоизита, турмалина. Зная закономерности строения зон околожильно-измененных пород вокруг месторождений тех или иных типов, можно по шлифам и протолочкам проб прогнозировать нахождение рудных тел. В отдельных случаях индикаторное значение приобретает соотношение минералов в измененных породах.

С.Ф. Носов установил, что при поисках месторождений горного хрусталя большое значение имеет количественное соотношение в искусственных шлихах ильменита и рутила, брукита и анатаза. По мере приближения к хрусталеносным жилам резко уменьшается количество ильменита во вмещающих кварцитах и увеличивается содержание рутила, брукита и анатаза. Отношение ильменит : (рутил + анатаз + брукит) в протолочках может служить индикатором хрусталеносных тел.

Аналогичная же картина наблюдается и с минералами ртути ртутных геохимических аномалий. Поиски рудных тел, как показал А. Левинсон [8], целесообразно проводить не столько по геохимическим ореолам ртути, которые характерны для всех тектонически ослабленных зон, сколько по кривым термальной возгонки паров ртути, получаемым при нагревании проб и фиксирующим минеральную форму ее нахождения. Фактически поиски проводятся по соотношению в породах ртути в киновари (HgS), каломели ($HgCl_2$) и парах Hg . Эти соотношения резко меняются с приближением к рудным телам и являются индикаторными.

На различных стадиях геологоразведочных работ можно использовать сами минералы-индикаторы, их количества, типоморфные особенности, парагенные минеральные ассоциации и соотношения минералов в целях решения разных задач. Минералы-индикаторы оруденения можно использовать для различных целей и выделять среди них:

- 1) минералы-индикаторы, используемые при проведении поисков по шлиховым ореолам;
- 2) минералы-индикаторы рудоносности различных интрузивных комплексов;
- 3) минералы-индикаторы рудоносности зон метасоматического изменения пород (микроклинизации, альбитизации, биотитизации, грейзенизации, березитизации, пропицитизации, серицитизации, хлоритизации, турмалинизации и т.д.);
- 4) минералы-индикаторы, по которым можно оценивать открываемые рудопроявления;
- 5) минера-

- лы-индикаторы слепых, не выходящих на поверхность месторождений;
 6) минералы-индикаторы глубин эрозионного среза месторождений;
 7) минералы-индикаторы масштабов оруденения.

АБСТРАКТ

New methods of the mineralogical investigations permitted to use rock-forming and minor minerals as ore indicators. The specific minerals as well as the quantity of these minerals, their specific features, the definite association of minerals and the proportions of the minerals in these mineral associations can be used as ore indicators. Direct and indirect mineral-indicators of ore deposits and mineral-indicators of nonore rocks were distinguished. Minerals as ore indicators may be used for prospecting, for the estimation of the mineral deposits, for the determination of the denudation level and the scale of the ore mineralisation.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И. О минералах—геохимических индикаторах и их значении при поисках редких металлов в пегматитах. — Докл. АН СССР, 1954, т. 98, № 2.
2. Гинзбург А.И. Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геологоразведочных работ. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, вып. 5.
3. Гинзбург А.И. Минералогические методы и критерии при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 4.
4. Гордиенко В.В. Диаграммы для прогнозной оценки редкометалльного оруденения в гранитных пегматитах по вариациям состава калиевых полевых шпатов. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 2.
5. Караева З.Г., Кривоконова Г.К., Солнцева Л.С., Гайдукова В.С., Дубинчук В.Т. Типоморфные особенности калиевых полевых шпатов. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978.
6. Кастерин А.В. Минералы шлиха — важный источник информации при оценке аномалий. — Сов. геология, 1976, № 10.
7. Кузьмин В.И., Добровольская Н.В., Солнцева Л.С. Зависимость состава и некоторых физических свойств турмалина от условий образования. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978.
8. Левинсон А. Введение в поисковую геохимию. М.: Мир, 1976.
9. Ляхович В.В. О биотите как индикаторе рудоносности гранитов. — Геол. руд. месторожд., 1973, № 1.
10. Сейфуллин Р.С. Возможности и перспективы развития термоэлектрического метода изучения рудных минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1978, вып. 5.
11. Ферсман А.Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1940.
12. Харьков А.Д. Минералогические основы поисков алмазных месторождений. М.: Недра, 1978.

Л.Л. ПЕРЧУК, В.Н. ЗЫРЯНОВ, И.В. ЛАВРЕНТЬЕВА,
Л.Я. АРАНОВИЧ, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, К.К. ПОДЛЕССКИЙ

ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Подавляющая масса породообразующих минералов представлена твердыми растворами. Знание термодинамических свойств этих растворов позволяет очень точно оценивать физико-химические условия минералообразования в магматических, метаморфических и метасоматических породах. Для расчета этих свойств нет необходимости проводить специальные термохимические измерения. Необходимо лишь иметь экспериментальные данные по обменным равновесиям, для каждого из которых известны свойства одной фазы в ограниченном интервале температуры. Разработанный аппарат расчета G_i^e — избыточных парциальных молярных свободных энергий [5, 6] позволяет находить концентрационные и температурные зависимости непосредственно из коэффициентов распределения $(K_D)_\alpha$:

$$G_1^{e\alpha} = -X_2^\alpha (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) + \int_0^{X_2} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_2^\alpha,$$

$$G_2^{e\alpha} = X_1 (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) + \int_0^{X_1} (\Delta G_\beta^e + RT \ln K_D) dX_1^\alpha,$$

$$\text{где } K_D = \left(\frac{X_2}{1-X_2} \right)^\beta \left(\frac{1-X_2}{X_2} \right)^\alpha,$$

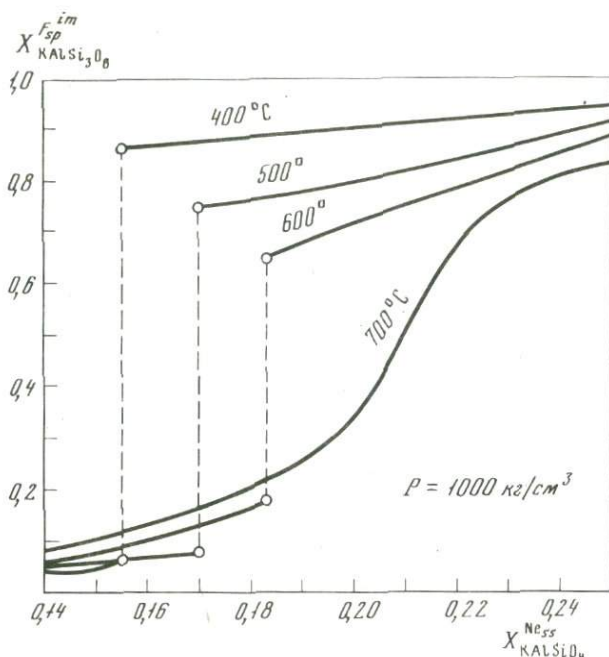
$$RT \ln K_D = \Delta G^0 + (G_2^e - G_1^e)^\alpha + (G_1^e - G_2^e)^\beta,$$

$$\Delta G^0 = G_2^0 \alpha + G_1^0 \beta - G_1^0 \alpha - G_2^0 \beta.$$

Эти функции можно использовать для экстраполяций и интерполяций изотерм распределения на диаграммах фазового соответствия, изученных экспериментально лишь в ограниченном интервале температур. Другая возможность заключается в экстраполяции или интерполяции по T и P величины $\ln K_D$, если найдены ее концентрационные зависимости. Этот путь можно выбрать, когда оба раствора не идеальны, их функции смещения не известны, но обменное равновесие изучено при двух-трех значениях температуры и (или) давления. Если известны объемы смещения этих фаз, то достаточно иметь лишь изобарические экспериментальные данные.

Мы использовали оба пути интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных. Их избыток для целого ряда систем не может быть рассмотрено достаточно подробно в этой работе. Поэтому мы остановимся, главным образом, на результатах термодинамической обработки данных.

Нефелин-полевошпатовое равновесие. В недавно опубликованной работе [6] были приведены экспериментальные и расчетные данные по



Р и с. 1. Диаграммы фазового соответствия для системы нефелин-промежуточный щелочной полевой шпат

равновесиям высокого (h) и низкого (l) щелочного полевого шпата (F_{sp}) с твердым раствором нефелина (Ne). Здесь мы приводим результаты термодинамической обработки данных по равновесиям промежуточного F_{sp}^{im} с нефелином в интервале температуры 400–700°C, а также F_{sp}^h с нефелином на кривой равновесного насыщения его избыточным SiO_2 (сольвус $F_{sp}-Ne$).

На рис. 1 показаны изотермы распределения щелочей между Ne и F_{sp}^{im} . Они получены путем отдельного изучения обменных равновесий твердых растворов с одинаковым водным раствором щелочей. Концентрация избыточного кремнезема при всех значениях температуры приблизительно одинаковая (~4%). Ее вариации в данном интервале T незначительны (~1,5%) и они не должны оказать заметного влияния на равновесное распределение щелочей между фазами. Поэтому диаграмма фазового соответствия (рис. 1) может служить минералогическим термометром для пород, содержащих Ne и ортоклаз.

Выше 700°C влияние избытка кремнезема в Ne на равновесное распределение щелочей между F_{sp} и Ne значительно. Поэтому мы изучили обменное равновесие $Ne + KCl^{melt} = NaCl^{melt} + Ks$ на кривой насыщения нефелина "избыточным кремнеземом" при 800° и 1000°C в натровой области составов.

На диаграмме рис. 2 приведены изотермы равновесного распределения щелочей между Ne и F_{sp} с равновесной концентрацией SiO_2 при каждой данной температуре. Они получены двумя путями: изотермы 800 и 184

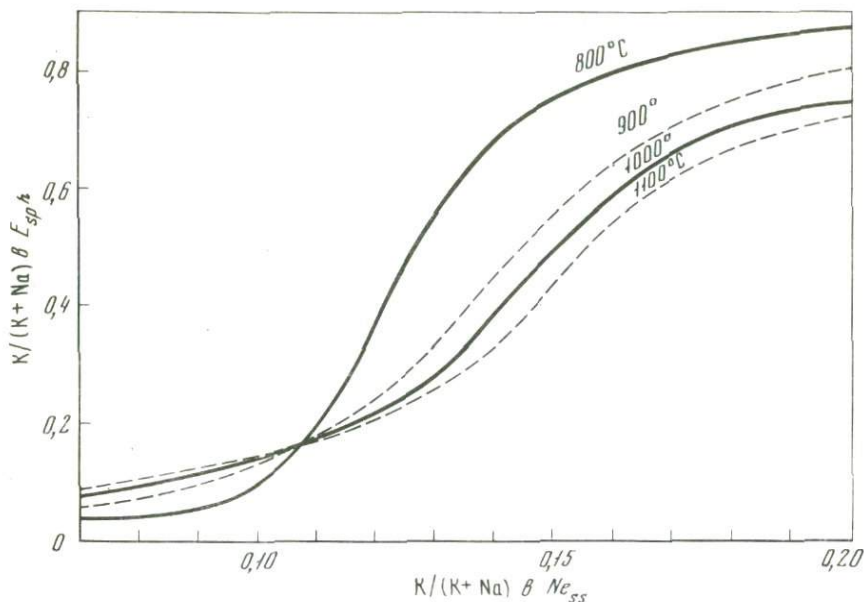


Рис. 2. Диаграмма фазового соответствия для высокотемпературных нефелин-полевошпатовых парагенезисов

1000° — на основе комбинации экспериментальных данных по частным системам (Ne — расплав и Fsp — расплав солей KCl и NaCl); изотермы 900 и 1000° — в результате термодинамической обработки этих данных при условии линейной зависимости $\ln K_D$ от $1/T$ в каждой данной точке. При этом найдена зависимость $RT \ln K_D$ от X_{K}^{Ne} и T :

$$RT \ln K_D = 11357,9 - 109756X + 334589X^2 - 426480X^3 + 189745X^4 - 8,4763T + 76,854XT - 259,375X^2T + 335,176X^3T - 150,404X^4T,$$

где $X = K/K + Na$ в нефелине.

Диаграмму на рис. 2 можно использовать как минералогический термометр.

Эпидот-гранатовое равновесие. Описывается обменной реакцией:



изученной экспериментально [1] при 500°C ($P = 1$ кбар) и 580°C ($P = 2$ кбар). Исследование распределения Fe^{3+} и Al проводилось отдельно для твердых растворов с водным разбавленным раствором хлоридов этих металлов. На основании термодинамической обработки данных получена зависимость K_D от T , P и состава эпидота, так что аналитическое представление фазового соответствия в этой системе имеет следующий вид:

$$X_{Fe}^{Gr} = K_D^{(1)} X_{Fe}^{Ep} / (1 - X_{Fe}^{Ep} K_D - X_{Fe}^{Ep}), \quad (2)$$

где

$$K_D = \frac{\exp(\Delta G_{(1)} / 1,987 T)}{\exp[347,635 - 8,635 T + 0,126(P - 1000)] / 1,987}, \quad (3)$$

где

$$\Delta G_{(1)} = 10927,6 - 12,2615 T + 0,1537 P + G_{Fe}^{eEp} - G_{Al}^{eEp}, \quad (4)$$

где G_{Fe}^{eEp} и G_{Al}^{eEp} — избыточные парциальные энергии смещения:

$$G_{Fe}^{eEp} = 7961,4 + (40,0942 X - 75,9957 X^2 + 67,8323 X^3 + 22,9 X^4 - 9,031) T + (0,193606 - 0,387213 X + 0,193606 X^2) P - 33933 X + 62248,6 X^2 - 54543,9 X^3 + 18266,7 X^4; \quad (5)$$

$$G_{Al}^{eEp} = 16966,5 X^2 - 30188,4 X^3 + 18266,7 X^4 + (-22,8998 X^4 + 37,3 X^3 - 20,047 X^2) T + 0,193606 X^2 P; \quad (6)$$

$X = X_{Fe}^{eEp} = Fe^{3+}/Fe^{3+} + Al$ в эпидоте.

С помощью этих уравнений можно рассчитать изобарические и изотермические сечения диаграмм фазового соответствия. Два из них в качестве примера приведены на рис. 3 и 4. На первой диаграмме видно, что при $300^\circ C$ в эпидоте намечается достаточно широкая область распада; на второй (рис. 4) изотермы пересекаются. Однако следует заметить, что при $X_{Fe}^{eEp} > 0,4$ эта диаграмма не имеет смысла, так как в природе железистые эпидоты не встречаются. Невозможно их получить и экспериментально. Поэтому их объемы смещения нам не известны и, следовательно, экстраполяции не точны.

