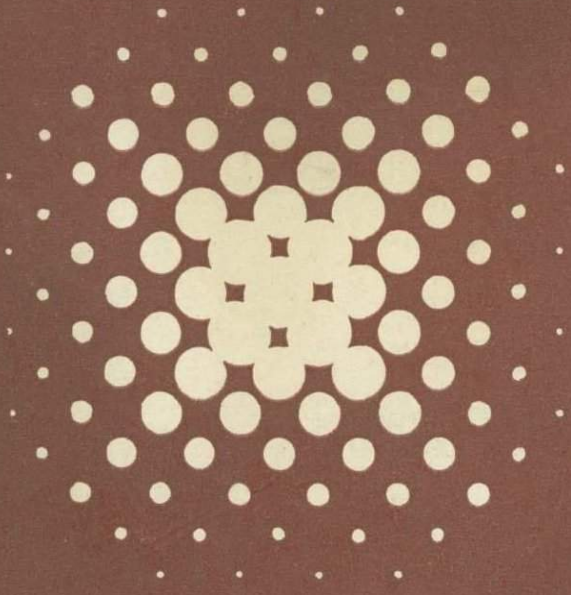
ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ

3959

ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1983

Сборник «Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов» посвящается памяти одного из ведущих советских минералогов академика АН УССР Е. К. Лазаренко (1912—1979). Приводятся новые данные в области двух основных направлений современной минералогии — кристаллохимии и генезиса минералов. С новых позиций рассматриваются задачи и проблемы генетической минералогии, онтогении и филогении минералов, различия в минеральном составе и строении метеоритов и земных пород, происхождение письменных структур и природа альбитизации в пегматитах, типоморфизм кварца, слюд, полевых шпатов, пироксенов, амфиболов, оливинов, рудных минералов, субструктура и неоднородность самородного золота, морфология и онтогения магнетита и гематита железистых кварцитов, ИК спектроскопия и колориметрия различных минералов. Часть статей посвящена кристаллохимии и генезису отдельных минералов — лазаренкоита, ауристибита, воджинита, доломита, монтмориллонита, слюд, чароита.

Сборник рассчитан на минералогов, геохимиков и кристаллографов, а также преподавателей и студентов геологических факультетов.

Редакционная коллегия

Акад. *А. В. Сидоренко* (отв. редактор), проф. *Д. В. Рундквист* (отв. редактор), д-р геол.-мин. наук *В. И. Павлишин* (отв. секретарь), проф. *А. А. Кухаренко*, проф. *Ю. Б. Марин*, чл.-корр. АН УССР *Ю. П. Мельник*, проф. *С. А. Руденко*

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ

Утверждено к печати Всесоюзным минералогическим обществом

Редактор издательства Т. Н. Токарева. Художник И. П. Кремлев
Технический редактор А. П. Чистякова. Корректоры Е. А. Гинстлинг, Л. Б. Наместникова и Э. Г. Рабинович

ИБ № 20566

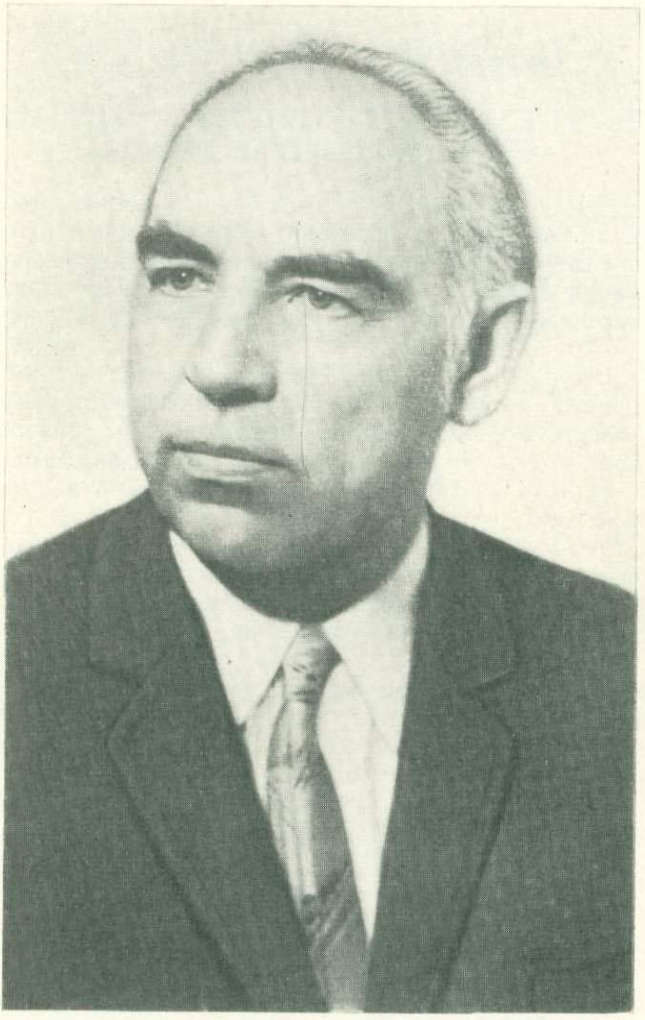
Сдано в набор 10.01.83. Подписано к печати 31.05.83. М-27955. Формат 70×108 1/16. Бумага типографская № 2. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16.27. Усл. кр.-отт. 16.44. Уч.-изд. л. 19.62. Тираж 1050. Тип. зак. № 1. Цена 3 р.

Издательство «Наука», Ленинградское отделение, 199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

П $\frac{1904020000\text{-}644}{042(02)\text{-}83}$ 203-83-II

© Издательство «Наука», 1983 г.



Вице-президент Всесоюзного минералогического общества,
президент Украинского минералогического общества
академик АН УССР

Евгений Константинович Лазаренко

В. И. Павлишин, О. И. Матковский

Е. К. ЛАЗАРЕНКО — КРУПНЫЙ УЧЕНЫЙ И ОРГАНИЗАТОР МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ НАУКИ

Евгений Константинович Лазаренко — ученый с мировым именем, неустанный исследователь неорганической природы, направлявший интересы своих сотрудников к познанию объектов минералогической науки как естественных образований. Плоды его трудов, результаты исследований, проведенных созданными им коллективами, составили фундаментальный вклад в познание минеральных богатств СССР.

Е. К. Лазаренко родился 26 декабря 1912 г. в Харькове в семье рабочего. В 1934 г. он окончил геолого-географический факультет Харьковского университета, затем поступил в аспирантуру, одновременно участвуя в разведке свинцово-цинковых месторождений Нагольного кряжа. С той поры Донбасс постоянно находился в поле его зрения. Именно здесь молодой ученый открыл новый минерал — донбассит, а позднее, в 1970 г. — тарасовит. Обобщением глубоких исследований, проведенных в этом регионе, явились защищенная Е. К. Лазаренко в 1937 г. кандидатская диссертация «Минералогия свинцово-цинковых месторождений Нагольной Тарасовки в Донбассе» и вышедший в 1975 г. под его редакцией капитальный двухтомный труд — «Минералогия Донецкого бассейна».

В 1938 г. Евгений Константинович становится доцентом кафедры минералогии и петрографии, а затем — деканом геологического факультета Воронежского университета.

Во время Великой Отечественной войны ученый проводит детальные исследования ряда рудных месторождений Урала, будучи в 1942—1944 гг. старшим научным сотрудником Уральского филиала АН СССР. Результатом этих исследований явилась монография «Минералогия медно-цинковых месторождений Среднего Урала», защищенная в 1947 г. в качестве докторской диссертации.

Четверть века энергичной и продуктивной деятельности (начиная с 1944 г.) Е. К. Лазаренко отдал Львовскому университету. Здесь при его активном участии был создан геологический факультет, который он возглавил как декан. Заведуя кафедрой минералогии, Е. К. Лазаренко с 1949 г. был проректором, а с 1951 по 1963 г. — ректором университета. В эти годы особенно широко и ярко раскрылся талант Евгения Константиновича как ученого минералога, организатора науки и учебного процесса. Под его руководством преобразуется и расширяется минералогический музей при кафедре минералогии Львовского университета и получает признание как один из лучших в стране. По инициативе Е. К. Лазаренко в 1945 г. при университете организовалось Львовское геологическое общество, которое объединило научную деятельность геологов западных областей Украины. Это в значительной мере активизировало изучение полезных ископаемых и в итоге способствовало расширению минерально-сырьевой базы Украины.

В те же первые послевоенные годы началась непрерывавшаяся до последних дней жизни работа Е. К. Лазаренко в АН УССР. В 1951 г. он был избран членом-корреспондентом АН УССР, до 1961 г. заведовал отделом минералогии Института геологии полезных ископаемых АН УССР (ныне Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР).

Особое место в творческой биографии «львовского периода» заняла педагогическая деятельность во Львовском университете, на геологическом факультете которого он читал полный курс минералогии и ряд спецкурсов. Лекции профессора Е. К. Лазаренко, как и его научные доклады и выступления перед широкой аудиторией, отличались простотой и ясностью изложения материала, высоким научным и идейным уровнем. Сознавая острую необходимость в новых, отвечающих требованиям времени, учебниках по минералогии, ученый упорно работал над их созданием. Широкая эрудиция, педагогический талант, неутомимость в работе позволили ему создать лучшие для своего времени учебники, два из которых — «Курс мінералогії» (Вища школа, Київ, 1970) и «Курс минералогии» (Высшая школа, М., 1971) и ныне являются основными учебными пособиями для студентов геологических специальностей университетов. Широко используются в преподавательской практике также книга Е. К. Лазаренко «Основы генетической минералогии» (Издательство Львовского госуниверситета, 1963).

Талантливая и разносторонняя деятельность Евгения Константиновича, проходившая в тесном содружестве с учеными других республик и городов, содействовала тому, что Львов за короткое время превратился в один из ведущих минералогических центров, а кафедра минералогии Львовского университета имени Ивана Франко — «в кузницу» высококвалифицированных кадров.

С именем Е. К. Лазаренко связано планомерное и систематическое минералогическое исследование территории Украины. Оно во многом обусловило современный высокий уровень минералогии на Украине, способствующий дальнейшему развитию геолого-поискового дела.

Новый этап научно-организаторской и общественной деятельности Е. К. Лазаренко начался в 1969 г., когда он переехал в Киев. В столице Украины Евгений Константинович возглавил Институт геологических наук АН УССР и создал здесь отдел региональной и генетической минералогии, которым руководил до последних дней. Наибольшего развития этот отдел достиг в Институте геохимии и физики минералов АН УССР, куда был переведен в 1972 г. В 1969—1970 гг. Е. К. Лазаренко вел активную работу по созданию Украинского минералогического общества на базе Украинского отделения ВМО. На I съезде УМО его избрали первым президентом. В Киеве Евгений Константинович успешно продолжал начатые во Львове исследования по минералогии. В 1969 г. его избрали действительным членом АН УССР.

Плодотворно трудился Евгений Константинович и в сфере международных научных связей, в частности в рамках Карпато-Балканской геологической ассоциации, где возглавлял Комиссию по минералогии и геохимии, издавшую четыре сборника трудов.

Поистине неутомим был Е. К. Лазаренко как пропагандист науки вообще и минералогии в частности. Используя для этой цели УМО, Евгений Константинович ежегодно организовывал заседания и симпозиумы по актуальным проблемам советской минералогии, где выступал с содержательными докладами. Таким стал и последний, организованный им уже в период обострения болезни симпозиум в г. Керчи (май—июнь 1978 г.). Он был посвящен «Основным понятиям минералогии» — теме, завершившей последний этап научно-организационной деятельности выдающегося ученого. Наряду с научной работой Е. К. Лазаренко вел обширную редакторскую деятельность: был основателем и редактором одного из лучших отечественных изданий в области минералогии — «Минералогического сборника», который завоевал известность и за рубежом. В последние годы он основал и редактировал еще два систематически выходивших сборника — «Минералогия осадочных образований» и «Региональная и генетическая минералогия». Появление нового союзно-республиканского издания в области минералогии — «Минералогического журнала» — в значительной мере также обязано Евгению Константиновичу Лазаренко.

В творческой и научно-организационной деятельности Е. К. Лазаренко всегда превалировал элемент новаторства. Таким явилось его последнее крупное теоретическое обобщение в области генетической минералогии — «Опыт генетической классификации минералов» (1979).

Научные интересы Е. К. Лазаренко весьма обширны. Они касались всех основных проблем современной минералогии. Наиболее весомый вклад внес Евгений Константинович в развитие региональной и генетической минералогии, в изучение конституции и свойств отдельных минералов. Он постоянно интересовался вопросами систематики, номенклатуры и терминологии, его привлекали также проблемы космической и прикладной минералогии. Нельзя не отметить внимания ученого и к общим путям развития и задачам минералогии, а также к истории науки. Исследования Евгения Константиновича несомненно способствовали усилению фундаментальной роли минералогии среди наук геологического цикла.

Основным объектом регионально-минералогических исследований Е. К. Лазаренко была Украина. Эти исследования, начатые им еще в юный «харьковский период» творческой деятельности, с большим масштабом развернулись во время работы во Львове и в Киеве. Под его руководством и при непосредственном участии проведены большие работы по изучению минералогии различных регионов Украины, которые обобщены в восьми капитальных трудах (Мінералогія виверженых комплексів Західної Волині, 1960; Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття, 1962; Минералогия Закарпатья, 1963; Мінералогія Поділля, 1969; Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни, 1973; Минералогия Донецкого бассейна, 1975; Минералогия Криворожского бассейна, 1977; Минералогия Приазовья, 1981). В этих работах детальному монографическому описанию минералов (систематическая минералогия) предшествует краткий очерк геологического строения и история изученности, а также характеристика представленных в регионе минеральных комплексов, отличающихся структурой, пространственной и временной обособленностью. Завершаются работы обширной генетической частью, в которой определяется природа минеральных комплексов на совокупной основе геологических данных и многообразной генетической информации, полученной при исследовании минералов. Делается попытка установления определенных регионально-минералогических закономерностей, а в последних трудах — и генетической классификации минералов.

Результаты обширных регионально-минералогических исследований послужили хорошей основой для решения ряда общеминералогических задач. Среди последних главными для Е. К. Лазаренко были вопросы конституции и свойств минералов, систематики, номенклатуры, терминологии и генезиса минералов. С этих позиций были изучены многие слоистые силикаты (стильпномелан, хромсодержащие слюды, минералы глин, глауконит и др.).

Особенно большое внимание на протяжении всей своей творческой деятельности уделял Е. К. Лазаренко минералам группы глауконита — селадониту и собственно глаукониту. Он разработал их классификацию и номенклатуру, которая до недавнего времени была общепринятой. В последние годы, уточняя вместе с другими исследователями (А. П. Жухлистов, Б. Б. Звягин, В. И. Павлишин), тонкую структуру селадонита, сделано заключение, что глауконитовые минералы следует рассматривать в группе слюд и выделять среди них самостоятельную номенклатурную единицу селадонит.

Е. К. Лазаренко детально изучались отдельные минералы глин, результаты исследований по которым легли в основу разработанной им классификации и номенклатуры минералов глин, опубликованной впоследствии на русском, английском и чешском языках.

В ряде работ Е. К. Лазаренко рассматривает кристаллохимические и генетические особенности смешаннослоистых силикатов — тарасовита, ректорита, тосудита и др. Донбасситы, обогащенные литием, приравниваются им к кукеитам.

Исключительное значение придавал Е. К. Лазаренко кристалломорфологии минералов как важному типоморфному признаку. По его инициативе во Львове проведено в 1965 г. I Всесоюзное совещание по минералогической кристаллографии. На этом совещании он выступил с докладом «Роль кристаллографии в практике геологических исследований и при оценке качества минерального сырья», который опубликован в соавторстве с З. В. Бартошинским в «Минералогическом сборнике» Львовского университета. В минералогической кристаллографии отмечены три важных аспекта: 1) кристалломорфология минералов

как минерагенетический критерий; 2) кристалломорфология минералов и вопросы корреляции горных пород; 3) роль кристалломорфологии при оценке качества минерального сырья. Обширные сведения по различным особенностям кристалломорфологии минералов приводятся Е. К. Лазаренко в большом количестве публикаций, в том числе и в вышеназванных монографиях.

Исследования в области генетической минералогии подытожены Е. К. Лазаренко в книге «Основы генетической минералогии» (1963), которая явилась одной из первых в мировой литературе попыткой обобщения и анализа генетических вопросов с химической, физической, физико-химической и геологической точек зрения, сочетание которых позволяет понять сложный процесс образования минералов и минеральных комплексов. Кроме краткого очерка развития генетической минералогии, в книге детально освещены вопросы генезиса минеральных индивидов и минеральных агрегатов, минеральных видов и их совокупностей, проанализированы процессы минералообразования и некоторые физико-химические особенности генезиса минералов. В работе приведена обширная характеристика естественных ассоциаций минералов в соответствии с разработанной автором геологической классификацией, а также дан анализ признаков, по которым устанавливаются генетические особенности минералов. Оригинальными в книге являются количественные характеристики распределения минералов по главным процессам минералообразования и соотношения между отдельными классами минералов и их содержанием в земной коре.

Логическим продолжением работы Е. К. Лазаренко «Основы генетической минералогии» является книга «Опыт генетической классификации минералов» (1979), в которой рассмотрены принципы генетической классификации минералов с учетом сведений о процессах минералообразования и генетической характеристики минеральных комплексов, а также типоморфизма минералов как основы классификации. В этой книге все материалы обобщены с учетом новейших достижений современной минералогии и сопредельных наук, а также практики геологоразведочного и горного дела. Важным в рассматриваемом труде является раздел, посвященный типоморфизму минералов. В нем Е. К. Лазаренко обобщил большой фактический материал по типоморфным минералам и типоморфным признакам и создал наиболее цельное представление об этом учении. По его определению, учение о типоморфизме минералов — это раздел, изучающий минералы и их особенности, которые отражают условия образования минералов и содержащих их комплексов. В проблеме типоморфизма минералов Е. К. Лазаренко наметил и дал детальный анализ четырех основных направлений: геологического, кристалломорфологического, кристаллохимического, термобарогеохимического.

В центре внимания Е. К. Лазаренко постоянно находились вопросы классификации, номенклатуры и терминологии. Они нашли отражение в многогранной работе специально созданной Комиссии по минералогической номенклатуре и терминологии при Всесоюзном минералогическом обществе, которую он возглавлял с 1971 г. По инициативе Комиссии был поставлен на обсуждение съезда ВМО и опубликован доклад Е. К. Лазаренко в соавторстве с И. С. Квитко, касающийся этих вопросов. Было проведено также объединенное заседание Комиссии по новым минералам и минералогической номенклатуре и терминологии, на котором обсуждался макет основных минералогических понятий (минерал, минеральный вид, минеральный индивид, разновидность, разность), предложенный Е. К. Лазаренко и А. С. Поваренных. На последнем рабочем совещании Комиссии, посвященном основным понятиям минералогии, Евгений Константинович выступил с несколькими докладами, опубликованными в специальном сборнике под его редакцией «Основные понятия в минералогии» (1978). В этих докладах он коснулся предмета и задач минералогии, таксономических категорий минералогии, генетической классификации минералов, номенклатуры и классификации процессов минералообразования.

Многолетняя кропотливая и чрезвычайно трудоемкая работа Е. К. Лазаренко совместно с О. Н. Винар по упорядочению минералогической терминологии подытожена в «Минералогическом словаре» (1975), который получил высокую оценку как в нашей стране, так и за рубежом.

В последние десятилетия внимание Е. К. Лазаренко привлекали проблемы

космической минералогии. Основные результаты исследований в этой области изложены в серии статей в соавторстве с А. А. Ясинской, напечатанных в «Минералогическом сборнике». В них нашли отражение такие вопросы, как этапы становления космической минералогии — новой отрасли науки, возникшей в результате достижений в изучении космического пространства за последние 20 лет; особенности состава и свойств минералов метеоритов и лунных пород; сравнительная характеристика минералов метеоритов, земных и лунных пород; признаки ударного метаморфизма минералов метеоритов и лунных пород; проблема происхождения алмазов в метеоритах; описаны включения в каменных метеоритах и предложена классификация включений в минералах метеоритов и лунных пород.

В последние годы своей научной деятельности Е. К. Лазаренко вместе со своими учениками (А. А. Ясинская, В. П. Семененко) начал работу над монографией «Основы космической минералогии», в которой он считал необходимым уделять основное внимание таким проблемам и вопросам, как систематическая минералогия метеоритов, Луны и космической пыли; сравнительная характеристика космических и земных минералов; генезис и парагенезис космических минералов; типоморфизм космических минералов; минералогические критерии космических событий и др.

Вся творческая деятельность Е. К. Лазаренко была тесно связана с практикой геологоразведочного дела. Он всегда живо откликался на запросы геологов-производственников, добивался того, чтобы минералогические исследования имели практическую направленность. Первой важной работой почти чисто прикладного характера была его монография «Агрономічні руди України» (1966), опубликованная в соавторстве с Д. Н. Коваленко. Цель этой работы, как отмечается в предисловии, дать общую характеристику украинских месторождений сырья для минеральных удобрений и выяснить перспективы их практического использования. В ней приведено описание фосфатного, калийного, азотного, карбонатного, магнезиального, сернистого, вермикулитового и других видов минерального сырья, а также отмечены основные мероприятия, без которых немыслимо введение в сферу использования всех резервов агрономических руд.

Много внимания уделял Е. К. Лазаренко также другим проблемам прикладной минералогии. Он был инициатором созыва ряда симпозиумов по этой проблеме, которые организовывались Украинским минералогическим обществом в содружестве с производственными геологическими организациями. К таковым относятся симпозиумы: типоморфизм кварца Украины (Володарск-Волынский, 1974 г.), роль минералогических исследований в поисках нефтяных и газовых месторождений (Ивано-Франковск, 1976 г.), минералогические критерии поисков редких и цветных металлов и золота в пределах Украинского щита (Днепрорудный, 1977 г.) и др. На этих симпозиумах Евгений Константинович выступал с программными докладами.

Возможности минералогических исследований в решении прикладных задач были охарактеризованы в специальной статье Е. К. Лазаренко, опубликованной в соавторстве с В. И. Павлишиным в «Записках Всесоюзного минералогического общества». В ней указывается, что для целей практики в первую очередь следует привлекать данные по типоморфным минералам и типоморфным особенностям минералов, которые должны послужить основой для выработки минералогических критериев прогнозирования почти всех видов полезных ископаемых. В статье приведены убедительные примеры использования типоморфно-минералогической информации для решения различных видов практических задач: оценки перспективности геологических объектов, оценки месторождений полезных ископаемых, оценки уровня эрозионного среза. Отмечается также, что учение о типоморфизме является ведущим в проблеме прикладной минералогии, поскольку оно наглядно синтезирует в себе два основных принципа современной минералогии: генетический и кристаллохимический. Выявление между этими принципами количественной взаимосвязи, в том числе при решении прикладных задач, является одной из ведущих проблем советской минералогии и, вероятно, еще долго будет занимать ученых и практиков в будущем.

Д. В. Рундквист, К. А. Марков, В. А. Трофимов

О МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ Е. К. ЛАЗАРЕНКО

Академик Е. К. Лазаренко принадлежит к тем ученым, чьи интересы весьма разнообразны и многогранны. Выдающиеся исследования по генетической минералогии он сочетал с широкими металлогеническими обобщениями. В области металлогении Е. К. Лазаренко принадлежит большое число работ, написанных в различные годы. Первая из них вышла в свет в 1939 г. и была посвящена металлогенической характеристике Донецкого бассейна [1]. Наиболее крупным итоговым трудом металлогенических исследований Евгения Константиновича является металлогеническая карта Карпат [7, 9], созданная по решению Карпато-Балканской геологической ассоциации.

Рассматривая более чем тридцатипятилетнюю деятельность Е. К. Лазаренко в области изучения закономерностей размещения рудных месторождений, можно увидеть, что он был не только последователем Ю. А. Билибина и С. С. Смирнова — основоположников отечественной металлогении, но в отдельных вопросах благодаря своим оригинальным разработкам определил новое направление в развитии этого учения — минералогическое, структурно-вещественное, получившее широкое развитие лишь в последнее десятилетие.

Для металлогенических работ Е. К. Лазаренко характерно привлечение и взаимоувязка широкого круга геологических данных — глубины залегания фундамента и его строения, характера и возраста складчатости, взаимосвязи геологических и рудных формаций — с традиционным для отечественной науки историко-эволюционным подходом.

В своих трудах Е. К. Лазаренко помимо общих вопросов металлогении уделял большое внимание трем основным типам структур, наиболее интересным с точки зрения истории их геологического развития и рудоносности:

а) метаморфическим формациям докембрия и их рудоносности;

б) Днепровско-Донецкой структуре палеозойского заложения и

в) Карпато-Балканской альпийской мезо-кайнозойской складчатой системе.

При оценке рудоносности метаморфических формаций Е. К. Лазаренко придавал большое значение восстановлению первичной природы метаморфических пород. На основании разработанных им критериев, в частности реликтов типично осадочных минералов в метаморфических толщах и особенностей химического состава минералов, он обосновывает положение о первично-осадочном происхождении кварцитов Кривого Рога и КМА, а также кианитовых сланцев Кольского полуострова. Попутно как минералог он делает важный общий вывод о «консерватизме» таких минералов, как циркон, апатит, сохраняющих черты осадочного генезиса даже в зонах гранитизации: «. . .Минерал при этом играет роль объективного свидетеля, раскрывающего условия и среду, в которой происходило формирование метаморфических комплексов» [3, с. 30].

Среди платформенных образований особое внимание Е. К. Лазаренко уделял металлогении и прогнозированию месторождений полезных ископаемых Днепровско-Донецкой впадины. Это не случайно, поскольку Днепровско-Донецкая впадина представляет собой специфический тип структурно-формационных и структурно-металлогенических зон, о природе которых имеются различные тектонические и генетические представления: от образования структур типа авлакогенов и рифтов до редуцированных геосинклиналей. На основании анализа регионально-геологических, петрологических данных Е. К. Лазаренко совместно с Ю. И. Ветровым [4] выделил здесь восемь главных рудоносных формаций: 1) галогенную, 2) формацию кепроков, 3) нефтегазоносную, 4) каменноугольную, 5) буроугольную, 6) фосфоритово-глауконитовую, 7) коры выветривания, 8) терригенную.

Большое число работ Е. К. Лазаренко посвящено геологии, металлогении и минералогии Карпат. Наиболее полно его взгляды на развитие рудоносности складчатых областей нашли отражение на Металлогенической карте Карпат масштаба 1 : 1 000 000, составленной под его руководством в 1971—1973 гг. [9]. Эта работа до настоящего времени не потеряла своего научно-прикладного

значения и является полной и ценной сводкой по геологии и полезным ископаемым Карпат. В результате разработано тектоническое и металлогеническое районирование как советской, так и зарубежной части Карпат, которое легло в основу более поздних исследований металлогении Карпат, осуществлявшихся совместно с авторским коллективом стран СЭВ.

В пределах Карпат Е. К. Лазаренко выделил и охарактеризовал шесть металлогенических зон и областей и наметил их закономерную взаимосвязь в истории геологического формирования региона [5, с. 8].

1. Внутрикарпатская металлогеническая область древних (доальпийских) кристаллических массивов с колчеданными, сидеритовыми, магнезитовыми, железорудными, марганцевыми, золоторудными, свинцово-цинковыми и другими месторождениями.

2. Внутрикарпатская металлогеническая область раннеальпийских месторождений железа, хрома, марганца, связанных с триас-юрской перидотит-габбро-диабазовой формацией.

3. Внутрикарпатская металлогеническая область среднеальпийских месторождений железа, молибдена, свинца, цинка, золота, связанных с верхнемеловой банатитовой формацией.

4. Металлогеническая область Паннонского массива с месторождениями алунита, каолина, связанных с миоценовой липаритовой формацией.

5. Металлогеническая зона карпатских внутренних прогибов с месторождениями золота, свинца, цинка, серебра, меди, барита, связанных с миоценовой андезитовой формацией.

6. Сланско-Выгорлат-Харгитская металлогеническая зона с месторождениями серы, рудопроявлениями ртути, мышьяка, теллура, висмута, связанных с верхнеплиоценовой сланско-харгитской андезитовой формацией.

Изучение каждой из этих зон и областей позволило Е. К. Лазаренко и его соавторам сделать обоснованный вывод о полициклическом развитии региона.

В свете этих данных Карпатская подвижная область представляется как крупный блок земной коры, в пределах которого начиная с протерозоя и во всех последующих циклах тектоно-магматического развития происходило накопление мощных осадочных толщ и проявлялись интенсивные разновозрастные магматические процессы, сопровождавшиеся гидротермальной деятельностью, метаморфизмом и гранитизацией. В результате последовательных процессов консолидации внутренняя часть этой подвижной области обособилась в альпийском цикле как срединный массив с характерными проявлениями процессов тектоно-магматической активизации, локализованными в виде зон кольцевого строения. Точку зрения Е. К. Лазаренко о тектоническом развитии Паннонского срединного массива, по-видимому, можно распространить и на другие структуры земной коры подобного типа.

Представления Е. К. Лазаренко о кольцевом строении вулканических поясов нашло блестящее подтверждение во многих регионах Советского Союза, особенно в последние годы, когда широкое развитие получили новые дистанционные методы исследований.