Кордиерит-гранатовое равновесие имеет два аспекта [2, 4]. В качестве минералогического термометра эффективно обменное равновесие, а как барометр — смещенное ($Cor \rightarrow Gr + Sil + Qz$). Экспериментально исследуются обе реакции. Однако более завершенные данные мы получили лишь по первому равновесию:



Оно изучено при $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ при 650 и $750^\circ C$. В качестве исходных материалов использовались природные кордиериты и гранаты. Критерием равновесности системы служила выдержанность составов фаз в каемках, выросших на затравки. Равновесие изучалось на буфере IW, MEQ и NNO. Показано, что режим кислорода практически не оказывает влияние на характер распределения Mg и Fe между фазами. Параметры опытов: $P_{ff} = 6$ кбар, $t = 650^\circ$, $t = 750^\circ C$. Система изучена в широком интервале составов (см. рис. 5). Изотермы обработаны статически, т.е. найдены

Р и с. 3. Изобарическое сечение ($P=2000$ бар) диаграммы фазового соответствия для эпидот-гранатовых парагенезисов

Р и с. 4. Изотермическое сечение ($T=500^\circ C$) диаграммы фазового соответствия для эпидот-гранатовых парагенезисов

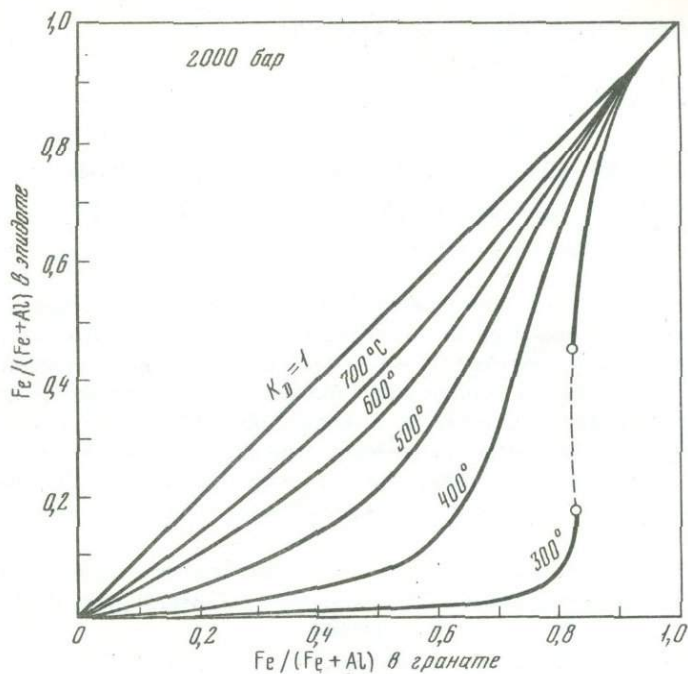


Рис. 3

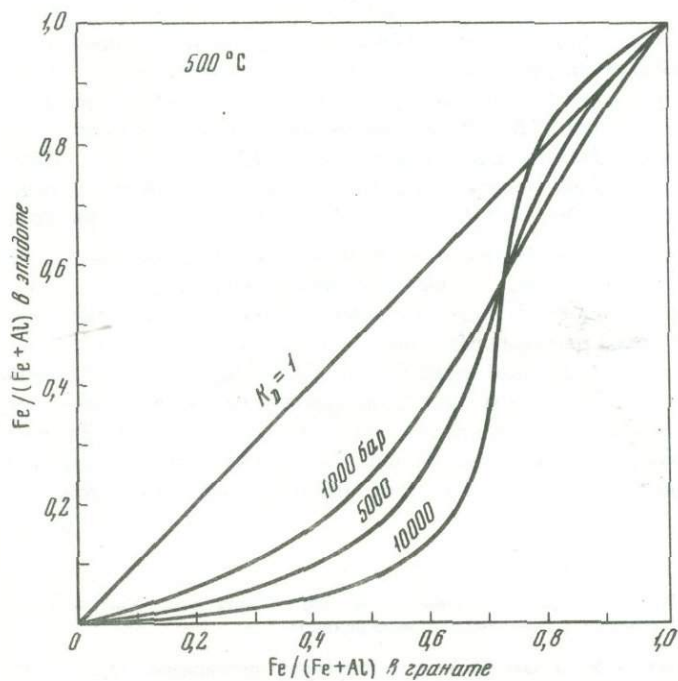


Рис. 4.

концентрационные зависимости величины

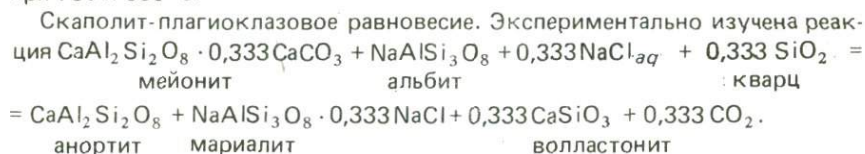
$$RT \ln K_D = \frac{X_{Mg}^{Cor} (1 - X_{Mg}^{Gr})}{(1 - X_{Mg}^{Cor}) \cdot X_{Mg}^{Gr}}$$

$$RT \ln K = 1,987 \cdot 923^\circ \cdot \ln K = 1,987 \cdot 923 (1,029813 + 1,343049 X)$$

$$RT \ln K = 1,987 \cdot 1023^\circ \ln K + 1,987 \cdot 1023 (0,752053 + 0,461677 X),$$

где $X = X_{Mg}^{Cor} = Mg/Mg + Fe + Mn$.

Опыты ставились для оценки влияния структурных превращений в кордиерите на коэффициент распределения Fe и Mg. Этот эффект был предсказан теоретически [4] и его удалось подтвердить экспериментально: фазовый переход кордиерита в индиалит действительно осуществляется в присутствии H₂O и CO₂ в интервале 650–750°С, так как обе экспериментальные изотермы практически совпали с теоретическими. К сожалению, из-за этого обстоятельства двух изотерм для расчета полной диаграммы фазового соответствия недостаточно. Необходимо иметь данные при 700 и 600°С.



Эта реакция зависит от температуры, давления и состава флюида. В качестве исходных материалов использовались природные скаполит, плаггиоклаз и кварц. Некоторые опыты производились при избытке CaCO₃, что давало возможность поддерживать постоянную фугитивность CO₂ в ходе опыта: буфером служила реакция волластонит + CO₂ = кальцит + кварц. Параметры опытов: 500° и 700°С при $P_{fl} = 1000 \text{ кг.см}^{-1}$. Состав флюида на каждой изотерме подбирался так, чтобы изучить эффект влияния μ_{CO_2} на равновесие. Результаты экспериментов представлены на диаграмме (рис. 6), которая очень важна для выявления парциального давления углекислоты при метаморфических процессах.

Заключение. Найденные экспериментально и обработанные теоретически изотермы распределения различных изоморфных компонентов между равновесными фазами однозначно подтвердили установленные ранее положения [3] о том, что с возрастанием температуры проявляется направленность перераспределения этих компонентов. Эффект перераспределения оказался тем больше, чем значительней различие между кремнекислотными радикалами равновесных силикатов и степенью



Р и с. 5. Изотермы распределения Fe и Mg между кордиеритом и гранатом по предварительным экспериментальным данным

Р и с. 6. Фазовое соответствие в системе скаполит-плаггиоклаз ($\pm Qz \pm Cal \pm Wol$) по экспериментальным данным

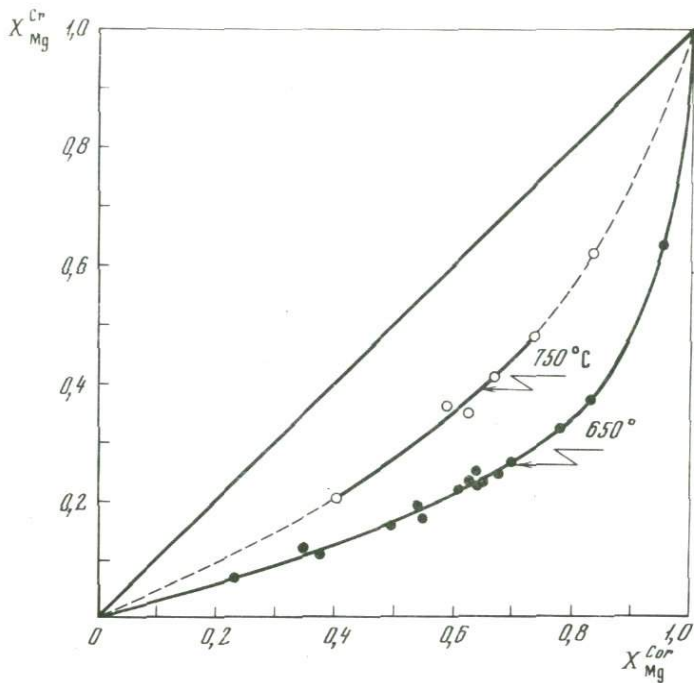


Рис. 5

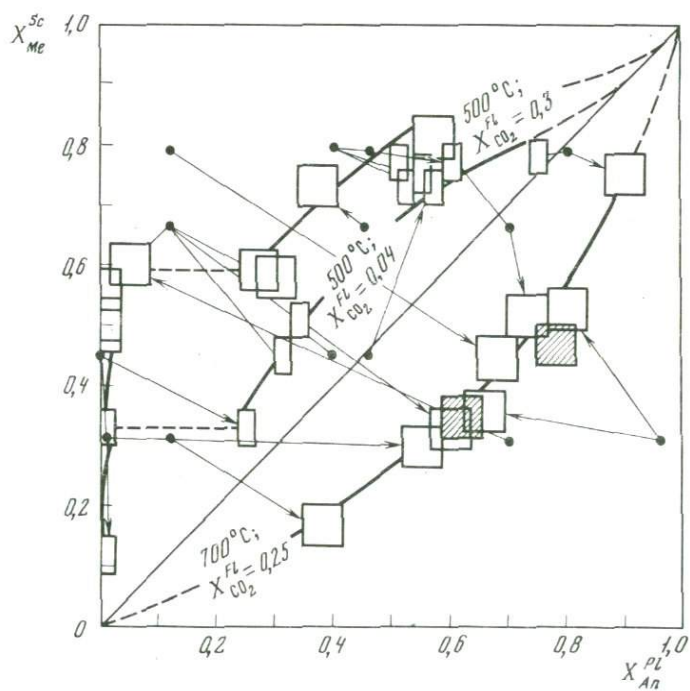


Рис. 6

совершенства их кристаллической структуры; наибольшие эффекты достигаются в равновесных водных и безводных силикатах.

Нефелин-полевошпатовый термометр достаточно уверенно может использоваться в термометрии фонолитов и других высокотемпературных нефелин-полевошпатовых пород. Эпидот-гранатовый термометр используется нами для термометрии скарнов и пород из зон развития глаукофановых сланцев. Кордиерит-гранатовый термометр [2] почти точно воспроизведен экспериментально при 650 и 750°С. Следовательно, теоретический его вариант может использоваться для термометрии глиноземистых пород. Скаполит-плагиоклазовое равновесие может служить для ориентировочных оценок мольной доли CO₂ во флюиде. Однако необходимы еще экспериментальные данные при $P > 1000$ кг/см².

Мы не имеем возможности привести многочисленные оценки температуры и $X_{CO_2}^{fl}$ — слишком ограничен объем этой статьи. Но задача наша — экспериментально подтвердить эффективность принципа фазового соответствия нашла здесь решение на примере четырех рассмотренных равновесий.

АБСТРАКТ

Recent experimental data have been used to calculate the thermodynamic properties of solid solutions of feldspars, nepheline, garnet, biotite, olivine, epidote and others and to derive diagrams of phase correspondence. These diagrams can be used for estimation of the PT -conditions of mineral equilibria in metamorphic processes.

The general rule of phase correspondence was confirmed: the degree of redistribution of two isomorphous components between the silicates with the temperature will be the higher the greater the difference in the strength of silicic radicals and in the symmetry categories of the minerals at equilibrium; the greatest effects have been noted for the equilibria between hydrous and anhydrous minerals.

Mineral thermometers and barometers have been used for natural paragenesis to reveal thermodynamic regime in the Earth's crust and the Upper Mantle.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Фазовое соответствие в системе эпидот-гранат (по экспериментальным данным). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. 6, с. 14—23.
2. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970.
3. Перчук Л.Л. Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия. — Геохимия, 1971, № 1, с. 23—28.
4. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 316 с.
5. Perchuk L.L., Ryabchikov I.D. Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar-plagioclase and their petrological significance. — J. Petrol., 1968, vol. 9, p. 123—167.
6. Ziryayov V.N., Perchuk L.L., Podlesskii K. Nepheline-feldspar equilibrium. I. The experimental data and thermodynamic calculations. — J. Petrol., 1978, vol. 19, N 1.

ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ОСНОВНОСТИ СРЕДЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПОРОД ЩЕЛОЧНОГО КОМПЛЕКСА

На примере Хибинского массива авторами ранее [1, 2] показано, что своеобразная минерализация пород щелочного комплекса, характеризующаяся широким развитием разновозрастных алюмо-, титано- и цирконо-силикатов, обязана своим происхождением различным процессам. Одним из главных факторов минералообразования, наряду с изменением температуры, было различие в щелочности среды. В порядке ее возрастания выделены минеральные ассоциации трех типов — миаскитовая, агпаитовая и ультраагпаитовая. Из них только миаскитовая ассоциация образовалась в результате кристаллизации магмы (калинатровый полевой шпат, нефелин, эгирин-сапфир, арфведсонит, сфен, ильменит, апатит — в нефелиновых сиенитах и нефелин, эгирин-диопсид, магнезиальный щелочной амфибол, сфен, титаномагнетит, апатит — в мельтейгит-уртитях).

В результате автометасоматических преобразований при возрастании в основном натриевой щелочности сформировалась агпаитовая ассоциация минералов. С этой стадией связана интенсивная эгиринизация ранних темноцветных минералов в породах массива, разложение калинатрового полевого шпата, титаномагнетита, образование поздних эгирин-микрорезидуальных жил и зон в пегматитах, кристаллизация типичных для Хибин эвдиалита, энigmatита, лампрофиллита, ринкита, пектолита и др. При наивысшей щелочности, в результате перекристаллизации нефелиновых сиенитов и части мельтейгит-уртитов, сопровождавшейся калиевым метасоматозом, в центральной части массива образовалась ультраагпаитовая ассоциация минералов. Ее отличительной особенностью является широкое развитие высокощелочных минералов как натрия — содалита, ломоносовита, ловозерита и др., так и калия — адуляровидного ортоклаза, богатого калием нефелина, биотита, дельхайелита, фенаксита, канасита, щербачковита, вадеита, тинаксита, джерфишерита, расвумита и др.

Вопрос о разделении минеральных ассоциаций щелочных комплексов по степени щелочности является весьма актуальным. В Ловозерском массиве, кроме типичных для него агпаитовых минералов, характерные особенности которых рассмотрены В.И. Герасимовским [4], в последнее время установлена новая ассоциация высокощелочных минералов, выделенная А.П. Хомяковым [12] как ультраагпаитовая. В массиве Бурлала установлена [5] "промежуточная" между миаскитовой и агпаитовой ассоциацией минералов, характеризующаяся широким развитием кальциевых аналогов щелочных титано- и цирконосиликатов.

Для характеристики щелочности минералов (по аналогии с породами) сопоставляются содержания в них щелочных металлов, отношение их к кремнию (как к наиболее кислотному компоненту) или к алюминию (по аналогии с коэффициентом агпаитности). А.И. Гинзбург и А.М. Порт-

нов [5] предложили расширить круг рассматриваемых элементов, введя в коэффициент агпаитности совместно с щелочными металлами изоморфно замещающие их Ca, Sr, Ba, TR, а вместе с алюминием — Fe^{3+} и Ti. Е.И. Семеновым [10] типы щелочных ассоциаций выделяются по соотношению в минералах щелочных металлов и летучих компонентов. При выделении указанных выше типов ассоциаций в Хибинском массиве мы опирались на анализ парагенезисов породообразующих минералов, рассматриваемых в координатах химических потенциалов Na_2O и K_2O [11], на результаты изучения сонахождения минералов и реакционных взаимоотношений между ними. В настоящее время нам представляется перспективным выделение типов щелочных ассоциаций на основе расчета показателей основности пород и минералов по методу А.А. Маракушева [7–9].

Следует уточнить понятие "щелочность". С одной стороны, оно непосредственно связано с концентрацией щелочных металлов в расплавах и растворах, и соответственно, в породах и минералах. С другой стороны, оно отражает физико-химические свойства минералообразующей среды, в частности ее pH. Однако тот же эффект щелочности, который обусловлен определенной концентрацией щелочных металлов в растворе, может быть вызван высоким содержанием щелочно-земельных металлов (кальция и магния) или пониженным содержанием кислотных компонентов, в частности, кремнезема. Поэтому, имея в виду общую реакцию среды, лучше говорить об ее "основности" или "кислотности", оставляя за понятием "щелочность" только тот эффект, который обусловлен непосредственно щелочами, подобно тому как "кремнекислотность" отражает эффект, вызванный кремнеземом.

Показатели основности ΔZ° для 1200 и 600°K были рассчитаны нами по данным всех известных анализов пород Хибинского массива [3] и реальных анализов хибинских алюмо-, титано- и цирконосиликатов [6].

Авторы сознают, что представления составов пород в виде системы окислов несовершенно, что при этом не учитывается эффект взаимодействия элементов друг с другом, энергия комплексообразования и т.д., а также пай, вносимый некоторыми кислотными неокислородными компонентами (например, галогенами). Тем не менее используемый метод оценки основности представляется наиболее пригодным, поскольку он позволяет учесть суммарный эффект, создаваемый почти всеми компонентами рассматриваемой породы. Расчет показателей основности минералов производился без введения поправки на прочность связей в кристаллической решетке, понижающих или повышающих реальную основность минерала по сравнению с суммой составляющих его окислов [8], поскольку для весьма сложных по составу редких минералов щелочного комплекса практически отсутствуют данные о свободной энергии образования, необходимые для введения поправок. Рассчитанные величины основности, таким образом, не являются истинными, но их сопоставление позволяет оценить относительную основность среды минералообразования, сопоставить между собой по основности различные по составу алюмо-, титано- и цирконосиликаты, относимые к разным минеральным ассоциациям, и проанализировать соотношения между показателями основности среды и кристаллизующихся минералов.