Одним из несомненных достоинств исследований Е. К. Лазаренко является широкое использование сравнительного металлогенического анализа и выявление единовременно формирующихся геологических формаций в различных структурах. Так, сопоставление магматизма Западных, Восточных и Южных Карпат, Балкан, а также в массиве Апусени позволило установить, что одни магматические образования, такие как офиолитовые комплексы нижнего—среднего триаса, неоком—апта, юры, отражающие глубинные расколы земной коры, проявлялись практически единовременно в одних зонах. Другие магматические образования принципиально отличны и отражают различные степени консолидации земной коры и возрастную миграцию магматизма, например магматизм мела, эоцена, олигоцена и т. д. При этом, как мы видим из работы [2], зоны более поздней консолидации при повторении той же направленности отстают на период.

Несомненной заслугой Е. К. Лазаренко является разработка металлогенограмм, базирующихся на учете радиологических данных и восстановлении всей истории развития складчатой области с той же тщательностью, которая

свойственна минералогии при выявлении сложнейших генетических взаимоотношений.

В металлогенических работах Е. К. Лазаренко мы находим отображение тех же идей, которые он развивает в своих исследованиях по генетической минералогии, но уже на новом иерархическом уровне применительно к крупным блокам земной коры.

Прекрасное знание геологического строения Карпат, большая часть которых располагается вне пределов Советского Союза, а также рудных месторождений этого сложного в геологическом строении региона позволили Е. К. Лазаренко создать одну из первых металлогенических карт зарубежной территории, на которой нашли отображение передовые идеи советской металлогенической школы.

Металлогеническая карта Карпат [9] явилась основой для дальнейших совместных исследований геологов стран членов СЭВ в области изучения закономерностей размещения рудных формаций, металлогении и прогнозирования, направленных на расширение минерально-сырьевой базы стран социалистического содружества [8].

В работах последних лет Е. К. Лазаренко с соавторами уделил значительное внимание проблемам формирования металлогенической зональности с точки зрения тектоники плит. Он кратко, но содержательно характеризует магматическую рудную зональность Восточных Карпат с учетом особенностей глубинного строения и отмечает, что закономерный ряд зональности со сменой оруденения Au, Pb, Zn, Te, Bi, Hg, As, Sb, нефть, газ [6, с. 915] «наиболее удовлетворительно объясним погружением плиты литосферы со стороны Восточно-Европейской платформы под Карпаты» [6, с. 914].

Е. К. Лазаренко всей своей деятельностью подтвердил, что он принадлежит к той блестящей плеяде отечественных ученых, которые сочетали детальный анализ в области минералогии с широкими металлогеническими обобщениями и решением крупнейших народнохозяйственных задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Е. К. *К металлогенической характеристике Донецкого бассейна.* — Тр. Воронеж. гос. ун-та, 1939, т. XI, вып. 2, с. 5—31.
2. Лазаренко Е. К. Особенности эндогенной металлогении Карпато-Балканской горной системы. — Матер. V съезда Карп.-Балк. геол. ассоц. Киев, 1962, с. 280—291.
3. Лазаренко Е. К. Некоторые минералогические критерии при изучении метаморфических формаций в связи с установлением их осадочного происхождения. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 2. М., 1967, с. 27—31.
4. Лазаренко Е. К., Ветров Ю. И. Перспективы поисков полезных ископаемых *в Днепровско-Донецкой впадине. — В кн.: Перспективы полезных ископаемых в Днепровско-Донецкой впадине.* Киев, 1974, с. 3—11.
5. Лазаренко Е. К., Лазаренко Э. А. О макете металлогенической карты Карпат. — В кн.: Тектоника и полезные ископаемые Запада Укр. ССР. Ч. II. Киев, 1973, с. 7—8.
6. Лазаренко Е. К., Лазаренко Э. А., Зайцева В. Н., Малыгина О. А. Зональность альпийских магматических формаций и оруденения в Карпатах. — ДАН СССР, т. 218, 1974, № 4, с. 913—915.
7. Лазаренко Е. К., Лазаренко Э. А., Малыгина О. А. Металлогения Карпат. — В кн.: Материалы Комиссии по минералогии и геохимии. № 2. Киев, 1973 (МГК, Карпато-Балканская геол. ассоциация).
8. Карта рудных формаций Карпато-Балканской области. М-б 1 : 1 000 000. Гл. ред. Л. Эгель. М., 1977.
9. Металлогеническая карта Карпат. М-б 1 : 1 000 000. Ред. Е. К. Лазаренко. Л., 1973.

И. И. Шафрановский

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ В ТРУДАХ Е. К. ЛАЗАРЕНКО

В обширном и многогранном научном творчестве Евгения Константиновича Лазаренко видное место занимает минералогическая кристаллография.

Приведем прежде всего формулировку самого Евгения Константиновича, содержащую его взгляды на сущность и задачи этой дисциплины: «Минералогическая кристаллография, изучающая кристалломорфологию, внутреннее строение и онтогению минеральных индивидов и их закономерных срастаний, является связующим звеном между кристаллографией и геологоминералогическими науками».[1] Из приведенной цитаты явствует, что ее автор выделял три раздела минералогической кристаллографии: 1) кристалломорфологию минералов, 2) структурную минералогию, 3) генетическую динамику развития минеральных индивидов и их агрегатов (онтогению минералов, по Д. П. Григорьеву).

В дальнейшем тексте мы попытаемся выявить выдающуюся роль Евгения Константиновича в становлении и развитии этих трех разделов. Однако до этого остановимся на последних словах вышеприведенной формулировки, подчеркивающей особое положение минералогической кристаллографии, находящейся на стыке между кристаллографией и геолого-минералогическими дисциплинами, в первую очередь минералогией.

Для того чтобы достойно оценить новаторскую роль Евгения Константиновича в выдвижении минералогической кристаллографии, необходимо напомнить некоторые моменты из истории кристаллографии.

Вплоть до конца прошлого столетия наука о кристаллах была теснейшим образом связана с минералогией, базировалась в основном на минералогическом материале и являлась по сути дела, хотя и не называлась так в то время, преимущественно «минералогической кристаллографией». Положение это резко изменилось к началу двадцатого столетия. Ряд видных ученых энергично выступил за полный отрыв кристаллографии от минералогии и за присоединение ее к физике. И, действительно, наиболее блестящие успехи кристаллографии того времени связаны с именами таких крупнейших физиков, как В. К. Рентген, М. Лауэ, У. Г. и У. Л. Брэгги, В. Фойгт, А. Ф. Иоффе. Их открытия и труды привели к бурному развитию рентгеноструктурной кристаллографии и кристаллофизики, замечательные успехи которых оставили надолго позади остальные разделы науки о кристаллах.

Нельзя не признать того, что и сейчас физики и физико-химики занимают первенствующее место в науке о кристаллах и главнейшие достижения и в теории, и в практике принадлежат именно им.

Кристаллография геолого-минералогического профиля, игравшая в прошлом ведущую роль, временно отступила на второй план. Такое положение являлось далеко не оправданным. Кристаллографии минералов принадлежит неповторимое место и основополагающее значение среди геолого-минералогических наук. Общеизвестно и огромное практическое значение этого раздела кристаллографии, ярко подчеркнутое Евгением Константиновичем в его программной статье: «Познание минерального индивида как составной части минеральных месторождений, его особенностей, выражаемых в кристалломорфологии, структуре и условиях образования, позволит полнее использовать минеральные месторождения для создания и укрепления минерально-сырьевой базы».[2]

Одной из главных задач, которую поставил перед собой Евгений Константинович, начиная уже с пятидесятых годов, было поднятие минералогической кристаллографии на подобающую ей высоту и выделение ее в качестве самостоятельной научной дисциплины геолого-минералогического профиля.

---

[1] Лазаренко Е. К. Современное состояние и задачи минералогической кристаллографии. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1967, ч. 21, вып. 2, с. 119.

[2] Там же (с. 125).

Автор этих строк вспоминает слова самого Евгения Константиновича, считавшего, что именно им впервые было введено в литературно-научный обиход само словосочетание «минералогическая кристаллография». Целенаправленное выдвижение минералогической кристаллографии энергично проводилось им и в оригинальных минералогических исследованиях и в «Курсе минералогии», и на страницах созданного им «Минералогического сборника» и в организации Всесоюзных совещаний по вопросам минералогической кристаллографии.

Попытаемся рассмотреть достижения Евгения Константиновича по трем им же выделенным и отмеченным выше разделам минералогической кристаллографии. Кристалломорфология привлекла самое пристальное внимание Евгения Константиновича и заняла почетное место в его многочисленных трудах. Уже в первом издании его известного «Курса минералогии» (1951 г.) морфология минералов занимает важное место в тексте. Весьма детально, с привлечением новейших научных данных рассматриваются кристаллические индивиды, сростки и агрегаты.

Горячее увлечение Евгения Константиновича этим разделом сказалось на несколько увеличенном его объеме, выходящем за рамки рядового учебного пособия. В последующих изданиях «Курса минералогии» морфология уступила первое место конституции минералов (химический состав и строение). Однако, несмотря на более компактное изложение, глава о морфологии сохранила свой первоначальный план (индивиды, сростки, агрегаты) и широко используется в описательной части.

Богато иллюстрированный кристалломорфологический материал украшает страницы обширных монографий Е. К. Лазаренко «Основы генетической минералогии» (1963), «Опыт генетической классификации минералов» (1979). Изобилуют кристалломорфологическими данными обширные обобщающие сводки «Минералогия Донецкого бассейна» (1975), «Минералогия Криворожского бассейна» (1977), «Минералогия Приазовья» (1981), созданные Евгением Константиновичем в соавторстве со своими учениками и помощниками. Из оригинальных кристалломорфологических исследований Е. К. Лазаренко отметим статьи: «К морфологической характеристике самородной серы» (1959, совм. с Б. И. Сребродольским), «Церусситы Закарпатья» (1960, совм. с О. И. Матковским), «Морфологическая характеристика вулканической серы Курильских островов» (1965, совм. с С. Ф. Главатских, Б. И. Сребродольским), «Типоморфные особенности кварца» (1974, совм. с В. И. Павлишиным), «Особенности морфологии и условий образования кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса и Криворожья» (1978, совм. с В. Н. Квасницей, В. И. Павлишиным, Д. К. Возняком, А. В. Волошиным) и др.

Для того чтобы показать, как углубился подход Евгения Константиновича и его соавторов к кристалломорфологическим данным, приведем небольшую цитату, относящуюся к 1978 г.: «Внешняя форма кристаллов кварца типоморфна, но она не может быть описана для всех генетических ситуаций одной универсальной схемой эволюции габитусных форм. Это должно учитываться при составлении кристаллогенетического определителя кварца. Основная генетическая информация заключена внутри кристаллов кварца. Именно на ее выявление должны быть направлены основные усилия исследователей».[3]

Приведенная цитата замечательна тем, что авторы статьи во главе с Е. К. Лазаренко не ограничиваются внешней кристалломорфологией кварца, они фиксируют внимание на его внутренней морфологии — «анатомии кристаллов», по удачному выражению Д. П. Григорьева. Именно по этому пути идет интенсивное развитие современной кристалломорфологии кристаллов.

В программной статье «Роль кристалломорфологии в практике геологических исследований и при оценке качества минерального сырья» (совм. с З. В. Бартошинским) приводится богатейший материал, иллюстрирующий важное практическое значение кристалломорфологических исследований. «Яр-

[3] Лазаренко Е. К., Квасница В. Н., Павлишин В. И., Возняк Д. К., Волошин А. В. Особенности морфологии и условий образования кристаллов кварца из гидротермальных жил Донбасса и Криворожья. — В кн.: Региональная и генетическая минералогия. Киев, 1978, вып. 1, с. 3.

ким примером того, насколько важны кристалломорфологические исследования при поисках и разведке, может служить открытие коренных месторождений алмазов на Сибирской платформе»,[4] — так начинают авторы статьи перечень фактических данных по теме публикации. Действительно, до обнаружения в 1954 г. коренных месторождений, исследователи якутских алмазов имели дело с кристаллами, найденными в россыпях, природа которых вызывала разноречивые толкования. Лишь тщательный кристалломорфологический анализ установил их сходство с африканскими. Этот вывод свидетельствовал о кимберлитовой природе материнских пород россыпных алмазов. Как известно, данная точка зрения вскоре блестяще подтвердилась. Далее в статье подчеркивается, что кристалломорфологические особенности отдельных кристаллических индивидов существенно влияют на качество многих видов минерального сырья. Так, например, при оценке качества алмазного материала, помимо величины кристаллов и наличия дефектов, необходимо учитывать облик, габитус и скульптурные усложнения на кристаллических гранях.

Говоря о практическом использовании горного хрусталя в производстве пьезоэлектрических препаратов и в оптической промышленности, Е. К. Лазаренко и З. В. Бартошинский называют среди наиболее важных дефектов двойникование и свили. Требования, предъявляемые оптической промышленностью к кристаллам исландского шпата, всецело связаны с его кристаллографическими особенностями — зональным строением, двойниками роста, механическим двойникованием, спайностью.

Переходя к кристаллам флюорита, Е. К. Лазаренко и З. В. Бартошинский подчеркивают тот факт, что «искаженная форма кристалла. . . приводит к резким нарушениям нормальных соотношений ребер, что нередко влечет за собой невозможность выделения кондиционных моноблоков».[5]

В заключение авторы останавливаются на примерах использования кристалломорфологии в технологии процессов обогащения.

Статья заканчивается следующими знаменательными словами: «Мы привели лишь некоторые примеры, иллюстрирующие ценность кристалломорфологических данных для геологических исследований. Как правило, пренебрежение к ним нередко приводит к искаженным представлениям о ходе геологических процессов, что влечет за собой экономический ущерб».[6]

Статья Е. К. Лазаренко и З. В. Бартошинского, наглядность приведенных ими примеров, важность практических указаний привлекло в свое время широкое внимание специалистов и способствовало выдвижению минералогической кристаллографии.

Евгений Константинович не ограничивался публикацией собственных трудов по кристалломорфологии минералов. Он с огромным интересом следил за выступлениями своих коллег, работающих в этой области, помогал появлению их трудов в печати, направлял и руководил соответственными исследованиями своих учеников и последователей.

Автор этих строк вспоминает с огромной благодарностью незабываемую дружескую помощь Евгения Константиновича в публикации «Лекций по кристалломорфологии минералов» (Издательство Львовского университета, 1960 г.).

Большая роль принадлежит Евгению Константиновичу во внедрении достижений структурной кристаллографии в минералогию. Выше уже указывалось, что в своем позднейшем «Курсе минералогии» он поставил на первое место кристаллохимический принцип, позволяющий понять связь между составом и структурой минералов и их химическими и физическими свойствами. Красной нитью проходит этот принцип через весь текст курса.

Огромной заслугой Е. К. Лазаренко является создание «Минералогического сборника», на страницах которого появилась богатейшая и всем известная серия сообщений акад. Н. В. Белова под обобщающим названием «Очерки по структурной кристаллографии». Публикация «Очерков», составивших эпоху

---

[4] Лазаренко Е. К., Бартошинский З. В. Роль кристалломорфологии в практике геологических исследований и при оценке качества минерального сырья. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1966, № 20, вып. 4, с. 464.

[5] Там же, с. 470.

[6] Там же, с. 471.

в развитии теоретической минералогии, является одной из крупнейших заслуг составителей «Минералогического сборника» и в первую очередь его ответственного редактора Е. К. Лазаренко. Значение этой заслуги трудно переоценить.

Третий раздел минералогической кристаллографии, согласно Евгению Константиновичу, принадлежит онтогении минеральных индивидов и их срастаний. С самого начала выступлений проф. Д. П. Григорьева, выдвинувшего онтогению минералов как самостоятельную минералогическую дисциплину, Е. К. Лазаренко стал горячим приверженцем и пропагандистом этого нового течения в генетической минералогии.

В «Курсе минералогии» и в особенности в «Основах генетической минералогии» мы видим яркое проявление интересов их автора к «жизни» минеральных индивидов, динамике их развития в природе. Подробное рассмотрение этой стороны творчества Евгения Константиновича требует отдельной публикации.

Деятельность Е. К. Лазаренко в области минералогической кристаллографии не ограничилась научными исследованиями и литературными выступлениями. Благодаря его энергичной инициативе были организованы специальные межведомственные совещания по минералогической кристаллографии, объединившие широкие круги заинтересованных специалистов (Первое совещание проходило в октябре 1966 г. на базе Львовского гос. университета).

Заканчивая наш краткий обзор, посвященный творчеству и достижениям академика УССР Евгения Константиновича Лазаренко, подчеркнем еще раз огромный вклад, вложенный им в развитие и выдвижение советской минералогической кристаллографии.

Имя Е. К. Лазаренко навсегда вписано в историю этой важной как в теоретическом, так и в практическом отношении геолого-минералогической и кристаллографической дисциплины.

А. И. Гинзбург

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ — ЗАДАЧИ И ПРОБЛЕМЫ

Генетическая минералогия несомненно является важнейшим разделом современной минералогии. Ее развитие тесно связано с именем В. И. Вернадского, который считал, что основную задачу минералогии составляет «изучение как продуктов природных химических процессов, так называемых минералов, так и самих процессов».

Минералогия, отмечает В. И. Вернадский, изучает изменение продуктов и процессов во времени в различных естественных областях земной коры и наконец, исследует естественные ассоциации минералов (их парагенезис) и закономерности их образования. По В. И. Вернадскому, генетическая минералогия ставит перед собой в качестве главной цели познание процессов минералообразования и в первую очередь химизма этих процессов, тех реакций, протекающих в земной коре, которые в конечном итоге приводят к образованию минералов и их дальнейшему преобразованию. Сам термин «генетическая минералогия» впервые в литературу ввел в 1912 г. А. Е. Ферсман, а первый курс генетической минералогии был составлен в 1920 г. Н. М. Федоровским. В «Курсе минералогии», вышедшем в 1936 г. под редакцией А. К. Болдырева, один из основных разделов, посвященный процессам образования минералов, был также назван «генетической минералогией».

На этом первом этапе развития генетической минералогии основное внимание уделялось рассмотрению различных процессов минералообразования и связанных с ними минеральных ассоциаций. В то же время стала развиваться и наука о месторождениях полезных ископаемых, в значительной степени на базе генетической минералогии. Генетическая минералогия вошла также в качестве основы в тот раздел курса геохимии, где рассматривалась геохимия процессов минералообразования.

Наряду с химико-минералогическим подходом к генетической минералогии, заложенным В. И. Вернадским и его школой, в Ленинградском горном инсти-

туте Е. С. Федоровым и его последователями основное внимание обращалось на изучение геологических условий образования минералов, приводящих к появлению различных форм их кристаллов.

Новый этап в развитии генетической минералогии связан с именем Д. П. Григорьева, который подчеркнул, что если ранее в минералогии генезис минералов рассматривался только с позиций образования минеральных видов и их закономерных ассоциаций — парагенезисов, то не менее важной задачей является выяснение генезиса минеральных индивидов и их закономерных сочетаний — минеральных агрегатов, изучение их зарождения, роста и изменения. В ряде статей, опубликованных в 1947—1955 гг., Д. П. Григорьевым было сформулировано новое важнейшее направление современной генетической минералогии — онтогения и филогения минералов [9—12]. Это направление базируется на оригинальных исследованиях автора, а также на кристаллографических работах Г. Г. Леммлейна, И. И. Шафрановского и многих других исследователей. Д. П. Григорьев под генезисом минералов понимает совокупность следующих явлений: зарождение, рост и изменение минеральных индивидов и их агрегатов, механизм возникновения минералов (свободная кристаллизация, метасоматоз, перекристаллизация), геологический процесс минералообразования.

В те же годы в дискуссию о содержании генетической минералогии включился В. И. Герасимовский [5, 6], указавший на то, что ее задачи значительно шире. В развернувшейся полемике А. Г. Бетехтин [4] выступил вообще против выделения генетической минералогии в самостоятельный раздел минералогической науки и против деления минералогии на описательную и генетическую. В то же время А. Г. Бетехтин предостерегал против шаблонного подхода к определению генезиса минералов, справедливо указывая на то, что для его расшифровки необходимо опираться на законы точных наук — химии, физики, физической химии, кристаллохимии, в частности на научный анализ парагенетических ассоциаций во всех последовательно развивающихся стадиях минерализации.

Со времени оживленной дискуссии, происходившей тогда на страницах нашей печати, прошло 25—30 лет. За эти годы в минералогии произошли существенные изменения. Применение новых методов исследования, главным образом спектроскопических (оптической и люминесцентной спектроскопии, ИК спектроскопии, резонансных методов спектроскопии), развитие электронной микроскопии и электронного микрозондирования позволили поднять изучение минералов на новый электронно-ядерный уровень. Рассмотрение минералов с позиций современной физики твердого тела и физической химии, разработка методов парагенетического анализа минералов, основанных на законах термодинамики, многочисленные экспериментальные исследования, в том числе и по синтезу минералов, изучение микронеоднородности минералов и различных микровключений в них (сингенетических и эпигенетических, расплавных, солевых и газово-жидких), исследования законов распределения элементов между сосуществующими минеральными фазами — все это ознаменовало наступление качественно нового периода в развитии генетической минералогии. Удалось в значительной степени перейти от общих представлений об условиях образования минералов, которыми мы ограничивались ранее, к установлению количественных физико-химических параметров, характеризующих эти условия.

Самое существенное достижение минералогии последних лет состоит в том, что удалось показать необычайно высокую информативность самого минерала. В тонких особенностях его состава и структуры, а также свойств, вытекающих из состава и структуры, заключена вся информация об условиях его образования и последующего существования. Возможность изучения состава и структуры совместно существующих минералов резко повышает достоверность получаемых данных и позволяет извлекать дополнительную информацию за счет выяснения закономерностей распределения между ними элементов (что, в свою очередь, зависит от физико-химических условий образования и существования минералов).

Таким образом, минералы и их парагенезисы всегда несут на себе как бы отпечаток тех условий, при которых они образовались и в дальнейшем существовали, т. е. обладают определенной «памятью». Важнейшей новой задачей генетической минералогии и является расшифровка, исходя из детального изучения

самих минералов и их ассоциаций, этих условий, выражение их числом и мерой, получение объективных количественных данных, позволяющих восстановить всю картину процесса минералообразования. Подобная постановка задачи является принципиально новой, но только такой путь позволит, наконец, преодолеть тот крупнейший недостаток, которым страдают многие наши геологические и генетические представления — их субъективизм и неоднозначность. В этой связи генетическая минералогия представляет собой самостоятельное, важнейшее научное направление современной минералогии, она имеет свою собственную методологию и свои специфические методические подходы («генетико-информационный анализ», по Н. П. Юшкину, «типоморфный» анализ, по В. И. Павлишину, парагенетический анализ, по Д. С. Коржинскому, и др.), включает в себя ряд крупных разделов (например, учение о типоморфизме минералов, онтогению, учение о парагенезисе, термобарометрию и др.). Сама жизнь показала правомерность и необходимость ее существования и развития, что фактически признается сейчас всеми исследователями, и в современных учебниках минералогии [8, 17, 18] генетической минералогии уделяется существенное внимание.

В то же время минералоги по-прежнему вкладывают в понятие «генетическая минералогия» несколько разный смысл, вернее, делают акцент на тех или иных ее аспектах. Свидетельством этому является та дискуссия, которая развернулась в связи с выходом монографии В. Ф. Барабанова [2], представлявшей собой переработанный и дополненный вариант ранее изданной книги «Лекции по генетической минералогии» [1]. В этом обстоятельном труде на современном научном уровне рассмотрены эндогенные процессы минералообразования, и если бы автор так и назвал свою книгу, она не вызвала бы дискуссии. Не вдаваясь в ее критический разбор, поскольку это сделано в рецензиях А. Г. Жабина [15], Н. В. Белова и др. [3], отметим, что эта книга является весьма полезным пособием как по курсу рудных месторождений, так и по минералогии, но в ней не излагаются основы генетической минералогии, хотя В. Ф. Барабанов разбирает процессы эндогенного минералообразования и приводит многочисленные химические реакции, в ходе которых, по-видимому, действительно образуются те или иные минералы.

Естественно, возникает проблема, что же такое генетическая минералогия в современном понимании? Что вообще следует понимать под генезисом минералов? Для того чтобы всесторонне его осветить, надо разобрать химизм процессов, приводящих к образованию минерала, выяснить, при каких физико-химических параметрах они протекают, каков способ, механизм образования минеральных индивидов и, наконец, определить место, положение минерала в последовательном ряду ассоциаций, возникающих в ходе процесса минералообразования, а также соотношения рассматриваемого минерала с минералами-спутниками. В соответствии с указанным кругом вопросов, относящихся к генезису минерала, в современной генетической минералогии необходимо выделять ряд направлений, или разделов, которые отражают различные стороны такого сложного явления, каким является процесс минералообразования — основной объект исследования в генетической минералогии.

Химическое направление. Задачей этого направления является расшифровка тех природных химических реакций, в результате которых образуется минерал. Оно тесно связано с именем В. И. Вернадского и его школы (А. Е. Ферсман, Н. М. Федоровский, С. М. Курбатов, Н. А. Смольянинов, К. А. Ненадкевич, В. В. Щербина и др.). Об образовании минерала вследствие протекания тех или иных химических реакций можно судить прежде всего по его составу и парагенезису, по нахождению различных псевдоморфоз и развитию определенных процессов замещения, приводящих часто к образованию вокруг одного минерала реакционных каемок другого, по микровключениям в минералах и характерным «микропарагенезисам», наблюдаемым при больших увеличениях под обычным оптическим или электронным микроскопом, и т. д. Для иллюстрации сказанного приведем два примера.

1. В гранитных плагиоклаз-микроклиновых пегматитах, формирующихся на значительных глубинах, часто развивается своеобразный кварц-мусковитовый агрегат, замещающий плагиоклаз и микроклин, с примерно постоянным

соотношением в этом агрегате мусковита и кварца. Процесс его образования может быть схематически изображен в виде реакции

$$3K[AlSi_3O_8] + H_2O \rightleftarrows KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + K_2O + 6SiO_2.$$

Это уравнение будет сдвигаться вправо только в случае ухода K_2O из сферы реакции, что может осуществляться двумя путями — выносом калия во вмещающие породы (при наличии для этого благоприятных условий) и взаимодействием его с другими минералами, в первую очередь с плагиоклазом:

$$6(Na_mCa_{1-m}[Al_{2-m}Si_{2+m}O_8] + (2-m)K_2O + 2(2-m)H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 12m\,SiO_2 + 3m\,Na_2O + 6(1-m)CaO$$
(чаще всего $m = 0.7 - 0.8$).

В этой связи слюдоносными обычно обывают двухполевошпатовые пегматиты, содержащие плагиоклаз и микроклин. Высвобождающийся в этой реакции кальций фиксируется в апатите, часто встречающемся в кварц-мусковитовом комплексе, а натрий выносится.

2. В редкометальных пегматитах иногда встречается характерный кварц-сподуменовый агрегат с единой ориентировкой кристаллов сподумена и со строго постоянным соотношением его и кварца. Этот агрегат образует псевдоморфозы по крупным блокам минерала, сохраняющего форму выделений петалита. В данном случае несомненно, что сподумен образовался вследствие распада петалита по реакции

$$Li[AlSi_4O_{10}] \longrightarrow LiAl[Si_2O_6] + 2SiO_2.$$

3959

Итак, установить генезис минерала, значит в первую очередь понять химизм процессов, которые обусловили его образование. Но далеко не всегда это оказывается возможным, поскольку один и тот же минерал может возникать в результате различных реакций, т. е. данная задача весьма часто имеет много вариантов своего решения. Кроме того, для составления уравнений реакций образования минералов необходимо знать формы переноса элементов, которые нам большей частью неизвестны и к тому же могут меняться в зависимости от условий протекания процессов. Поэтому химическое направление генетической минералогии должно в значительной степени базироваться на моделирующих экспериментальных исследованиях.

Физико-химическое направление. Задачей данного направления является получение на основе исследования минералов и их ассоциаций объективной информации о физико-химической обстановке развития процессов минералообразования — температурном интервале, давлении, окислительно-восстановительном потенциале среды, режиме основности—кислотности, активности ряда компонентов и фугитивности летучих. В советской науке это направление связано с именами А. Г. Бетехтина, Д. С. Коржинского, В. А. Жарикова, Н. П. Ермакова, А. А. Маракушева, Л. Л. Перчука, И. Д. Рябчикова, Ю. А. Долгова и многих других. Этот раздел генетической минералогии базируется на изучении химизма минералов, особенно минералов переменного состава, к тому же содержащих элементы переменной валентности, знании минеральных равновесий и полей устойчивости минералов на фазовых диаграммах, особенно с участием летучих, исследованиях расплавных, солевых и газово-жидких включений, изучении закономерностей распределения элементов между сосуществующими минералами, применении многих современных физических методов (оптической, люминесцентной, резонансной спектроскопии и др.), позволяющих по примесным центрам в минералах оценивать физико-химическую обстановку их формирования, а также на тонких структурных исследованиях, которые выявляют специфические особенности строения реальных минералов, отражающие условия их образования.

Онтогеническое направление. Задачей этого направления является установление всех деталей механизма образования — зарождения, роста и изменения минеральных индивидов (свободная кристаллизация, перекристаллизация, метасоматическое образование и т. п.), что имеет значение не только для определения генезиса, но и для понимания причин появления

кристаллов минералов различного качества; последнее особенно важно для некоторых видов минерального сырья (пьезооптического, ювелирного и др.). Данное направление генетической минералогии обосновано и выдвинуто Д. П. Григорьевым и успешно развивается его учениками и последователями — А. Г. Жабиным, Н. П. Юшкиным, Ю. М. Дымковым, Р. А. Амосовым, Б. В. Чесноковым, В. А. Поповым и др. Оно основывается на тонких наблюдениях, позволяющих установить строение отдельных кристаллов и выявить их зональность на кристалломорфологических исследованиях, на анализе форм зерен и характера (топографии) их поверхности.