Таблица 1

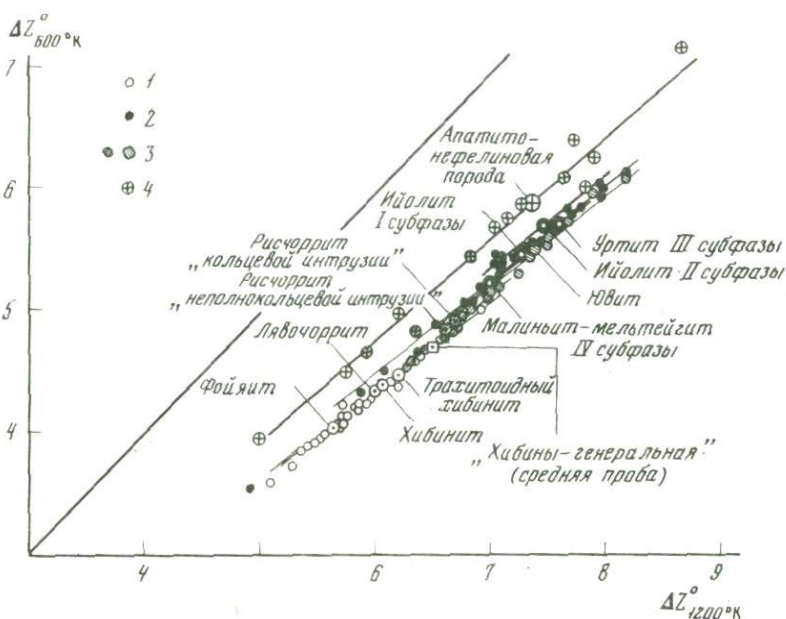
Средняя основность и ее вариации для пород Хибинского массива

Тип пород	$\Delta z_{1200}^{\circ}\text{K}$	$\Delta z_{600}^{\circ}\text{K}$	$\Delta z_{1200}^{\circ}/\Delta z_{600}^{\circ}$
Фойяиты (12)	5,63/5,26–6,03	4,04/3,71–4,12	1,40/1,37–1,42
Лявчорриты (5)	5,98/5,08–6,32	4,31/3,58–4,59	1,39/1,38–1,39
Хибиниты (19)	6,07/5,53–6,89	4,39/3,97–5,03	1,38/1,37–1,39
Трахитоидные хибиниты (II)	6,20/5,66–6,56	4,47/4,06–4,76	1,39/1,38–1,40
Рисчорриты "неполнокольцевой интрузии" (7)	6,61/6,15–7,08	4,83/4,48–5,21	1,37/1,35–1,38
Рисчорриты "полнокольцевой интрузии" (7)	6,70/6,30–6,99	4,91/4,60–5,15	1,36/1,36–1,38
Мельтейгиты и малиньиты IV (II)	7,00/5,88–7,97	5,23/4,33–5,98	1,34/1,33–1,36
Мельтейгит-уртиты I (9)	7,28/6,11–7,70	5,47/4,69–5,83	1,33/1,30–1,35
Апатито-нефелиновые породы (12)	7,35/4,99–8,63	5,93/3,97–7,23	1,24/1,19–1,29
Ювиты V (9)	7,40/6,63–8,18	5,52/4,84–6,11	1,34/1,32–1,37
Ийолиты II (6)	7,46/7,04–7,82	5,71/5,40–5,99	1,31/1,30–1,31
Уртиты III (6)	7,60/7,09–8,19	5,73/5,31–6,17	1,33/1,32–1,34

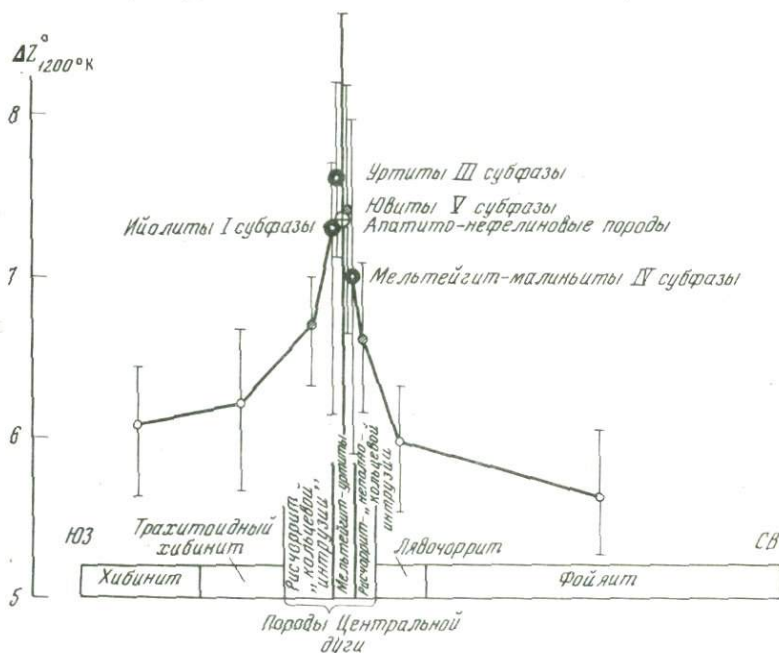
Примечание. В скобках — число анализов. Породы приведены в порядке возрастания их основности.

Результаты расчета показателей основности пород главных типов представлены на рис. 1 и табл. 1, породообразующих и акцессорных минералов — на рис. 2 и 3. Как следует из приведенных данных, основность пород возрастает от нефелиновых сиенитов к пойкилитовым нефелиновым сиенитам и далее к мельтейгит-уртитам. Среди нефелиновых сиенитов наиболее кислотными являются фойяиты и лявчорриты, наиболее основными — трахитоидные хибиниты, что согласуется с величинами коэффициентов агпаитности пород и количественным соотношением в них нефелина и щелочного полевого шпата [3, 6]. Среди мельтейгит-уртитов наиболее кислотными являются малиньиты IV субфазы и лувявриты, наиболее основными — уртиты III субфазы, что не согласуется с коэффициентами агпаитности, но коррелируется с соотношением в этих породах нефелина и пироксена.

Пойкилитовые нефелиновые сиениты (рисчорриты и ювиты) имеют более высокую основность, чем нефелиновые сиениты, но меньшую, чем мельтейгит-уртиты. Это также плохо соответствует коэффициентам агпаитности пород, но коррелируется с постепенным вытеснением калинатрового полевого шпата существенно калиевым (рисчорриты), а затем калиевого полевого шпата — нефелином (ювиты). Основность апатито-нефелиновых пород варьирует в очень широких пределах, но



Р и с. 1. Показатели основности главных типов пород Хибинского массива
 1 — нефелиновые сиениты, 2 — мельтейгит-уртиты, 3 — пойкилитовые нефелиновые сиениты (рисчорриты, ювиты), 4 — апатитонефелиновые породы



Р и с. 2. Изменение показателей основности пород Хибинского массива. (Схематический профиль). Условные обозначения те же, что и на рис. 1

Таблица 2

Группы минералов пород и пегматитов Хибинского массива разной основности

	1. Умеренная основность $\Delta Z_{1200}^0 < 5$	2. Средняя основность $\Delta Z_{1200}^0 5-7$	3. Высокая основность $\Delta Z_{1200}^0 7-12$	4. Сверхвысокая основность $\Delta Z_{1200}^0 > 12$
Алюмосиликаты	Альбит К-На-полевой шпат К-полевой шпат Эгирин Шабазит Филлипсит Эпидидимит	Анальцим Натролит Эгирин-малит Эгирин-диоксид Щелочные амфиболы	Нефелин Кальсилит Канкринит Содалит Пектолит Дельхайелит* Фенаксит Канасит	Фосинаит
Титаносиликаты	Сфен Энигматит Ненадкевичит	Ненадкевичит Лабунцовит Виноградовит Нептунит Астрофиллит Рамзаит Мурманит Mg-астрофиллит	Mg-астрофиллит Беталомоносовит Тинаксит Щербаковит Лампрофиллит Илимаусит Юкспорит Ферсманит Ринкит Са-ринкит Ломоносовит	Коашвит Вуоннемит
Цирконосиликаты	Циркон	Катаплеит Водосодержащий кельдышит Эвдиалит Ловозерит*	Эвдиалит Вадеит Кельдышит Хибинскит Тригональный ловозерит*	Цирсиналит

* Помещены в данную группу, поскольку показатель их основности (см. рис. 3) должен быть исправлен с учетом влияния OH^- или F^- , Cl^- .

среднее ее значение неожиданно оказалось достаточно высоким, сопоставимым с основностью мельтейгит-уртитов. Высокая основность в данном случае обусловлена не столько щелочными металлами, сколько кальцием и стронцием.

Показатели основности пород, как и результаты любых других петрохимических расчетов, характеризуют историю их формирования — магматическую кристаллизацию, постмагматические изменения. Представляется важным увеличение основности пород от периферии и от

центрального ядра Хибинского массива к Центральной дуге (см. рис. 2). Это позволяет объяснить тенденцию к усложнению минерального состава пород и пегматитов в том же направлении и появление в Центральной дуге, наряду с миаскитовой, агпаитовой и ультраагпаитовой ассоциаций минералов.

Основность каждого минерала в отдельности в общем случае не равна основности расплава (или раствора), из которого он образуется, так как минерал содержит лишь часть компонентов расплава, но ассоциация одновременно кристаллизующихся минералов может быть использована в качестве индикатора основности минералообразующей среды.

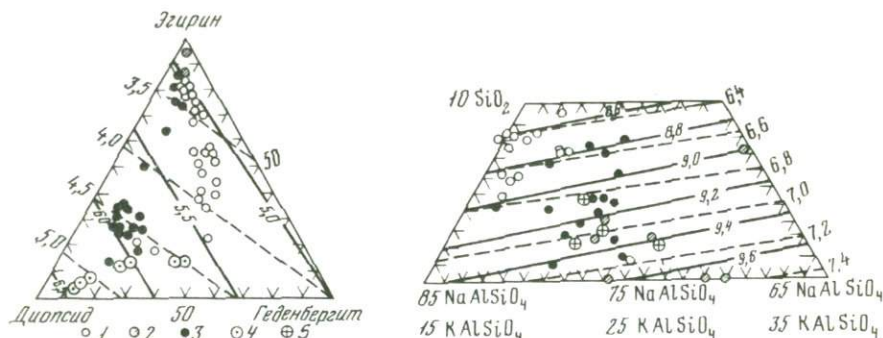
Сравнение показателей основности породообразующих и акцессорных минералов (см. рис. 3) указывает на их широкие вариации. Условно эти минералы можно разделить на 4 группы: умеренной, средней, высокой и сверхвысокой основности (табл. 2). Сопоставление их с рассмотренными выше реальными парагенетическими ассоциациями показывает, что в одну и ту же ассоциацию могут входить минералы (как породообразующие, так и акцессорные) разной основности. Например, в нефелиновых сиенитах и мельтейгит-уртитовых породообразующими являются полевой шпат, нефелин и пироксен (или амфибол), относящиеся по основности к различным группам, и только с учетом количественных соотношений минералов суммарная их основность коррелируется с показателем основности породы. Вместе с тем у этих минералов четко прослеживается тенденция к увеличению показателя основности в более основных породах. Так, богатые калием нефелины, существенно калиевые ортоклазы, эгирин-диопсиды и щелочные магнезиально-кальциевые амфиболы с существенно высокими показателями основности характерны для мельтейгит-уртитов, а обогащенные натрием нефелины, кали-натриевые полевые шпаты, эгирин-салиты и арфведсониты (см. рис. 3 и 4) — для нефелиновых сиенитов.

В выделенной нами агпаитовой ассоциации, тесно связанной с аутометасоматической эгиринизацией пород и пегматитов, с эгирином и энigmatитом (минералами умеренной основности) сосуществуют минералы высокой основности — эвдиалит, пектолит, астрофиллит, лампрофиллит и ринкит. Вероятно, различия в показателях основности сокристаллизующихся минералов отражают реальное изменение свойств расплава или раствора при нарушении его гомогенности в результате миграции компонентов и кристаллизации минеральных фаз. Кристаллизация из растворов большого количества эгирина, сопровождавшаяся метасоматическим замещением более основных эгирин-диопсида, эгирин-салита или щелочного амфибола, указывает на кислотный характер послемагматических растворов (несмотря на более высокую концентрацию в них натрия — более высокую "натриевую щелочность").

Основность минералов, образовавшихся метасоматическим путем, зависит как от состава растворов, так и замещаемых пород или ми-

Рис. 3. Показатели основности алюмо-, титано- и цирконосиликатов Хибинского массива.

Пунктир со стрелкой показывает увеличение или уменьшение Δz_i^0 с учетом влияния OH^- или F^- , Cl^- .



Р и с. 4. Изменение показателей основности пироксенов и нефелина в породах Хибинского массива. Пунктиром показаны изолинии ΔZ^0 1200°K, сплошными линиями ΔZ^0 600°K. 1 — нефелиновые сиениты, 2 — пойкилитовые нефелиновые сиениты, 3 — мельтейгит-уртиты, 4 — дайки шонкинит-порфиры, 5 — апатито-нефелиновые породы

нералов. В рисчорритах, возникших, по-нашим представлениям в результате перекристаллизации нефелиновых сиенитов, сопровождавшейся калиевым метасоматозом, несмотря на их более низкую суммарную основность по сравнению с мельтейгит-уртитам, развит тот же комплекс высокоосновных ("ультраагпаитовых") аксессуарных минералов, что и в мельтейгит-уртитам (группы 3 и 4 в табл. 2), а также богатый калием и потому наиболее основной нефелин (даже более основной, чем в мельтейгит-уртитам) и наиболее основной (существенно калиевый) полевой шпат. Все это вместе взятое с несомненностью указывает на весьма высокую основность минералообразующих растворов в процессе образования рисчорритов.

Таким образом, показатели основности пород и минералов наиболее полно характеризуют реакцию среды минералообразования, так как выражают взаимодействие всех участвующих в минералообразовании компонентов. Хотя нет полного соответствия между показателями основности каждого в отдельности минерала и минералообразующей среды, химический состав минералов (в согласии с концепцией кислотно-основного взаимодействия) меняется так, что их основность весьма близка к основности среды. Рассмотрение реакционных взаимоотношений между минералами разной основности и совокупность этих данных для сосуществующих минералов позволяют выяснить направленность процессов и эволюцию кислотности—основности среды минералообразования; ее индикаторами могут служить типы минеральных ассоциаций.

АБСТРАКТ

Basicity indices have been calculated for the main rock types of the Khibina massif and aluminosilicates, titanosilicates and zirconosilicates distributed in the rocks and pegmatites. It has been shown that the basicity indices of the rock-forming and the accessory minerals tend to increase to the

rocks with higher basicity. The types of mineral associations by the mineral basicity may be used as indicator of minerogenesis medium basicity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 76—108.
2. *Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Типоморфизм минералов Хибинского массива и роль постмагматических процессов в образовании его минерализации. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978, т. 1, с. 103.
3. *Галахов А.В.* Петрология Хибинского массива. Л.: Наука, 1975.
4. *Герасимовский В.И.* Характерные особенности минералогии пегматитов агпаитовых нефелиновых сиенитов. — В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. МГК, XXII сессия, Доклады советских геологов. М.: Недра, 1965, с. 258.
5. *Гинзбург А.И., Портнов А.М.* О минеральных ассоциациях щелочных пород. — Геохимия, 1966, № 4, с. 398—403.
6. *Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Икорский С.В.* Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978. Т. 1, 2.
7. *Маракушев А.А.* Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1976, № 1, с. 5—25.
8. *Маракушев А.А.* Кислотно-щелочные свойства безводных силикатов и алюмоликатов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 5, с. 562—579.
9. *Маракушев А.А.* Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. 7, с. 41—82.
10. *Семенов Е.И.* Типорфизм минералов щелочных массивов. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978, т. 1, с. 100.
11. *Тугаринов А.И., Павленко А.С., Александров И.В.* Геохимия щелочного метасоматоза. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
12. *Хомяков А.П.* Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. — В кн.: Тез. докл. на XI съезде ММА. Новосибирск, 1978, т. 1, с. 115.

УДК 549.322:549.332

М.Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, М.Н. СОКОЛОВА,
А.П. ХОМЯКОВ, А.И. ЦЕПИН

КАЛИЙ- И НАТРИЙ СОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДЫ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ И КИМБЕРЛИТАХ

Сульфиды, содержащие щелочные металлы, относятся к чрезвычайно редким минералам. В настоящее время известны джерфшерит $K_6(Fe, Ni, Cu)_{24}S_{26}Cl$; расвумит KFe_2S_3 ; бартонит $K_3Fe_{10}S_{14}$; эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$. Находки этих минералов в СССР и за рубежом (в щелочных массивах, медно-никелевых рудах, кимберлитах) открыли новую страницу в минералогии.