Парагенетическое направление. Целью этого направления является выяснение времени, места, положения минерала в ходе развития процесса минералообразования, анализ парагенных минеральных ассоциаций, установление последовательности развития минеральных парагенезисов и стадийности процесса. Это направление генетической минералогии в значительной степени основывается на работах А. Г. Бетехтина и Д. С. Коржинского. Каждый минерал появляется на той или иной стадии процесса минералообразования строго закономерно. Появление его совместно с другими сопутствующими ему минералами регулируется определенными законами термодинамики.

Генетическая минералогия включает также учение о типоморфизме минералов в широком его понимании, как направления, связывающего условия образования минералов с особенностями их состава, структуры и свойств. В то же время это учение является и теоретической основой поисковой минералогии.

Указанные выше направления генетической минералогии отражают различные стороны «жизни» минерала. Все они в одинаковой степени важны, и их необходимо выявлять для того, чтобы расшифровать генезис минерала. Такой широкий подход к генетической минералогии мы находим и в работах Е. К. Лазаренко [17, 18]. Вместе с тем следует указать, что в последние годы проявляются тенденции к расчленению генетической минералогии и выделению из нее отдельных направлений в самостоятельные ветви минералогической науки либо к отнесению их к другим наукам. Так, важнейшая задача генетической минералогии — определение температур и давлений, при которых образуются минералы, — направление минералогической термобарометрии — названо Н. П. Ермаковым термобарогеохимией. Направление, связывающее геологические условия образования минералов с особенностями их структуры и состава, фактически учение о типоморфизме минералов, выделяется иногда в особую геоминералогию и геокристаллохимию [16]. В этой связи уместно напомнить, что крупнейший ученый, один из создателей современной кристаллохимии, академик Н. В. Белов в своих выступлениях неоднократно подчеркивал неправомерность выделения из минералогии даже такой дисциплины, как кристаллохимия. Он указывал на необходимость развития кристаллохимических исследований в рамках минералогической науки.

В 1978 г. появилась статья Н. П. Юшкина и А. Г. Жабина «Перспективные направления генетической минералогии» [19], в которой предлагается новая структурная схема генетической минералогии. Эти авторы предлагают выделять четыре направления в генетической минералогии: экологическое, историческое (хрономинералогия), эволюционное и геогенетическое (динамическое). Историческое направление заключается в рассмотрении истории минералов в связи с геологической историей Земли. Вопрос этот совершенно новый, тесно связан с исторической геологией и касается выяснения специфических особенностей минерального мира, возникающего в различные эпохи развития Земли; непосредственно к проблеме генезиса минералов он отношения не имеет. По-видимому, историческая минералогия, которая только еще начинает развиваться, имеет право на самостоятельное существование наряду с генетической минералогией. Эволюционное направление в генетической минералогии фактически идентично разобранному выше онтогеническому направлению. Геологическое направление ставит своей целью выявить связь минералообразования с геологическими факторами; это та же «геоминералогия», в понимании А. Г. Коссовской [16]. Она включает в себя учение о типоморфизме и отчасти выделенное выше парагенетическое направление. Что касается экологической минералогии, то сама постановка вопроса о необходимости исследовать взаи-

мосвязь между минералами и минералогенетической средой весьма интересна, но в настоящее время имеется еще слишком мало материала по этому вопросу, чтобы можно было выделять его как самостоятельный раздел генетической минералогии, если только не относить сюда физико-химическое направление генетической минералогии. К сожалению, из структурной схемы генетической минералогии авторов статьи [19] выпало вообще химическое направление — рассмотрение минералов как продуктов природных химических реакций.

Нам представляется, что введение в состав генетической минералогии как особых разделов экологической, эволюционной и геогенетической минералогии несколько преждевременно. В то же время в статье [19] совершенно правильно поднимается весьма актуальный вопрос о необходимости более детального изучения ряда процессов минералообразования, на что указывалось ранее и автором [7]. К подобного рода «новым» для нас процессам следует отнести:

1. Процессы, протекающие на Земле под воздействием космоса. Это прежде всего минералообразование, происходящее при участии импактных явлений, и импактный метаморфизм, по которому уже накоплен большой материал. Важно также выявить, в чем заключалось влияние космических лучей на поверхность Земли в тот период, когда еще не существовало атмосферы, наблюдались ли на Земле те явления образования самородных минералов, которые протекают под воздействием солнечного ветра на Луне?

2. Процессы минералообразования, происходящие на дне современных морей и океанов, которые только сейчас начинают детально изучаться.

3. Процессы минералообразования, связанные с современными гидротермами, наземным и подводным вулканизмом.

4. Процессы минералообразования, происходящие в нижних частях земной коры и в верхней мантии, которые можно «прочитать» на основе изучения ксенолитов глубинных пород, постоянно находимых в таких мантийных породах, как кимберлиты, пикритовые порфириты, альнёиты и карбонатиты. Необходимо также учитывать, что в ближайшие годы сверхглубокие скважины достигнут нижних частей коры и появится новый материал, изучение которого позволит проникнуть в особенности глубинного минералообразования.

5. Процессы биогенные и органогенные, еще очень слабо изученные; это направление, выдвинутое в свое время Я. В. Самойловым и поддержанное В. И. Вернадским, за последние годы не получило, к сожалению, большого развития.

6. Техногенные процессы, которыми минералоги практически не занимаются, хотя по мере развития промышленности и загрязнения окружающей среды возникает все больше новых минералов, нередко принимаемых за природные образования.

Мы далеко еще не познали все «механизмы» образования минералов. Так, по мере упорядочения кристаллических структур происходит высвобождение из них элементов-примесей, располагавшихся в дефектах неупорядоченной структуры. Близкие явления имеют место при раскристаллизации вулканических стекол. Выносимые элементы могут при этом перемещаться на небольшое расстояние и входить в состав различных микрофаз. Подобным же образом возникают микрофазы при снижении изоморфной емкости минералов по мере изменения температуры и давления. Все эти явления наблюдаются под электронным микроскопом. Необходимо шире внедрять электронную микроскопию в онтогенические исследования.

Важнейшая задача, которая возникает при расшифровке условий образования минералов, заключается в создании системы взаимосогласованных признаков, позволяющей по парагенетическим ассоциациям минералов получать определенную генетическую информацию, «снимая» ее с разных минералов этой ассоциации. Необходимо выявить и обобщить все известные в настоящее время для каждого минерала признаки, дающие возможность использовать их для решения генетических задач, проверить, как они «работают» в различных физико-химических условиях, и оценить их информативность при рассмотрении тех или иных конкретных вопросов генезиса.

Следует остановиться еще на одной важной проблеме. Одни и те же химические процессы, протекающие в аналогичных физико-химических условиях, при

одном и том же способе образования минералов и одинаковом минеральном составе, в одних случаях приводят к возникновению мелких рудопроявлений, *не представляющих какого-либо интереса, в других — к появлению крупных*, а иной раз и гигантских месторождений, на которых может базироваться промышленность страны в течение многих десятков лет. Какие же причины вызывают образование мелких рудопроявлений и крупных месторождений и как они минералогически проявляются? Можно ли их различить современными методами генетической минералогии? Решение этой проблемы, естественно, представляет первостепенный интерес.

Из приведенного краткого обзора существующих представлений о генетической минералогии и тех задачах, которые она решает, следует, что по мере ее развития меняются и задачи, которые ставятся перед ней. В настоящее время мы не можем уже удовлетвориться общими представлениями об условиях образования минералов. Хотя все рассмотренные разделы и направления генетической минералогии весьма важны и ценны, в настоящее время самая актуальная задача — *это получение объективных количественных данных, позволяющих* расшифровывать процессы минералообразования. Только при этом условии минералогия сможет стать точной наукой, способной подходить к изучаемым явлениям, оценивая их числом и мерой. Несомненно, что в настоящее время благодаря развитию современных физических и физико-химических методов создались все условия для качественного скачка в развитии генетической минералогии. Если удастся его осуществить, научившись «снимать» с минералов и их ассоциаций все необходимые данные об условиях их формирования, минералоги смогут оказывать неоценимую помощь геологической практике в определении наиболее рационального направления поисковых и оценочных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барабанов В. Ф. Лекции по генетической минералогии. Л., 1969. 190 с.
2. Барабанов В. Ф. Генетическая минералогия. Л., 1977. 320 с.
3. Белов Н. В., Коржинский Д. С., Гончаров Г. Н., Гордиенко В. В., Серебрицкий А. И. О генетической минералогии В. Ф. Барабанова. — Минер. журн., 1981, № 4, с. 101—102.
4. Бетехтин А. Г. О генетической минералогии и генезисе минералов. — ЗВМО, 1954, ч. 83, вып. 1, с. 65—67.
5. Герасимовский В. И. О задачах генетической минералогии. — ЗВМО, 1953, ч. 82, вып. 1, с. 68—70.
6. Герасимовский В. И. Задачи генетической минералогии. — В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956, с. 129—138.
7. Гинзбург А. И. Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геологоразведочных работ. — ЗВМО, 1976, ч. 105, вып. 5, с. 513—528.
8. Годовиков А. А Введение в минералогию. Новосибирск, 1973. 232 с.
9. Григорьев Д. П. О генезисе минералов. — ЗВМО, 1947, ч. 76, вып. 1, с. 51—62.
11. Григорьев Д. П. Вернадский и современная минералогия. — ЗВМО, 1955а, ч. 85, вып. 2, с. 136—142.
12. Григорьев Д. П. Что же такое генетическая минералогия? — ЗВМО, 1955б, ч. 85, вып. 3, с. 377—378.
13. Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Львов. 1961. 284 с.
14. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогения минералов. Индивиды. М., 1975. 339 с.
15. Жабин А. Г. Что же такое генетическая минералогия? — ЗВМО, 1978, ч. 107, вып. 5, с. 620—621.
16. Коссовская А. Г. Геокристаллохимия в решении проблем литологии. — В кн.: Кристаллохимия минералов и геохимические проблемы. М., 1975, с. 7—17.
17. Лазаренко Е. К. Основы генетической минералогии. Львов, 1963. 410 с.
18. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов. Киев, 1979. 311 с.
19. Юшкин Н. П., Жабин А. Г. Перспективные направления генетической минералогии. — ЗВМО, 1978, ч. 107, вып. 5, с. 505—518.

А. Г. Жабин

ПОНЯТИЯ ОНТОГЕНЕЗА И ФИЛОГЕНЕЗА В ЭВОЛЮЦИОННОМ НАПРАВЛЕНИИ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

На съезде Всесоюзного минералогического общества 18 октября 1977 г. президент общества А. В. Сидоренко подчеркивал, что «наша наука накануне большого скачка, минералогию нужно поднять до ранга фундаментальной науки не только в системе наших геологических знаний, но и всего естествознания в целом» [18, с. 130].

Действительно, в последние два десятилетия в минералогии проведены исследования, высказаны идеи, намечены новые методологические подходы к познанию, позволяющие ясно увидеть фундамендальные тенденции. Рассмотрим кратко некоторые из этих тенденций, сделав особый акцент на эволюционные понятия «онтогенеза» и «филогенеза».

Фундаментальные функции минералогии. Минералогия, являясь одной из самых древних существующих наук, дала жизнь горному делу, металлургии и химии. Позже от нее отпочковались петрография, литология, геохимия. Но эти явления эпохи дифференциации наук не помешали сохранить и приумножить нижеследующие фундаментальные информационно-познавательные и методологические функции, свойственные современной минералогии.

1. Минеральные индивиды, агрегаты и материализованная в виде их конституционных свойств генетическая информация есть та единственная основа, на которой выявляется геологическая история нашей Планеты, Луны и других космических тел твердофазового (кристаллического) строения. *Никакой иной наукой*, никаким иным общенаучным методом эта информация не может быть подменена, не может быть дублирована.

2. Кристаллы минералов, их агрегаты (горные породы) — самые *древние* носители геологической информации о Земле и космогенической информации о Луне, метеоритах и других планетах Солнечной системы. Кристаллы минералов способны *сохраняться* практически неограниченное, действительно, космическое время.

3. Существует небольшое число *универсальных типов кристаллических структур*, общих для минералов Земли, Луны, метеоритов и, вероятно, родственных планет [20].

4. Модельное сходство между растущим кристаллом (зарождение → рост → → изменение → уничтожение) и живым организмом объясняет использование в генетической минералогии эволюционных понятий, ранее принадлежавших лишь биологии: онтогенез, филогенез, экология, анатомия и т. п.

Структура минералогии. Вид (species) — предмет исследования в минералогии и биологии, являющихся науками естественно-историческими. Поэтому структуры этих двух наук, методология и некоторые генетико-эволюционные понятия имеют сходство, но оно не означает прямой аналогии.

Структура минералогии представляет совокупность пяти взаимосвязанных систем — «разделов» [26, 27].

I. Систематизированный фонд минеральных видов: конституция (кристаллическая структура+состав); физика минералов; кристаллохимия; диагностика; прогноз новых видов и их свойств.

II. Историко-эволюционная минералогия как единство онтогении и филогении на разных уровнях организации вещества [4—8, 10, 13, 17].

III. Экологическая минералогия: структурные, физико-химические связи, взаимодействия минеральных систем между собой и средой; физико-химия видообразования; парагенезисы; топоминералогия, типоморфизм; термобарогеохимия.

IV. Геодинамическая минералогия (процессы минералообразования как самоорганизующиеся системы): структура, динамика, хронологическая и физико-химическая эволюция характеристических типов геологических процессов минералообразования.

V. Экспериментальная минералогия (лабораторный и природный варианты): синтез; диаграммы фазового состава, состав—свойства, фазового

соответствия; геотермометры, геобарометры; верификация минералогических гипотез.

Историко-эволюционный аспект минералогии. Историко-эволюционная минералогия представляет собой *единство онтогенеза и филогенеза.* В основе этого единства, построенного иерархически, лежат два понятийных ряда. Они соответствуют двум последовательным уровням организации вещества [2]:

1) индивид минеральный → агрегат индивидов (порода) → совокупность агрегатов (геологическое поле);

2) вид минеральный → парагенезис видов → совокупность парагенезисов (формация).

После первого применения Д. П. Григорьевым в 1947 г. понятия «онтогения минералов» высказывались критические замечания о неправомочности применения в минералогии подобного «биологического» термина. Однако Д. П. Григорьевым *своевременно была понята необходимость введения в нашу науку общенаучных* генетических понятий и терминов. Философ А. Д. Урсул подчеркивает современные интегративные общенаучные тенденции: «дальнейшее ускорение научно-технического прогресса требует резкого усиления процессов взаимодействия научных дисциплин, расширения и углубления интегративных процессов познания. . .» [21, с. 115]. Введение в обиход минералогии вышеупомянутых «биологических» понятий и терминов[1] является признаком интеграции естественноисторических наук.[2]

Вводя эволюционные биологические термины «онтогенез», «филогенез» в минералогию, мы должны отчетливо осознавать, что содержание соответствующих им минералогических понятий не составляет полной аналогии. Например, понятие «онтогенез» в минералогии (зарождение → рост → изменение → уничтожение кристаллического индивида) характеризует процесс роста и развития начиная с уровня минерального индивида (кристалла), тогда как в биологии — с молекулярного, генно-хромосомного уровня.

При помощи этих и родственных понятий минералоги в сущности *моделируют* зарождение, рост, изменение и уничтожение минеральных индивидов, используя глубоко и подробно разработанную эволюционную биологическую теорию. Однако еще раз необходимо оговориться, что подобное моделирование носит в какой-то мере поверхностный характер, поскольку сам процесс зарождения и роста *на молекулярном уровне у кристаллов минералов* и многоклеточных организмов принципиально различен. Зародыш кристалла по сути является «очень маленьким кристаллом», и процесс роста кристалла практически сводится к однородной встройке частиц и увеличению кристаллической постройки в объеме. При росте кристалла не происходит прогрессирующей дифференциации типов тканей, возникновения органов и т. п. Однако и эти процессы при модельном сопоставлении имеют сходство: в растущем реальном кристалле по мере записи материализованной в нем генетической информации усложняется его внутренняя морфология (анатомия). Это усложнение («дифференциация тканей») заключается, например, в возникновении зональности, секториальности, блокового строения, где зоны, сектора и блоки могут существенно отличаться по физическим и химическим свойствам («различные типы тканей»). Упомянутое моделирование растущим кристаллом растущего живого организма в какой-то мере можно пояснить, напомнив, что физически явления гидродинамики и электродинамики различны, однако они описываются формулами, имеющими очень сходную структуру (т. е. гидродинамика моделирует явления электродинамики).

Естественно, эволюционное развитие в минеральном мире происходит на разных уровнях организации вещества: индивид минеральный → агрегат

---

[1] Например, к общенаучным понятиям уже относятся такие, как алгоритм, дополнительность, вероятность, морфология, анатомия, структура, знак, изоморфизм—полиморфизм, система, информация, модель, синтез и т. п. [24, с. 39].

[2] Академик Б. М. Кедров *писал о познавательно-психологическом барьере, который* возникает на пути реализации основных интегративных тенденций в эволюции современных наук [11]. Стереотип мышления однозначен, он делит окружающие понятия на две полярные категории — на знакомые и незнакомые. Знакомое становится синонимом хорошего, а незнакомое — синонимом плохого и даже враждебного [25, с. 92].

индивидов (порода) → совокупность агрегатов (геологическое тело — пласт, дайка, рудная жила. . .). Поэтому эволюционные понятия «онтогенез» и «филогенез» применяются на всех этих уровнях, но, естественно, имеют несколько различающееся конкретное наполнение.

Ниже мы приводим формулировку этих понятий для разных уровней организации вещества.

Но прежде чем формулировать минералогические эквиваленты терминов «онтогенез (онтогения)» и «филогенез (филогения)», напомним кратко их биологическое содержание.

Онтогенез (биол.) — индивидуальное развитие организма, совокупность последовательных морфологических, физиологических и биохимических преобразований, претерпеваемых организмом от момента его зарождения до конца жизни. Онтогенез включает рост, т. е. увеличение массы тела, его размеров, дифференцировку. Термин введен Э. Геккелем в 1866 г. (БСЭ, т. 18, 1974, с. 405).

Филогенез, филогения (биол.) — историческое развитие организмов. Процесс филогении и его закономерности изучает филогенетика. Основная ее задача — реконструкция эволюционных преобразований животных, растений и микроорганизмов, установления на их основе происхождения и родственных связей между таксонами, к которым относятся изучаемые организмы. Для этой цели разработан метод «тройного параллелизма», позволяющий путем сопоставления трех дисциплин — морфологии, эмбриологии и палеонтологии — восстановить ход естественного развития изучаемой систематической группы. Термин введен Э. Геккелем в 1866 г. (БСЭ, т. 27, с. 408).

Содержание понятий онтогенеза и филогенеза на разных уровнях организации вещества можно представить следующим образом.

I. Уровень атомов, молекул (кристаллохимия и геохимия):
   - онтогенез — жизнь атомов в онтогеническом цикле конкретного минерального индивида;
   - филогенез — формы существования (типы связи, молекулы, ионы, координации, изотопы и т. п.) конкретных видов атомов, молекул (кристалл, газ, жидкость) и превращений за период существования космического тела типа планеты.

II. Уровень минерального индивида (минералогия):
   - онтогенез — зарождение, рост, изменение и уничтожение конкретного минерального индивида [7];
   - филогенез — возникновение, эволюция и возможное уничтожение всей совокупности минеральных индивидов одного вида за период существования космического тела типа планеты.

III. Уровень минерального агрегата, породы (минералогия и петрография):
   - онтогенез — зарождение, рост, изменение и возможное исчезновение со временем конкретного минерального агрегата определенного типа;
   - филогенез — возникновение, эволюция текстурно-структурных характеристик и возможное «вырождение» минеральных агрегатов определенного типа за период существования космического тела типа планеты.

IV. Уровень рудного тела (учение о месторождениях полезных ископаемых):
   - онтогенез — зарождение, рост, изменение и возможное уничтожение конкретного рудного тела, т. е. его индивидуальное историческое развитие;
   - филогенез — возникновение, развитие (эволюция) и возможное исчезновение всей совокупности тел (месторождений) определенного вида (формации) на фоне развития космического тела типа планеты.

Приведя содержание понятий «онтогенеза» и «филогенеза» в минералогии, мы хотели бы обратить внимание читателей на резко неравномерную степень изученности минералогических фактов, относящихся к этим двум понятиям. Несомненно, мы уже много знаем об онтогенезе на уровне минерального индивида и агрегата [7, 9, 10, 23]. Однако имеется мало законченных и идейно выдержанных описаний онтогенеза на уровне геологического тела, а в проблеме филогенеза белых пятен и неясностей еще больше. Мы в сущности лишь присту-

паем к осмысливанию филогенетических связей в минералогии, поэтому тщательного изучения требуют первые работы в этом аспекте Д. В. Рундквиста [15—17], посвященные рассмотрению филогенеза конкретных рудных формаций в ходе геологической истории, и Ю. Б. Марина [14] по филогенезу гранитоидных формаций. Идеи, близкие к филогенетическим, опубликованы и другими исследователями [19, 22].

После подобных разъяснений и уточнений мы вправе задаться вопросом: имеет ли место в эволюционной минералогии какое-либо подобие биогенетического закона Геккеля—Мюллера? Напомним наиболее простой вариант формулировки этого закона: «онтогенез есть краткое повторение филогенеза»; см. подробнее [3, с. 13].

Попробуем ответить на этот нелегкий вопрос. Вначале нужно подчеркнуть, что онтогенез исследует *индивид* (в биологии — одиночный организм, особь), а филогенез — *вид*. Это обстоятельство нужно постоянно помнить, обсуждая содержание понятий онтогенеза, филогенеза и геологического эквивалента биогенетического закона Геккеля—Мюллера [15, 16].

Мы можем ответить на поставленный вопрос утвердительно: между биологическим и минералогическим вариантами закона Геккеля—Мюллера есть принципиальное сходство. Онтогенез минерального индивида приводит к усложнению его состава, анатомии, к метаморфическим изменениям, т. е. к общему усложнению свойств и строения. И филогенетическое развитие имеет подобную же тенденцию: общее усложнение составов индивидов, их минеральных ассоциаций, увеличение числа типов агрегатов, сложности морфологической и т. п. в ходе процессов минералообразования.

Онтогенез, филогенез и стадиальный анализ. Если понятия «онтогенеза» и «филогенеза» отражают эволюционные черты процессов минералообразования, то методическим приемом извлечения информации об этих процессах является *стадиальный анализ*. Он широко используется в литологии (сингенез, диагенез, катагенез, эпигенез, метаморфизм), но делает лишь первые шаги в петрографии магматогенных комплексов и рудных месторождений [9].

Сущностью стадиального анализа, применяемого на разных уровнях организации вещества (индивид → агрегат → геологическое тело), является последовательное снятие «слоев» информации и обнаружение событий, находящихся в самом начале конкретного акта, процесса минералообразования. Вначале мы получаем возможность охарактеризовать процесс минералообразования стадиально, т. е. дать описание объективных признаков последовательных стадий сингенеза, диагенеза и метаморфизма.

В геолого-историческом (онтогеническом) развитии любых горных пород и руд можно выделить следующие естественные стадии.

Стадия сингенеза — период времени, соответствующий появлению в каком-либо месте геологического пространства вещества, из которого происходит первичная, сингенетичная кристаллизация горных пород и руд, осаждение ила в водоемах, гелевых осадков из гидротермальных растворов. Конкретным продуктом стадии сингенеза может быть первичный твердофазовый агрегат, осадочный ил, кластический агрегат в холодноводном бассейне, гелевый рудный осадок или переохлажденное магматическое стекло.

Стадия диагенеза (аутометаморфизма) — период времени, следующий за стадией сингенеза и соответствующий вторичной диагенетической перекристаллизации первичных твердофазовых агрегатов; осадочные илы литифицируются, магматические стекла и гелевые рудные осадки раскристаллизовываются, радиоактивные минералы метамиктизируются. В большинстве случаев диагенетические (аутометасоматические) преобразования идут за счет собственных источников энергии и вещества: в осадочной породе — гальмиролиз, конкрециеобразование, бактериальный круговорот вещества и т. п., в магматической породе — расстеклование, полиморфизм, ионообменные реакции, распад твердых растворов, движение границ зерен.

Стадия метаморфизма (метаморфической дифференциации, аллометаморфизма) — период времени, чаще следующий за стадией диагенеза и соответствующий дальнейшему преобразованию возникших горных пород за счет внешних источников энергии и преимущественно внешних источников вещества.

Перспективно подходить к онтогеническому циклу (зарождение → рост → → метаморфизм) как к *целостной системе* и использовать при этом теоретические разработки системного анализа. «Целостная система представляет собой совокупность объектов, взаимодействие которых вызывает возникновение новых интегративных качеств, несвойственных образующим ее компонентом. . .» [1, с. 66].

Стадиальный анализ позволяет нам документально, фактографически восстановить конкретные онтогенические циклы (целостные системы) на уровне индивида, агрегата и геологического тела. Накопление описаний подобных циклов позволит перейти к их сравнению, анализу и поиску филогенетических связей. Сравнительный анализ не частных, разрозненных, случайных данных, а именно целостных систем явлений и свойств, представленных онтогеническими циклами, позволяет обнаружить различия в онтогенезе минералов нашей геологической эпохи и в онтогенезе минералов прошлых геологических эпох. Другими словами, подобный онтогенический, стадиальный анализ позволяет не только оценить специфику минералообразования прошлых геологических эпох, но также быть критерием степени извлечения геологической информации при ретросказании.

Онтогенический цикл как целостная система действует на основе *саморегуляции*. Так, Е. А. Куражковская и Г. Л. Фурманов [19, с. 59] пишут: «Механизм обратной связи — кольцевой контур связи и геологических процессов — обеспечивает самоорганизацию системы и саморегуляцию всех процессов в ней происходящих, подчиняя все эти изменения сохранению целостности. При вероятностном состоянии элементов системы все они оказываются подчиненными строгому порядку и последовательности смены состояний каждого относительно других. Этот порядок является основным законом или алгоритмом системы». Отмеченная саморегуляция процессов минералообразования — структурная, физико-химическая и геодинамическая — является основной причиной повторяемости, воспроизводимости в природе однотипных минеральных ассоциаций, агрегатов, геологических процессов, типов горных пород и т. п. Она объясняет наличие поддающегося исследованию порядка в явлениях минералообразования. А наличие порядка обусловливает возможность прогноза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В. Г. О целостных системах. — Вопр. философии, 1980, № 6, с. 62—78.
2. Васильев В. И., Драгунов В. И., Рундквист Д. В. «Парагенезис минералов» и «формация» в ряду образований различных уровней организации. — ЗВМО, 1972, № 3, с 281—289.
3. Вилли К., Детье В. Биология (биологические процессы и законы). М., 1974. 821 с.
4. Григорьев Д. П. Новые задачи генетической минералогии. — Природа, 1950, № 9, с. 22—30.
5. Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Львов, 1961. 284 с.
6. Григорьев Д. П. Позиции онтогении минералов. — ЗВМО, 1978, № 4, с. 407—415.
7. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогения минералов (индивиды). М., 1975. 339 с.
8. Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды (вопросы генетической минералогии). М., 1973. 240 с.
9. Жабин А. Г. Сингенез и метаморфизм карбонатитов. М., 1971 167. с.
10. Жабин А. Г. Онтогения минералов (агрегаты). М., 1979. 275 с.
11. Кедров Б. М. О современной классификации наук. — Вопр. философии, 1980, № 10, с. 85—103.
12. Куражковская Е. А., Фурманов Г. Л. Философские проблемы геологии. М., 1975. 139 с.
13. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов. Киев, 1979. 316 с.
14. Марин Ю. Б. Гранитоидные формации малых и умеренных глубин. Л., 1976, с. 42—61.
15. Рундквист Д. В. Вопросы изучения филогенеза месторождений полезных ископаемых. — ЗВМО, 1968а, № 2, с. 191—209.
16. Рундквист Д. В. Накопление металлов и эволюция генетических видов месторождений в истории развития Земли. — Докл. сов. геол. на XXIII сессии МГК, пробл. 7. М., 1968б, с. 63—69.
17. Рундквист Д. В., Денисенко В. К., Павлова И. Г. Грейзеновые месторождения (онтогенез и филогенез). М., 1971. 326 с.
18. Сидоренко А. В. Вступительное слово на съезде Всесоюзного минералогического общества 18 октября 1977 г. — ЗВМО, 1977, № 2, с. 129—134.
19. Сидоренко А. В. О едином историко-геологическом принципе докембрия и постдокембрия. — ДАН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 953—956.

20. Смирнова Н. Л., Белов Н. В. Эволюция в системе структурных типов. — В кн.: История и методология естественных наук. М., 1979, с. 94—102.
21. Урсул А. Д. Интегративно-общенаучные тенденции познания и философия. — Вопр. философии, 1977, № 1, с. 115—122.
22. Тугаринов А. И. Эволюция рудообразования в истории Земли. — Вестн. МГУ. Сер. IV, геол., 1977, № 5, с. 25—32.
23. Шафрановский И. И., Евзикова Н. З. Пути развития и новый этап минералогической кристаллографии. — ЗВМО, 1976, № 5, с. 529—542.
24. Фейман Р. Ф., Лейтон Р., Сэнс М. Феймановские лекции по физике. Вып. 1. М., 1965, с. 39.
25. Феофанов О. А. Стереотип и имидж в буржуазной пропаганде. — Вопр. философии, 1980, № 6, с. 89—100.
26. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. Л., 1977. 290 с.
27. Юшкин Н. П., Жабин А. Г. Перспективные направления генетической минералогии. — ЗВМО, 1978, № 5, с. 505—518.