Джерфшерит является одним из главных минералов среди сульфидов щелочных пород и пегматитов Хибинского массива [10]; он

изучен наиболее детально. В ийолит-уртитях, рихсчорритах и их пегматитах, а также в апатито-нефелиновых породах джерфишерит образует обособленные выделения среди породообразующих минералов (калиевого полевого шпата, нефелина, пироксена) в ассоциации с титано- и цирконосиликатами (астрофиллитом, эвдиалитом, вадеитом и др.). Из рудных минералов с ним ассоциируют пирротин, халькопирит, кубанит, сфалерит, макинавит и расвумит. Т.Н. Ифантопуло с соавторами [6] нашли джерфишерит и в щелочных пегматитах Ловозерского массива. В образцах из Мурунского щелочного массива (Северо-Западный Алдан) авторы (М.Г. Добровольская, М.Н. Соколова) обнаружили джерфишерит в калиевых метасоматитах среди полевого шпата, чароита, канасита, тинаксита в ассоциации с самородной медью и медьсодержащими сульфидами. В кальцифирах щелочных сиенитов и в волластонит-гранат-мелилитовых скарнах Тажерана (Западная Сибирь) джерфишерит ассоциируется с пирротином, троилитом, графитом, железистым монтичеллитом, куспидином, иногда с перовскитом [7].

В щелочных породах Кайот Пик (Калифорния, США) Дж. Заманский (устное сообщение) установил несколько минералов, содержащих щелочи: джерфишерит, расвумит и новые сульфиды бартонит, эрдит, кайотит, кабриит.

Джерфишерит оказался также одним из распространенных сульфидов практически всех кимберлитовых трубок Якутии [3]. Обычно он образует мелкие выделения в кристаллах оливина в эклогитах, в ильменитовых желваках, в ксенолитах метаморфических пород, реже — в основной массе кимберлита. Джерфишерит и другие сульфиды (пирротин, пентландит, халькопирит, кубанит, макинавит, точилинит, грейгит, валлериит) слагают сульфидные вкрапления и обособления округлой формы. В отдельных образцах он встречается с самородной медью и никелистым железом, а также в виде тонкозернистых агрегатов в массе породообразующих силикатов, чаще всего по пироксену. Формы выделений джерфишерита и возрастные соотношения его с породообразующими минералами — пентландитом и пирротинном — свидетельствуют об его более позднем образовании. В кимберлитах Южной Африки [12] джерфишерит встречается в клинопироксен-ильменитовых нодулях в ассоциации с пирротинном, пентландитом, а также с калийсодержащим (без хлора) сульфидом (возможно, бартонитом).

В Талнахском месторождении (Норильская рудная провинция) джерфишерит обнаружен А.Д. Генкиным с соавторами [2] в рудах, содержащих талнахит, пентландит, кубанит, магнетит, валлериит, сфалерит, платиновые минералы и самородное золото.

Джерфишерит является минералом переменного состава. Содержания в нем главных металлов — железа, никеля и меди — варьируют в зависимости от типа месторождений. Богатый никелем джерфишерит (Ni до 20%, Fe ~ 30%, Cu — 0,2–8%) характерен для кимберлитов Якутии и Южной Африки. Высокожелезистый джерфишерит (Fe до 52%, Cu и Ni до 3–4%), близкий по составу к метеоритному [15, 16], встречается в пегматитах Хибинского массива и в скарнах Тажерана. Богатый медью (Cu до 22%, Fe_{ср} ~ 42%, Ni — 1,67%) джерфишерит ти-

пичен для щелочных пород Хибинского массива и встречается в рудах Талнахского медно-никелевого месторождения.

Содержания калия и хлора в джерфишерите относительно постоянны. В джерфишерите из пород и пегматитов Хибинского массива установлено от 0,02 до 0,65% натрия; в образцах из пегматитов массивных уртитов содержание натрия является наиболее высоким.

Расвумит (сульфид калия и железа) найден только в щелочных породах. Наиболее широко он развит в Хибинском массиве [9]. Обычно расвумит встречается в виде мелких выделений среди калиевого полевого шпата, пироксена и нефелина в ассоциации с джерфишеритом, иногда с пластинчатым калийсодержащим сульфидом с халькопиритоподобной структурой [4]. В мельтейгит-уртитовых расвумит совместно с джерфишеритом и другими сульфидами (пирротином, халькопиритом, кубанитом) прослежен по керну скважин до глубины 1300 м. Как правило, расвумит приурочен к границам зерен пирротина с джерфишеритом или с породообразующими минералами. Более крупные выделения расвумита обнаружены в пегматитах в ассоциации с натриевыми и натрийсодержащими минералами ультраагпаитовой ассоциации (виллиомитом, фенакситом, ловозеритом, ломоносомитом, тинакситом). Недавно расвумит установлен А.П. Хомяковым в щелочных пегматитах Ловозерского массива в ассоциации с калиевым полевым шпатом, натриевыми силикатами и фосфатами (уссингитом, натросилитом, натрофосфатом, ломоносомитом, вуоннемитом). Расвумит обнаружен также Дж. Заманским [14] при изучении сульфидов щелочных пород Кайот Пик (Калифорния, США).

Имеющиеся в настоящее время анализы этого редкого минерала [5] позволили уточнить его химический состав и формулу. Вместо формул $K_3Fe_9S_{14}$ или $K_4Fe_9S_{12}$, с учетом данных Дж. Заманского о составе расвумита из Кайот Пик для минерала следует принять формулу KFe_2S_3 .

Расвумит относится к минералам относительно постоянного состава. Некоторые вариации в содержании калия в нем, по-видимому, связаны с изменением минерала в приповерхностных условиях. В состав как хибинского, так и калифорнийского расвумита входят натрий (до 0,46%), хлор (до 0,07%), редко медь (до 0,1%, Хибинский массив).

Новый минерал эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$ впервые обнаружен в мафических щелочных породах Кайот Пик (Калифорния) и описан Дж. Заманским с соавторами (препринт, 1978). По их данным, эрдит встречается с пирротином, расвумитом, бартонитом и джерфишеритом, но наиболее типична его ассоциация с магнетитом; из нерудных минералов в ассоциации с эрдитом отмечаются флогопит, гранат (включая шорломит), клинопироксен, нефелин, натролит, содалит, акмит, апатит и баритолампрофиллит. Эрдит кристаллизуется в позднюю сульфидную стадию, замещая породообразующие минералы и джерфишерит.

Вторая находка эрдита сделана А.П. Хомяковым в щелочных пегматитах Ловозерского массива в керне буровой скважины (район горы Аллуайв). Ксеноморфные выделения до 1 мм темно-серого (с бронзовым оттенком) эрдита обнаружены среди крупных кристаллов микро-

клин-пертита, пирита и пластинчатых выделений мурманита. Под микроскопом эрдит резко отличается от других сульфидов, но его легко принять за нерудный минерал с сильным плеохроизмом. В отраженном свете в зависимости от сечения зерен для эрдита характерны изменения цвета от серых до красновато-синих тонов, двуотражение и сильная анизотропия. Минерал очень мягкий, полируется плохо. Огромную помощь в изучении минерала оказали авторам любезно предоставленные Дж. Заманским описание эрдита и образец из Кайот Пик.

Рентгеноспектральным анализом в эрдите из Кайот Пик (среднее для четырех образцов получены (в %): Na—14,1; Fe—36,0; S—40,5.

Химический состав Ловозерского эрдита изучался с помощью микрорентгеноспектрального анализатора "Самеса" MS-46 (рабочее напряжение — 20 кВ, ток поглощенных электронов — 20 нА, размер зонда 4 мкм). Эталонами служили: на NaK_{α} , CuK_{α} , FeK_{α} — эрдит Дж. Заманского, на KK_{α} — природный нефелин. Измерения были сделаны в 10 точках образца с последующим усреднением полученных результатов. Пересчет измеренных относительных интенсивностей в концентрации проводился на ЭКВМ "Хьюлетт-Паккард 9830" по программе "HP-1" [11]; вводились поправки на поглощение, атомный номер и характеристическую флюоресценцию. Количество воды в минерале рассчитывалось по разности до суммы 100%. Состав минерала (в %): Fe—34,9; Na—11,2; S—37,6; K—0,12; H_2O —16,2.

Кристаллохимическая формула ($\text{Na}_{0,85}\text{Fe}_{1,09}\text{S}_{2,05} \cdot 1,57\text{H}_2\text{O}$) отличается от формулы калифорнийского эрдита, выведенной по данным микронзондового анализа, большим количеством воды и пониженным коэффициентом при Na, и меньшим количеством воды по сравнению с теоретической формулой эрдита, полученной на основании структурных исследований. Различиями в химическом составе эрдитов можно объяснить неполную тождественность их порошкограмм (таблица).

Изучение калий- и натрийсодержащих сульфидов показало, что особенности их химического состава могут служить индикаторами условий минералообразования. Содержание щелочных металлов указывает на повышенную активность щелочей при кристаллизации минералов.

Распространенность рассматриваемых сульфидов, формы и размеры их выделений зависят от условий их нахождения. В продуктах интенсивного калиевого метасоматоза в щелочных породах и пегматитах (Хибинский и Мурунский массивы) широко развита специфическая ультрааггаитовая ассоциация [1] с джерфишеритом и расвумитом. Химический состав джерфишерита находится в зависимости как от состава минералов, по которым он образовался (пирротин, халькопирит), так и от степени изменения пород при калиевом метасоматозе. Установлено, что в мельтейгит-уртитях, в которых наиболее обычны минералы меди, джерфишерит богат медью, а в щелочных пегматитах с широким развитием пирротина — железом. Джерфишерит с повышенным содержанием калия и натрия развит в пегматитовых телах, в которых щелочной метасоматоз проявился более интенсивно, чем в породах мельтейгит-уртитового комплекса. Различия в химическом составе джерфишерита с различной глубины показывают, что метасоматические процессы в мельтейгит-уртитях

Межшлоскостные расстояния эрдита

Ловозеро		Кайот Пик		hkl
<i>l</i>	$d_{\alpha}, \text{Å}$	<i>l</i>	$d_{\alpha}, \text{Å}$	
10	7,00	100	6,935	110
2	5,87			
9	5,37	84	5,343	200
1	4,90			
4	4,57	34	4,557	020
1	4,34	16	4,363	111
		5	4,260	111
		1	3,510	021
5	3,451	28	3,467	220
		4	3,318	310
1	2,968	24	2,966	221
		3	2,922	130
10	2,902	61	2,902	221
2	2,500			
5	2,309	25	2,312	330
		3	2,279	040
1	2,126	1	2,096	240
2	2,027			
2	1,995			
2	1,881			
		7	1,797	150
		2	1,781	600
3	1,764			
		11	1,748	630
3	1,732	10	1,734	440
1	1,697			
		2	1,659	620

на глубине ниже 1000 м, а также в апатито-нефелиновых породах. проявились в меньшей степени, чем в пегматитах и мельтейгит-уртитях на высоких горизонтах.

Таким образом, вариации в содержаниях калия, натрия и в ряде случаев хлора в джерфишерите и расвумите из Хибинского массива могут служить критерием степени проявления метасоматических процессов в породах и пегматитах в поздние стадии их преобразования. Более высокая активность натрия (Ловозерский массив) способствовала образованию натрийсодержащего сульфида — эрдита, наряду с расвумитом и джерфишеритом [14].

Ассоциация джерфишерита, расвумита и бартонита с эрдитом в щелочных породах Кайот Пик, по-видимому, указывает на высокую активность калия и натрия при минералообразовании.

В кимберлитах джерфишерит, наряду с флогопитом и калийсодержащим клинопироксеном, является одним из калийсодержащих минералов

глубинных образований. Нахождение никельсодержащего джерфишерита в кимберлитах Якутии в ассоциации с самородными никелистым железом и медью, а также каплевидные формы полиминеральных сульфидных агрегатов (Якутия и Южная Африка) свидетельствуют о том, что сульфиды, в том числе и калиевые, образовались из расплава (или кимберлитового флюида [13]) в восстановительных условиях, при достаточно высоких температурах и давлениях. Исследования Н.В. Соболева [8] подтверждают наличие высоких давлений, характерных для верхней мантии под платформами в интервале глубин 70–200 км. Установленная Н.В. Соболевым примесь K_2O (до 0,27%) в клинопироксенах позволила ему предположить, что образование эклогитов происходило при давлении более 30 кбар. Известно, что в этих эклогитах, наряду с другими сульфидами, встречается и джерфишерит. Работы Д.Кларка с соавторами [13] по синтезу никельсодержащего джерфишерита указали не относительно высокие температуры кристаллизации этого минерала.

Таким образом, калий- и натрийсодержащие сульфиды свидетельствуют, с одной стороны, о высокой активности калия и натрия (щелочные массивы), роли летучих компонентов (щелочные породы, кимберлиты), а с другой — о высоких давлениях и температурах (кимберлиты) при сульфидном минералообразовании.

А B S T R A C T

Potassium- and sodium-bearing sulphides were studied in different deposits of the USSR. It is established that chemical composition of djerfisherite and rasvumite depends of the crystallisation conditions. All these minerals and variations of their chemical composition can be used together with the other factors as indicators of the sulphide mineralogenesis in the alkaline rocks and kimberlites.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова Э.В.* Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978, с. 76–108.
2. *Генкин А.Д., Тронева Н.В., Журавлева Н.Н.* Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди — джерфишерита. — Геол. руд. месторожд., 1969, № 5, с. 57–64.
3. *Добровольская М.Г., Целин А.И., Илупин И.П., Пономаренко А.И.* Джерфишерит из кимберлитов Якутии. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Л.: Наука, 1975, с. 3–11.
4. *Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Целин А.И., Органова Н.И.* О неоднородности выделений калийсодержащего сульфида с халькопиритоподобной структурой. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977, с. 65–69.
5. *Добровольская М.И., Соколова М.Г., Целин А.И.* Новые данные о химическом составе калийсодержащих сульфидов из Хибинского массива. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1979, № 3.
6. *Ифантопуло Т.Н., Юшко-Захарова О.Е., Дубакина Л.С.* Джерфишерит из Ловозерского массива. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 1.

7. *Конев А.А., Афонин В.И., Перфильев Л.А., Ущаловская З.Ф.* Джерфшерит из скарнов Тажерана. — В кн.: Вопросы минералогии горных пород и руд Восточной Сибири. Иркутск, 1972, с. 15–22.
8. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии: Автореф. докт. дис. М.: ИГЕМ АН СССР, 1971.
9. *Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Органова Н.И., Казакова М.Е., Дмитрик А.Л.* Сульфид калия и железа — новый минерал расвумит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 6, с. 712–720.
10. *Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Органова Н.И., Казакова М.Е., Васильева Г.Л.* О находке и распространении джерфшерита в пегматитах Хибинского массива. — Геол. руд. месторожд., 1971, № 2, с. 62–71.
11. *Целин А.И., Боронихин В.А.* Программа "НР-1" статистической обработки результатов измерений и расчета поправок при количественном рентгеноспектральном микроанализе (для ЭКВМ "Hewlett-Packard 9830" с ограниченной памятью). — Тр. ЦНИГРИ. 1978. вып. 135.
12. *Clarke D.B., Pe G.G., Mackay R.M., Gill K.R., O'Hara M.J., Gard J.A.* A new potassium-iron-nickel sulphide from a nodule in kimberlite. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1977, vol. 35, N 3, p. 421–429.
13. *Clarke D.B.* Synthesis of nickeloan djerfsherites and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith Mine. — In: Proc. the Second. Intern. Kimberlite Conference, 1978.
14. *Czamanske G.K., Lanphere M.A., Erdaud R.C., Blake M.C.* Age measurements of potassium-bearing sulphide minerals by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ technique. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, vol. 40, N 1.
15. *El Goresy A., Grögler N., Ottemann W.J.* Djerfischerite composition in Bishopville, Pena Blanca Springs, St. Marks and Toluca Meteorites. — Chem. Erde, 1971, Bd. 30, H. 1–4.
16. *Fuchs L.H.* Djerfsherite, alkali copper-iron sulfide — a new mineral from enstatite chondrites. — Science, 1966, vol. 153, N 3752.

УДК 549.283

Н.В. ПЕТРОВСКАЯ

САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Самородное золото — не только одно из ценнейших природных веществ, известных человечеству с древнейших времен; это — замечательный минерал, характеризующийся богатством форм выделений, сложной их структурой, непостоянством состава. Многолетние исследования привели нас к выводу, что вариации его характеристик определялись условиями минералообразования и потому могут служить их индикаторами. Мы убедились также в том, что самородное золото несет следы эндогенных и экзогенных преобразований. Этим было опровергнуто мнение о неизменяемости золота, некогда именовавшегося "настоящим символом вечности и бессмертия" [2], и открыт путь для использования особенностей самородного золота как показателей развития эпигенетических процессов.

Поскольку золото присутствует в месторождениях разных металлов (Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Mo, W и др.), а также во многих гидротермально измененных породах, интрузивах, корах выветривания и россыпях, знания об его индикаторных (в СССР их называют типоморфными) особенностях могут найти достаточно широкое применение.

Особенности выделений золота	Частота встречаемости в месторождениях		
	малоглубинных	среднеглубинных	глубинных
Содержание Ag $\geq 25\%$	1	3	4
Распределение Ag неравномерное	1	1	4
Строение: зернистость грубая	4	1	1
мозаичность зерен тонкая	1	4	
синростовые деформации	1	3	
Формы: неправильные трещинные	4	1	1
кристаллы	1	3	4
искажения кристаллических форм	1	3	4
дендриты и дендритоиды	1	3	



Р и с. 1. Различие выделений золота месторождений, сформированных на разных глубинах

1 — господствуют повсеместно, 2 — широко распространены, 3 — характерны для отдельных районов (рудных полей), 4 — встречаются изредка (в отдельных месторождениях)

Использование минералогических показателей генезиса руд и пород обычно приводит к вероятностным выводам. Их достоверность существенно возрастает с увеличением количества анализируемых признаков, позволяющих судить об условиях минералообразования. Этим объясняются активные поиски новых варьирующих особенностей минералов, в первую очередь — тонких деталей их состава и строения, выявляемых при помощи современных методов электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального и спектрального анализов и т.д. Упомянутые методы применялись автором при сравнительном изучении самородного золота из руд и пород разного генезиса.

Выбор объектов исследований был основан на положении, согласно которому наиболее существенные различия руд и содержащегося в них

самородного золота свойственны месторождениям разных формаций; эти различия проявляют зависимость от глубины рудообразования, определившей термодинамические условия развития рудного процесса [7]. С учетом этого мы выбрали путь сравнительного изучения самородного золота из глубинных, среднеглубинных и малоглубинных месторождений.

Результаты исследования показали, что все главные особенности форм выделений, строения и состава самородного золота специфичны для разнотипных месторождений и могут служить дополнительными показателями формационной принадлежности рудных образований (рис. 1).

Чтобы понять причины различий состава самородного золота, кристаллизовавшегося на разных глубинах (эмпирически они были установлены еще в начале века), следует учитывать малую вероятность влияния температуры, так как продуктивные стадии рудного процесса характеризовались на всех глубинах одними и теми же или близкими температурными интервалами (180–220° по данным минералотермометрии). Анализируя факторы, могущие способствовать вхождению серебра в кристаллическую решетку самородного золота, мы пришли к выводу, что главную роль играло повышение окислительного потенциала среды минералообразования по мере перехода от глубинных к приповерхностным зонам [7]. Влияло и общее накопление серебра в растворах, отлагавших свой груз недалеко от палеоповерхности земли, но это влияние сказывалось лишь при определенном окислительно-восстановительном режиме минералообразования. Его локальная изменчивость, связанная с пульсирующим поступлением в рудовмещающие полости богатых кислородом поверхностных вод, являлась главной причиной возникновения тонкой контрастной зональности роста индивидов "малоглубинного" золота; ее трудно объяснить непостоянством содержания серебра в растворах, поскольку прямой зависимости зональности золота от его парагенезисов не наблюдается. В зернах и кристаллах золота из глубинных и среднеглубинных месторождений зональность проявлена слабо или отсутствует. Таким образом, высокие содержания серебра и тонкая зональность самородного золота являются индикаторами малоглубинного минералообразования и локальной изменчивости Eh растворов.

Значительные содержания серебра являются одной из причин усложнения форм кристаллов золота, отложенного на малых глубинах. Анализ статистически представительного материала показал, что среди таких форм наряду с равновесными — {100}, {110} и {111} значительно чаще, чем в более глубоких месторождениях, встречаются формы {311}, {211}, {321}, {232} и др. Кристаллы золота среднеглубинных месторождений обычно представлены кубооктаэдрами в комбинации с ромбическим додекаэдром и редко — более сложными формами. В глубинных месторождениях обычны октаэдрические его кристаллы. В ряду от "глубинного" — к "малоглубинному" золоту возрастает степень искаженности кристаллов от изометричных к вытянутым вдоль [111] и к уплощенным перпендикулярно к [111]. Установлены также признаки расщепленного роста кристаллов, образовавшихся на малых глубинах. Возможно, что отмеченные различия форм кристаллов связаны с возникновением при их росте

линейных или плоских дефектов кристаллической решетки, в том числе — дефектов упаковки, наличие которых в сплавах золота доказано специальными исследованиями [1]; изучение их в природном золоте остается задачей будущего.

Весьма характерным показателем руд малоглубинной формации служит развитие в них плоских дендритов золота — от ультрамелких, выявляемых при помощи электронного микроскопа, до крупных, имеющих в длину по наибольшей оси несколько сантиметров. Опираясь на известные положения теории дендритной кристаллизации [10, 11], дендриты самородного золота можно рассматривать как индикаторы его кристаллизации при замедленном питании растущих граней — в вязких гелях, “пастах”. Возникновение на малых глубинах, содержащих золото гелей кремнезема, доказываемая многочисленными данными о метакolloидных структурах золото-кварцевых агрегатов. Нахождение тонких дендритов золота в трещинах, секущих измененные породы, указывает на возможность образования дендритных форм индивидов золота в узких полостях, при слабом просачивании в них металлоносных растворов.

В среднеглубинных месторождениях плоские дендритные формы уступают место линейным с длинными осями и плохо выраженными ветвями; их мы предложили именовать “дендритоидами” [7]. Глубинным образованиям дендритные формы не свойственны.

Различия форм выделений золота из месторождений, образованных на разных глубинах, косвенно свидетельствуют о разной динамике изменений режима рудообразования. Распространенность дендритных форм, как и метакolloидные структуры золото-кварцевых агрегатов, можно рассматривать как признаки перепадов давления, особенно характерных для зоны малых глубин. Такие перепады способствовали дегазации растворов, их вскипанию; следствием являлись пересыщение растворов, выпадение металлоносных гелей, рост в них дендритов самородного золота.

Показателями кристаллизации золота в неравновесных быстроменявшихся условиях служат также тонкие мозаичные субструктуры зерен. В последние годы они выявлены у ряда минералов, а в индивидах золота — обнаружены в конце шестидесятых годов [5, 7]. Блоки мозаики разориентированы в разной степени (углы дезориентировки — от долей минуты до первых градусов — определены методом микролауэграмм). Мозаичными являются и мельчайшие индивиды золота, величина которых измеряется первыми микронами. Таковы рассеянные в минералах руд и пород тонкодисперсные вкрапления золота.

Среди выделений золота, видимых макроскопически и под микроскопом, как известно, господствуют неправильные, ксеноморфные; но даже такие, казалось бы “маловыразительные” формы оказываются различными в деталях. В малоглубинных месторождениях преобладают интерстиционные выделения золота в агрегатах мелкозернистого кварца; тесные срастания минералов указывают на близость времени их образования. В глубинных металлоносных кварцевых жилах формы скоплений золота повторяют формы трещинных полостей в жильном кварце, явно более раннем. Тонкий рельеф поверхности частиц золота, изучавшийся электронно-микроскопическим методом, различается по высоте тон-

чайших ступеней роста, что, в соответствии с существующими представлениями [11], может считаться указанием на разную степень пресыщения рудоносных растворов.

На поверхности зерен и зернистых агрегатов золота обычны отпечатки скульптуры поверхности вмещающих полостей. Примечательны резкие различия таких скульптур: коррозионным рельефом обладают отпечатки зерен раннего кварца глубинных и среднеглубинных месторождений, тогда как поверхности отпечатков кристаллов карбоната остаются почти зеркально гладкими. По-видимому, указанные различия являются следствием агрессивности щелочных золотосных растворов только по отношению к кварцу.

Признаком существенной роли углекислоты в продуктивные стадии рудного процесса на всех глубинах служит ее обилие в вакуолях, обнаруженных в самородном золоте. Первоначально они были замечены в золоте из россыпей [4], а затем — нами в рудном золоте [7]: Помимо преобладающей CO_2 , они содержат небольшие количества CH_4 и H_2 . Капсулирование газовой фазы при кристаллизации золота из водных растворов объясняется гидрофобностью поверхности растущих частиц золота [9]. Накопление на них CO_2 установлено нашими экспериментами [6].

Сравнительные исследования выявили различия в размещении в золоте газовых вакуолей. В самородном золоте из малоглубинных месторождений наблюдались признаки приуроченности существенно газовых включений к зонам роста кристаллов, по-видимому, образовавшихся при периодическом вскипании растворов. В "глубинном" золоте вакуоли более редкие и крупные и занимают межзерновые участки. Это можно объяснить оттеснением газовых составляющих растущими поверхностями зерен, что возможно при ослаблении гидрофобности таких поверхностей под действием каких-то примесей в растворах. Возможна также эпикристаллизационная перестройка агрегатов золота, сопровождавшаяся диффузией газов в межзерновые полости.

Наметился комплекс индикаторов синрудных и пострудных преобразований минерального вещества. На сингенетические деформации самородного золота указывают следы скольжений по {111} его индивидов. Нередко они выявляются лишь на электронно-микроскопическом уровне; выходы плоскостей скольжения на поверхности зерен золота декорированы частицами того же минерала. Скольжения по нескольким направлениям приводят к полигонизации зерен с образованием субструктур в их пределах.

Признаками эпигенетической перегруппировки примесей серебра в самородном золоте служат перерывы и постепенное исчезновение зон роста, первоначально обогащенных серебром, а также возникновение зональности с концентрацией серебра по периферии зерен неправильной формы и по краям зернистых агрегатов. В низкопробном золоте из малоглубинных месторождений серебро нередко скапливается вдоль межблоковых границ; оригинальные каркасы прожилковидных обособлений золота, обогащенного серебром, подчеркивают мозаичную субструктуру измененных зерен. Под влиянием сильного нагревания, как показали экс-

перименты В.Г. Моисеенко [3], серебро почти полностью выносится из зерен самородного золота; повышение пробы золота по мере приближения к контактам интрузивных тел может служить одним из признаков теплового воздействия послерудных интрузий.

Подвижность некоторой части серебра в кристаллической структуре самородного золота отмечается и вне зависимости от температурных воздействий на руды. В этих случаях в зернах золота выявляются (при помощи электронного зонда и электронного микроскопа) четко очерченные, обычно полигональной формы обособления золота, отличающиеся от вмещающих зерен золота более высокой концентрацией серебра. По форме и расположению они аналогичны структурам распада твердых растворов. Анализ этих данных, с учетом признаков упорядочения золото-серебрянных сплавов (зависимость эффекта Холла от содержания серебра, наличие сверхструктурных линий на рентгенограммах и др.) позволил нам высказать мысль о метастабильности природных твердых растворов системы Au-Ag, их "старении" в течение геологического времени, упорядочении и распаде с образованием более прочных систем, возможно, типа интерметаллических соединений [7]. В последнее время удалось определить, что состав новых фаз близок к AuAg; некоторые обособления представлены чистым серебром [8]. Индикаторное значение отмеченных структур еще не в полной мере ясно. Установлено лишь, что они характерны для высокосеребристого золота малоглубинных месторождений.

Приведенные данные не исчерпывают характеристики особенностей самородного золота, могущих служить индикаторами условий формирования руд и пород; вместе с тем несомненна возможность их широкого использования для познания процессов формирования и эпигенетических изменений рудных месторождений.

ABSTRACT

Basing on own and literature data the author analyses the differences in the composition, the texture and the shape of aggregates of native gold. Depending on the depth of ore formation they could serve as the indicators of depth. With the transition deepseated to nearsurface ores shape of gold crystals become more complicated, the inhomogeneity of the composition and defectivity of the structure are increasing, fine mosaic textures of gold individual often of skeletal and dendritic form are developed.

The indications of the change of redox potential and acidity-alkalinity of environment are considered. The significant importance of CO₂ (prevailing in the gas inclusions in native gold) in the productive stages is proved. The indicators of epigenetic processes transforming the composition, the textures and the finest subtextures of gold individual are noted. The incomplete stability of natural solid solutions of silver in gold and gradual accumulation of very slowly developing effects of ordering of their crystal structure are suggested.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркхардт К., Ван-Лук Н. Структуры некоторых фаз в системе Au-Mg. — В кн.: Междунар. конгр. кристаллографов: Тез. докл. М.: Наука, 1966.
2. Карножицкий А.Н. Золотая валюта пред лицом естественной истории. — Научное обозрение, 1898, № 23.
3. Моисеенко В.Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск: Кн. изд-во, 1965.
4. Николаева Л.А. Газовые включения в самородном золоте. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 4.
5. Петровская Н.В., Фролова К.Е., Пляшкевич Л.Н. Тонкая мозаичная структура кристаллических зерен самородного золота. — Докл. АН СССР, 1970, т. 191, вып. 2.
6. Петровская Н.В., Элинсон М.М., Николаева Л.А. Состав и условия образования газовых включений в самородном золоте. МГК сессия. Тез. докл. сов. геол. М., 1971.
7. Петровская Н.В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973.
8. Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Целин А.И. Природа неоднородности и фазовый состав эндогенных выделений самородного золота. — В кн.: Неоднородность минералов и тонких минеральных смесей. М.: Наука, 1977.
9. Плаксин И.Н. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургиздат, 1958.
10. Саратовкин Д.Д. Дендритная кристаллизация. ГОНТИ черной и цветной металлургии, 1950.
11. Buckley H.E. Crystal growth. New York: London, 1951.

УДК 549.313.2

Р.М. АЛИЕВ, В.И. ПОПОЛИТОВ

СВЯЗЬ КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИИ АНТИМОНИТА С ОСОБЕННОСТЯМИ ЕГО СТРУКТУРЫ И УСЛОВИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ

Будучи достаточно широко распространенным минералом, антимонит привлекает внимание почти постоянной приуроченностью к низкотемпературной гидротермальной минерализации и развитием на его кристаллах свыше 150 простых форм [4]. Для выяснения характера зависимости кристалломорфологии от его структуры и ее типоморфного значения с учетом результатов уточнений позиций атомов [16] авторами произведен структурно-геометрический анализ [2, 9] простых форм этого минерала.

Для большого числа простых форм определены значения d_{hkl} , характер чередования плоских сеток в пределах d_{hkl} и схемы распределения в них атомов, что позволило выделить теоретические элементарные слои роста граней толщиной Δhkl ; определены относительные атомные плоскости (E_{hkl}) элементарных слоев роста граней всех наиболее распространенных форм и для сравнения с ними — некоторых менее обычных форм $\{001\}$, $\{180\}$, $\{170\}$, $\{011\}$, $\{102\}$, $\{201\}$, $\{311\}$ и редкой формы $\{100\}$.

При расчете атомных плотностей граней за эталонную принята единичная грань.

Результаты анализа приводятся в табл. 1 и частично на рис. 1. В табл. 1

Таблица 1

Структурные характеристики граней кристаллов антимонита

hkl	$d, \text{Å}$	$\Delta, \text{Å}$	E	hkl	$d, \text{Å}$	$\Delta', \text{Å}$	E
110	7,98	7,98	46,13	331	2,19	2,19	12,64
				341	1,95	1,95	11,27
010	11,33	5,66	32,72	001	3,84	1,92	11,10
100	11,25	5,62	32,49	011	3,64	1,82	10,51
120	5,06	5,06	29,25	351	1,73	1,73	10,01
210	5,04	5,04	29,13	302	1,71	1,71	9,88
101	3,63	3,63	20,98	261	1,62	1,62	9,38
130	3,58	3,58	20,69	170	1,60	1,60	9,26
310	3,56	3,56	20,58	201	3,17	1,58	9,13
111	3,46	3,46	20,00	142	1,57	1,57	9,08
021	3,18	3,18	18,38	332	1,56	1,56	9,00
230	3,14	3,14	18,15	361	1,54	1,54	8,93
121	3,06	3,06	17,68	180	1,40	1,40	8,12
211	3,05	3,05	17,65	391	1,14	1,14	6,59
221	2,77	2,77	16,00	102	1,89	0,95	5,49
140	2,74	2,74	15,88				
301	2,68	2,68	15,49				
311	2,61	2,61	15,09				
340	2,26	2,26	13,06				

Примечание. Формы $\{001\}$, $\{180\}$, $\{170\}$, $\{011\}$, $\{102\}$, $\{201\}$ и $\{311\}$ относятся к категории менее обычных, $\{100\}$ — редких; остальные грани представляют наиболее обычные формы кристаллов антимонита [4].