С. С. Савкевич

К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Стремление к познанию состава, строения и свойств минералов, т. е. физически и в определенных пределах химически индивидуализированных составных частей пород и руд, представляющих собой продукты природных процессов в земной коре, мантии или космических телах, является одним из стимулов развития минералогии. Возможности такого познания растут неуклонно благодаря появлению все более тонких методов исследования, позволяющих глубже проникать в строение вещества, более разносторонне и тонко изучать его свойства. В последние три десятилетия появились такие методы исследования, как ЭПР, ЯМР и некоторые другие, приложение которых к изучению минералов составит, по-видимому, такую же эпоху в развитии минералогии, какую в свое время составило привлечение рентгеновских методов.

Тем не менее не все составные части пород и руд, являющиеся продуктами геохимических процессов, пользуются одинаковым вниманием у минералогов. Большая и важная группа, а точнее инфракласс — органические соединения, незаслуженно отторгается из числа объектов минералогии. Рассматривая некоторые аспекты истории минералогии, попытаемся кратко проследить этот процесс и объяснить его причины.

С древнейших времен человечество знакомо с янтарем, асфальтом, озокеритом, гагатом. Поэтому вполне естественно, что в период зарождения геологического цикла наук эти объекты, объединяемые по признаку горючести, наравне с другими полезными ископаемыми, были охвачены классификацией и впоследствии считались равноправными объектами минералогии. В значительной степени этому способствовал авторитет Г. Агриколы [8], который приписывал абиогенный генезис как асфальту, гагату, так и янтарю.

Развитие горного дела в Европе в XVI—XVII вв. вызвало более пристальное изучение не только полезных ископаемых, но и пустых пород, а накопление сведений о физических свойствах и морфологических особенностях слагающих их компонентов дало толчок к обособлению минералогии как самостоятельной научной дисциплины. Вполне понятно, что первые минералогические классификации основывались главным образом на физических признаках с привлечением морфологических в качестве вспомогательных. Дальнейшее усложнение классификации благодаря привлечению данных о химическом (элементарном) составе еще не давало основания как-то особо выделять (или исключать) при рассмотрении класс горючих ископаемых, несмотря на то что после работ М. В. Ломоносова стало очевидно биогенное происхождение большинства единиц класса горючих ископаемых, кроме серы и алмаза.

Такое «упорство» в сохранении классификационной единицы, принципиально отличной как по генезису, так и по составу в минералогических классификациях подавляющего большинства выдающихся ученых конца XVIII—начала XIX в. (Й. Г. Валлерий, Ф. А. Картейзер, М. Г. Клапрот, Р. Кирван, Р. Аюи, А. Г. Вернер, Я. Берцелиус, А. Брейтгаупт и др.), вряд ли следует объяснять только привязанностью к традициям или косностью. По-видимому, в этом со-

знательно или подсознательно находила выражение идея о том, что минерал — это в первую очередь компонент пород и руд, возникающий и развивающийся в ходе формирования (и изменения) земной коры и в том числе — ее осадочной оболочки.

Особенно ярко это выражено в работе Я. Берцелиуса [9], в которой он совершенно недвусмысленно проводит четкое разделение объектов минералогии на два основных класса: класс, содержащий неорганические соединения абиогенного генезиса, и класс органических соединений биогенного генезиса. При этом о последних он пишет: «Эти ископаемые (минералы) рассматриваются как продукты разрушения органического мира. Я разделил их на шесть классов по мере исчезновения в них следов их первоначального (биогенного) происхождения» (перевод мой — *С. С.*). Таким образом, в этой работе по существу впервые так отчетливо была выражена идея о необходимости разделения объектов минералогии на две основные части, исходя из различных принципов их химического строения.[1]

Дальнейшее развитие и усиление химического и кристаллографического направления в минералогии привело постепенно к тому, что степень изученности этих двух больших систем минералов стала резко различаться. Основное внимание минералогов обращается на неорганические минералы, как правило, хорошо окристаллизованные. Причин тому было несколько. По-видимому, одной из главных явилось отсутствие кристаллографических форм у большей части единиц класса органических минералов, поскольку, как пишет В. И. Вернадский [1, с. 363]:[2] «в конце первой половины XIX века кристаллография стала главным объектом минералогов, и кристаллографические свойства выдвинулись на первое место в научных описаниях». Немаловажную роль сыграла также специфика химизма органических минералов: относительно простой элементарный состав, кажущееся отсутствие постоянства состава вследствие недостаточной устойчивости органического вещества в гипергенных условиях и, наконец, более сложный и менее явный характер зависимости физических свойств от состава и (или) структурно-химических особенностей.

Перечисленные обстоятельства сильно затрудняли описание и классификацию органических минералов, не обладающих кристаллографическими формами, и постепенно привели к превращению этого полноправного класса в необязательное приложение к минералогическим классификациям.[3] Поэтому примерно с 20-х годов XX в. делается попытка передать изучение органических соединений земной коры в ведение геохимии и так называемого «учения о каустобиолитах», хотя ни одна из этих наук не изучает объекты в минералогическом плане.[4] Эта тенденция усугублялась еще и тем, что такой столь высоко эффективный метод изучения минералов, как рентгеноструктурный анализ, оказался бессильным по отношению к изучению структуры подавляющего большинства представителей класса органических минералов, обладающих полимерным строением.

---

[1] Здесь необходимо заметить, что при такой постановке вопроса Я. Берцелиус допускал известную непоследовательность, относя ко второй части соли аммония. Тем не менее вряд ли можно это ставить ему в вину, так как и в настоящее время проблема классификационной принадлежности неорганических соединений биогенного происхождения все еще вызывает споры.

[2] Цитируется по: Вернадский В. И. Избранные сочинения. М., 1959, т. IV.

[3] Здесь уместно напомнить, что подобные причины вызвали на определенном этапе развития минералогии также и вынесение минералов глин за рамки предлагаемых классификаций.

[4] Задачи геохимии и ее соотношение с минералогией общеизвестны. Что же касается так называемого «учения о каустобиолитах», то выделение его в самостоятельную геологическую ветвь знаний не внесло ничего нового в интересующем нас направлении, поскольку основными методами анализа стали углепетрографические методы, а целью — изучение пространственных взаимоотношений различных по геохимической истории компонентов углей, как правило, без раскрытия особенностей их химической структуры, а также технологические испытания. Следует также заметить, что само определение «каустобиолит» не охватывает всего многообразия органических минералов земной коры и не дает возможности рассматривать в рамках данного «учения» органические минералы абиогенного происхождения. Существует еще целый ряд причин формального свойства, о которых уже достаточно написано [3], поэтому ни название этого направления, ни его содержание не отвечают современным идеям о необходимом научном уровне изучения органических компонентов земной коры.

Тем не менее в первой половине XX в. наблюдаются отдельные попытки продолжать минералогическое изучение органических компонентов пород земной коры, используя для этого комплекс методов органической химии. К числу работ этого профиля относится книга К. В. Харичкова [7] (1911) и далее с 25-летними перерывами работы А. Н. Орлова, В. А. Успенского [4] и В. Н. Муратова [3].

Если в работе [4] наиболее ценным является напоминание научной общественности о необходимости изучения органических минералов методами органической химии, то в работе [3] мы находим не только обзор всех предшествующих исследований в интересующем нас аспекте, но и попытку по-новому осмыслить достигнутые результаты и разделить органические минералы в зависимости от различий их генезиса. В ней приводятся более или менее полные описания известных к тому времени 243 органических минералов. Однако, строго говоря, большинство из выделенных минеральных видов нуждается в ревизии, поскольку в физическом и химическом апектах охарактеризованы они весьма неполно даже по требованиям того времени. Здесь необходимо оговориться, что несмотря на значительный успех в классификации по генетическому признаку, для классификации по структурно-химическому признаку до сих пор еще нет данных из-за недостаточного до последнего времени уровня изученности органических минералов.

В связи с вышеизложенным закономерно возникают следующих три вопроса.

1. В какой мере, исходя из современных представлений минералогии, правомерно выделение особого класса — органических соединений?

2. Какова необходимость изучения органических минералов?

3. Какова возможность и перспективы развития этого научного направления?

Выделение самостоятельного класса минералов — класса органических соединений — не противоречит существующим представлениям о минерале как составной части горных пород, возникшей в результате природных процессов, хотя ограничительные условия по отношению к генезису и состоянию вещества, выдвигаемые отдельными исследователями, и приводят к противоречивым, а порой и парадоксальным выводам. Так, например, в известной монографии А. С. Поваренных [5, с. 27—28] мы читаем: «Минералами называются лишь те кристаллические вещества, которые обязаны своим происхождением природным физико-химическим процессам, протекающим в земной коре. Отсюда следует, что все кристаллы органического происхождения. . . не относятся к минералам». Данное положение, хотя по форме и является обобщающим, но по сути своей не отражает полноты объектов минерального мира и вступает в противоречие с рядом широко известных явлений: кристаллическое природное соединение уэвеллит (водный оксалат кальция) образуется при окислении каменных углей в физико-химической обстановке зоны гипергенеза или в зоне контактового метаморфизма. Несмотря на два существенных признака: кристаллическое фазовое состояние и образование в результате природных процессов, исходя из приведенного выше положения уэвеллит не может быть отнесен к числу минералов, поскольку он представляет собой органическое соединение.

Еще более парадоксальная ситуация может возникнуть, если следовать предложенным ограничениям при изучении минерального состава мощных толщ органогенных известняков или скоплений графитов в метаморфических породах. В этих случаях ни кальцит, ни графит нельзя считать минералами только из-за их биогенного (органического) происхождения, несмотря на то что они представляют собой неорганические соединения, образовавшиеся вследствие природных физико-химических процессов, протекающих в земной коре.

Наконец, следует иметь в виду, что некоторые гипергенные минералы (как, например, сера) и их крупные промышленные скопления являются продуктами жизнедеятельности бактерий. Подобных примеров можно было бы найти и больше.

По уровню организации и степени совершенства структуры между органическими и неорганическими минералами имеется полная аналогия. Среди тех и других есть крайние по степени упорядоченности формы — кристаллы и аморфные тела. Определенное различие заключается в том, что среди неорганических

минералов подавляющее большинство известных минеральных видов представлено упорядоченными структурами, а неупорядоченные в физико-химической обстановке наружной оболочки земной коры имеют резко подчиненное значение. Среди органических минералов соотношение обратное (см. схему).



Природа этой разницы обусловлена химическими особенностями углерода, который слагает основной структурный костяк — углеродный скелет всех органических соединений. В силу того, что подавляющее большинство органических минералов образуется путем поликонденсации и (или) сополимеризации, преобладающую роль в этой классификационной единице будут играть минеральные виды как с расходящимися пределами изменчивости, так и с замкнутыми [2].

Не следует думать, что эти две гигантские по объему (и значению) группы химических соединений земной коры существуют разобщенно. Нередко они оказывают взаимное каталитическое воздействие друг на друга, а также способны давать промежуточные соединения, как бы перекидывающие мостик между ними, что вполне корректно определяется терминами органо-минеральные и металло-органические комплексы. Наиболее четко соединения этого типа прослеживаются и до сих пор известны лишь среди дисперсных неорганических минералов, минералов глин, с одной стороны, и различных органических соединений — с другой. Характер связей в данном случае ярко выраженный химический.

Пристальное изучение строения и свойств поверхностного слоя неорганических минералов, по-видимому, позволит расширить круг соединений этого типа, учитывая неоднократно уже отмечавшиеся возможности эпитаксиальных нарастаний синтетических органических соединений полимерного строения на поверхности таких породообразующих минералов, как кварц, полевой шпат, слюды.

Процессы, которые нам представляются равновесными, на самом деле не приводят к равновесию. Мы лишь делаем такое допущение, абстрагируясь от протекающих изменений. Для органических минералов проблема неравновесности (в условиях зоны гипергенеза) стоит особенно остро. Генеральное свойство органических минералов — их ярко выраженная неравновесность по отношению к атмосфере. Это определяет требования к условиям эксперимента в процессе их изучения. Для гидрофильных органических минералов (гуминовые кислоты) естественно вводится дополнительное требование и ограничение в связи с этими свойствами. В случае неорганических минералов в зоне гипергенеза эта проблема стоит не так остро и очевидно. Благодаря большей степени упорядоченности и специфике химического состава они менее реакционноспособны, поэтому для большинства из них скорость изменения резко отличается (в сторону понижения) по сравнению с органическими минералами. Исключением являются некоторые минералы двухвалентного железа, например, ферри-брусит, вивианит, а также кристаллогидраты с такими анионами, как сульфат-анион, в меньшей мере карбонат-анион и т. д. Сюда же относятся и полимерные неорганические минералы (например, опал).

Одной из главных задач минералогического изучения физически обособленных органических соединений земной коры является установление взаимосвязи

их состава, строения и свойств, а также геологических факторов, обусловливающих их образование и изменение. Решение этой задачи, а точнее комплекса задач, имеет не только научный, но и практический интерес, так как открывает новые возможности использования и переработки таких полезных ископаемых, как каменный уголь, горючие сланцы, торф. Это дает также возможность получить более четкое представление о ходе нефтеобразования и процессах, протекающих в почвах, а также образовании промышленных скоплений некоторых типов руд.

Однако прежде чем приступить к решению указанного комплекса задач, необходимо провести:

а) ревизию известных на сегодняшний день видов органических минералов;

б) накопление новых аналитических данных по известным органическим минералам;

в) выявление переходных рядов органических минералов (аналогов изоморфных рядов);

г) построение классификации, основанной на структурно-химических признаках.

Развитие органической минералогии как самостоятельного научного направления подготовлено двумя основными предпосылками:

1) теоретическими представлениями, включающими органические компоненты горных пород и руд (независимо от их генезиса) в число минералов;

2) возможностями аналитических методов на данном этапе развития науки в целом. Опыт изучения некоторых органических минералов полимерного строения, таких как янтаря и некоторых других ископаемых смол, позволили автору выработать комплекс методов для успешного решения подобного рода задач [6]. В этот комплекс входят ИКС, ЭПР, ЯМР, тонкослойная хроматография и ряд других современных физико-химических методов, которые уже довольно широко используются современной минералогией. Весьма конструктивным также оказался и онтогенический подход для объяснения некоторых структурных превращений в янтареподобных ископаемых смолах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. I, вып. 1. Пг., 1925. 694 с.
2. Григорьев Д. П. Что такое минерал? — ЗВМО, 1961, ч. 90, вып. 1, с. 431—437.
3. Муратов В. Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов. — Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1961, география, вып. 3, с. 15—22.
4. Орлов Н. А., Успенский В. А. Минералогия каустобиолитов. М.—Л., 1936. 194 с.
5. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 545 с.
6. Савкевич С. С. Янтарь. Л., 1970. 190 с.
7. Харичков К. В. Минералогия углерода или органическая минералогия. Тифлис, 1911.
8. Agricola G. De natura fossilum. Basileae, 1546.
9. Berzelius J. J. Neues System der Mineralogie. Nürnberg, 1816.
10. Breithaupt. A. Kurze Charakteristik des Mineral-Systems. Freiberg, 1820.

А. В. Сидоренко, *В. В. Ляхович*

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ И ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ

Одной из интереснейших задач современной петрографии, особенно в связи с установлением гетерогенности пород, является всестороннее изучение свойств породообразующих минералов, которое дает новый материал для познания их генезиса и новые факты о связи породо- и рудообразования [24]. В решении этих сложных и во многом спорных вопросов наряду с классическими геолого-тектоническими и минералого-петрографическими методами особое место принадлежит геохимии минералов — ветви геохимии, изучающей особенности содержания и формы нахождения редких и рудных элементов в минералах магматических и осадочно-метаморфических пород.

В развитии этого нового направления большую роль играют современные лабораторные методы обогащения, позволяющие выделять мономинеральные фракции различных минералов достаточной чистоты. Однако возросшая чувствительность аналитических методов и необходимость проникнуть в истинный характер связи между составом минерала и генезисом и рудоносностью включающей его породы, между составом минерала и временем его выделения, степенью упорядоченности и характером минерального парагенезиса заставляют и делают необходимым обратить особое внимание на чистоту анализируемого материала. Это особенно важно в связи с частым наличием микровключений, оказывающих большое влияние на содержание редких и рудных элементов в минерале и послуживших причиной для возникновения ряда представлений, в частности о связи между повышенным содержанием элементов в минерале и рудоносностью включающей его породы, которые нуждаются в дополнительной проверке.

В настоящей статье мы и хотим обратить внимание на некоторые стороны этой, безусловно, важной проблемы.

Форма нахождения. Те содержания редких и рудных элементов, которые мы определяем в минералах и которые обычно трактуются как результат изоморфных замещений в узлах кристаллической решетки минерала-хозяина, на самом деле могут быть обусловлены различными причинами: микровключениями, молекулярным рассеянием в дефектах структуры и на плоскостях роста кристаллов, замещением отдельных блоков в его структуре блоками другого изоструктурного минерала и т. п. Поэтому для объяснения ряда особенностей геохимии минералов одних традиционных схем изоморфизма явно недостаточно.

Существуют две основные формы нахождения редких и рудных элементов в породах: изоморфная (рассеянная) и минеральная (концентрированная). Изоморфная форма обусловлена замещением в узлах кристаллической решетки минерала-хозяина одного элемента другим, близким ему по своим геохимическим свойствам, минеральная — наличием собственных минералов редких и рудных элементов, представленных разнообразными соединениями. Среди последних следует различать как собственно акцессорные минералы, так и более мелкие выделения, находящиеся в виде заметных только при больших увеличениях микровключений в породообразующих и акцессорных минералах. Их наличие и обусловливает нередко отмечающееся повышенное содержание Sn, W, Mo, U, Nb, Ta и других элементов в минералах рудоносных или измененных пород, в одноименных минералах из пород разного состава и т. п.

Поэтому определение «истинного» содержания того или иного элемента в минерале, полученного на основании анализа «сверхчистых» фракций, является задачей первоочередной важности, так как позволит более уверенно использовать эти содержания при различных генетических или практических построениях.

Геохимия минералов. Высокие содержания редких элементов в минералах не всегда обязаны наличию микровключений других минералов. Применение современных методов исследований в целом ряде случаев позволяет установить равномерное распределение этих элементов и, следовательно, изоморфную форму их нахождения. Так, калиевые полевые шпаты из мусковитовых пегматитов Мамского района содержат до 3.6% бария. Однако на дифрактограммах образцов этого полевого шпата отсутствуют рефлексы гиалофана и цельзиана, а изучение с помощью микрозонда показывает равномерное распределение бария [2]. Все это свидетельствует об изоморфной форме нахождения бария.

Некоторые слюды метаморфических пород — биотитовых и амфиболовых сланцев, амфиболитов — содержат необычно высокое содержание цезия — до 7.1Cs_2O [26]. Однако скарнирование пластинок этого биотита показало равномерное распределение в них цезия. Последнее свидетельствует о его изоморфной форме нахождения в кристаллической решетке биотита и об отсутствии микровключений собственных цезиевых минералов.

Однако в большинстве случаев высокие содержания редких и рудных элементов в минералах обязаны именно микровключениям собственных минералов

этих элементов. Последние наблюдаются как в породообразующих, так и в акцессорных минералах, свидетельствуя о широком распространении этой формы нахождения редких и рудных элементов.

Отличать изоморфные примеси от микровключений можно, используя возможности электронного парамагнитного резонанса. С его помощью было установлено, что в природных оливинах большая часть хрома находится в форме микровключений хромшпинелида, а не в виде изоморфной примеси [9].

Проведенное на электронно-зондовом микроанализаторе и электронном микроскопе исследование турмалинов с содержанием олова более 1000 г/т показало, что в них большая часть олова входит в состав мельчайших (размер 0.1—0.25 мкм, реже до 2—4 мкм) микровключений касситерита. В турмалинах с содержанием олова 200—300 г/т подобные включения не обнаружены, и олово в них присутствует, вероятно, в виде изоморфной примеси [21].

Применение специальной методики стадиального фазового растворения касситерита позволило установить, что Fe, Mn, V, Ti находятся в нем в форме минеральных микровключений, а Nb и Ta наряду с минеральной формой входят в виде изоморфной примеси [10].

Анализ литературных данных о формах нахождения Nb и Ta в вольфрамитах показал, что часть этих элементов находится в виде изоморфной примеси, часть — в виде микровключений танталит-колумбита [11]. В касситеритах уран также присутствует как в изоморфном, так и в виде примеси в других минералах, включенных в зоны роста кристаллов касситерита [6].

Изучение с помощью электронно-зондового микроанализатора характера распределения в цирконе ряда редких и рудных элементов позволило установить, что концентраторами Ce, La и Y являются микровключения ортита и монацита, в то время как гафний распределен равномерно [21]. В щелочных гранитах также большая часть TR содержится в полевом шпате, рибеките и астрофиллите в виде субмикроскопических вростков акцессорного монацита, реже позднего циртолита [18].

Высокая радиоактивность биотита обычно обязана не повышенному содержанию урана или тория в его кристаллической решетке, а микровключениям циркона [29], уранита или торнбернита [27]. За счет присутствия мелких включений акцессорных радиоактивных минералов повышено содержание урана и тория в биотите гранитов Украины [22] и Казахстана [4].

Интересно отметить, что в цирконах кварцевых диоритов Клички (Вост. Забайкалье) наблюдается высокое содержание свинца, обязанное мельчайшим включениям галенита. Изотопный состав свинца, выделенного из этого циркона, соответствует изотопному составу гидротермального свинца. Это позволяет сделать предположение, что цирконы кварцевых диоритов имеют гидротермальное происхождение [20].

Приведенные примеры различных форм нахождения некоторых химических элементов в «минерале-хозяине» убедительно показывают своевременность постановки новой важнейшей проблемы минералогии и геохимии — исследования геохимии минералов как одной из составных частей геохимии земной коры.

Рудоносность породы. Для определения рудоносности породы, магматической или метаморфической, весьма важно знать, в какой мере насыщены слагающие ее минералы тем или иным рудным элементом. Для этого должно быть известно соотношение между минеральной и изоморфной формами нахождения рудного элемента в минерале. Установить же «истинное» содержание рудного элемента в минерале и степень его отличия от среднего содержания можно только в том случае, если анализу будут подвергнуты пробы минералов, в максимально возможной степени освобожденные от микровключений посторонних минералов.

Особое внимание следует остановить на биотите — минерале, широко используемом не только для определения абсолютного возраста пород, но и являющегося благодаря особенностям своего состава и структуры вместилищем значительных количеств самых разнообразных редких и рудных элементов.

В последнее время одним из признаков рудоносности гранитоидов стали считать повышенные содержания рудных элементов в биотите. Однако эти повышенные содержания часто обусловлены наличием микровключений руд-

ных минералов. Это указывает на то, что минеральная (концентрированная) форма нахождения элемента в рудоносных породах более характерна, чем изоморфная (рассеянная).

В литературе нередко приводятся сведения о повышенном содержании в биотите рудоносных гранитов целого ряда элементов (г/т): тантала — 240, ниобия — 2450 и т. д. Эти величины значительно превышают средние величины содержаний этих элементов в биотите [17]. Однако при выяснении причин, приводящих к возникновению подобных высоких содержаний, надо учитывать не только время выделения биотита или особенности его состава, которые не являются величинами постоянными и оказывают большое влияние на возможность вхождения в его кристаллическую решетку того или иного количества редких элементов. При этом надо учитывать и то, насколько они действительно превышают среднее содержание данного элемента в биотите и обязаны ли они исключительно изоморфной форме его нахождения.

Действительно, при детальных исследованиях, сравнивая с вычисленными средними частные содержания редких и рудных элементов в биотите рудоносных гранитов, мы убеждаемся в существовании двух групп наблюдений. Одна из них свидетельствует о том, что биотиты рудоносных гранитоидов содержат рудный элемент в количестве, превышающем среднее, другая — об обратном. Для биотита рудоносных гранитоидов имеются примеры высокого — 82 г/т и низкого — 2.3 г/т содержания молибдена; высокого — 10 г/т и низкого — 5 г/т содержания вольфрама; высокого — 600 г/т и низкого — 25 г/т содержания олова и т. п. Кроме того, более высокие по сравнению со средним содержания рудного элемента часто характеризуют биотиты нерудоносных гранитоидов. Таковы биотиты из гранитоидов Гиссарского хребта, содержащие 30 г/т тантала, биотиты гранитов Тырныауза, содержащие 99 г/т олова и т. д.

Изучение состава биотита из штоков монцонитов и кварцевых диоритов штатов Невада и Ута показало наличие обратной зависимости между содержанием в биотите свинца и цинка и наличием их месторождений в связи с этими породами.

Объяснение этим, казалось бы, противоречивым наблюдениям можно найти, если предположить, что повышенные содержания в биотите рудного элемента могут быть обязаны не только изоморфной, но и минеральной форме его нахождения, т. е. микровключениям собственных минералов рудного элемента.

На загрязняющее влияние на состав биотита заключенных в нем микровключений рудных минералов уже указывалось в литературе. Так, по сравнению с чисто отобранным мусковитом, мусковит, предварительно истертый и затем подвергнутый центрифугированию, содержит в два раза меньше олова [5]. Биотит, выделенный из гранитов Восточного Забайкалья и растертый до крупности —0.6 мм, показал содержание молибдена 310 г/т, а тот же биотит, растертый до крупности —0.2 мм и очищенный центрифугированием, показал значительно меньшее содержание молибдена — 3.5 г/т [12]. В другом случае содержание молибдена в биотите уменьшилось после центрифугирования с 6.8 до 1.9 г/т [19].

По нашим данным [17], повышенные содержания редких и рудных элементов в биотите рудоносных гранитов обязаны не изоморфной, а минеральной форме нахождения этих элементов. Действительно, после центрифугирования растертого биотита и удаления микровключений содержание олова в биотите оловоносных гранитов уменьшается в 1.5 раза, содержание вольфрама и молибдена в биотите гранитов, с которыми связано вольфрамово-молибденовое оруденение, — в 1.5—4.0 и 1.5—9.0 раза соответственно, меди и молибдена в биотите гранитоидов, сопровождающихся медно-молибденовым оруденением: меди — в 1.6—2.3, молибдена — 2—4 раза и, наконец, в биотите редкометальных гранитов содержание ниобия уменьшается в 1.2—2.0 раза, а тантала — в 1.4—2.7 раза.

Эти примеры указывают на то, что повышенные по сравнению со средним содержания редких элементов в биотите рудоносных гранитоидов часто обязаны микровключениям собственных минералов этих элементов, т. е. свиде-

тельствуют о возможности редких и рудных элементов образовывать собственные минералы.

Естественно предположить, что в гранитоидах или осадочно-метаморфических породах, в процессе кристаллизации или метаморфизма которых имело место отторжение и сопутствующее ему накопление рудных элементов в поздних продуктах, будет наблюдаться не только повышенное содержание акцессорных минералов, условия образования которых в силу указанных причин были наиболее благоприятны, но и редких элементов в акцессорных минералах. Это установлено для олова в сфене, ортите, магнетите, цирконе, гранате из оловоносных гранитов; для ниобия и тантала в ильмените, сфене, цирконе из редкометальных гранитов; для вольфрама и молибдена в магнетите, сфене, ильмените, цирконе, апатите, турмалине, гранате из гранитоидов, с которыми связаны рудопроявления W, Mo, Sn, Nb, Ta и т. п.

Однако для рудоносных пород характерно не только повышенное содержание рудных акцессорных минералов, но и повышенное содержание рудных «микроминералов». Их многочисленные включения в породообразующих и акцессорных минералах и создают видимость повышенных содержаний в них соответствующих рудных элементов (см. таблицу).

Сравнительные данные по содержанию редких и рудных элементов в акцессорных минералах из гранитоидов различной рудоносности (в г/т)

Минералы	Тип оруденения									
	Ta—Nb				Sn		W—Mo			
	среднее содержание в минерале из гранитов СССР		содержание в минерале рудоносных гранитов		среднее содержание в минерале из гранитов СССР	содержание в минерале оловоносных гранитов СССР	среднее содержание в минерале из гранитов СССР		содержание в минерале рудоносных гранитов	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Sn	Sn	W	Mo	W	Mo
Магнетит	252	62.0	1620	202			5.0	12.8	30—50	52
Сфен	1924	240.0	5950	450	254.6	1000—3300	35.5	81.7	50—100	2334—3670
Ильменит	2081	262.0	2870	130—640	98.7	100	63.0	8.0	400	90—140
Циркон	239	40.3	110—245	1260—5470	50.7	100	233.0	10.0		300
Апатит							17.3	13.0	500	1000

Например, в цирконах оловоносных гранитов большая часть олова находится в виде микровключений касситерита, а в цирконах вольфрамоносных гранитов большая часть вольфрама — в форме шеелита [21].

Установление преобладания одной из двух основных форм нахождения редких и рудных элементов в породе весьма важно для выяснения ее возможной рудоносности. Так, например, выяснение форм нахождения олова в гранатах и магнетитах показало, что минеральная форма нахождения олова характерна только для рудообразующего магнетита, а изоморфная — преимущественно для акцессорного [13].