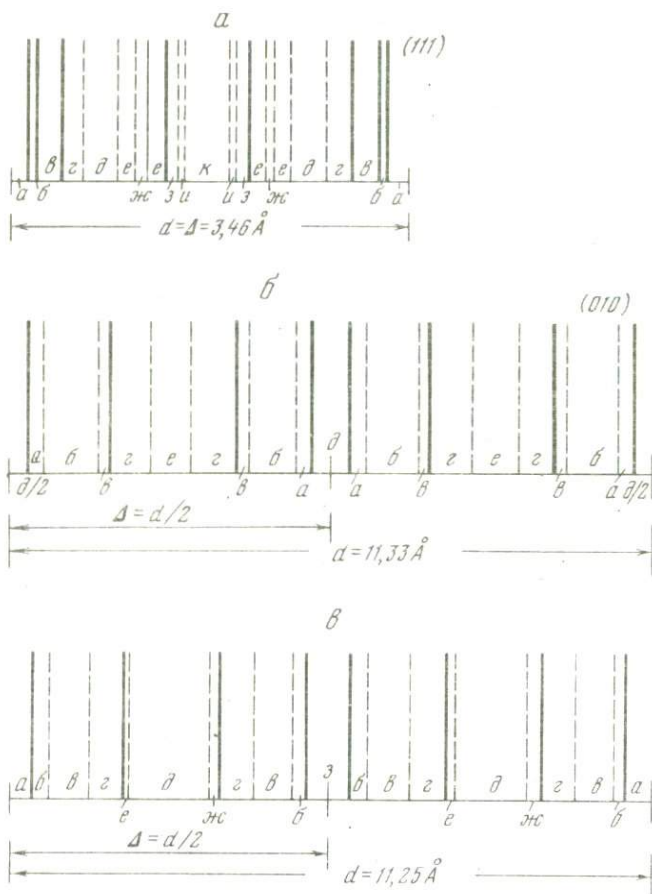
формы расположены в порядке убывания их атомной плотности, что демонстрирует их относительную теоретическую представительность.

Сопоставление теоретических выводов со статистическими данными [4] важности простых форм на природных кристаллах антимонита выявляет определенное соответствие между ними.

Большая часть широко распространенных простых форм антимонита характеризуется максимальными значениями атомной плотности. Наряду с этим формы $\{142\}$, $\{332\}$, $\{391\}$, $\{361\}$, обладающие меньшей атомной плотностью (см. табл. 1), встречаются на кристаллах чаще, чем формы $\{311\}$, $\{001\}$, $\{170\}$, $\{011\}$ с большей атомной плотностью.

Согласно расчетам атомных плотностей, грани $\{010\}$ и $\{100\}$ должны иметь одинаковую и весьма высокую представительность. Этот факт качественно объясняет более высокую частоту проявления $\{010\}$ по сравнению с $\{001\}$ и другими формами, но не согласуется со статистическими данными для различных месторождений, которые однозначно указывают на редкость граней $\{100\}$ по сравнению не только с $\{010\}$, но и с $\{001\}$ с гораздо меньшим значением атомной плотности.

Для выяснения этого противоречия были составлены схемы атомного строения указанных граней (рис. 2). Относительные высоты атомов в структуре даны в табл. 2. На рис. 2,а сплошными линиями показана



Р и с. 1. Схема чередования плоских сеток в структуре некоторых граней кристаллов антимонита

Сплошными линиями показаны плоские сетки, состоящие из атомов Sb, пунктирными — из S; а — грань (111); атомная плотность всех плоских сеток равна 1,0; б — грань (010); атомные плотности всех плоских сеток составляют 3,27; в — грань (110); плотность — 1,7

цепочка, формируемая атомами, между которыми в антимонитовой структуре действуют сильные связи, определяющая роль которых в морфогенезе кристаллов продемонстрирована на разных примерах [11–13, 17].

На рис. 2, б и в в структуре граней (010) и (100) выступают цепочки из атомов S и Sb, например, соответствующие связям Sb (4) — S (16), а также Sb (8) — S (20), которые соединены между собой сильной связью Sb (4) — S (20). Это способствует увеличению скорости тангенциального роста граней {100}, {010} и других форм вертикальной зоны z [001], включающих в пределах Δ_{hkl} указанные цепочки.

Одновременное участие цепочки, выделенной на рис. 2, а, в строении элементарного слоя грани (010) выдвигает последнюю в категорию весь-

Т а б л и ц а 2

Относительные высоты атомов (Å) в структуре граней (010) и (100) антимонита

№ атомов	(010)	(100)
1	0,34	3,67
2	10,99	7,58
3	5,32	9,29
4	6,00	1,96
5	1,69	0,40
6	9,64	10,84
7	3,98	6,03
8	7,35	5,22
9	0,62	9,90
10	10,71	1,35
11	5,04	4,28
12	6,29	6,98
13	1,48	4,96
14	9,84	
15	4,18	10,59
16	7,15	0,66
17	2,42	2,13
18	8,90	9,12
19	3,24	7,75
20	8,09	3,50

ма важных в структурном отношении F -граней. Последняя цепочка сильных связей не укладывается в слой Δ_{100} (рис. 2, а), в связи с чем эта грань приобретает характер относительно менее важных в структурном отношении S -граней.

Грань (001) характеризуется элементарным слоем, представленным лишь одной плоской сеткой, состав которой соответствует формульной единице, соответствующим повторением которой можно построить кристалл. Поскольку (001) не включает ни одну цепочку сильных связей, она относится к категории K -граней, которые должны расти по механизму нормального роста, не нуждаясь в появлении двумерных зародышей. По этой причине, обладая высокой скоростью роста, форма {001} стремится к исчезновению из сгранения кристалла. Вышеизложенное хорошо объясняет связь вытянутости кристаллов антимонита вдоль z [001] и наиболее богатым развитием форм в этой зоне.

Однако, форма кристаллов антимонита определяется не только структурными факторами, но зависит и от среды кристаллизации. Влияние последней выражается как в уменьшении роли некоторых F -граней, так и в повышении роли K -граней у различных кристаллов. Одновременное существование в структуре грани (110) цепочек сильных связей, проходящих вдоль z [001] и a [100] (рис. 2, а), делает ее наиболее важной F -формой с максимальной атомной плотностью, в то время как по

справочным данным {110} не всегда оказывается господствующей на кристаллах антимонита.

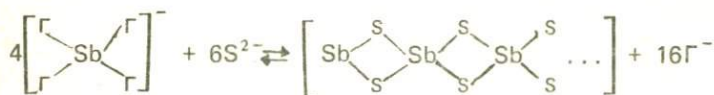
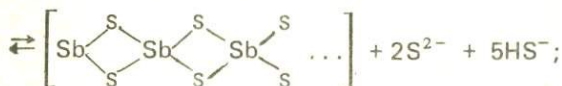
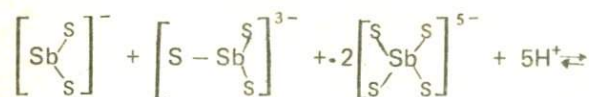
Изучение кристаллов из разных месторождений [5] и анализ литературных данных, устанавливает ясную зависимость морфологии кристаллов антимонита от генетического типа месторождения.

Так, для антимонита из свинцово-цинковых месторождений характерно развитие {331}, {111} с {9.18.1}, {332}, {361}, {391}, {211}; из золоторудных месторождений — {331} и {111} при относительно редком появлении других форм; из ртутно- и мышьяково-сурьмяных месторождений — {501}, {301}; из существенно сурьмяных месторождений с подчиненным развитием минералов ртути — {331}, {321}; иногда {111}, {121} из сурьмяных месторождений — {121}, {142}, {111}. Общие черты в развитии тех или иных форм кристаллов антимонита из генетически близких месторождений и достаточно четкое различие кристаллов генетически разных месторождений нельзя объяснить влиянием температуры, так как антимонит почти всегда является эпитермальным минералом. Причиной этого могли быть изменения степени пересыщения, величина pH и особенности состава гидротермальных растворов. Для проверки этих допущений поставлены эксперименты по кристаллизации как в кислой, так и щелочной среде.

Эксперименты проводились в автоклавах периодического действия при температуре 350 — 450°C, $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, давлении 600–1500 атм; длительность опытов составляла от 24 до 120 часов. В качестве исходных веществ использовались элементарная сера, сурьма и Sb_2S_3 марки "ос. ч.". Растворителями служили водные растворы NH_4Cl , NH_4Br , Na_2S с концентрацией от 2 до 12%. Кристаллы Sb_2S_3 полученные в таких растворах, имели сходную морфологию. В их огранении участвуют формы {101}, {110}, {100}, {001}. Это однозначно указывает на отсутствие влияния pH среды на формы роста кристаллов антимонита. С целью определения механизма роста граней {001} и {010} были определены их скорости роста в зависимости от температуры, типа и концентрации растворителей. Методика измерения скоростей роста монокристаллов Sb_2S_3 изложена в работе [6]; показано, что скорость роста граней {001} и {010} аппроксимируется линейными уравнениями вида: $\log V_{(001)} = \log K_1 + n \log C$ и $\log V_{(010)} = \log K_2 + n \log C$. $V_{(001)}$ и $V_{(010)}$ — скорость роста граней {001} и {010} в мм/сутки; K_1 и K_2 — концентрационные коэффициенты; n — порядок процесса кристаллизации. На рис. 3 видно, что скорости роста {001} и {010} в указанных растворах подчиняются неравенству: $V_{\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{NH}_4\text{Cl})} > V_{\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{NH}_4\text{Br})} > V_{\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{Na}_2\text{S})}$.

Выше при рассмотрении структуры граней Sb_2S_3 было показано, что рост {010} должен осуществляться послойно. Однако наиболее комплексное определение механизма роста той или иной грани включает решение вопроса о форме и доставке ростовых частиц к поверхности грани растущего монокристалла [7]. Показано, что энергия активации грани {010} в водных растворах NH_4Cl , NH_4Br или Na_2S составляет от 2,5 до 3,1 ккал/моль, что хорошо соответствует значению величины вандерваальсовского взаимодействия между лентами $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$, сформированными цепочками сильных связей. Указанные ленты могут служить основой

для образования двумерных зародышей, за счет которых растет грань (010). При этом образование лент возможно в результате реакции между комплексами, а также серой, которые существуют в растворе [1, 3, 10, 14, 15]:

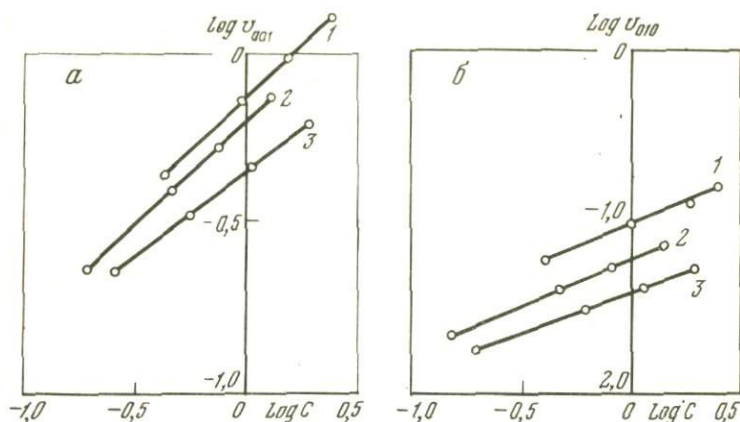


(Γ — Cl, Br)

В отличие от грани (010) грань (001) обладает некомпенсированными валентными связями из-за постоянной их ненасыщенности в направлении [001], т.е. вдоль цепочек Sb—S—Sb, что соответствует теоретическим представлениям. Следовательно, грань (001) обладает шероховатой поверхностью и быстро растет из-за легкости и независимости присоединения в любой точке частичек по механизму нормального роста. Предпочтительный рост монокристаллов Sb_2S_3 в направлении [001] происходит как результат различного механизма роста граней (010) и (001). Значение энергии активации роста грани (001) 13–15 ккал/моль указывает на то, что процесс роста грани (001) контролируется гетерогенной химической реакцией, на границе раствор—кристалл. В нашем случае такие реакции будут соответствовать реакциям распада вышеуказанных комплексов на грани (001). Процесс распада комплексов на этой грани сопровождается присоединением таких строительных частиц, координация атомов которых соответствует координации атомов сурьмы и серы в элементарных слоях роста рассматриваемой грани. При этом скорость роста грани (001) будет лимитироваться скоростью распада комплексов. Действительно, сдвиг кинетических прямых относительно друг друга (рис. 3) можно объяснить только различной устойчивостью комплексов, образованных в водных растворах NH_4Cl , NH_4Br , Na_2S . Можно сделать вывод, что в искусственных условиях анизотропия кинетики роста граней (001) и (010) в монокристаллах Sb_2S_3 усугубляется структурной анизотропией химической связи, что находит свое отражение в игольчатой форме полученных кристаллов.

Развитие К-граней на природных монокристаллах Sb_2S_3 несомненно связано с наличием примесей, которые видоизменяют состав и структуру строительных частиц, формируемых в природных гидротермальных растворах в генетически различных месторождениях.

Выводы. 1. Произведен структурно-геометрический анализ граней кристаллов антимонита; полученные теоретические данные сопоставлены со статистическими данными о распространении простых форм природных кристаллов Sb_2S_3 .



Р и с. 3. Устойчивость комплексов, образованных в водных растворах

2. Установлено, что теоретическое представление о механизме роста граней (010), (001) хорошо согласуется с экспериментальными данными по кинетике их роста в гидротермальных растворах.

3. Морфология кристаллов Sb_2S_3 определяется не только их структурой, но и средой кристаллизации. Главная роль принадлежит структурно-морфологическим особенностям строительных частиц, образованных комплексами, которые возникают в гидротермальных растворах различного состава, и примесям, различным для отдельных месторождений. Температура и pH растворов не являются определяющими.

АБСТРАКТ

The results of the structural-geometrical analysis of crystal faces of antiminite were compared with statistical data on appearance of different simple forms in the natural crystals.

The conclusions of this analysis are in good agreement with the phenomena observed in the experiments under hydrothermal conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А.К., Лисецкая Г.Ф. Образование тиосолей олова, сурьмы, мышьяка в растворе. — Неорганическая химия, 1956, т. 1, № 5, с. 69—74.
2. Евзикова Н.З. Структурно-геометрический анализ форм роста кристаллов минералов. Автореф. канд. дис. Л., 1963.
3. Латимер В.М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы ионизации в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
4. Минералы: Справочник. Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 251—257.
5. Мозгова Н.Н., Яковлевская Т.А. Морфология антимонита из месторождений разных генетических типов. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971.
6. Пополитов В.И. Кристаллизация Sb_2S_3 в гидротермальных условиях. — Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3, с. 545—547.

7. Пополитов В.И., Литвин Б.Н. Кинетика кристаллизации антимонита в водных растворах NH_4Cl , NH_4Br , Na_2S , 1972.
8. Смит Ф.Г. Физическая геохимия. М.: Наука, 1968.
9. Aljiev R.M. A simple method to realize the atomic structure of crystal facies. — *Kristall und Techn.*, H. 4, Bd. 9, 1974, S. 331–343.
10. Bjerrum J.F., Schwarzenbach J., Sillen L. Stability constants. London, 1958, pt 2.
11. Felius R.O. Structural morphology of rutile and trirutile type crystals. — In: XIth General Meeting of Intern. Mineralogical Association. Abstracts. Novosibirsk, 1978, vol. 3, p. 38.
12. Hartman P. Dissertation. Groningen: Reichuniv., 1953.
13. Hartman P. Structure and morphology. Crystal growth; Ed. introduction, 1973, p. 367–402.
14. Papers of the Michigan Academy of Science, Arts and Letters, 1969, vol. 46, p. 5–18.
15. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K and one atmosphere pressure and higher temperatures. — *Geol. Surv. Bull.*, 1968, N 1259.
16. Structure Reports, 1960, vol. 24, p. 51–52.
17. Woensdregt C.F. Relation between the crystal structure and morphology of alkali feldspars. — In: XIth General Meeting of Intern. Mineralogical Association. Abstracts. Novosibirsk, 1978, vol. 3, p. 40.

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОХИМИЯ

<i>А.Б. Ронов.</i> Строение и геохимическая история осадочной оболочки Земли	3
<i>Э.М. Галимов, Л.А. Кодина.</i> Органическое вещество океанических отложений (по материалам 50-го рейса "Гломар Челленджер")	14
<i>В.И. Герасимовский.</i> Геохимия щелочных базальтов	25
<i>Л.В. Дмитриев, А.В. Соболев, Н.М. Суцеская.</i> Толенты Атлантики. Петрология и геохимия	32
<i>Н.А. Озерова.</i> Ртутная дегазация Земли и образование ртутных месторождений	
<i>Г.Б. Наумов.</i> Химическая эволюция минералообразующих сред и локализация руд на геохимических барьерах	53
<i>Викт. Л. Барсуков, А.А. Пэк.</i> Гидродинамические аспекты рудообразования и окolorудного изменения пород	61
<i>А.А. Кадик.</i> Режим летучих компонентов ($H_2O + CO_2$) при подъеме продуктов частичного плавления коры и мантии к поверхности Земли	70
<i>В.В. Кепежинская, К.Б. Кепежинская.</i> Минералого-геохимические признаки неоднородности верхней мантии и проблема генезиса щелочных базальтоидов	78

МИНЕРАЛОГИЯ

<i>Б.Б. Звягин.</i> Идентификация кристаллических структур слоистых минералов с помощью теории полиптии	88
<i>Д.К. Архипенко, Г.Б. Бокий, Н.А. Пальчик.</i> Ионы оксония в структуре вермикулита	98
<i>Н.И. Органова, А.Л. Дмитрик, И.П. Лапутина.</i> О структуре франкеита	101
<i>М.И. Новгородова.</i> Новая группа природных твердых растворов и интерметаллидов	108
<i>Т.Л. Евстигнеева, А.Д. Генкин.</i> Никельсодержащие платиновые и палладиевые минералы	114
<i>А.А. Годовиков.</i> Тиосоли — особенности состава, структуры, место в систематике	120
<i>Н.Н. Мозгова, Н.С. Бортников.</i> О нестехиометрии игольчатых сульфантимонитов свинца	126
<i>В.В. Дистлер, И.П. Лапутина.</i> Касситерит, станнин и оловосодержащие минералы из сульфидных медно-никелевых руд Норильских месторождений	138
<i>Ф.В. Чухров, А.И. Горшков, Е.С. Рудницкая, В.В. Березовская, А.В. Сивцов.</i> Новые данные о гипергенных минералах марганца	143
<i>С.В. Малинко.</i> Новые минералы бора в скарнах — перспективный источник борного сырья	160
<i>А.П. Хомяков.</i> Новые минералы глубинных зон Ловозерского и Хибинского массивов	164

Р.А. Некрасова, И.Я. Некрасов. Новые данные о минералах группы брито- толита	170
✓ А.И. Гинзбург. Минералы — индикаторы оруденения	176
Л.Л. Перчук, В.Н. Зырянов, И.В. Лаврентьева, Л.Я. Аранович, А.Р. Ко- тельников, К.К. Подлесский. Термобарометрия минеральных равновесий Б.Е. Боруцкий, Н.И. Забавникова, М.Н. Соколова. Типы минеральных ассоциаций как показатели основности среды минералообразования по- род щелочного комплекса.	183
М.Г. Добровольская, М.Н. Соколова, А.П. Хомяков, А.И. Цепин. Ка- лий- и натрийсодержащие сульфиды как индикаторы условий минерало- образования в щелочных породах и кимберлитах	191
Н.В. Петровская. Самородное золото как индикатор условий рудообра- зования	199
Р.М. Алиев, В.И. Пополитов. Связь кристалломорфологии антимонита с особенностями его структуры и условиями образования.	205
	211

CONTENTS

GEOCHEMISTRY

<i>A.B. Ronov</i> . Structure and geochemical history of sedimentary shell of the Earth	3
<i>E.M. Galimov, L.A. Kodina</i> . Organic matter of oceanic sediments (Leg 50 "Glomar Challenger")	14
<i>V.I. Gerasimovsky</i> . Geochemistry of alkaline basalts	25
<i>L.V. Dmitriev, A.V. Sobolev, N.M. Sushevskaya</i> . Atlantic tholeiites: petrology and geochemistry	32
<i>N.A. Ozerova</i> . The Mercury degasation of Earth and formation of Mercury deposits	43
<i>G.B. Naumov</i> . Chemical evolution of mineral — forming medium and ore-localization on the geochemical barrier.	53
<i>Vict. L. Barsukov, A.A. Pek</i> . Hydrodynamic aspects of ore deposition and wall-rock alteration	61
<i>A.A. Kadik</i> . The regime of volatile components ($H_2O + CO_2$) during the ascending of partial melting products of the crust and mantle	70
<i>V.V. Kepezhinskas, K.B. Kepezhinskas</i> . Mineralogical and geochemical features of the upper mantle inhomogeneity and genesis of the alkaline basaltoids.	78

MINERALOGY

<i>B.B. Zvyagin</i> . Identification of crystal structures of layer minerals by means of the polytypism theory	88
<i>D.K. Arkhipenko, G.B. Bokij, N.A. Palchik</i> . Oxonium ions in the structure of vermiculite	98
<i>N.I. Organova, A.L. Dmitric, I.P. Laputina</i> . On the structure of frankelite	101
<i>M.I. Novgorodova</i> . A new group of native solid solutions and intermetallic compounds of Cu, Zn, Pb, Sn, Sb.	108
<i>T.L. Evstigneeva, A.D. Genkin</i> . Nickelbearing platinum and palladium minerals.	114
<i>A.A. Godovikov</i> . Tiosalts — compositional and structural peculiarities, their place in systematics.	120
<i>N.N. Mozgova, N.S. Bartnikov</i> . On the non-stoichiometry of the acicular lead sulphoantimonides	126
<i>V.V. Distler, I.P. Laputina</i> . Cassiterite, stannite and tin-bearing minerals from cooper-nickel ores of Norilsk deposits	138
<i>F.V. Chukhrov, A.I. Gorshkov, E.S. Rudnitskaya, V.V. Beresovskaya, F.V. Sivtsov</i> . New data in hypergene manganese minerals	143
<i>S.V. Malinko</i> . The new boron minerals in skarns — the perspective source of boron raw material	160
<i>A.P. Khomyakov</i> . New minerals of the deep zones of the Lovozero and Khibina massif.	164
<i>R.A. Nekrasova, I.Ja. Nekrasov</i> . New data on minerals in britholite group.	170
<i>A.I. Ginsbourg</i> . Minerals as ore indicators	176

<i>L.L. Perchuk, V.N. Zyrianov, I.V. Lavrent'eva, L.Ja. Aranovich, A.R. Kotelnikov, K.K. Podlesskii.</i> Thermobarometry of mineral equilibria	183
<i>B.E. Borutzky, N.I. Zabavnikova, M.N. Sokolova.</i> Types of mineral associations as indicator of mineralogenesis medium basicity for the rocks of alkaline	191
<i>M.G. Dobrovol'skaja, M.N. Sokolova, A.P. Khomyakov, A.I. Tsepina.</i> Potassium and sodium-bearing sulphides as indicators of the mineralogenesis conditions in the alkaline rocks and kimberlites.	199
<i>N.V. Petrovskaja.</i> Native gold as the indicator of the ore-formation	205
<i>R.M. Alijev, V.I. Popolitov.</i> The influence of the crystal structure and growth conditions on the crystal morphology of antimonide.	211

УДК 550.4; 551.12

Строение и геохимическая история осадочной оболочки Земли. Романов А.Б. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Рассмотрены исходные факты и количественные закономерности строения осадочной оболочки Земли. Даны оценки объема, массы и распространенности пород для оболочки в целом и крупнейших ее структурных зон в пределах материков и менее детально океанов. Выведены средние химические составы пород и намечены отличия в химическом строении осадочной оболочки и кристаллической части земной коры. Показано, что глобальный процесс последовательного сокращения площади геосинклиналей и соответствующий рост площади платформ сопровождается необратимым процессом эволюции состава важнейших типов осадочных пород, геохимических процессов и условий на земной поверхности, развитием жизни, изменениями состава газов атмосферы и вод океана. Ил. 7. Библ. 22 назв.

УДК 550.4; 551.465.8.

Органическое вещество океанических отложений (по материалам 50-го рейса "Гломар Челленджера"). Галимов Э.М., Кодина Л.А. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Представлены результаты комплексного исследования органического вещества из полторакилометровой мезо-кайнозойской толщи осадочных отложений в Марокканской впадине Атлантического океана. Показано, что среднее содержание $C_{орг}$ по разрезам близко к среднему содержанию органического углерода в осадочных породах континента. Доказано присутствие в составе осадков органического вещества наземного происхождения путем изучения изотопного состава $C_{орг}$ ($\delta^{13}C = -22,3 \div -29,7\text{‰}$), характеризующегося высоким содержанием легкого изотопа. По толще исследованного разреза органическое вещество является катагенетически незрелым и подвергается геохимической эволюции, течение которой аналогично тому, что происходит на континентах. Табл. 2. Ил. 9.

УДК 550.4; 553.532.

Геохимия щелочных базальтов. Герасимовский В.И. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Щелочные базальты по сравнению с толеитовыми характеризуются более высокими концентрациями типоморфных элементов кислых пород и некоторых элементов основных пород. Между щелочными и толеитовыми базальтами в ряде регионов устанавливается существование серий пород, имеющих постепенные переходы по химическому составу. Геохимия редких и второстепенных элементов базальтов определяется историей петрогенных элементов. Ил. 2. Библ. 14 назв.

УДК 550.4; 551.464.38.

Толейты Атлантики: петрология и геохимия. Дмитриев Л.В., Соболев А.В., Сущевская Н.М. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Показано, что состав первичного расплава толеитов зависит от глубины его зарождения в сухой лерцолитовой мантии. Лавы второго слоя наследуют состав первичного расплава как в отношении главных петрогенных, так и ряда элементов-примесей. Развитие толеитового магматизма контролируется тектоническим режимом. Использование полученных результа-

тов для Атлантики привело к выделению в ее пределах крупных регионов, отличающихся по глубине зарождения первичных расплавов. Ил. 5. Библ. 29 назв.

УДК 500.42; 551.14; 553.499

Ртутная дегазация Земли и образование ртутных месторождений. О з е р о в а Н.А. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Показано, что дегазация ртути является планетарным процессом и проявляется на протяжении всей истории развития Земли по зонам транспланетарных структур. Активизация их отдельных звеньев приводила к повышенному эманированию ртути и формированию в отсутствие синхронного вулканизма ртутных месторождений. Источник серы, фиксирующий ртуть в земной коре в виде ее собственных месторождений, имеет преимущественно коровое происхождение. Ил. 3. Библ. 14 назв.

УДК 550.4

Химическая эволюция минералообразующих сред и локализация руд на геохимических барьерах. Н а у м о в Г.Б. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Новые экспериментальные данные по диссоциации электролитов в водных растворах при повышенных T и P позволяют установить связь между физической и химической анизотропией гидротермальных систем и внести коррективы в классические концепции рудообразования. При различных градиентах T и P диссоциация растворенных веществ происходит по-разному, что влияет на изменение химизма растворов и поведение в них рудных компонентов. Это дает новое объяснение эволюции кислотности растворов, формированию зональности минералообразования, локальной концентрации веществ на геохимических барьерах. Ил. 4. Библ. 25 назв.

УДК 550.4

Гидродинамические аспекты рудообразования и околорудного изменения пород. Б а р с у к о в В и к. Л., П э к А.А. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Методом электрогидродинамической аналогии промоделированы типовые схемы восходящего движения растворов в системе "вертикальный трещинный канал — вмещающие породы". Конвективное "автосмещение" гидротермальных растворов является ведущим транспортным механизмом, определяющим локализацию в трещинных системах продуктов реакционно-обменных взаимодействий. В зависимости от гидродинамического строения гидротермального потока, формы трещинного контроля гидротермальных руд и околорудных метасоматитов могут проявляться в рудоконтролирующих трещинных системах существенно различно. Ил. 2. Библ. 11 назв.

УДК 551.14.

Режим летучих компонентов ($H_2O + CO_2$) при подъеме продуктов частично плавления коры и мантии к поверхности Земли. К а д и к А.А. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

На основании экспериментальных и теоретических данных по влиянию воды и углекислоты на плавление пород коры и верхней мантии рассматриваются условия магмообразования, сопряженного с понижением давления при подъеме диапиров из астеносферы и формированием интрузий в коре. Согласно рассматриваемой модели летучие компоненты являются инициаторами процесса магмообразования через нарушение механической устойчивости частично расплавленных пород. Ил. 3. Библ. 20 назв.

Связь кристалломорфологии антимонита с особенностями его структуры и условий образования. Алиев Р.М., Пополитов В.И. — В кн.: Геохимия. Минералогия. М.: Наука, 1980. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК.

Произведен структурно-геометрический анализ граней кристаллов антимонита и полученные теоретические данные сравнены со статистическими данными о степени распространения простых форм на природных кристаллах.

Установлено, что форма кристаллов антимонита определяется не только структурными факторами, но и влиянием среды кристаллизации; последнее проявляется как в занижении роли в ограничении кристаллов некоторых структурно-влажных *F*-граней, так и наоборот, в проявлении менее важных *K*-граней. Эта закономерность осуществляется по-разному на месторождениях различного генетического типа. На основании экспериментальных данных обсуждается механизм роста различных граней кристаллов антимонита. Табл. 2. Илл. 3. Библ. 17 назв.

Минералого-геохимические признаки неоднородности верхней мантии и проблема генезиса щелочных базальтоидов. Кебезинская В.В., Кебезинская К.Б. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Комплексное петрологическое исследование глубинных ксенолитов, вмещающих базальтоидов и мегакристов высокого давления свидетельствует о неоднородности верхней мантии. Обнаружено существенное различие верхней мантии под складчатыми сооружениями, сформировавшимися на коре континентального и океанического типов. Для областей коры континентального типа выявляется дифференцированная существенно лерцолитовая с эклогитами верхняя мантия и нижняя часть коры, представленная в низах базитовыми образованиями. Области коры океанического типа характеризуются более однородной лерцолит—пироксенитовой верхней мантией. Высокобарические ассоциации мегакристов и комагматичные серии базальтов указывают, что наряду с разноглубинным мантийным анатексисом в происхождении различных базальтоидных ассоциаций большую роль играли глубинное кристаллическое фракционирование и внутримантийная дифференциация. Ими обусловлены различные тенденции эволюции *K* и *Na* базитовых магм. Табл. 2. Илл. 3. Библ. 9 назв.

Идентификация кристаллических структур слоистых минералов с помощью теории полиптипи. Звягин Б.Б. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Теория полиптипи, оперируя заданными двумерными структурными единицами (ДСЕ) и правилами их укладки, позволяет осуществить вывод структур, принадлежащих одному полиптипному семейству, однозначно описать их последовательностью позиционных и ориентационных переменных и установить их дифракционные характеристики. Тем самым эти структуры предстают в их единстве и взаимосвязях и могут быть идентифицированы по экспериментальным данным, в особенности заключенным в электронограммах от текстур. Таким образом, осуществлена идентификация ряда слоистых минералов, в том числе обладающих значительными нарушениями упорядоченности и труднодоступных непосредственному структурному анализу. Табл. 3. Илл. 2. Библ. 11 назв.

Ионы оксония в структуре вермикулита. А р х и п е н к о Д.К., Б о к и й Г.Б. П а л ь ч и к Н.А. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Ион оксония может иметь в различных минералах разную симметрию и геометрию и содержать разное количество молекул воды. Прямой рентгеновский анализ структуры вермикулита невозможен из-за неупорядоченности и тонкой дисперсности его кристаллов.