Микровключения. Новые минералы. Изучение микровключений позволяет не только установить степень их влияния на состав минерала, но и выявить характер соединений, образуемых слагающими их элементами, а в ряде случаев обнаружить и новые, ранее неизвестные минералы.

Установлено, например, что в галените As, Sb, Ag образуют микровключения в виде сульфосолей ряда морданита—геокронита, а также X-минерала — новой сульфосоли серебра. В сфалерите Cd и Tl образуют изоморфные формы и, кроме того, эмульсиевидные включения Fe-Ag-Ge соединений — новых X-минералов, а Hg — в виде гвадалкацарита [15].

Изучение на электронном микроанализаторе кристаллов сфена из биотитового гранита Кошкудукского массива (Зап. Узбекистан) позволило установить наличие микровключений «оловянного титанита» [1], содержащего 10.12% SnO_2.

Изучение распределения в апатите редких и радиоактивных элементов с помощью микроанализатора позволило установить наличие микровключений, содержащих редкие и радиоактивные элементы. Одни из них представлены существенно редкоземельными минералами, другие состоят преимущественно из тория с примесью TR [7].

В халькопирите скарнового месторождения Джауджурек обнаружено необычно высокое содержание олова (в среднем 3300 г/т), обусловленное присутствием микровключений оловосодержащего минерала, по-видимому, станнина [14].

В связи с этим следует напомнить, что еще в 1956 г. К. А. Власов отмечал [8], что изучение мельчайших минералов из включений возможно позволит выявить новые минералы, особенно таких элементов, как Hf, Sc, Ga, Re, In и другие, концентрация которых в природных геохимических процессах столь мала, что они не образуют минералов, соизмеримых с акцессорными, являющихся обычными объектами минералогических исследований.

Как указывалось ранее, изучение состава и свойств минералов значительно облегчит работу обогатителей как при разработке методов обогащения, так и при комплексном использовании минерального сырья в промышленности [25]. Поэтому выявление формы нахождения рудных и редких элементов в минералах имеет первостепенное значение при разработке схем комплексного использования месторождений полезных ископаемых.

Наличие в виде микровключений минералов, характеризующихся или большой плотностью, или магнитной восприимчивостью, значительно изменяет свойства минерала-хозяина. Так, касситерит из оловянных руд Малазии обладает различной магнитной восприимчивостью, зависящей от присутствия в кристаллической структуре минерала изоморфного Fe и микровключений магнетита вплоть до появления «магнитного касситерита» [30].

Осадочно-метаморфические породы. Изучение минералов осадочно-метаморфических комплексов имеет большое значение для познания геологической истории Земли. Минералы осадочных комплексов являются важными геологическими документами, позволяющими подойти к объективной оценке геологического прошлого, и заслуживают самого детального исследования всеми современными методами [23].

В метаморфических породах редкие и рудные элементы могут находиться в различном виде: в самородном состоянии и в форме различных соединений — окислов, силикатов, фторидов, фосфатов, сульфидов и т. д. Особый интерес представляет наличие микровключений карбидов (муассонит, когенит) и графита в связи с выяснением роли углерода в докембрийском породо- и рудообразовании. В этом отношении большой интерес представляет сравнение характера микровключений в одноименных минералах из осадочно-метаморфических пород докембрия и фанерозоя. Оно позволит установить своеобразие обстановки осадконакопления и последующего метаморфизма древнейших осадочно-метаморфических толщ. Например, наличие иоцита, самородных элементов, особенно α-железа, может указывать на восстановительный характер среды минералообразования.

Определение соотношения между изоморфной (рассеянной) и минеральной (концентрированной) формами нахождения редких и рудных элементов в минералах позволяет судить о реальности процессов мобилизации как механизма, приводящего к формированию интересных в промышленном отношении концентраций этих элементов. Так, экспериментальные исследования по определению форм нахождения олова в биотите показало, что в неизмененном биотите на долю микровключений касситерита приходится 0.7% олова от его общего содержания в биотите, а в измененных разностях этого минерала доля касситеритного олова увеличивается до 66.7% [3].

Заключение. В связи с несомненно большим влиянием микровключений на содержание в породообразующих и акцессорных минералах редких и рудных элементов первостепенное значение приобретает развитие методов, позволяющих получать «сверхчистые» фракции этих минералов, в значительной мере лишенных посторонних микровключений. Эти фракции можно получить, ис-

пользуя в схемах лабораторных методов обогащения центрифугирование и термоградиентные приборы.

Только изучение особенностей состава таких «сверхчистых» минералов позволит более достоверно подойти к установлению характера связи между изоморфной емкостью минерала и рудоносностью включающей его породы, стабильности отличий в составе одноименных минералов из пород сходного состава, но различного генезиса. Весьма важно также установить отличия в характере и составе микровключений из одноименных минералов докембрийских пород и пород фанерозоя, указывающих на своеобразие процессов минералообразования, возможно, имевших место в первые этапы формирования пород литосферы.

Приведенные выше отдельные примеры исследования состава минералов и возможность изучения современными методами физико-химического исследования различных форм включений в них на атомарном и молекулярном уровнях убедительно свидетельствуют о своевременности развития новых научных представлений о геохимии минералов. Авторы глубоко убеждены в том, что привлечение внимания исследователей к этому важнейшему направлению изучения вещества земной коры будет иметь большое значение для теории познания геологических процессов в земной коре и решения практических вопросов поисков и оценки месторождений минерального сырья и его комплексного и рационального использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азимов П. Т., Игамбердыев Ш. Х. Оловянный титанит из Кошкудоукского интрузива (Зиаэтдинские горы, Западный Узбекистан). — Зап. Узб. отд. ВМО, 1978, вып. 31, с. 58—59.
2. Афонина Г. Г., Макагон В. М., Макрыгина А. И., Шмакин Б. М. Распределение бария и рубидия в кристаллах калиевых полевых шпатов по данным микрозондирования и рентгенографии. — В кн.: Вопросы минералогии и геохимии пегматитов Восточной Сибири. Иркутск, 1976, с. 83—89.
3. Байбулатов Э. Б., Скоробогатова А. А., Устинова М. Д. Некоторые экспериментальные данные по определению формы вхождения олова в биотите. — Зап. Кирг. отд. ВМО, 1976, вып. 9, с. 101—107.
4. Баранов В. И., Ду Ле-тянь, Коробков В. И. К геохимии урана и тория в гранитных породах Кызылтауского массива (Центральный Казахстан). — Геохимия, 1962, № 5, с. 411—419.
5. Барсуков В. Л. К геохимии олова. — Геохимия, 1957, № 1, с. 36—45.
6. Берзина И. Г., Доломанова Е. И. Урановосность касситеритов, определенная по следам от осколков деления урана. — ДАН СССР, 1967, 175, № 1, с. 171—174.
7. Берзина И. Г., Максимова И. Г., Тишкин А. И. О редких и радиоактивных элементах-примесях в апатитах из карбонатных пород архейского возраста. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 6, с. 90—97.
8. Власов К. А. Эмонационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов. — В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., 1956, с. 83—93.
9. Глазунов О. М., Михайлова Т. Г., Замотринская Е. А. Форма вхождения хрома в оливины. — Геохимия, 1971, № 6, с. 746—749.
10. Зубков Л. Б. О формах нахождения тантала, ниобия и других элементов-примесей в касситерите. — В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М., 1980, с. 135—144.
11. Ивойлов А. С., Латыш Г. Н., Чиркова В. М., Липская В. И., Черняк А. С. Дополнительные данные о формах нахождения тантала и ниобия в вольфрамитах. — Геохимия, 1973, № 9, с. 1401—1404.
12. Козлов В. Д., Рощупкина О. С. Распределение молибдена в палеозойских гранитоидах Ундино-Газимурского района (Восточное Забайкалье). — Геохимия, 1965, № 12, с. 1459—1468.
13. Каххаров А. О формах распределения олова в гранитах и магнетитах. — Узб. геол. журн., 1977а, № 1, с. 40—42.
14. Каххаров А. О форме нахождения олова в халькопирите месторождений Джауджурек. — Зап. Узб. отд. ВМО, 1977б, с. 27—29.
15. Лурье Л. М., Халезова Е. Б., Цепин А. И., Логинова Л. Г., Боярская Р. В., Вяльсов Л. Н., Курбанова Н. З. О формах вхождения некоторых элементов-примесей в галенит и сфалерит низкотемпературной минерализации венда Якутии. — Геохимия, 1980, № 9, с. 1343—1356.
16. Ляхович В. В. Об особенностях содержания рудных элементов в минералах гранитоидов. — Сов. геол., 1972, № 12, с. 54—63.
17. Ляхович В. В. Геохимия минералов — возможности и задачи. — В кн.: Проблемы геологии редких элементов. М., 1978.

18. Недашковский П. Г., Лаговская Е. А., Демченко В. С. Закономерности изменения состава редких земель в акцессорных минералах щелочных гранитов и связанных с ними щелочных метасоматитов. — В кн.: Геохимические циклы Дальнего Востока, Сиб. отд. ДВНЦ АН СССР, 1969, с. 29—35.
19. Петрова З. И. Особенности распределения редких элементов в джидинском интрузивном комплексе (Западное Забайкалье). — Автореф. канд. дис. Иркутск, 1966. 22 с.
20. Рабинович А. В., Баскова З. А. Характер распределения свинца в некоторых гранитоидах Восточного Забайкалья. — Геохимия, 1959, № 6, с. 546—549.
21. Руб А. К. О генетическом значении изменения содержания и форм нахождения олова в турмалинах различного состава. — В кн.: Микроэлементы в минералах. Владивосток, 1976, с. 56—63, 111—112.
22. Савоненков В. Г. Возрастные соотношения и некоторые геохимические особенности гранитов Центральной Украины. — Автореф. канд. дис. М., 1961. 20 с.
23. Сидоренко А. В. Советская геология за 50 лет. Успехи геологии и развитие минерально-сырьевой базы СССР. М., 1969.
24. Сидоренко А. В. Некоторые вопросы развития петрографии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 4, с. 17—27.
25. Сидоренко А. В., Лазаренко Е. К. Состояние и задачи современной минералогии. — ЗВМО. Сер. вторая, 1972, ч. 101, вып. 2, с. 176—189.
26. Хвостова В. А., Лапутина И. П., Петерсон М. Р. Находка цезиевого биотита в СССР. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 1.
27. Merlin O., Picciotto E., Wilgain S. Etude phetographique de la distribution de la radioactive dans la granodiorite de l'Adamell. — Geoch. et Cosmoch. acta, 1957, v. 11, № 3, p. 171—188.
28. Parry W. T., Nackowski M. P. Copper, lead, and zinc in biotite from Basin and Rauge quartz monzonites. — Econ. Geol., 1963, v. 58, № 7, p. 219—241.
29. Picciotto E. Dustribution de la radioactive dans les roches eruptives. — Bull. Soc. Belge geol., paleontol. et hidrol., 1950, № 70, p. 37—42.
30. Pillai S. P. Mineralogical study of some magnetic cassiterite from Perak, Malaysia. — Trans. Inst. Mining and Met., 1971, Bd 80, Febr. 18—21.

А. Л. Литвин, В. И. Павлишин, В. С. Мельников, Д. К. Возняк, Н. И. Бучинская, С. А. Галий, Ю. А. Галабурда, А. А. Кульчецкая

ТИПОМОРФИЗМ ГЛАВНЫХ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ УКРАИНЫ

В истории развития генетической минералогии четко выделяются 60—70-е годы XX в. интенсивным исследованием типоморфизма минералов, развивающимся в трех основных направлениях — накопление новых фактов (в том числе выявление новых типоморфных минералов и признаков минералов), совершенствование теоретических основ и разработка прикладных проблем. Полученные результаты приобрели широкую известность и признание как в СССР, так и за рубежом, что стало возможным благодаря целеустремленной научно-организационной деятельности советских минералогов, среди которых почетное место принадлежит академику АН УССР Е. К. Лазаренко — одному из инициаторов возрождения учения о типоморфизме минералов [21, 22] в послевоенное время.

К настоящему времени накоплен достаточно обширный материал по типоморфизму минералов, в том числе Украины. Настало время его обобщения, систематизации и установления общих закономерностей учения о типоморфизме минералов, что будет способствовать ускоренному развитию этого учения, особенно теоретических и прикладных аспектов. В таком плане следует расценивать наши данные, касающиеся обобщения накопленного в отделе региональной и генетической минералогии ИГФМ АН УССР материала по типоморфизму кварца, полевых шпатов, слюд, амфиболов, пироксенов, оливинов, карбонатов и окислов железа Украины.

Кварц — один из немногих минералов, отличающийся малым количеством структурных примесей и постоянством химического состава. Однако применение новых физических методов исследования вещества (ЭПР, ИКС, ТЛ) позволяет выявлять довольно существенные различия в его составе и свойствах. Наличие включений флюидов в кварце удобно использовать для определения во многих случаях с высокой достоверностью [3—6, 23] температуры, давления, химического состава минералообразующих растворов.

Среди структурных примесей в кварце обычно исследуются $Al—O^-$ центры, водородные дефекты, Ti^{3+}, $Fe—O^-$ и Е центры. Хотя вхождение примесей в структуру минерала и определяется многими факторами (температура, pH, Eh, состав среды минералообразования, скорость кристаллизации и др.), нередко главное влияние на содержание одной из примесей может оказывать лишь один из упомянутых факторов. Например, максимальные количества $Al—O^-$ центров наблюдаются и в кварце, выкристаллизовавшемся из гранитной магмы Коростенского плутона при 830 °С [35], и в низкотемпературном ($\leqslant$90 °С) кварце (после облучения морион) из карбонатной толщи зоны сочленения Донбасса с Приазовьем [31]. Кварц пегматитов и метасоматически измененных гранитов Приазовья имеет более низкую концентрацию $Al—O^-$ центров по сравнению с кварцем неизмененных магматогенных гранитов [25]. Количество $Al—O^-$ центров в условиях роста кварца из жидких (газовых) растворов с понижением температуры то уменьшается (кристаллы из занорышей пегматитов Волыни), то увеличивается (гидротермальные жилы Донбасса) [34]. Очевидно, определяющим фактором такого распределения $Al—O^-$ центров в кварце является pH среды: повышение щелочности способствует увеличению содержания Al, а увеличение кислотности — его уменьшению.

Количество OH^- групп в кварце определяется величиной pH среды минералообразования и, по-видимому, ее агрегатным состоянием. Ti^{3+} центры фиксируются в основном в кварцах, выкристаллизировавшихся при $>$400 °С (розовый кварц пегматитов Волыни). $Fe—O^-$ центры, наоборот, характерны для низкотемпературного кварца (кварц регенерации из пегматитов Волыни, гидротермальные образования Криворожского бассейна и Донбасса). Решающим фактором его вхождения в кварц является, очевидно, Eh минералообразующих растворов.

Поскольку состав кварца преимущественно определяет его физические свойства, то становится понятным их значимость как типоморфных. Учитывая высокую производительность таких анализов, представляется возможным широкое их использование не только для суждений о составе, но и для целей практики [23, 26, 33 и др.].

Для решения прикладных задач в пределах отдельных месторождений можно использовать в качестве типоморфного признака кварца содержание элементов-примесей. Так, при одинаковом наборе элементов-примесей в кварце рудных и безрудных метасоматитов Сушано-Пержанской зоны содержания их неодинаковы. В кварце рудных метасоматитов количество Al на порядок, Pb и Zn на два порядка, Na и Li в два раза больше по сравнению с кварцем безрудных метасоматитов [7].

В минералообразующих растворах наряду с водой большую роль играет углекислота. На примере Приазовского и других районов Украинского щита установлено, что наиболее обогащены углекислотой минералообразующие растворы, из которых кристаллизовались кварцевые жилы в гранитоидах. Значительно меньшая роль CO_2 была при формировании подобных жил в кристаллических сланцах и особенно в железисто-кремнистых породах.

По концентрации углекислоты резко отличались минералообразующие растворы, из которых кристаллизовались рудные и безрудные метасоматиты Сушано-Пержанской тектонической зоны. Если в кварце рудных метасоматитов более половины включений содержат CO_2, то в кварце безрудных метасоматитов такие включения сравнительно редки. Видимо, CO_2 способствовала мобилизации и переносу рудных компонентов минералообразующими растворами.

Типоморфным признаком выступает также концентрация растворов по данным включений в кварце. Особенно важно наличие включений сложного углекисло-водносолевого состава и включений углекислых и водносолевых, отражающих гетерогенизацию первоначально гомогенного раствора. Так как гетерогенизация растворов отражает резкое изменение *PT*-условий среды минералообразования и при этом возможно осаждение рудных элементов, то наличие подобного набора включений в кварце имеет генетическое и прикладное значение.

При сравнении структурно-типоморфных особенностей калиевых полевых шпатов из жильных и камерных пегматитов Украины (При-

азовье, Волынь) обнаружены интересные особенности, отражающие эволюцию пегматитового процесса. В жильных пегматитах состав полевых шпатов изменяется в пределах $Or_{60}Ab_{40}$—$Or_{90}Ab_{10}$, а содержание альбита в твердом растворе редко превышает 5 вес.% [25]. Как для керамических, так и для редкометальных пегматитов характерна высокая степень упорядоченности калиевых полевых шпатов, причем для образцов из графической зоны (главным образом керамические пегматиты) наблюдается такая же степень упорядоченности, как и для блоковой зоны. Распределение Al по тетраэдрическим позициям отвечает максимальному микроклину. Незначительные отклонения характерны только для образцов из тонкографических срастаний.

Калиевые полевые шпаты из камерных пегматитов (Волынь) и вмещающих гранитов характеризуются широкими вариациями структурного состояния — от промежуточного ортоклаза до максимального микроклина. Наиболее разупорядочены ортоклазы из вмещающих гранитов, для которых также отмечается широкий интервал моноклинной упорядоченности (Δz от 0.6 до 0.87). Образцы из графической зоны этих пегматитов характеризуются $\Delta p \geqslant 0.3$ и $\Delta z \geqslant 0.75$. Наиболее упорядочены калиевые полевые шпаты из полевошпатовой зоны. Образцы из измененных гранитов, расположенных над пегматитовым телом и под ним, отличаются степенью упорядоченности. В первых она ниже.

Содержание структурного натрия в образцах из камерных пегматитов не превышает 5—7%. Отклонение экспериментальных значений параметра a от рассчитанных — степень искажения решетки [45] — варьирует в довольно широких пределах — от —0.07 до +0.05. Максимальные отклонения наблюдаются для кристаллов из гранитов и графической зоны. Для всех образцов (граниты, зоны пегматита вплоть до блоковой) характерно высокое содержание пертитового альбита (30—60 вес.%).

Упорядочение калиевых полевых шпатов из графической зоны происходит таким образом, что в позиции T_2 всегда находится некоторое количество Al. Это характерно и для образцов из измененных гранитов. Для неизмененных гранитов и графических зон пегматитов наблюдается тенденция к увеличению степени упорядоченности с понижением температуры кристаллизации полевого шпата.

Такое различие структурных характеристик полевых шпатов из двух типов пегматитов можно объяснить различием флюидного процесса пегматитообразования. В случае жильных пегматитов процессы перекристаллизации, затронувшие все зоны пегматита, привели к нивелированию структуры калиевых полевых шпатов из различных зон и способствовали образованию высокоупорядоченных кристаллов. В камерных пегматитах на фоне относительно разупорядоченных полевых шпатов гранитов происходил постепенный рост упорядоченности по мере накопления летучих в пегматитовой камере в процессе кристаллизации и дегазации расплава.

С л ю д ы — наиболее изоморфноемкие минералы земной коры, поэтому в их типоморфизме первое место занимает химический состав.

Слюды глиноземистого ряда заслуживают особого внимания при реконструкции условий метаморфизма пород. Для этой цели рекомендуется использовать следующие зависимости, установленные в результате изучения метаморфического комплекса Криворожья, Приазовья и анализа литературного материала [11, 18, 41, 42 и др.]: а) увеличение в них количества алюминия, уменьшение содержания двухвалентных катионов, уход из структуры H_2O и увеличение содержания калия (приближение состава мусковита к идеальной формуле) отражает повышение температуры метаморфизма (наиболее четко в парагенезисах без Al_2SiO_5); б) изменение состава в направлении мусковит—фенгит—селадонит — увеличение давления метаморфизма; в) политипный переход $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 2M_1$ — повышение степени метаморфизма; г) наличие в октаэдрическом слое «дефектных» Al-полиэдров с пятерной координацией — наложенный на мусковит высокотемпературный метаморфизм, граничащий с верхней границей устойчивости мусковит; д) высокая упорядоченность катионов в тетраэдрах и октаэдрах — рост в стабильных условиях; е) переход от мелких неправильной формы выделений серицита-1Md к более крупным пластинкам мусковита-$2M_1$ с хорошо развитой формой {001} — повышение степени

метаморфизма. Серицит-1Md завершает постмагматическое преобразование изверженных пород, заключает гидротермальное образование в рудных жилах и околорудных зонах и является ранним продуктом метаморфизма глинистых осадков.

Основные типоморфные признаки Mg—Fe слюд — железистость, глиноземистость и титанистость. Вариации значений первой характеристики интерпретированы так: а) предельно низкая железистость слюд карбонатитов Приазовья отражает глубинное (подкоровое) зарождение магмы, отсутствие ее взаимодействия с вмещающими породами и относительно повышенную степень окисленности железа (ряд флогопит—тетраферрифлогопит); б) пониженная железистость ($f \approx 35\%$) ранних слюд лампрофиров — кристаллизацию вкрапленников биотита-I на большой глубине (в отрыве от кристаллизации основной массы вмещающей породы) или генетическую связь с основными породами; в) высокая железистость (>90%) лепидомелана и сидерофиллита рапакививидных гранитов (Коростенский и Корсунь-Новомиргородский плутоны), апогранитов (Приазовье, Волынь) и граносиенитового комплекса (Приазовье)— высокую степень дифференциации магмы и кристаллизацию в платформенных условиях; г) средняя железистость биотитов анатектических гранитов (житомирских, кировоградских, уманских и др.) — кристаллизацию в условиях подвижных зон. Глиноземистость Mg—Fe слюд гранитов и пегматитов Украинского щита — типоморфный признак преимущественно режима щелочности—кислотности на постмагматической стадии их становления. Типоморфное значение Mg—Fe слюд, связанное с вхождением в их структуру титана, заключается в следующем: а) щелочная среда (нефелинсодержащие комплексы) способствует стабилизации в слюдах Ti^{4+}_{VI}; б) повышение кислотности (кремнекислотности) среды минералообразования способствует стабилизации Ti^{3+}_{VI}, количество которого в слюде определяется в основном температурой ее кристаллизации (прямая зависимость); в) в слюдах лампрофиритов роль Ti двойственна: в ранних мегакристаллах он находится преимущественно в форме Ti^{4+}_{VI} в более поздних Fe-биотитах — в форме Ti^{4+}_{IV}; появление в слюдах Ti^{4+}_{VI} — типоморфный признак повышенных щелочности и давления; г) в процессе термального воздействия на слюды (диафторез) и выветривания Ti уходит из решетки, образуя TiO_2.

Li—Fe слюды — типоморфные минералы среды минералообразования с повышенным содержанием редких, рассеянных элементов и летучих компонентов (граниты, пегматиты и метасоматиты Украины). Наличие в гранитах протолитионита или циннвальдита свидетельствует о кристаллизации гранита при пониженной температуре ($T_{гом}$ расплавных включений в кварце опускается до 600 °С) или о метасоматическом преобразовании гранитов (апограниты). В пегматитах «продвижение» состава слева направо в изоморфном ряду лепидомелан—лепидолит отражает увеличение степени дифференциации пегматитов, а возрастание роли Li-слюд к центру тел — развитие пегматита в тектонически спокойных условиях; наличие только Fe-разновидности — формирование преимущественно в магматический этап (протопегматиты). Появление же в пегматитах протолитионита и более высоколитиевых слюд — признак интенсивного проявления постмагматических процессов.

Тетраферрислюды (тетраферрифлогопит и тетраферрибиотит) отражают прежде всего геохимические условия: низкое содержание или отсутствие алюминия в среде минералообразования, повышенную щелочность (ультраосновные породы, карбонатиты, щелочные метасоматиты железисто-кремнистой формации).

Селадонит — типоморфный минерал низкотемпературного гидротермального процесса в среде, обогащенной Si, Fe^{3+} и обедненной Al. Подобные по составу глаукониты, образовавшиеся в осадочных условиях, отличаются от селадонитов менее совершенной структурой.

Тайниолит — типоморфный минерал низко- или безалюминиевых сред минералообразования, свидетельствующий также о наложенных процессах, преобразовании исходных пород и, возможно, постмагматической природе растворов.

Типоморфные особенности амфиболов проявлены в их химическом составе, структурных особенностях, морфологии и физических свойствах, но наиболее четко в составе и структуре. Распределение Al по тетраэдрическим структурным позициям используется в качестве индикатора фаций метаморфизма [9, 13, 14, 19, 27, 28].

Анализ данных изучения амфиболов метаморфических комплексов и магматогенных ассоциаций Криворожья и Приазовья, а также литературных источников показал, что содержание глинозема в них увеличивается при переходе от низко к высокотемпературным. У высокотемпературных амфиболов параллельно с увеличением Al_{IV} возрастает Al_{VI}, Fe^{3+} и Ti при переходе от амфиболитовой фации к гранулитовой. По мере повышения степени метаморфизма изменяется отношение Al_{IV} к $Fe^{3+}+Al_{VI}+Ti$ и соответственно увеличивается щелочность роговой обманки. Количество Na и K в роговой обманке из пород «нормального» и известково-щелочного ряда находится в зависимости от термодинамических условий. Безглиноземистые с низким содержанием щелочей амфиболы (актинолит, тремолит, актинолитовая роговая обманка) характерны для низких ступеней метаморфизма, среднеглиноземистые (магнезиальная и эденитовая роговые обманки) — для средних ступеней, высокоглиноземистые (чермакит, паргасит, гастингсит) — для высокотемпературных глубинных фаций метаморфизма или высокотемпературных магматических образований.

Изоморфизм $Fe^{2+} \rightleftarrows Mg$ преимущественно зависит от химизма вмещающих пород. Абсолютные содержания $Mg+Fe^{2+}+Mn$ понижаются от низкотемпературных амфиболов (фация зеленых сланцев) к высокотемпературным (амфиболитовая и гранулитовая).

Роговые обманки из различных образований с близким соотношением Fe^{2+}, Mg и Al^{3+} отличаются по объему элементарной ячейки. В частности, он больше в роговых обманках магматогенных пород по сравнению с метаморфическими. Увеличение объема ячейки вызывается переходом Al в тетраэдры, указывая на повышение температуры; его уменьшение, сопровождаемое вхождением Al в октаэдры, свидетельствует о повышенном давлении. Близкие по составу роговые обманки гранулитовой фации отличаются от таковых амфиболитовой уменьшенным объемом элементарной ячейки.

Полная упорядоченность по тетраэдрическому алюминию натрий-кальциевых и щелочных амфиболов из гранитоидов и сиенитов указывает на более низкую температуру их кристаллизации, чем амфиболов эффузивных пород. Щелочные амфиболы обычно связаны с метасоматическими процессами, обусловленными взаимодействием щелочных растворов с различными породами.

Na-Ca амфиболы карбонатитов и генетически связанных с ними пород отличаются от таковых других комплексов высокими значениями $(Na+K)/Ca$ и окисления железа, сравнительно низкой железистостью, повышенным содержанием летучих компонентов (особенно F), а также ассоциацией и комплексом элементов-примесей. Повышенные содержания Nb и редких земель (Y, La) в них являются поисковым признаком на редкометальную минерализацию.

Холмквистит и сопутствующие ему другие литийсодержащие минералы — типоморфные минералы среды минералообразования с повышенным содержанием редких и рассеянных элементов. Поэтому их находки очень важны при поисках пегматитов натро-литиевого типа.

Изучение пироксенов метаморфических пород Криворожья и Приазовья и анализ литературных данных [10, 12, 24, 25, 29, 32] позволили сделать следующее заключение. Ромбические пироксены типоморфны для высокотемпературных комплексов (породы гранулитовой фации). Появление их в породах, богатых CaO, соответствует границе амфиболитовой и гранулитовой фаций. Моноклинные пироксены по сравнению с ромбическими устойчивы в более широком интервале составов и температур при высоких давлениях. При средних и низких давлениях они встречаются лишь в породах, богатых CaO (мета- и ультрабазитах, карбонатных и известково-силикатных породах). С понижением температуры пироксены вытесняются роговой обманкой или замещаются карбонатами.

Основные типоморфные признаки пироксенов — железистость, глиноземистость и щелочность. Железистость ромбических пироксенов определяется

в основном железистостью вмещающих пород, а повышение содержания Ca и Al_{IV} *сопровождается относительным их обеднением* Fe^{2+}. *Железистость* рассматриваемых минералов закономерно возрастает с переходом от ультраосновных к основным и далее к пересыщенным SiO_2 ассоциациям. Железистость моноклинных пироксенов из пород сходного состава в среднем близка. В то же время в каждом типе пород она возрастает при переходе от эффузивных к интрузивным и далее к метаморфогенным образованиям.

Количество Al, являющегося типоморфным признаком принадлежности ромбических пироксенов к гранулитовой фации, колеблется в широких пределах и зависит от состава материнских пород и условий образования. Богатые Al ромбические пироксены характерны для недосыщенных кремнеземом ассоциаций (со шпинелью или шпинелью и оливином), а самые богатые — лишь в ассоциации с высокоглиноземистыми минералами; в кварцсодержащих породах глиноземистые ромбические пироксены отмечаются в ассоциации с силлиманитом или кордиеритом. Предельные содержания глинозема в ромбических пироксенах при постоянном давлении возрастают с повышением температуры, а при постоянной температуре с повышением давления возрастают сначала быстро, затем медленно и убывают в поле устойчивости пиропа.

В моноклинных пироксенах количество Al колеблется в широких пределах, но в целом близко в пироксенах метаморфогенных и магматогенных пород. Оно связано с составом пород (избыток SiO_2, отсутствие глиноземистых минералов) и со сложной зависимостью глиноземистости безнатровых пироксенов от железистости. В моноклинных пироксенах из богатых щелочами Al входит в форме Al_{IV} и Al_{VI}. *Увеличение последнего свидетельствует о повышении давления*, уменьшение — о возрастании температуры. Показателем щелочности моноклинных пироксенов является содержание эгиринового минала. Na связывается преимущественно в жадеит и лишь в случае нехватки Al_{VI} «образуется» эгириновый минал. Поэтому среди моноклинных пироксенов метаморфогенных и магматогенных пород *имеется немного жадеита, и они не содержат эгириновый* минал. Лишь в щелочных породах моноклинные пироксены обогащаются эгириновым миналом вплоть до образования чистого эгирина. Уменьшению содержания эгиринового минала способствует также понижение температуры кристаллизации. Содержание Fe^{3+} и Na обнаруживают при этом обратную зависимость с Ca и Mg, что свидетельствует об изоморфном замещении групп CaMg на $NaFe^{3+}$. Повышенному содержанию титана в пироксенах сопутствуют повышенные окисленность железа и щелочность.

Наибольшим объемом элементарной ячейки и самым низким содержанием Al_{IV} обладают эвлиты из двупироксен-магнетитовых кварцитов и эвлизитов, а наименьшим объемом и максимально высоким содержанием Al_{IV} — бронзит из амфиболизированного перидотита и гиперстен из гиперстен-гранат-биотитового гнейса, т. е. увеличение объема ячейки и переход Al^{3+} в тетраэдры отражают повышение температуры метаморфизма, а уменьшение объема и вхождение Al^{3+} в октаэдры — увеличение давления. Увеличение эгиринового минала также сопровождается значительным уменьшением параметров *a*, *b* и *v* и содержанием Al_{IV}. Вероятно, в данном случае сказывается понижение температуры и химизм среды.

Наличие в пироксенах из карбонатитов и генетически связанных с ними пород повышенных содержаний Ce, La и Ba — поисковый признак на редкометальную минерализацию.

О л и в и н ы Украинского щита развиты в мафит-ультрамафитовых породах семи комплексов [37, 38]. *Общая железистость оливинов из ультрамафитов* изменяется от 5.6 до 65.7%, в том числе из гипербазитового комплекса — 5.6—13.9% (среднее 8.35%), габбро-перидотитового, коматиитового и габбронорит-гипербазитового — 8.1—23.5 (среднее 12.88, 19.24 и 16.28% соответственно), габбро-верлитового комплекса — 23.5—28.4 (среднее 25.47), габбро-анортозитового — 33.0—54.4 (среднее 43.08%). Особенностью оливинов из пород щелочно-ультрамафитового комплекса является переменный состав с колебаниями железистости от 21.8 до 65.7% [20].

Основная масса оливинов Украинского щита характеризуется небольшими примесями других компонентов. Содержание MnO составляет обычно 0.08—

0.39%. И только в двух из тридцати анализированных оливинов габбро-перидотитового комплекса достигает 1.02 и 1.54%. Оливины щелочно-ультрамафитового комплекса содержат заметно больше MnO по сравнению с другими комплексами (0.73—3.70). Окись кальция содержится в оливинах в количестве 0.02—0.80%. В среднем содержание CaO в ультрамафитах геосинклинальных комплексов равно 0.22—0.25%, оно несколько выше оливинов платформенных габбро-верлитового, габбронорит-гипербазитового комплексов (0.33—0.53%). В оливинах ультрамафитов щелочно-ультрамафитового комплекса CaO почти отсутствует (от сл. до 0.14, иногда повышается до 0.28—0.47%).

Примеси никеля, кобальта, хрома и других элементов невелики. Чаще всего присутствует никель в количестве от 0.008 до 0.45%.

По соотношению магния и железа среди оливинов ультрамафитов Украинского щита можно выделить три группы.

1. Магнезиальные оливины — форстериты и хризолиты гипербазитового комплекса с железистостью 3.6—13.9% и несколько повышенным содержанием никеля и кобальта.

2. Железисто-магнезиальные оливины — хризолиты (частично форстериты) с железистостью 8.1—28.4%, распространенные в ультрамафитовых коматиитах, габбро-перидотитовом, габбро-норит-гипербазитовом и габбро-верлитовом комплексах. Эти оливины (кроме габбро-верлитового комплекса) также имеют повышенное содержание никеля и кобальта.

3. Магнезиально-железистые гиалосидериты и гортонолиты с железистостью 43.1—52.7%, слагающие ультрамафиты габбро-анортозитового комплекса и характеризующиеся низким содержанием никеля, кобальта, хрома и повышенным Ti и Sc.

Особо следует остановиться на оливинах щелочно-ультрамафитового комплекса. Состав их колеблется от хризолита до железистого гортонолита. Переменный состав этих оливинов отмечается как при переходе от одной породы к другой, так и в пределах одной породы. Для оливинов комплекса характерно низкое содержание никеля, кобальта, хрома и повышенное марганца, а в некоторых случаях цинка (до 0.1%).

Сравнение составов оливинов Украинского щита с опубликованными данными по другим регионам [8, 15] показывает, что по железистости они практически одинаковы. Лишь оливины из щелочно-ультрамафитового комплекса Западного Приазовья имеют значительно более железистый состав [20].

Уточнение структуры семи оливинов из различных геосинклинальных и платформенных ультрамафитовых комплексов Украинского щита показало некоторое различие в распределении магния и железа по неэквивалентным позициям структуры. Коэффициент распределения $K_D = \frac{Fe(M1) \cdot Mg(M2)}{Mg(M1) \cdot Fe(M2)}$ колеблется от 1 до 1.53, т. е. железо и магний либо равномерно распределены в структуре, либо железо несколько преобладает в M1 по сравнению с M2. В оливинах геосинклинальных комплексов K_D близко к 1.3, в платформенных — к 1. Лишь у оливинов из габбро-анортозитов Коростенского плутона K_D достигает 1.53. Для оливинов еще рано делать выводы о связи распределения железа и магния в их структуре с условиями образования. Эксперименты свидетельствуют в пользу того, что повышение температуры способствует упорядочению с переходом железа из M2 в M1 (40.44). Достоверно установлено, что каждому мафит-ультрамафитовому комплексу свойствен свой состав оливинов, выступающий как главный типоморфный признак.

Выделение типоморфных признаков породообразующих карбонатов, главным образом кальцита и доломита, представляется актуальной задачей в связи с поисками карбонатитов и проблемой отличия последних от осадочно-метаморфических карбонатных пород.

Критерием происхождения породообразующих карбонатов может служить их химический состав, главным образом содержание элементов-примесей [1]. Так, по сравнению с кальцифирами карбонаты из карбонатитов Приазовья отличаются повышенным содержанием таких элементов, как Mn, Sr, Ba, редко-

земельных элементов Y. Содержание марганца в карбонатах карбонатитов Черниговской зоны на порядок выше, чем в кальцифирах, и достигает процента.

Четко разграничиваются карбонатные комплексы по содержанию в карбонатах редкоземельных элементов и Y. Если в кальцифирах их содержание обычно ниже чувствительности спектрального анализа, то в кальцитах карбонатитов содержание TR_2O_3 достигает первых процентов. Среднее содержание $0.n\%$. Ведущая роль принадлежит церию и лантану. Наблюдается тенденция повышения содержания редкоземельных элементов от меланократовых карбонатитов до лейкократовых. Максимальные количества отмечены в кальцитовых прожилках, секущих карбонатиты, минимальные — в тех же прожилках, секущих фениты. В последнем случае на контакте с фенитами образуется редкоземельный ортит.

Кальциты из карбонатитов Черниговской зоны выделяются также по высокому содержанию стронция. В среднем это 1—1.5, а в некоторых образцах до 5 вес.%. В доломитах содержание стронция не выходит за пределы процента, но это на порядок выше, чем его содержание в кальците кальцифиров. Хотя повышенное содержание стронция характерно для карбонатитовых пород в целом [2], его распределение в породах крайне неравномерно [36]. Поэтому важно не валовое опробование стронция, а выявление его содержания в карбонатах.

Изоморфное замещение кальция другими элементами проявилось в изменении физических свойств карбонатов — плотности, оптических показателей, параметров элементарной ячейки. Они более четко проявились в кальците, чем в доломите, особенно это касается оптических свойств. Если в кальцифирах n_0 кальцита изменяется в пределах точности измерения (на 0.002—0.003), то в карбонатитах его значение повышается на 0.004—0.007 и составляет 1.662—1.665. Г. Пульо [43] считает, что повышение показателей преломления может быть связано с внутренними напряжениями в кристалле, действие которых приравнивается к повышению давления. Они обусловлены противоположной направленностью эффектов, связанных с изоморфным замещением кальция большими и меньшими по ионному радиусу катионами.

Некоторые зерна кальцита из карбонатитов являются слабо двухосными с $2V=13°\pm3°$. Аномальная двухосность, вероятно, обусловлена деформацией зерен. Не исключается также ее связь с арагонитовой структурой. В ИК спектрах поглощения кальцита наблюдается размытая полоса в области 1100 $см^{-1}$, свойственная карбонатам ромбической сингонии.

Типоморфным признаком карбонатов можно считать также кривые естественной (ЕТЛ) и наведенной (РТЛ) термолюминесценции. Для кальцифиров получен стабильный тип кривой ЕТЛ средней интенсивности с двумя хорошо разрешенными пиками при 225 и 280—300 °С, свидетельствующими о стабильных условиях образования пород. Карбонаты Черниговской зоны, как и карбонатиты Кольского полуострова [17], характеризуются разнообразием по форме и интенсивности кривых ЕТЛ. Интенсивность кривых ЕТЛ для карбонатитов на один-два порядка ниже, чем для карбонатов кальцифиров, что может быть обусловлено высвечиванием образцов в процессе многостадийного формирования карбонатитов. И только в поздних жильных карбонатитах интенсивность термолюминесценции повышается.

Карбонатиты Черниговской зоны также хорошо различаются по изотопному составу углерода карбонатов ($\delta\ ^{13}C_{РДВ}$) не только от метаморфических пород Приазовья, но и других карбонатных комплексов Украинского щита [39]. Однако по отдельным значениям возможны перекрытия, связанные главным образом с процессами метасоматоза. Использование среднего значения $\delta\ ^{13}C$, даже с учетом среднего квадратического отклонения, устраняет перекрытие. Карбонатиты Черниговской зоны характеризуются $\delta\ ^{13}C_{ср}=-6.1$, $s=\pm1‰$, а кальцифиры центрально-приазовской серии — $\delta\ ^{13}C_{ср}$, близким к нулю. Проверка малоизученных пород Бегим—Чокрак, расположенном южнее Черниговской зоны, показала большой разброс значений $\delta\ ^{13}C$: от —3.5 до —10.1‰, но $\delta\ ^{13}C_{ср}=-7.3$, $s=\pm2.6‰$, что дает право отнести их к карбонатитам.

«Сквозные» рудные минералы — магнетит и пирит — распространены в различных комплексах Украинского щита. Магнетиты железисто-кремнистых формаций Криворожья и Приазовья, как правило, гомогенны. Степень их гетерогенности повышается в ряду: гранитоиды—основные породы—щелочные породы—карбонатиты. Первоначально гомогенные магнетиты распадаются на отдельные фазы, представленные магнетитом, шпинелью, ильменитом, ульвошпинелью и магнезиоферритом. Форма кристаллов магнетита изменяется в зависимости от условий метаморфизма. Октаэдрические кристаллы, характерные для фации зеленых сланцев, в образованиях эпидот-амфиболитовой фации сменяются комбинационными кристаллами {111}+{100} и {100}+ +{110}. В этом же ряду происходит уменьшение энергии активации [24].

Следует отметить незначительные концентрации элементов-примесей в магнетитах железисто-кремнистой формации. Наиболее типичны здесь Ti, Mn, Ni, V, Cu, Zn. Их концентрация увеличивается с возрастанием степени метаморфизма пород [24, 25].

Для магнетитов из гранитоидов наиболее характерны Mg и Mn, в меньшей степени Co и Zn при пониженных значениях Ni, Cr и V. Магнетиты из основных пород обогащены Ti, V, Cr, Ni при невысоких содержаниях Mg, Mn, Co. В щелочных образованиях в магнетитах повышается содержание Mn и отчасти V при снижении количества Mg, Al, Cr и Ni, в то время как Ti остается ведущей примесью.

Магнетиты из карбонатитов Приазовья характеризуются октаэдрическими кристаллами, причем кристаллы из карбонатитов II стадии (бефорситы) обычно сильно округлены, что является следствием их растворения. Следует отметить несколько необычные концентрации элементов-примесей в магнетитах данных карбонатитов. Так, отношение MgO/Al_2O_3 равно 1.5—0.5, Ni/Co — 5—1.5, что отражает глубинную природу магмы. Повышенные концентрации Cr и Ni в них являются критериями магматической природы. Отношение Ni/Co в магнетитах различных комплексов неодинаково. Если в магнетитах из амфиболитов и ультрабазитов $Ni/Co \geqslant 1$, а в магнетитах гранитоидов и щелочных пород оно незначительно больше 1, то в железисто-кремнистых породах — <1. Определенный интерес представляет отношение Nb/Ta в магнетитах, поскольку в гранитоидных формациях платформ преобладает Nb, а в геосинклинальных образованиях — Ta.

Генетическая информативность пирита определяется особенностями его кристалломорфологии, содержанием элементов-примесей, термоэлектрическими свойствами и структурной примесью водорода. Пирит из рудных участков характеризуется развитием преимущественно кристаллов пентагондодекаэдрического габитуса, реже комбинационного — {100}+{210}+{111}. Причем в зонах метасоматических изменений наблюдается закономерная смена габитуса кристаллов от октаэдрического во внешних зонах через кубический до пентагондодекаэдрического с развитием усложняющих форм в центральных зонах. Кроме того, пирит рудных зон характеризуется, как правило, повышенным содержанием изоморфной примеси мышьяка. Отношение Ni/Co обычно уменьшается по направлению от внешних зон метасоматических колонок к рудным телам.

Весьма интересной типоморфной особенностью пирита являются его термоэлектрические свойства. Так, пирит рудоносных зон обычно характеризуется переменным и положительным значением термоэлектрического потенциала (*p*- и *p*—*n*-пириты), в то время как безрудные участки представлены, как правило, *n*-пиритами. В рудных метасоматитах отмечается зональность изменения термоэлектрических свойств пирита, выражающаяся в смене *p*-пиритов внешних зон через *p*-пириты внутренних зон до *n*—*p*-пиритов рудных тел [30].

Примечательно, что в пиритах рудных зон наблюдается структурная примесь водорода и ОН-групп [16], количество которых закономерно возрастает по мере приближения к рудным телам.

Таким образом, для реконструкции процессов природного минералообразования первостепенное значение имеют типоморфные особенности минералов, особенно типоморфизм конституции и включений наиболее распространенных («сквозных») минералов. Типоморфные особенности кварца, среди которых

по емкости и чувствительности выделяются примесные дефекты и включения минералообразующей среды, позволяют различать кварц магматического происхождения от метасоматического; кварц, претерпевший перекристаллизацию (грануляцию), от выросшего в условиях свободного роста; кварц метаморфогенный от постмагматического, пневматолитовый от гидротермального и т. д.

Щелочные полевые шпаты, являясь представителями упорядочивающихся серий минералов, в структурном отношении чувствительны к изменениям температуры, способа роста, влиянию летучих компонентов, перекристаллизации.

Слюды, амфиболы, пироксены и оливины обладают повышенной изоморфной емкостью, поэтому их особенности состава очень важны при реконструкции геохимических условий магматического, постмагматического и метаморфического минералообразования. Кроме того, в их структуре октаэдрические и тетраэдрические катионы имеют возможность по-разному распределяться, отображая условия роста и преобразования. Обычно эти минералы обогащены теми элементами, которые определяют рудоносность геологических объектов.

Типоморфное значение имеют также другие минералы Украинского щита — карбонаты, окислы, сульфиды и др., но область их использования несколько ограничена по сравнению с кварцем и главными породообразующими силикатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барт Т., Рамберг И. Кольцевой комплекс Фем. — В кн.: Карбонатиты. М., 1969, с. 234—262.
2. Виммеиауэр В. Изверженные породы и карбонатиты Кайзерштуля. — В кн.: Карбонатиты. М., 1969, с. 195—215.
3. Возняк Д. К., Калюжный В. А. Использование растресканных включений для восстановления *PT*-условий минералообразования (на примере кварца пегматитов Волыни). — Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1976, ч. I, № 30, вып. 2, с. 31—40; 1977, ч. II, № 31, вып. 2, с. 22—30.
4. Возняк Д. К., Щирица А. С. Сотовые включения в кварце и его генезис. — Термобарогеохимия и рудогенез. Тез. VI Всесоюзн. совещ. по термобарогеохимии. Т. II. Владивосток, 1978, с. 148—149.
5. Возняк Д. К., Лазаренко Е. К., Павлишин В. И. Новый генетический тип кварца — скелетные кристаллы с включениями углеводородов. — В кн.: Региональная и генетическая минералогия. Киев, 1978, вып. 2, с. 15—26.
6. Возняк Д. К. О генезисе сотовых кварцев. — В кн.: Региональная и генетическая минералогия. Киев, 1979, вып. 3, с. 39—47.
7. Галабурда Ю. А., Павлишин В. И., Красильщикова О. А. и др. Типоморфные особенности кварца из метасоматических образований (на примере метасоматитов северо-западной части УЩ и Криворожского бассейна). — В кн.: Региональная и генетическая минералогия, Киев, 1978, вып. 1, с. 48—58.
8. Демиденко Г. Г. Особенности состава оливина различных гипербазитсодержащих формаций. — В кн.: Вопросы петрологии и рудоносности основного—ультраосновного магматизма Воронежского кристаллического массива. Воронеж, 1974, с. 69—73.
9. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. М., 1965. 405 с.
10. Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. М., 1971. 454 с.
11. Дриц В. А., Звягин Б. Б., Соболева С. В. О вариации степени и порядка изоморфных замещений в тетраэдрах слоистых силикатов. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М., 1975, с. 180—187.
12. Другова Г. М., Глебовицкий В. А., Никитина Л. П., Приятkина Л. А., Климов Л. В. Гранулитовая фация метаморфизма. Л., 1972. 256 с.
13. Закруткин В. В. Сравнительная характеристика амфиболов амфиболитовой и гранулитовой фаций Анабарского щита. — Геол. и геоф., 1961, № 9, с. 73—79.
14. Закруткин В. В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме. — ЗВМО, 1968, № 1, с. 13—23.
15. Ильвицкий М. М., Колбанцев Р. В. Особенности состава оливинов различных гипербазитсодержащих формаций. — ДАН СССР, 1968, т. 179, № 6, с. 1428—1431.
16. Калиниченко А. В., Матяш И. В., Галий С. А., Цымбал С. Н., Монахов В. С., Кузнецов Ю. А. Протонный магнитный резонанс пиритов различных генетических типов. — Геохимия, 1981, № 5, с. 765—768.
17. Кононова В. А., Таращан А. Н. О термолюминесценции карбонатов из карбонатитов. — Геол. рудн. месторожд., 1968 т. 10, № 3, с. 29—39.
18. Кориковский С. П. Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., 1973, с. 71—95.

19. Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. М., 1970. 312 с.
20. Кривдик С. Г. Оливины Черниговского карбонатитового комплекса (Западное Приазовье). — В кн.: Минералогические критерии поисков редких и цветных металлов в пределах Украинского щита. Киев, 1977, с. 61—75.
21. Лазаренко Е. К. Основы генетической минералогии. Львов, 1963. 410 с.
22. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов. Киев, 1979. 312 с.
23. Лазаренко Е. К., Возняк Д. К., Павлишин В. И. Типоморфные особенности кристаллов кварца с включениями метановых растворов. — ДАН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1446—1449.
24. Лазаренко Е. К., Гершойг Ю. Г., Бучинская Н. И. и др. Минералогия Криворожского бассейна. Киев, 1977. 541 с.
25. Лазаренко Е. К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н. И. и др. Минералогия Приазовья. Киев, 1981. 429 с.
26. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Возняк Д. К. и др. Новые данные по типоморфным особенностям кварца Украины и их практическое значение. — Тез. докл. к съезду ВМО, 18—21 октября 1976. Л., 1976, с. 30—32.
27. Лик Б. Э. Соотношение между составом известковых амфиболов и степенью их метаморфизма. — В кн.: Природа метаморфизма. М., 1976, с. 311—338.
28. Литвин А. Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. — Киев, 1977. 235 с.
29. Лутц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. — М., 1964. 123 с.
30. Монахов В. С., Галий С. А., Куделя В. К. Типоморфные особенности пирита ореолов околорудного изменения пород Украинского щита. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1980, № 34, вып. 2, с. 37—42.
31. Мельников В. С., Павлишин В. И., Возняк Д. К., Квасница В. Н. О зональном низкотемпературном кварце с высоким содержанием структурных примесей (Донбасс). — Минер. журн., 1979, № 2, с. 129—136.
32. Никитин Л. П., Зевелева Е. Е., Марчак В. П. Изоморфизм железа и магния в сосуществующих железо-магнезиальных минералах основных гранулитов Восточного Саяна. — Геохимия, 1967, № 8, с. 947—954.
33. Павлишин В. И., Красильщикова О. Н., Таращан А. Н., Платонов А. Н. Термолюминесцентные особенности жильного кварца Донецкого бассейна и их геологическое значение. — Геол. журн., 1976, т. 36, № 2, с. 63—73.
34. Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш В. И., Возняк Д. К. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в процессе роста кристаллов кварца. — Геохимия, 1978, № 2, с. 266—275.
35. Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш В. И., Швец Д. И. Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в зернистых агрегатах кварца. — Геохимия, 1979, № 8, с. 1159—1165.
36. Пожарицкий Л. К., Самойлов В. С. Петрология и геохимия карбонатитов Восточной Сибири. М., 1972. 267 с.
37. Фомин А. Б. Геохимия ультрабазитов юго-западной части Украинского щита. Киев, 1979. 226 с.
38. Фомин А. Б., Кравченко Г. Л., Литвин А. Л. Оливины ультрамафитов Украинского щита. Парагенетические типы и особенности химизма. — Минер. журн., 1980, т. 2, № 1, с. 78—90.
39. Щербак Н. П. Методическое руководство по проведению геохронологических и изотопно-геохимических исследований на Украине. Киев, 1979. 78 с.
40. Brown G. E., Prewitt C. T. High-temperature crystal chemistry of hortonolite. — Amer. Miner., 1973, v. 58, N 7—8, p. 577—587.
41. Capriani C., Sassi F. P., Scolari T. Metamorphic with micas: definition of paragenetic fields. — Schweiz. Min and Petr. Mitt., 1971, v. 51, Hf 1, S. 259—302.
42. Guidotti C. V., Sassi F. P. Muskovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. — N. Jb. Min., 1976, v. 127, Hf 2, S. 97—142.
43. Pouliot G. Study of carbonatic calcites from Oka, Quebec. — Canad. Miner., 1970, v. 10, N 3, p. 511—541.
44. Smith J. R., Hazen R. M. The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperature up to 900 °C. — Amer. Miner., 1973, v. 58, N 7—8, p. 588—593.
45. Smith J. V. Feldspar Minerals. V. 1. Berlin, 1974. 627 p.

Е. Г. Куковский

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ В ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В генетической классификации минералов Е. К. Лазаренко [3], где столь глубоко и всесторонне отражены современные знания о генезисе и иерархии минералов, буквально через все процессы минералообразования проходят силикаты и алюмосиликаты со слоистой структурой, что определенно свидетельствует об универсальности и наиболее высокой стабильности такой структуры в продуктах эндо- и экзогенного минералообразования.

Если слюды магматических и метаморфических пород можно рассматривать в контексте кристаллизации других породообразующих минералов, то исключительно широкое распространение слоистых силикатов в корах выветривания и осадочных комплексах отражает бесспорную предпочтительность кристаллизации *слоев в условиях гипергенеза*.

Однако и в области эндогенного минералообразования слоистая структура является наиболее выгодной, что явно вытекает из реакционного ряда Боуэна [1]. Характерно, что стабильность структур в меланократовой ветви боуэновской «вилки» увеличивается от одномерных цепочек тетраэдров (пироксены) через анизотропно двумерные ленты (амфиболы) к изотропно двумерным листам (слюды), как бесконечно тонким и протяженным пластинам.

Совершенно очевидно, что в цепочках метастабильных пироксеновых фаз зарождается слоистая структура, которая приобретает отчетливые черты

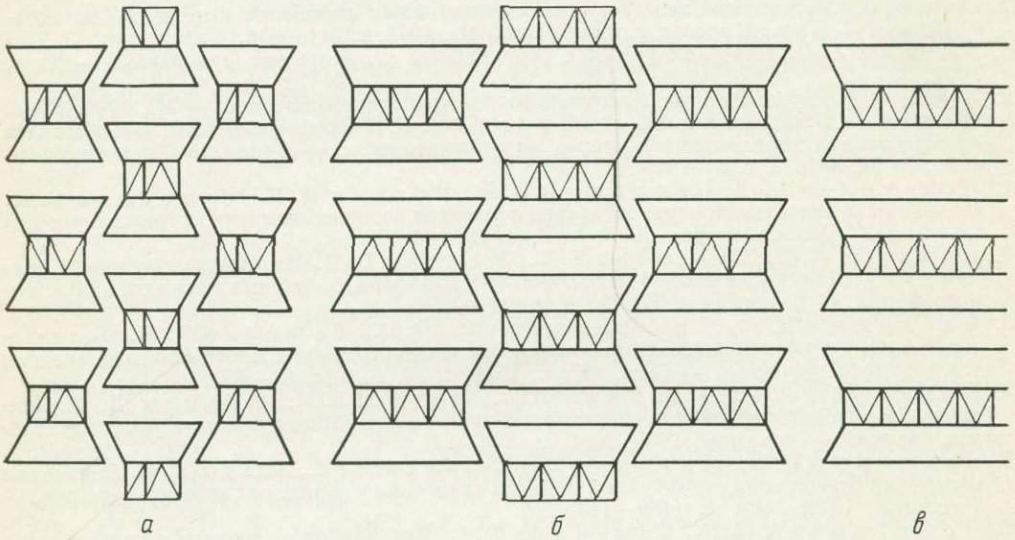


Рис. 1. Блок-схемы структур пироксенов (*а*), амфиболов (*б*) в плоскости (001) и слюд (*в*) в плоскости (100).

в амфиболовых лентах [рис. 1, *а*, *б*]. Эта тенденция проявляется также в особенностях субмикроскопической структуры этих минералов в процессе упорядочения фаз при распаде твердых растворов с выделениями ламелей [5], зон Гинье—Престона [6] и др. Преимущественная модуляция их параллельно (100) соответствует (рис. 1, *в*) мотиву 2 : 1 элементов структуры в базисе слоя (001).

Между каркасами серии полевых шпатов и двумерными листами мусковита в лейкократовой ветви «вилки» кажется дисконтинуум. Вместе с тем плоскости, секущие крупные катионы (рис. 2, *а*, штрих-пунктирные линии), очерчивают в каркасе слои, сочленяющиеся друг с другом через кислородные атомы, общие для алюмокислородного тетраэдра и крупнокатионного кубоктаэдра (нижний ряд кислородных атомов на рис. 2, *а*). Небольшое их число, около 10% на элементарную ячейку, и связи с неоптимальными в размерности катион/кислород крупными катионами и алюминием в указанных полиэдрах существенно сказываются на прочности каркаса вдоль этих кислородных атомов. По таким плоскостям как раз развита совершенная спайность кристаллов полевых шпатов.

Как видно, слюдистый слой вполне естественно следует за каркасами в ряду как более стабильная конфигурация выделения и роста в эвтектике, будучи двумерно протяженной пластиной с четкой межфазной границей, для которой минимальна энергия упругих деформаций в объеме структуры и максимальна энергия поверхностного натяжения.

В конкуренции между энергией поверхностного натяжения, минимальной для близких к равноосным формам островных и каркасных силикатов, и энер-

гией упругих деформаций тонких и протяженных пластин слюд в процессе выделения фаз преимущество остается за пластинами. Здесь более вероятны $\sqrt{r_0/L} \ll 1$, чем $\sqrt{r_0/L} \gg 1$, здесь r_0 — характерная длина, соответствующая

$$r_0 \sim \gamma/\lambda\varepsilon_0^2,$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения; λ_{ij} — тензор модулей упругости; ε_{ij} — тензор однородной деформации; L — протяженность сечения формы. В оптимальных условиях γL^2, ответственный за поверхностное натяжение, имеет размерность порядка энергии упругих деформаций:

$$\gamma L^2 \sim \lambda\varepsilon_0^2 L D^2,$$

здесь D — толщина формы [4].