На специально синтезированных или химически обработанных естественных вермикулитах, методами ИК и КР спектроскопии показано, что оксониевые формы могут быть получены как путем обменных реакций в кислых гидротермальных средах, так и за счет термического разложения NH_4^+ -форм. Высказано предположение, что обе возможности могут реализоваться в природных условиях. Илл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 548.32.549

О структуре франкеита. О р г а н о в а Н.И., Д м и т р и к А.Л., Л а п у т и н а И.П. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

В работе на основании анализа состава, размеров элементарных ячеек и проекций Патерсона франкеитов предложена модель структуры минерала. Как и ранее предлагалось Э. Маковицким, основу структуры составляют чередующиеся вдоль оси x псевдотетрагональные (T) и псевдогексагональные (H) слои с составами MeS и MeS_2 соответственно. Однако в отличие от предложенного указанным автором содержания слоя $T - 1,5MeS$ по сравнению с $1MeS$ в цилиндрите по нашим данным, слой T в франкеите имеет $2MeS$. Формулу минерала можно записать как $2MeS \cdot KMeS_2$, $K = S_T/2S_H$, где S_T и S_H — площади оснований элементарных ячеек разноименных подъячеек по (100). Анализ химического состава различных подрешеток франкеитов с учетом компенсации валентностей разноименных слоев показал, что франкеиты с большим содержанием свинца должны содержать трехвалентное железо в псевдогексагональном слое. Последнее заключение согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Илл. 3. Табл. 3. Библ. 8 назв.

УДК. 549. 2

Новая группа природных твердых растворов и интерметаллидов Cu, Zn, Pb, Sn, Sb. Н о в г о р о д о в а М.И. В сб. Минералогия (МГК, XXVI сессия). М.: Наука, 1980.

В золото-кварц-карбонатных жилах месторождения на Южном Урале обнаружена ассоциация самородных Zn, Pb, Cu с примесями Sn и Sb и интерметаллических соединений: Cu(Sb, Sn, Pb)-купробиита и (Sn, Pb) Sb — свинцовистого стистита. Приведены сведения о составе (по данным рентгеноспектрального анализа) и структуре этих редких минералов. Их образование связывается с действием сильно восстановительных глубинных флюидов. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 17 назв.

УДК 553.481.43

Никельсодержащие платиновые и палладиевые минералы. Е в с т и г н е в а Т.Л., Г е н к и н А.Д. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Среди многих известных в настоящее время минералов платиновых металлов (около 80) некоторые минералы платины и палладия содержат значительные количества никеля: брэггит, высокоцит, никелистая платина, маякит, ряд соединений системы Pd — Ni — As. Приводится краткая

характеристика некоторых природных соединений из норильских медно-никелевых руд, в составе которых установлены Pd, Ni и As; $Ni_6Pd_2As_3$ или $(Ni, Pd)_8As_3$, Pd_5As_2 и $(Pd, Ni)_5As_2$. Анализ литературных данных по составу сульфидов Pd, Pt и Ni позволил предположить упорядоченное размещение атомов Pd и Ni по структурным позициям в высокоците, что приводит к постоянству соотношения Pd : Ni = 3 : 1 для этого минерала. Проверка путем синтеза моносulfидов в ряду PdS — NiS подтвердила эту гипотезу: состав фазы с отношением металл : S = 1 : 1, содержащей одновременно Pd и Ni, практически во всем ряду близок $Pd_6Ni_2S_8$ (Pd : Ni = 3 : 1). На основании полученных результатов сделан вывод о том, что никель может входить в платиновые и палладиевые минералы двумя способами: 1) в небольших количествах (до 5–10 вес. %), изоморфно замещая Pt и Pd (брэггит, майченерит, мончеит, садбериит, инсизваит и др.); 2) занимая в структуре минерала самостоятельную позицию (арсениды Pd и Ni, высокоцит). Табл. 1. Илл. 2. Библ. 13 назв.

УДК 549.3.35

Тиосоли — особенности состава, структуры, место в систематике. Г о д о в и к о в А.А. — В сб. Минералогия (МГК, XXVI сессия). М.: Наука, 1980.

Природные тиосоли за исключением редкого герстлиита — $(Na, Li)_4As_2Sb_8S_{17} \cdot 6H_2O$, относятся к соединениям с ковалентной связью. В качестве анионообразователей в них выступают As, Sb, Bi, катионов — Cu^+ , Ag^+ , Tl^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . От сложных сульфидов типа халькопирита, борнита и т.п. минералов, они отличаются наличием в структуре зонтичных XS_3^- , тетраэдрических XC_4^{3-} или полимерных радикалов. Рассмотрены типы гибридизации орбиталей X-атомов, выступающих в качестве анионообразователей, и атомов, играющих роль катионов, определяющие их КЧ и специфические особенности структуры. Показано, что тиосоли являются закономерным самостоятельным звеном в классе сульфидов, располагающимся между координационными (в том числе сложными) сульфидами и молекулярными кристаллами типа аурипигмента, антимонита, висмутита. Табл. 2. Илл. 1. Библ. 16 назв.

УДК 549.352

О нестехиометрии игольчатых сульфoантимонитов свинца. М о з г о в а Н.Н. Б о р т н и к о в Н.С. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Показано, что игольчатые сульфoантимониты свинца характеризуются признаками нестехиометрических соединений: колебанием составов в определенных пределах (менегинит, буланжерит, робинсонит, джемсонит, цинкениит), наличием смешанных позиций и вакансий в кристаллической структуре (менегинит, буланжерит, цинкениит), сверхструктур и разных сингоний (менегинит, буланжерит, лонзит, цинкениит), закономерными микросрастаниями структурно родственных минералов (буланжерит, плюмозит). Выделен гомологический ряд буланжерита, включающий буланжерит, плюмозит — $Pb_2Sb_2S_5$ и "минерал X- $Pb_4Sb_6S_{13}$ ". Табл. 5. Илл. 1. Библ. 35 назв.

УДК. 549.514.71 + 549.371: 553.48.43

Касситерит, станнин и оловосодержащие минералы из сульфидных медно-никелевых руд Норильских месторождений. Д и с т л е р В.В., Л а п у т и н а И.П. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Для сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского района, ассоциирующих с платформенными базитами, впервые установлено развитие значительной группы оловянных и олово-содержащих минералов. В ее составе олово-платиноидные интерметаллиды, станнин, касситерит, а также

никелевые минералы — брейтгауптит и паркерит и некоторые платиновые минералы, содержащие примесь олова до 1,0 вес. %. Показано, что отложение оловянных и олово-содержащих минералов происходит на заключительных этапах процесса образования сплошных руд совместно с галенитом, алтаитом, фрудитом, геверситом, соболевскитом, сперрилитом и др. Наиболее ранними минералами в составе ассоциации являются олово-платиноидные интерметаллиды, затем отлагается станныи и оловосодержащие никелевые и платиновые минералы и позже касситерит в сростаниях с магнетитом.

Сделан вывод, что кристаллизация оловосодержащей ассоциации происходит из остаточной эвтектической жидкости. Табл. 1. Библ. 8 назв.

УДК 549.52: 551.35

Новые данные о гипергенных минералах марганца. Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С., Березовская В.В., Сивцов А.В. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Экспериментально доказано, что вернадит и бёрнессит представляют самостоятельные минеральные виды; параметры их гексагональных элементарных ячеек практически одинаковы по оси a , но резко различны по оси c вернадит — $a = 2,85 \text{ \AA}$, $c \sim 4,7 \text{ \AA}$, бёрнессит — $a = 2,87 \text{ \AA}$; $c = 7,08 - 7,31 \text{ \AA}$; рансьеит ($a = 2,85$, $c = 7,50 \text{ \AA}$) имеет бёрнесситоподобную структуру. Среди природных образований впервые установлен кальциевый 14 \AA — бёрнессит, аналоги которого ранее были получены в искусственных условиях. Показано, что помимо ранее описанного рядом авторов тодорокита с параметрами $a = 9,75 \text{ \AA}$, $b = 2,84 \text{ \AA}$; $c = 9,59 \text{ \AA}$ в природе встречаются тодорокиты, параметр a которых составляет $14,6 \text{ \AA}$ и $24,38 \text{ \AA}$ при тех же значениях b и c . Табл. 4. Илл. 9. Библ. 24 назв.

УДК 549.73:552.54 : 553.22

Новые минералы бора в скарнах — перспективный источник борного сырья. Малинко С.В. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

В статье обобщены сведения об открытии новых минералов — бора в скарновых месторождениях за последние 20 лет. Новые минералы бора формируют неизвестную ранее группу метаборатов кальция, насчитывающую 8 минеральных видов, новые изоморфные серии магниевых-кальциевых боратов с изоморфизмом между магнием и двухвалентными марганцем и железом (ряды роуита — федоровскита, курчатовита). Многочисленные находки новых минералов бора и опыт изучения боратового оруденения в одном из скарновых месторождений Восточной Сибири позволяют считать боратовые руды нового типа перспективным источником борного сырья. Табл. 1. Библ. 12 назв.

УДК. 549.0

Новые минералы глубинных зон Ловозерского и Хибинского массивов. Хомяков А.П. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Среди дериватов нефелиновых сиенитов особым минералогическим разнообразием характеризуются пересыщенные щелочами, летучими и редкими элементами пегматоидные образования (уссингитовые, содалитовые и др.), выделяемые как ультраагпаитовые пегматиты и гидротермалиты. При изучении этих образований в Ловозерском и Хибинском массивах (Кольский полуостров) сотрудниками ИМГРЭ и Кольского филиала АН СССР в 1972–1975 гг. было описано 18 новых минералов, главным

образом силикатов натрия, титана, ниобия, циркония, редких земель. Продолжение исследований в 1976—1978 гг. позволило автору установить в подобных образованиях, залегающих ниже зоны поверхностного выветривания, дополнительно около 30 новых минералов, представляющих собой главным образом силикаты и фосфаты натрия, калия и других элементов. Табл. 2. Библ. 30 назв.

УДК 549.6:549.753.1

Новые данные о минералах группы бритолита. Н е к р а с о в а Р.А., Н е к р а с о в И.Я. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Бритолит, лессингит, абукумалит, кариоцерит, меланоцерит, спенсит и другие минералы с общей формулой $(TR, Ca, Mn, Mg, Al)_5(Si, P, B)_3O_{12} \cdot (O, OH, F)$ и апатитовым типом структуры в естественном состоянии или после прокаливании метамиктных образцов обычно рассматриваются в классе фосфатов как разности, возникшие при изоморфизме $Ca^{2+} + P^{5+} \rightarrow TR^{3+} + Si^{4+}$. Сравнение кристаллохимии и минералогии апатита и бритолита показывает, что структура апатита, имеющая лишь анионные вакансии, не обладает достаточной изоморфной емкостью для вхождения в нее TR, а содержание Ca в бритолите не коррелируется с P. Бритолит, имеющий формулу $TR_3Ca_2(Si, P)_3O_{12}(OH, F)$, является соединением, родственным синтетическому силикату $TR_3TR_{1,67}^{II}Si_3O_{13}$ с апатитовым типом структуры, имеющей вакансии в позиции TR^{II} . Поэтому бритолит и его аналоги следует рассматривать в классе силикатов как самостоятельную группу минералов с общей формулой $A_3^I A_{1,67-2}^{II} B_3 O_{12} X$, где A^I — TR, Th; A^{II} — TR, Ca, Mn, Mg, Al; B — Si, B, P и X — O, OH, F. В группе бритолита предлагается выделять минеральные виды (лессингита, абукумалита и меланоцерита) по близости их химического состава к синтетическим крайним членам: $Ca_3Ca_2(Si, P)_3O_{12}(OH, F)$, $Y_3Ca_2(Si, P)_3O_{12}(OH, F)$; $TR_4CaSi_2BO(OH)$. Табл. 3. Библ. 27 назв.

УДК 553.2 : 549 : 553.3.041

Минералы-индикаторы оруденения. Г и н з б у р г А.И. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Новые методы минералогических исследований позволяют применять продообразующие и второстепенные минералы как индикаторы оруденения. Как сами минералы, так и их количество, специфические особенности, определенные ассоциации минералов, соотношения минералов в этих ассоциациях могут использоваться в качестве индикаторов оруденения. Установлены минералы — прямые индикаторы оруденения, косвенные индикаторы и индикаторы безрудности пород. Минералы — индикаторы оруденения могут быть использованы при проведении поисков, оценке минеральных месторождений, определении эрозионного среза и масштаба рудной минерализации. Библ. 12 назв.

УДК 552.18

Термобарометрия минеральных равновесий. П е р ч у к Л.Л., З ы р я н о в В.Н., Л а в р е н т ь е в а И.В., А р а н о в и ч Л.А., К о т е л ь н и к о в А.Р., П о д л е с с к и й К.В. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Подавляющая масса породообразующих минералов представлена твердыми растворами. Знание термодинамических свойств этих растворов — путь к физико-химическому анализу их равновесий в горных породах на количественной основе. Полученные нами новые экспериментальные дан- 230

ные для целого ряда твердых растворов (полевые шпаты, нефелин, гранат, биотит, ортопироксен, оливин, плагиоклаз, скаполит, кордиерит и др.) позволяют рассчитать температурные и концентрационные зависимости функций смешения. На этой основе создана целая система минералогических термометров, представляющих усовершенствованные варианты разработанных ранее на теоретической основе диаграмм (нефелин—полевой шпат, эпидот—гранат, скаполит, плагиоклаз, биотит — кордиерит, гранат—кордиерит и др.).

Экспериментальные и расчетные данные создают надежный базис для теории фазового соответствия. В частности, подтверждается общее правило согласно которому степень перераспределения двух изоморфных элементов между минералами в зависимости от температуры тем больше, чем значительней различие в кремнекислотных радикалах этих минералов и в категориях их симметрии; наибольшие эффекты перераспределения достигаются между водными и безводными минералами. Этот принцип дает возможность предсказывать эффективность того или иного минералогического термометра.

Экспериментальные данные, полученные в нашей лаборатории, позволяют также подойти к оценке общего давления при метаморфических процессах и парциальных давлений летучих компонентов. Приложение минералогических термометров и барометров к природным ассоциациям дало возможность подойти к выявлению термодинамических режимов в коре и верхней мантии Земли. Илл. 6. Библ. 6 назв.

УДК. 549.6 + 552.121

Типы минеральных ассоциаций как показатель основности среды минералообразования пород щелочного комплекса. Борущкий Б.Е., Забавникова Н.И., Соколова М.Н. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

По методу А.А. Маракушева рассчитаны показатели основности главных типов пород Хибинского массива и распространенных в его породах и пегматитах алюмо-, титано- и цирконосиликатов. Показана тенденция увеличения показателей основности породообразующих и аксессуарных минералов в породах более высокой основности. Типы минеральных ассоциаций, выделенные по основности входящих в них минералов, могут быть использованы в качестве индикатора основности минералообразующей среды. Табл. 2. Илл. 4. Библ. 12 назв.

УДК: 549.322:549.332.

Калий- и натрийсодержащие сульфиды как индикаторы условий минералообразования в щелочных породах и кимберлитах. Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Хомяков А.П., Цепин А.И. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

Рассматриваются данные о нахождении калий- и натрийсодержащих сульфидов в различных месторождениях СССР и за рубежом. Установлено, что химический состав джерфишерита и расвумита меняется в зависимости от условий их кристаллизации в различных типах месторождений. Вариации в химическом составе, в частности, джерфишерита, наряду с другими факторами могут служить индикаторами процесса сульфидного минералообразования в щелочных породах и кимберлитах. Табл. 1. Библ. 16 назв.

УДК 549.283

Самородное золото как индикатор условий рудообразования. Петрова Н.В. — В кн.: Геохимия. Минералогия. Доклады советских геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980.

На основе собственных и литературных данных автор анализирует различия состава, строения и форм выделений самородного золота, зависящие от условий глубинности рудообразования и могущие служить индикаторами таких условий. По мере перехода от глубинных к малоглубинным рудным образованиям усложняются формы кристаллов золота, возрастает неоднородность их состава, дефектность структуры, развивается тонкая мозаичность индивидов, искаженные скелетные и дендритные формы.

Рассматриваются признаки изменений окислительного потенциала и кислотности-щелочности среды. Доказывается существенное значение в продуктивные стадии CO_2 (господствующей среди газов, капсулированных в самородном золоте). Отмечаются индикаторы эпигенетических процессов, вызывавших преобразования состава, структур и тончайших субструктур индивидов золота. Предполагается неполная стабильность природных твердых растворов серебра в золоте и постепенное накопление эффектов весьма медленно развивавшихся явлений упорядочения их структуры. Табл. 2. Илл. 1, Библ. 17 назв.

ГЕОХИМИЯ. МИНЕРАЛОГИЯ

Утверждено к печати Национальным комитетом геологов СССР

Редактор издательства Л.М. Бекасова. Художественный редактор С.А. Литвак
Технический редактор Н.М. Петракова

ИБ № 17229

Подписано к печати 06.05.80. Т - 08527. Формат 60x90 1/16. Бумага офс. № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 14,5. Уч.-изд.л. 16,6. Тираж 1350 экз. Тип. зак. 1184
Цена 2р. 50к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2 р. 50 к.

3189