Слоистая структура в условиях гипергенеза кажется менее выгодной, чем равноосная. Действительно, в процессе старения гелей или при конденсации из пересыщенного раствора в условиях нормальных температур и давлений

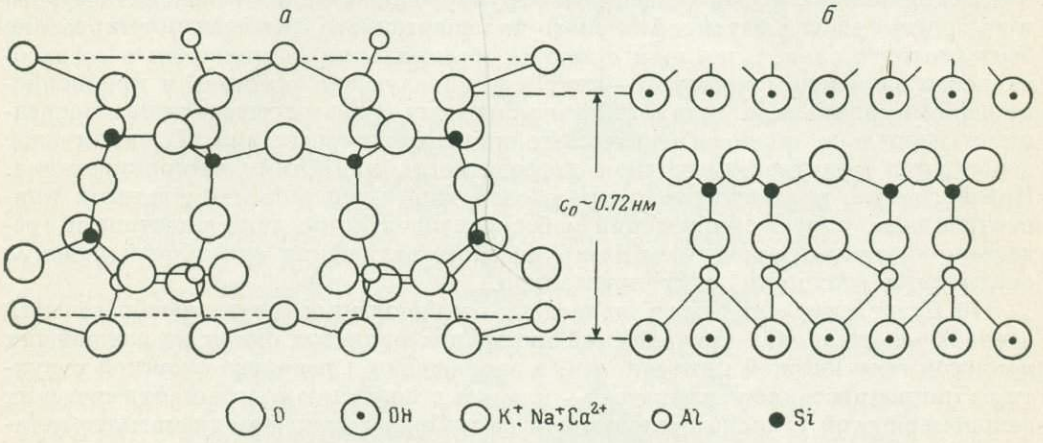


Рис. 2. Элемент слоя в каркасе полевого шпата (*а*), соответствующий каолинитовой структуре (*б*).

гипергенеза должны образоваться формы с минимальным поверхностным натяжением.

Минимизация энергии упругих деформаций достигается благодаря отсутствию когерентности взаимодействия с матрицей, а свободной поверхностной энергии — в связи с укрупнением больших сферолитов за счет мелких при рекристаллизации. Однако как метастабильная (монтмориллонит, нонтронит), так и стабильная (каолинит) фазы гипергенных новообразований являются слоистыми, каждый слой структуры которых вполне автономный субкристалл в форме бесконечно тонкой и протяженной пластины, поскольку смежные слои соединяются только с помощью сил межмолекулярного взаимодействия.

Преимущество слоистой структуры, кажущееся вынужденным в условиях гипергенного минералообразования, связано с тем, что формирование ее завершается на поверхности раздела исходный минерал/вода в пределах трех (слой 1 : 1) или четырех (слой 2 : 1) анионных кислородных сеток [2]. Такой слой в азимутальном протяжении гомогенен, стехиометричен, практически когерентен, и это обусловливает в нем минимальную концентрацию упругих искажений. Фактически слоистая структура здесь является единственно возможной. Дисперсность микрокристаллов, чем своеобразен гипергенез, создает необходимые предпосылки для снижения поверхностной энергии взаимной связью смежных слоев посредством межмолекулярных сил и адсорбцией молекул дисперсионной среды на их внешней поверхности.

В случае формирования слоев с изоморфными замещениями катионов, как факт преемственности структурных особенностей предшественников, они оказываются метастабильными. Так, остатки изоморфизма катионов в монтмориллоните (нонтроните), замещающем материнские минералы с готовыми элементами слоя 2 : 1 (пироксены, амфиболы, слюды немусковитового ряда),

делают минерал метастабильным, гетерофазным. Как правило, он замещается гомогенным и стабильным конечным продуктом выветривания каолинитом, в котором не остается изоморфизма, и это явление в нем исключается в принципе.

Описанные в последнее время случаи замещения в каолините алюминия на железо и другие катионы являются, по всей видимости, фрагментами предшествующих минералов. Это в такой же мере справедливо и для приводимых в литературе фактов замещения кремния на алюминий в тетраэдрах, которые можно уверенно отнести к остаткам фрагментов полевошпатовых каркасов, не претерпевших изменений, которые, как правило, замещаются непосредственно каолинитовым слоем. Каолинит, завершающий процесс «нормального» выветривания (в отличие от особо специфического — латеритного), является по существу гомогенным, стехиометричным силикатом алюминия высшего класса природной очистки, и его несовершенства структуры связаны с ошибками геометрического плана, а также с включениями молекул воды между слоями в углублениях колец оснований тетраэдров.

Следовательно, общей тенденцией структурообразования от магматического и высоких ступеней метаморфического до гипергенного является формирование бездефектного слоя, в котором остаются минимальные напряжения в согласованности элементов структуры — структурообразующего катиона и кремнекислородного радикала, а взаимодействие смежных слоев осуществляется посредством предельно низкоэнергетических межмолекулярных сил. В таком слое достигается практически полная когерентность по объему микрокристалла. Иначе говоря, реализуется выигрыш свободной энергии минимальными концентрациями упругих искажений в бесконечно протяженной пластине и предельно возможным снижением поверхностного натяжения адсорбцией молекул среды на поверхности микрокристаллов.

Не будет преувеличением полагать, что эволюция структурообразования в проблеме механизма превращений минералов является одним из важнейших вопросов генетической минералогии, а зарождение и развитие слоистой структуры микрокристаллов силикатов — ключом к познанию кристаллохимических закономерностей в последовательности фазообразования в ряду магмато(метаморфо)генез—гипергенез—седиментогенез—метагенез. Есть все основания считать, что именно в слое воплощен компромисс между показанными выше альтернативными движущими силами, конкурирующими в стремлении создать энергетически оптимальную когерентную форму минерала в завершение гипергенного этапа минералообразования, которая зарождает в осадке разнообразие гетерогенных структурных модификаций минералов метаморфических пород.

Отрадно помнить, что идея особой роли слоистых силикатов в процессах минералообразования находила живой отклик у Е. К. Лазаренко, а многочисленные исследования представителей этой интереснейшей и не менее загадочной группы минералов занимали значительную часть его творческой деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боуэн Н. Л. Эволюция изверженных пород. ОНТИ НКТП СССР, 1934. 324 с.
2. Куковский Е. Г. Механизм выветривания. — В кн.: Проблемы теории образования коры выветривания и экзогенные месторождения. М., 1980, с. 61—70.
3. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов. Киев, 1979. 314 с.
4. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., 1974. 384 с.
5. Чемпнесс П. Е., Лоример Г. В. Распад твердых растворов в силикатах. В кн.: Электронная микроскопия в минералогии. М., 1979, с. 173—201.
6. Nord G. L. Jr. The composition structure and stability of Guinier—Preston zones in lunar and terrestrial orthopyroxenes. — Phys. Chem. Miner., v. 6, N 2, 1980, p. 109—128.

О. В. Якубович, М. А. Симонов, Н. В. Белов

ГОМЕОТИПИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В РЯДУ $Na_{1.9}Zn_{0.1}Fe_3[PO_4]_2(OH)_{1.9}O_{0.1}$ — СИМАНИТ—АЛЬТХАУЗИТ—СУЛЬФОБОРИТ

Возможность различных соединений кристаллизоваться в одном структурном типе — явление широко распространенное в природе, начиная от простейших кристаллических структур (галит NaCl—периклаз MgO—галенит PbS [1]) и переходя к структурам сложным, например стилвеллит $CeBSiO_5$—рабдофанит $CePO_4 \cdot H_2O$ [2], апатит $Ca_5[PO_4]_3F$—годфруаит $Ca_4Mn_3O_3[BO_3]_3(CO_3)$ [3] и др. В многочисленных работах по структурной минералогии, часть которых составила основу серии [2], неоднократно показано, что структурное родство минералов выступает наиболее выразительно при детальном рассмотрении их кристаллических структур. Подобным образом была установлена тесная, прежде всего архитектурная, связь в ряду $Na_{2-x}Zn_xFe_3[PO_4]_2(OH)_{2-x}O_x$ —

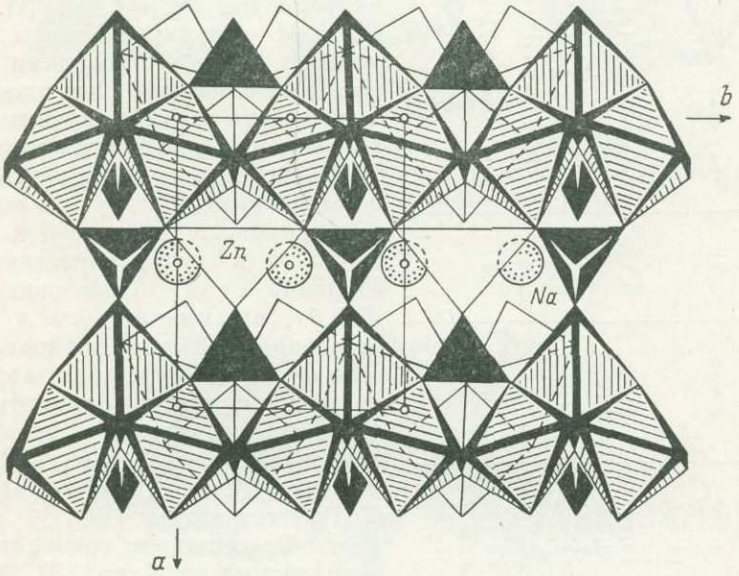


Рис. 1. $Na_{1.9}Zn_{0.1}Fe_3[PO_4]_2(OH)_{1.9}O_{0.1}$. Фрагмент структуры: ленты из Fe-октаэдров, инкрустированные P- и Zn-тетраэдрами в проекции *xy*.

симанит $Mn_3[PO_4][B(OH)_4](OH)_2$—альтхаузит $Mg_4[PO_4]_2(OH, O)(F, \square)$—сульфоборит $Mg_3[SO_4][B(OH)_4]_2(OH)_2$. Близость структур Na, Fe, Zn-ортофосфата и симанита [4, 7] отмечена нами в [6] при описании фосфата $Na_{2-x}Z_xnFe_3[PO_4]_2(OH)_{2-x}O_x$. Структурные данные для сульфоборита [5] и альтхаузита [8] появились позже. Основные кристаллографические характеристики трех минералов и синтетического фосфата сопоставлены в таблице, из которой видно, что у всех четырех соединений близкие по объему ромбические ячейки при весьма распространенной федоровской группе $D_{2h}^{16} = Pnma$. Несмотря на большое различие компонентов, их развернутые структурные формулы весьма сходны.

Наиболее интересной особенностью кристаллической структуры Na, Fe, Zn-ортофосфата можно считать тройки тесно связанных по граням Fe^{2+}-октаэдров. Эти тройки далее объединены через общие ребра октаэдров в бесконечные вдоль оси *b* цепочки (рис. 1). Соседние по оси *c* цепочки сконденсированы в двухэтажные ленты (рис. 1). Тетраэдры P_1, инкрустирующие Fe-ленты, связаны каждый с тремя тройками октаэдров. Тетраэдры второго сорта (P_2) способствуют объединению трансляционно эквивалентных лент в направлении *a* и лент, связанных плоскостью скольжения *a*, в направлении *c*. Пустоты каркаса из Fe, P-полиэдров заполнены крупными катионами Na^+. Октаэдры Na_1

Сопоставление кристаллографических характеристик Na, Fe, Zn-ортофосфата, симанита, альтхаузита и сульфоборита

Соединение	Структурная формула	Параметры a b (в Å) c	Федоровская группа	d_r, г/см³	Пределы рассеяния $R^{2+}-O$, Å	Тип радикала
Na, Fe, Zn-ортофосфат	$NaNa_{0.9}Zn_{0.1}Fe_3$ $[PO_4][PO_4](OH_{1.9}O_{0.1})$ идеализированная $Na_2Fe_3[PO_4][PO_4](OH)_2$	8.429 6.529 14.605	*Pnma*	3.71	$Fe_1-O = 2.00-2.38$ $Fe_2-O = 2.03-2.20$	Изолированные тетраэдры PO_4 двух сортов
Симанит	$Mn_3[PO_4][B(OH)_4](OH)_2$	15.114 6.691 7.811	*Pnma*	3.128	$Mn_1-O = 2.111-2.411$ $Mn_2-O = 2.444-2.277$	Изолированные тетраэдры PO_4 и $B(OH)_4$
Альтхаузит	$Mg(PO_4)_2(OH, O)(F, \square)$ идеализированная $MgMg_3[PO_4][PO_4](OH, F)_2$	8.258 6.054 14.383	*Pnma*	2.97	$Mg_1-O = 2.022-2.145$ $Mg_2-O = 1.997-2.086$	Изолированные тетраэдры PO_4 двух сортов
Сульфоборит	$Mg_3[SO_4][B(OH)_4]_2(OH)_2$	10.154 12.537 7.785	*Pnma*	2.4	$Mg_1-O = 2.01-2.16$ $Mg_2-O = 2.01-2.14$	Изолированные тетраэдры SO_4 и $B(OH)_4$

имеют общую грань с Zn-тетраэдрами. При аномально коротком расстоянии $Na_1-Zn = 1.39$ Å заполнение обеих позиций одновременно невозможно, и структура должна быть дефектной: в девяти случаях из десяти заполнены октаэдры (Na_1) и лишь один раз тетраэдр (Zn).

Выделенные в $Na_2Fe_3[PO_4]_2(OH)_2$ (примесью Zn при сопоставлении можно пренебречь) бесконечные вдоль $b = 6.529$ Å двухъядерные ленты из Fe-октаэдров характерны и для симанита $Mn_3[PO_4]\cdot[B(OH)_4](OH)_2$, где они образованы тройками Mn, связанных через общие грани октаэдров, и тянутся в том же направлении ($b_{сим} = 6.691$ Å). В обеих Fe- и Mn-структурах ленты сцементированы $[PO_4]^{3-}$-тетраэдрами таким образом, что каждый P-тетраэдр объединяет *по три тройки связанных гранями* Fe-октаэдров в синтетическом фосфате и Mn-октаэдров — в симаните. Что касается тетраэдров другого сорта, которые связывают между собой сдвоенные ленты, то в случае синтетического соединения они образованы ионами $[PO_4]^{3-}$, в симаните же в вершинах тетраэдров, вокруг катионов с меньшим зарядом (B^{3+}), представлены OH^--группы. В структуре симанита $[B(OH)_4]$-тетраэдры объединяют трансляционно эквивалентные по *c* ленты из Mn-октаэдров (рис. 2), тогда как в $Na_2Fe_3[PO_4]_2\cdot(OH)_2$ тетраэдры $[PO_4]^{3-}$ связывают ленты Fe-октаэдров трансляционно эквивалентные по *a* (рис. 3). Эта особенность строения отражена в величинах соответствующих параметров элементарных ячеек фосфата и борофосфата: $a_{фосф} \approx c_{сим} \approx 2a_{сим}$; $c_{фосф} \approx a_{сим} \approx 2c_{сим}$. Для компенсации избытка отрицательных валентностей создающегося в синтетическом соединении при замещении $[B(OH)_4]^-$-групп симанита на $[PO_4]^{3-}$-тетраэдры, пустоты Fe, P-каркаса заполняются крупными катионами $Na:[B(OH)_4]^- \leftrightarrow (2Na)^{2+}+[PO_4]^{3-}$ (рис. 3).

В работе [8] по результатам определения кристаллической структуры альтхаузита последний отнесен к группе минералов с обобщенной формулой $M_2(XO_4)Z$, где M=Mg, Fe, Mn, Cu, Zn; X=P, As; Z=OH, F. Авторами отмечено, что внутри этой группы, объединяющей минералы лишь на основе близости структурных формул, выделяются различные структурные типы:

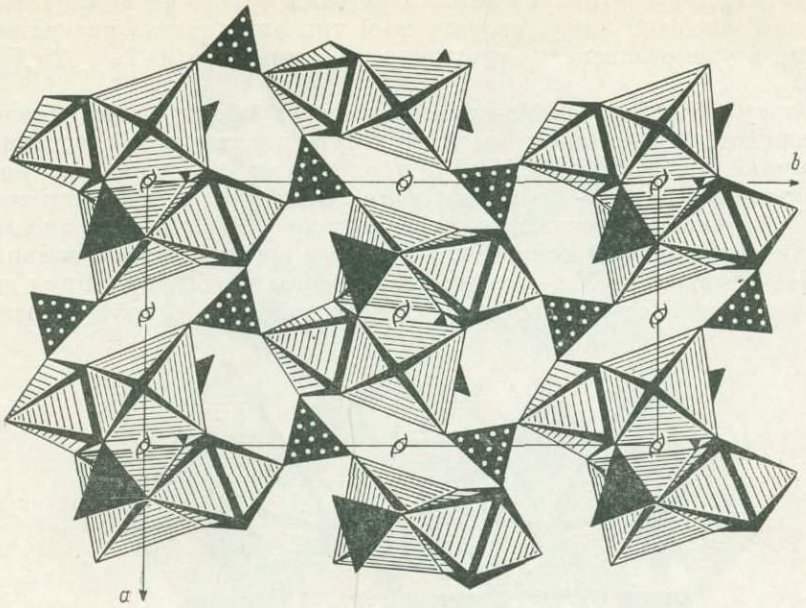


Рис. 2. Проекция *xy* кристаллической структуры симанита $Mn_3[B(OH)_4][PO_4](OH)_2$. Тетраэдры B показаны крапом.

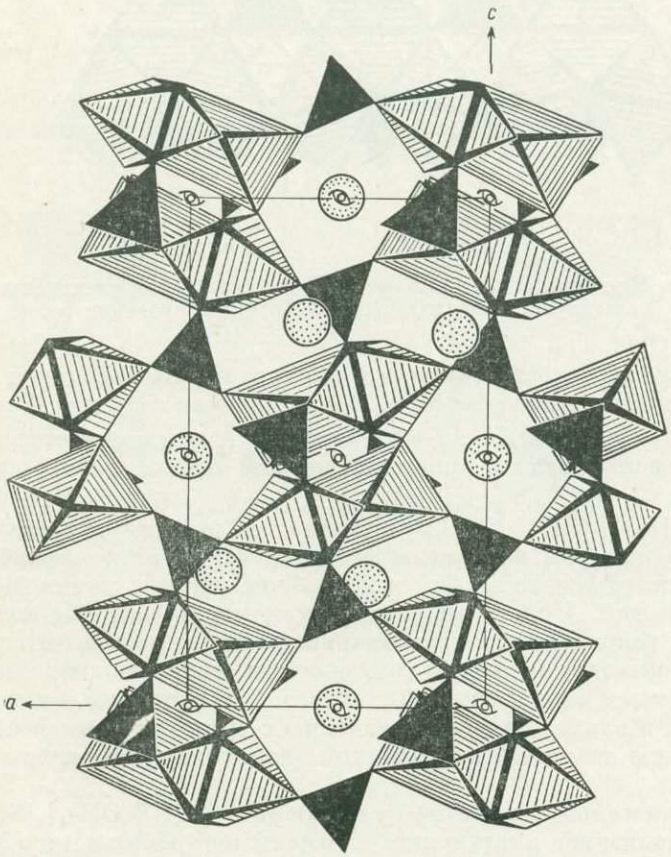


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры $Na_{1.9}Zn_{0.1}Fe_3[PO_4]_2(OH)_{1.9}O_{0.1}$ в проекции *xz*. Торцы лент из Fe-октаэдров расположены в шахматном порядке. Атомы Na двух сортов показаны шарами.

тарбутита, триплита—триплоидита, либетенита—оливенита и альтхаузита. Однако, как показано ниже, структурный тип альтхаузита не является оригинальным, а уже реализован в структуре симанита и $Na_{2-x}Zn_xFe_3[PO_4]_2 \cdot (OH)_{2-x}O_x$.

Поскольку объединение Mg-полиэдров через общие грани исключается, то при переходе к кристаллической структуре альтхаузита с идеализированной формулой $MgMg_3[PO_4]_2(OH, F)_2$ тримеры из объединенных по граням Mn- (в симаните) или Fe- (в ортофосфате) октаэдров заменяются на тройки Mg-многогранников, связанных через общее ребро (рис. 4). Mg_2 в центре каждой тройки окружен анионами $(F^-, OH)_2O_3^{2-}$ в вершинах тригональной бипирамиды. На крыльях два Mg_1-октаэдра объединены по общему ребру с аналогичными октаэдрами соседних троек. Образующиеся цепочки, параллельные

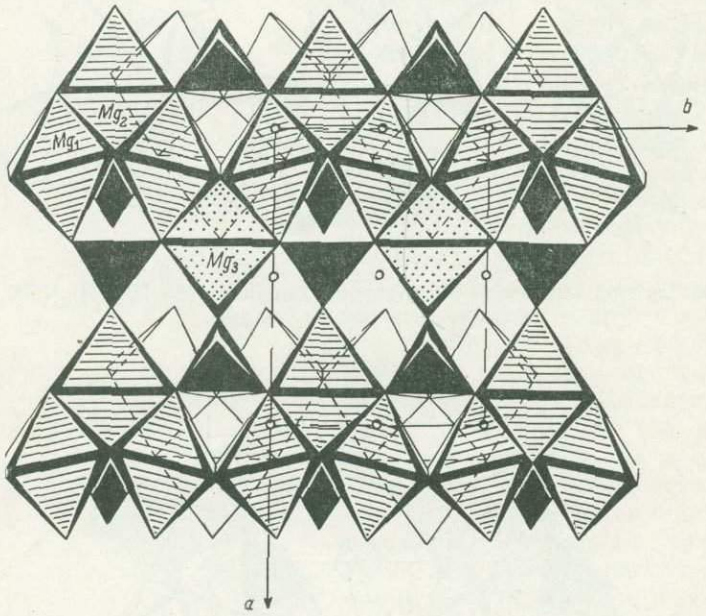


Рис. 4. Ленты из Mg-полиэдров, связанные PO_4-тетраэдрами в кристаллической структуре альтхаузита $Mg_4[PO_4]_2(OH, O)(F, \square)$ в проекции *xy*.

b=6.054 Å, в свою очередь связаны в двухрядные ленты, как и в структурах симанита, и синтетического фосфата. В соответствии с ростом ионных радиусов $R_{Mg^{2+}}$=0.66 Å → $R_{Fe^{2+}}$=0.74 Å → $R_{Mn^{2+}}$=0.80 Å увеличивается период b элементарных ячеек — размер повторяющегося элементарного звена ленты: $b_{альтх}$=6.054 Å → $b_{Na,\ Fe,\ Zn\text{-}фосф}$=6.529 Å → $b_{сим}$=6.691 Å. Позиции Zn в $Na_{2-x}Zn_xFe_3[PO_4]_2(OH)_{2-x}O_x$, пустующие в девяти случаях из десяти, в альтхаузите целиком заполнены Mg_3 в центре тригональной бипирамиды (на рис. 4 выделены крапом), имеющей общие ребра с двумя Mg_1-октаэдрами и Mg_2-бипирамидой. При совместном рассмотрении всех Mg-полиэдров выделенные ленты усложняются: элементарное звено включает четыре многогранника (два Mg-октаэдра и две Mg-тригональные бипирамиды). На рис. 5 приведена *xz*-проекция структуры альтхаузита. Mg-полиэдры, усложняющие катионные ленты в альтхаузите по сравнению с синтетическим фосфатом и симанитом, показаны шарами; прерывистой штриховкой выделены P-тетраэдры второго сорта.

В кристаллической структуре сульфоборита $Mg_3[B(OH)_4]_2[SO_4](OH)_2$ триплеты из Mg-полиэдров альтхаузита заменены на тройки также Mg-октаэдров, из которых только два имеют общее ребро, а третий сдвинут по оси a вдоль плоскости m и связан с ними через одну общую OH^--вершину (рис. 6). Расположенные в плоскости m Fe_1- и Mn_1-октаэдры в структурах $Na_{2-x}Zn_xFe_3 \cdot [PO_4]_2(OH)_{2-x}O_x$ и симанита сильно деформированы (Fe_1—O=2.00—2.38 Å;

Mn_1—O=2.111—2.411 Å) за счет двух общих граней с соседними по b октаэдрами. Полиэдры Mg с симметрией m в альтхаузите (Mg_2—O=1.997—2.086 Å)

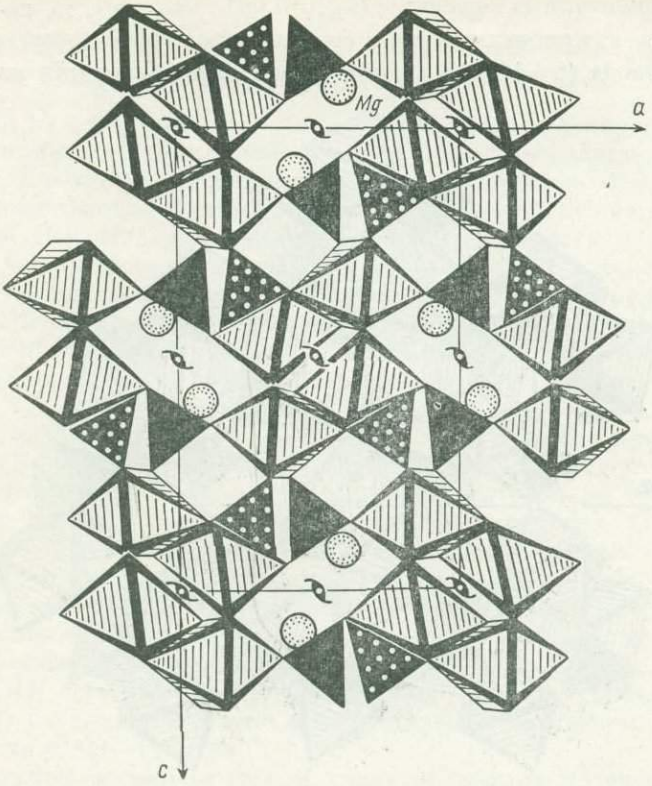


Рис. 5. Альтхаузит $Mg_4[PO_4]_2(OH, O)(F, \square)$. Проекция xz. В шахматном порядке расположены торцы Mg-лент.

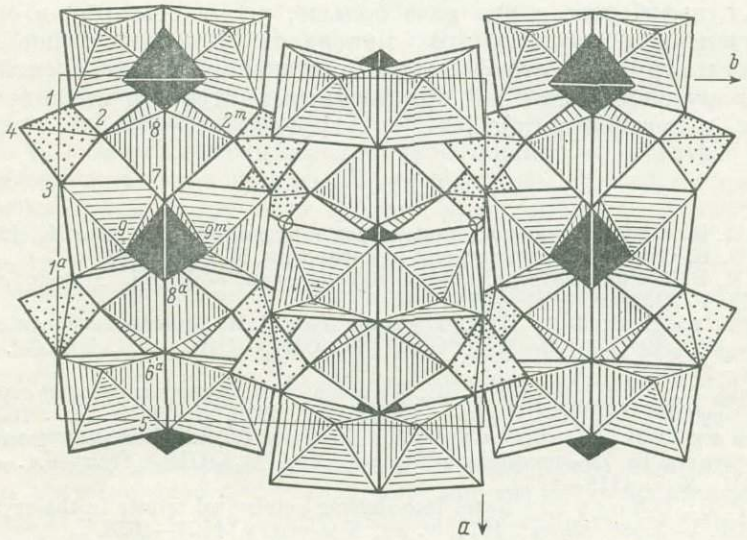


Рис. 6. Проекция xy кристаллической структуры сульфоборита [5]. Видны параллельные a стержни из Mg-октаэдров.

и сульфоборите (Mg_1—O=2.01—2.16 Å) не искажены. Каждый Mg_1-октаэдр в сульфоборите связан через общие вершины с двумя парами соседних по a Mg-октаэдров другого сорта, в результате образуются бесконечные вдоль a стержни. Соседние в направлении c стержни из Mg-октаэдров связаны тетра-

эдрами $[SO_4]^{2-}$ (рис. 7). В отличие от структур симанита, синтетического ортофосфата и альтхаузита с одной тройкой октаэдров (пятивершинников) вдоль периода b элементарных ячеек: ($b_{сим}$=6.691 Å, $b_{Na,\ Fe,\ Zn\text{-}фосф}$=6.529 Å, $b_{альтх}$=6.054 Å) в кристаллической структуре сульфоборита вдоль соответствующего периода (b=12.537 Å) укладывается два стержня из Mg-октаэдров

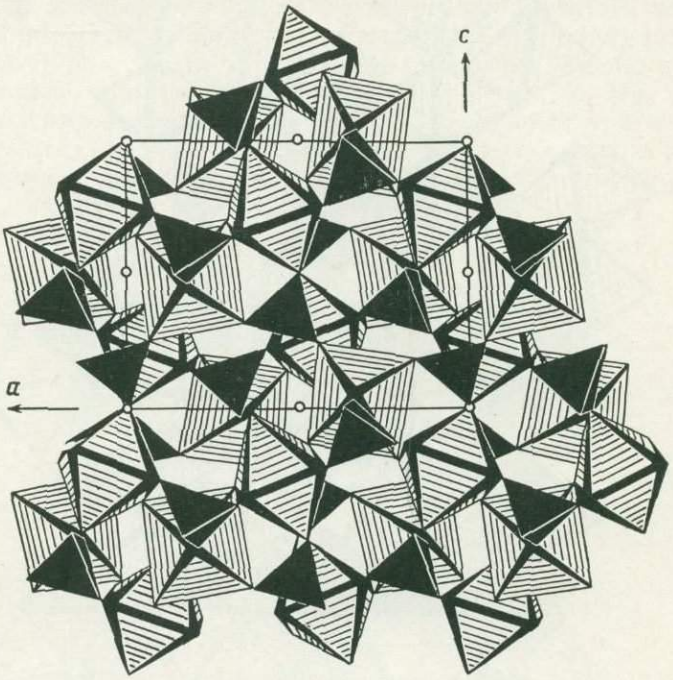


Рис. 7. Сульфоборит $Mg_3[SO_4][B(OH)_4]_2(OH)_2$. Проекция xz.

(рис. 7). Связанные плоскостью m стержни объединены $[B(OH)_4]^-$-тетраэдрами, которых в сульфоборите в два раза больше, чем в симаните в соответствии со структурными формулами этих минералов. Дополнительное количество B-полиэдров в структуре сульфоборита восстанавливает электронейтральность формулы, нарушенную заменой ортофосфатных групп (в симаните) на ортосульфатные (в сульфоборите): $[PO_4]^{3-} \leftrightarrow [SO_4]^{2-} + [B(OH)_4]^-$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М., 1947. 237 с.
2. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М., 1978. 323 с.
3. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — XXVI Минер. сб. Львовск. ун-та, 1975, т. 29, вып. 4, с. 5—7.
4. Куркутова Е. Н., Рау В. Г., Румянова И.М. Кристаллическая структура симанита $Mn_3[PO_4/BO_3]\cdot 3H_2O = Mn_3[PO_3OH][BO(OH)_3]\cdot(OH)_2$. — ДАН СССР, 1971, т. 197, № 5, 1070—1073.
5. Йорыш З. И., Румянова И. М., Белов Н. В. Кристаллическая структура сульфоборита $Mg_3(OH)_2[SO_4][B(OH)_4]_2$. — ДАН СССР, 1976, т. 228, № 5, с. 1076—1079.
6. Якубович О. В., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетическго Na, Fe, Zn-ортофосфата $Na_{2-x}\cdot Zn_xFe_3[PO_4]_2(OH)_{2-x}O_x$, x=0.1.—ДАН СССР, 1976, т. 231, № 5, 1119—1122.
7. Moore P. B., Ghose S. A novel face-sharing octahedral trimer in the crystal structure of seamanite. — Amer. Miner., 1971, v. 56, N 9—10, p. 1527—1538.
8. Romming C., Raade G. The crystal structure of althausite, $Mg_4(PO_4)_2(OH, O)(F, \square)$.— Amer. Miner., 1980, v. 65, N 5—6, p. 488—498.

С. В. Геворкьян, Ф. И. Ракович, А. С. Поваренных, О. Ф. Макивчук, В. Н. Обризанов

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ ИЗ НАТРИЕВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Несмотря на то что применение современных методов тонкого исследования минерального вещества значительно расширило наши представления о строении, составе и характере изменения урановых минералов, исследование последних часто оказывается трудно разрешимой проблемой даже в плане обычной их диагностики [6]. Надежно установить принадлежность к определенному минеральному виду довольно сложно, так как образцы не только метамиктные, но в большинстве случаев представляют собой продукты вторичного разложения, т. е. практически являются смесью нескольких фаз, характеризующихся различной степенью кристалличности. Рентгеновский анализ как независимый метод диагностики не всегда может быть использован с достаточной степенью надежности.

Преимущества ИК спектроскопии состоят в том, что даже при полной аморфизации удается установить природу основных атомных группировок, т. е. приблизительно определить состав изучаемых объектов и на основании полученных данных проводить систематику урановых минералов. С этой целью и было проведено ИК спектроскопическое изучение урановых минералов из натриевых метасоматитов, которые присутствуют в них в качестве акцессорных и представлены титанатами, окислами и силикатами [3—5]. Для облегчения интерпретации полученных данных были сняты ИК спектры уранинита и синтетической окиси четырехвалентного урана (UO_2) до и после прокаливания (рис. 1, *а—в*). ИК спектры синтетической окиси урана и уранинита, как уже отмечалось [1], отличаются только присутствием в последнем полосы поглощения в области 1000—1100 $см^{-1}$.

В целом спектры весьма сходны и характеризуются интенсивной полосой поглощения 400—500 $см^{-1}$, обусловленной колебаниями связи U^{4+}—O. После прокаливания UO_2 переходит в U_3O_8 (рис. 1, *в*).

Сравнительный анализ ИК спектров всех исследованных нами образцов позволил выделить наиболее типичные спектры для отдельных групп минералов и в общих чертах проследить характер их изменения.

Наиболее простую конфигурацию кривой поглощения ИК спектров имеют образцы типа браннерита, которые по составу и физическим свойствам соответствуют образцам уранотитанатов [2]. По данным микроанализатора, микрохимического и количественного спектрального анализов, в составе изученных образцов преобладают уран и титан. В значительном количестве присутствует свинец, указывающий на древний возраст уранотитанатов. Наличие других элементов обусловлено тончайшими срастаниями браннерита с окислами железа, алюмосиликатами, карбонатами и другими минералами, которые обычно отчетливо диагностируются под электронным микроскопом. В естественном состоянии минерал рентгеноаморфен, а при изучении под электронным микроскопом микродифракционная картина соответствует браннериту различной степени кристалличности. Присутствие титана до 36% (см. таблицу) в шестерной координации определяет характер ИК спектра, в частности обусловливает появление широкой интенсивной полосы в области 450—700 $см^{-1}$ со слабо выраженным максимумом 650 $см^{-1}$. Четырехвалентный уран, исходя из спектров уранинита и синтетической окиси UO_2, дает полосы поглощения с максимумом 450 $см^{-1}$ (рис. 1, *а—в*). В изучаемых образцах эта область, по-видимому, перекрыта полосами поглощения связей Ti—O, что и определяет простую конфигурацию кривой поглощения до и после прогрева (рис. 2, *а*, *б*). Цветовая гамма образцов, принадлежащих этой группе, меняется довольно значительно (черные, коричневые, желтые). Посветление окраски чаще всего сопровождается появлением дополнительного поглощения около 900 $см^{-1}$. Спектральное поглощение этой полосы позволяет идентифицировать ее как колебание уранила (рис. 2, *б*). Несколько отличным от предыдущего является спектр обр. 77/75 (рис. 2, *г*). Основной максимум фиксируется довольно четко при 600 $см^{-1}$.

В интервале 700—900 $см^{-1}$ поглощение значительно понижено. Такое изменение в спектре может быть вызвано уменьшением содержания титана по сравнению с четырехвалентным ураном.

Образцы со значительным содержанием урана и внешне мало отличимые от уранотитанатов в некоторых случаях дают ИК спектры аналогичные ИК спектру рутила (рис. 2, *д*) [7]. Прогрев образцов до 500—700 °С практически ни к каким изменениям не приводит (рис. 2, *е*). В отличие от предыдущих образцов эти образцы не метамиктны и дают рентгенограмму рутила. По сравнению с браннеритом, рассмотренным выше, эти образцы являются полифазными и состоят из рутила и, очевидно, окисла четырехвалентного урана. Отсутствие полос поглощения выше 700 $см^{-1}$ указывает на низкую валентность урана и, в частности, на отсутствие уранильных групп. В данном случае разрушение первичного браннерита приводит к появлению простых окислов и не сопровождается процессом окисления урана.

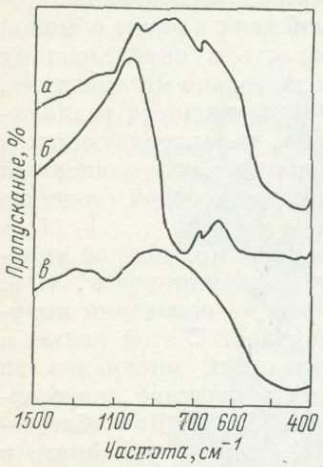


Рис. 1. ИК спектры уранинита и синтетической окиси UO_2.
а — синтетическая окись UO_2; *б* — синтетическая окись UO_2, прокаленная; *в* — уранинит.

Группа желтых полупрозрачных образцов, которые широко развиты в натриевых метасоматитах и содержат, по данным микроанализатора и микрохимического анализа, U, Ti, Si и Ca, имеет ИК спектр, практически идентичный спектру сфена; весьма близки к сфену эти образцы и по рентгенограммам. От эталонного ИК спектра сфена [7] спектры изученных образцов отличаются только значительным содержанием воды (рис. 2, *ж*), обусловливающей появление широкой полосы поглощения в диапазоне 3000—3700 $см^{-1}$ (валентное колебание H_2O) и полосы с максимумом 1650 $см^{-1}$ (деформационное колебание H_2O). Форма вхождения урана в данные образцы остается неясной.

Микрохимический и количественный спектральный анализ образцов

Компоненты	1 (927)	2 (928)		3(940)	4 (736)		5 (743)
	черный	черный			желтый		желтый
U_3O_8	47.0	51.8	—	48.6	38.7	—	67.3
UO_3	—	—	36.52	—	—	24.32	—
TiO_2	26.3	27.3	40.67	26.7	22.8	27.47	0.13
PbO	21.2	18.2	9.23	17.7	12.6	4.45	3.9
SiO_2	0.42	0.30	0.59	0.30	9.6	18.56	12.4
Fe_2O_3	0.29	0.24	1.57	0.26	0.21	1.33	0.06
CaO	0.59	0.58	0.39	0.66	2.3	12.51	1.0
Al_2O_3	—	—	0.03	—	0.24	0.03	0.14
MgO	0.59	0.59	—	0.40	0.01	—	0.06
P_2O_5	—	—	0.47	—	—	0.38	—
ΣTR	—	—	3.43	—	—	—	—
V_2O_3	1.5	1.05	—	1.80	0.6	—	0.68
La_2O_3	0.32	0.41	—	0.28	0.15	—	0.37
Ce_2O_3	1.18	1.01	—	1.13	0.90	—	0.20
Nd_2O_3	0.12	0.47	—	0.80	0.65	—	0.37
Sm_2O_3	0.31	0.10	—	0.25	0.13	—	—
Gd_2O_3	0.22	0.13	—	0.23	0.22	—	—
Dy_2O_3	0.30	—	—	0.31	—	—	—
Nb_2O_3	—	—	0.20	—	—	0.14	—
$\pm H_2O + 1000°$	—	—	6.35	—	—	10.02	—
Σ	100.34	102.18	99.45	99.42	89.11	99.21	85.41

Характер кривой ИК спектра сфена — интенсивное поглощение от 400 до 1000 $см^{-1}$ (рис. 2, *ж*) — при обычной методике съемки не позволяет выявить полосы поглощения, обусловленные наличием каких-либо собственно урановых фаз.

В отдельную группу можно выделить образцы, ИК спектры которых характеризуются четко выраженными двумя отдельными областями поглощения в интервалах 400—600 и 800—1100 $см^{-1}$, типичных для силикатов (рис. 3, *а—з*). Значительная изменчивость конфигурации полос от образца к образцу свидетельствует о непостоянстве их состава, что подтверждается и данными микро-

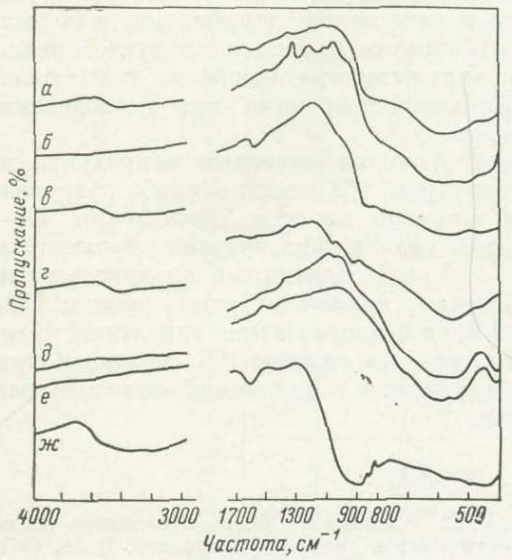


Рис. 2. ИК спектры брайнерита и продуктов его изменения.

а — уранотитанат (обр. 927, черный, желтый, коричневый; обр 940, желтый; обр. 929, светло-коричневый); *б* — уранотитанат после прокаливания (700 °С); *в* — уранотитанат слабо измененный (обр. 743, коричневый; обр. 929, желтый, коричневый; обр. 927, светло-коричневый); *г* — уранотитанат с пониженным содержанием титана (обр. 77/75, обр. 6732); *д* — рутил (обр. 941, черный, желтый; обр. 682, черный); *е* — рутил, прогретый до 500 °С; *ж* — сфен (обр. 736).

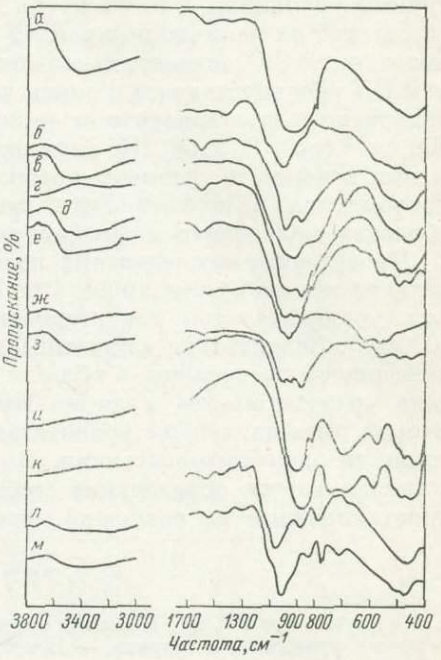


Рис. 3. ИК спектры силикатов и уранатов (?).

а — силикат аморфный (обр. 929-1); *б* — силикат слабо раскристаллизованный (обр. 744, обр. 682, обр. 683, обр. 583); *в* — уранофан? (обр. 743); *г* — уранофан? прокаленный; *д* — силикат уранила (обр. 743); *е* — болтвудит? (обр. 743); *ж* — болтвудит? (обр. 744); *з* — болтвудит лимонно-желтый (обр. 743); *и* — уранат? (обр. 940, коричневый и желтый; обр. 941, обр. 736); *к* — уранат прокаленный; *л* — разложенный коффинит, черный, блестящий (обр. 682); *м* — разложенный коффинит, черный, матовый (обр. 682).

рентгеноспектрального анализа. В большинстве случаев образцы рентгеноаморфны. Слабая раскристаллизация приводит к значительному сглаживанию полос и увеличению интенсивности поглощения в области ОН-колебаний (рис. 3, *а*). Вто же время даже незначительная раскристаллизация дает возможность, если не идентифицировать минерал (в случае отсутствия эталона), то определить соотношение силикатных и уранильных групп, которые устанавливаются по появлению полос поглощения в области 900 $см^{-1}$ (рис. 3, *в*). Судя по ИК спектрам, процесс окисления урановых минералов идет не в строго установленном порядке с образованием конкретных фаз, а дает большой набор промежуточных продуктов с различным соотношением видообразующих атомов, что приводит к появлению для внешне мало различимых зерен образца отличных по конфигурации спектров поглощения (рис. 3, *в—е*), в первую очередь это связано с различным соотношением содержания уранильной группы (полоса около 900 $см^{-1}$) и кремнекислородного радикала (1000 $см^{-1}$).

Среди лимонно-желтых образцов встречаются зерна, которые дают ИК спектр, сходный со спектрами болтвудита (рис. 3, *з*). Некоторые оранжевые образцы имеют спектр, сходный со спектром уранофана (рис. 3, *в*). Весьма

специфичные ИК спектры дают желтые прозрачные образцы (рис. 3, *и—к*), которые, вероятно, следует отнести к уранатам. Они характеризуются очень интенсивной полосой шестивалентного урана с максимумом 920 $см^{-1}$, количество которой явно преобладает по сравнению с другими атомными группировками. Следует отметить интенсивное поглощение в диапазоне 650—750 $см^{-1}$, которое также может быть связано с наличием урана в форме U_3O_8. Характер ИК спектра практически не меняется и при нагревании до 800 °С, что указывает на относительную стабильность этой фазы.

Черные или почти черные блестящие зерна дают довольно четкие дебаеграммы уранинита, в то же время ИК спектры поглощения этих образцов явно указывают на наличие по крайней мере двух фаз: более или менее раскристаллизованную SiO_2 (спектральное положение и форма полос соответствует в основном ИК спектру кварца) и окиси урана (возможно, уранинита), часть которого находится в шестивалентном состоянии и дает полосу поглощения в области 900 $см^{-1}$ (рис. 3, *л*, *м*). По-видимому, эти образцы являются продуктом разложения коффинита, реликты которого обнаружены при измерении показателей преломления и подтверждены данными микродифракции при исследовании образцов под электронным микроскопом.

Проведенные исследования позволили урановые минералы и продукты их разложения систематизировать по ИК спектрам. ИК спектры слабо разрушенных уранотитанатов характеризуются широкой полосой поглощения 400—700 $см^{-1}$. Значительно измененные образцы уранотитанатов дают дополнительную полосу поглощения в области 850—950 $см^{-1}$. Конечными продуктами распада уранотитанатов, судя по ИК спектрам, являются рутил, сфен и UO_2. Второй путь изменения уранотитанатов идет в направлении окисления урана до шестивалентного состояния. В этом случае, по данным ИК спектроскопии, устанавливается образование силикатов уранила с различной степенью раскристаллизации и, возможно, уранатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геворкьян С. В., Поваренных А. С., Ракович Ф. И. ИК-спектры поглощения уранинита и кюрита. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, 1973, № 7, с. 90—106.
2. Геворкьян С. В., Ракович Ф. И., Поваренных А. С. Исследование метамиктных урановых минералов методом ИК-спектроскопии. — Геол. журн., 1973, т. 33, вып. 4, с. 65—75.
3. Копченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А., Быков В. П. К изучению тонкодисперсных уранотитановых минералов из альбититов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 1, с. 73—83.
4. Королев К. Г., Мичута А. К., Полякова В. М., Румянцева Г. В. Минералогия, геологические и физико-химические особенности образования уранотитанатов. М., 1979. 144 с.
5. Ракович Ф. И. О титанатах урана сложного состава. — Геол. журн., 1968, т. 28, вып. 2, с. 115—118.
6. Сидоренко Г. А. Кристаллохимия минералов урана. М., 1978. 216 с.
7. Moenke H. Mineralspektren, I—II, Berlin, Akad., Verlag, 1962—1966.

В. М. Хоменко, А. Н. Платонов, Э. В. Польшин, Р. И. Сироштан, Н. И. Половко

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ОРТОПИРОКСЕНОВ МЕТОДАМИ КОЛОРИМЕТРИИ, ОПТИЧЕСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Высокожелезистые ортопироксены — гиперстены, эвлиты и ферросилиты — являются одними из ведущих породообразующих минералов железистых пород гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Несмотря на значительные успехи в изучении особенностей химического состава пироксенов этого ряда в различных минеральных ассоциациях [1—4, 7, 10], многие детали конституции и свойств высокожелезистых ортопироксенов, информативные с генетиче-

Таблица 1

Химический состав и формульные содержания ионов переходных металлов (на 6 атомов кислорода) в ортопироксенах железистых пород

Номер анализа	Номер образца	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	П. п. п.	H_2O^-	Σ	f	Ti	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn
1	18510/222	50.44	0.05	1.40	0.09	28.70	1.23	16.90	1.12	0.10	0.05	—	0.20	100.28	49.0	0.002	0.005	0.913	0.039
2	109/111	49.59	0.02	1.67	1.05	29.35	1.45	16.05	0.07	0.17	0.04	0.86	0.11	100.46	50.6	0.001	0.031	0.952	0.048
3	18510/100	50.60	0.10	0.18	1.96	25.92	1.84	17.74	0.48	0.12	0.22	0.40	—	99.56	45.1	0.003	0.112	0.828	0.059
4	466/301	49.90	0.21	1.45	3.84	27.94	0.98	15.51	0.24	—	0.18	0.07	0.03	100.35	50.3	0.006	0.215	0.867	0.031
5	356/511	48.62	0.03	0.58	0.19	37.93	0.28	10.86	0.98	—	0.04	0.87	0.07	100.45	66.6	0.001	0.005	1.289	0.007
6	18510/153	48.42	0.02	—	2.23	34.03	2.10	12.21	0.78	0.25	0.10	0.07	0.10	100.31	61.6	0.001	0.080	1.146	0.049
7	14715/309	46.10	0.05	1.03	—	46.83	0.08	4.52	0.84	0.10	0.16	0.20	—	99.91	85.4	0.002	—	1.643	0.003
8	13910/284	47.00	0.04	0.90	—	45.10	0.19	6.33	0.14	0.10	0.18	0.38	0.12	100.48	80.0	0.001	—	1.557	0.007
9	105/233	46.75	0.08	—	—	46.66	0.12	4.00	2.08	2.00	—	—	0.63	100.33	86.7	0.003	—	1.654	0.005
10	14713/237	47.45	0.03	0.87	0.38	41.92	0.22	7.60	1.12	0.10	0.18	0.32	—	100.19	76.3	0.001	0.010	1.476	0.008
11	141/196	45.56	0.12	1.06	0.35	46.98	0.08	3.76	1.26	0.08	0.04	0.58	—	99.87	87.8	0.002	0.010	1.696	0.003
12	146/67	46.49	0.02	—	1.55	45.17	0.11	5.01	0.84	0.15	0.05	0.80	0.07	100.31	83.6	0.001	0.096	1.585	0.005

Примечание. Анализы выполнены в химической лаборатории ИГФМ АН УССР. Аналитики Р. Л. Левина (ан. 2–5, 9, 11, 12), Б. В. Мирская (ан. 7, 8, 10), С. Г. Лопата (ан. 1) и О. П. Красюк (ан. 6).

ской точки зрения, заслуживают более пристального внимания [9]. Речь, в частности, идет об исследовании характера распределения видообразующих катионов по неэквивалентным позициям структуры ромбических пироксенов, природе окраски и плеохроизма последних и т. п. Эти задачи могут быть решены с помощью современного методического аппарата физики минералов, что обусловливает актуальность комплексного изучения высокожелезистых ортопироксенов методами колориметрии и спектроскопии.

Нами выполнены экспериментальные исследования, целью которых было выявление набора кристаллохимических факторов, обусловливающих окраску и плеохроизм, а также изучение зависимостей типа состав—оптико-спектроскопические параметры для железистых членов ряда энстатит—ферросилит. В соответствии с решаемыми задачами была подобрана выборка ортопироксенов и определен комплекс методов исследования.

Всего было изучено 12 образцов ромбических пироксенов из железистых пород различных районов Украинского щита — Приазовья (скв. 105, 141, 356, 466), Побужья (скв. 18510), Орехово-Павлоградской зоны (скв. 109, 146) и Правобережного района Криворожско-Кременчугской зоны (скв. 13910, 14713, 14715) с величиной частной железистости $Fe^{2+} \cdot 100/Fe^{2+}+Mg$ (f) от 45 до 88. Вмещающие породы представлены двупироксеновыми итабиритами (обр. 109/1118, 18510/153, 356/511, 14713/237), эвлизитами (обр. 105/233, 141/196) и таконитами (обр. 466/301, 146/67, 13910/284, 14715/309, 18510/100, 18510/222). Химический состав пироксенов приведен в табл. 1.

Съемка поляризованных спектров оптического поглощения производилась в диапазоне 380—2300 нм по направлениям осей оптической индикатрисы Ng, Nm и Np, совпадающим для ромбических пироксенов с кристаллографическими осями c, a и b соответственно. Для этого в шлифах выбирались разрезы, параллельные плоскостям (100) и (010). Колориметрические параметры λ_k (длина волны основного цветового тона) и p_e (насыщенность основного цветового тона) рассчитывались из спектров оптического поглощения на ЭВМ М-6000 по специальной программе «Цвет-4». Коэффициент перевода толщины $k=17$ обеспечивает при нормальной толщине шлифа пересчет цветовых характеристик на толщину образца 0.5 мм. Величины $\Delta\lambda_k$ и Δp_e определялись как разность параметров λ_k и p_e в разных поляризациях.

Для получения мессбауэровских спектров образцы ортопироксенов снимались в виде порошков при температуре жидкого азота на ЯГР спектрометре, работающем в режиме линейного изменения скорости. Спектры накапливались в 256 каналах амплитудного анализатора. Точность задания скорости 0.005 мм/с, линейность шкалы скоростей $\approx$0.1%. Разрешение по скорости 0.02 мм/с в измеряемом диапазоне скоростей. Спектры калибровались по спектру фольги α-Fe. Нуль скоростей определялся по центру ЯГР спектра нитропруссида натрия.

Таблица 2

Интерпретация полос в спектрах оптического поглощения ортопироксенов железистых пород

Энергия полосы, $см^{-1}$	Поляризация (направление максимального проявления)	Ион или группа ионов, вызывающая поглощение	Электронный переход
23200	α ($\parallel Np$)	Fe^{2+}_{6}	$^5D \rightarrow {}^3H$
22200	То же	Fe^{3+}_{6}	$^6A_1 \rightarrow {}^4E,\ {}^4A_1$
21300 20600 19800 18200	γ ($\parallel Ng$)	Fe^{2+}_{6}	Запрещенные d—d переходы
16000—13500	То же	Fe^{2+}_{6}—Fe^{3+}_{6}	Перенос заряда (обменно-связанные пары)
11000—10800	» »	Fe^{2+}_{6} (M1)	$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$
10900—10600	α	Fe^{2+}_{6} (M2)	
8400	γ	Fe^{2+}_{6} (M1)	
5000—4700	β ($\parallel Nm$)	Fe^{2+}_{6} (M2)	

Спектры обрабатывались на ЭВМ по методу наименьших квадратов. Результаты обработки при условии разложения спектров на два дублета, соответствующих ионам Fe^{2+} в позициях M1 и M2, даны в табл. 3. Точность определения параметров δ и $\Delta \approx 0.02$ мм/с. При обработке накладывалось единственное условие — равенство площадей пиков в каждом дублете, так как предполагалось, что порошки образцов полностью разориентированы и отсутствует асимметрия, связанная с эффектом Корягина—Гольданского. При пересчете площадей на формульные количества железа в каждой позиции коэффициенты поглощения без отдачи (f') принимались одинаковыми для обеих позиций.

На рис. 1 приведены поляризованные оптические спектры трех образцов высокожелезистых ортопироксенов, отличающиеся по набору полос поглощения и характеру плеохроизма, что, как будет показано ниже, обусловлено конституционными различиями этих образцов. Большинство оптических спектров изученных образцов по своей конфигурации близки к спектру обр. 12. Интерпретация оптических спектров поглощения высокожелезистых ортопироксенов дана в табл. 2.

Оптические спектры поглощения ортопироксенов изучали Дж. Бернс [14], У. А. Рансиман и др. [21], Д. С. Голдман и Г. Р. Россман [15—17]. Основное разногласие вызывает интерпретация полосы в районе 630—720 нм (16000—13500 $см^{-1}$), характер поляризации которой, как будет показано ниже, определяет плеохроизм ромбических пироксенов. Одни исследователи связывают эту полосу с процессом переноса заряда в парах Fe^{2+}—Fe^{3+} [14], другие — с высокоэнергетической компонентой перехода $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} в позиции M1 [17]. В этой же работе предпринята попытка определения заселенности позиций пироксеновой структуры, основанная на использовании зависимости интенсивности полос при 1000 и 2000 нм от концентрации Fe^{2+} в полиэдрах M2.

В отношении полосы поглощения при 630—720 нм мы считаем, что ее появление вызвано переносом заряда в обменно-связанных парах Fe^{2+}—Fe^{3+}. В пользу этого свидетельствует ее поляризационная зависимость, большая ширина (в два раза больше, чем у полос d—d переходов), а также слишком высокоэнергетическое положение для полосы ионов Fe^{2+} в позиции M1. В то же время коротковолновой сдвиг полосы при 1000 нм в γ-поляризации (рис. 1), ее интенсивность и положение в спектре позволяют отнести эту полосу к высокоэнергетической компоненте перехода $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} (M1). Наблюдавшийся эффект уменьшения этой полосы при разупорядочении ионов Fe^{2+} в экспериментах с прогревом образцов (Goldman, Rossman, 1979) можно объяснить уменьшением вклада в нее полосы Fe^{2+} (M2), обладающей гораздо большим коэффициентом молярной экстинкции.

В ближней ИК области спектров ромбических пироксенов железистых пород наблюдаются также узкие пики в области 1400 и 1700 нм, усложняющие полосы d—d переходов в ионах Fe^{2+} (рис. 1). Пик при 1400 нм является обертоном валентных колебаний гидроксильных групп, а поглощение при 1700 нм вызывает составная полоса валентных колебаний молекул воды и решеточных колебаний.

Известно, что положение полос d—d переходов в спектрах оптического поглощения силикатов определяется электронной конфигурацией иона переходного металла, расстояниями металл—лиганд и симметрией позиции. Поэтому в рядах минералов с совершенным изоморфизмом, в том числе и пироксенов, по мере постепенного изменения состава, размеров и формы структурных единиц должны меняться также и оптико-спектроскопические параметры. Такие зависимости были изучены ранее для лунных пижонитов и пижонит-авгитов [18]. Вхождение ионов Fe^{2+} в структуру ортопироксена увеличивает размеры полиэдров M2 и M1, а также изменяет симметрию M2-позиции, уменьшая при этом энергию d—d переходов.

На основании полученных спектроскопических данных нами были построены диаграммы типа состав—энергия для полос при 1000 нм в α-(Fe^{2+}M2) и γ-(Fe^{2+}M1) поляризациях и для полосы при 2000 нм (Fe^{2+}M2) (рис. 2). Все три полученные зависимости однотипны и имеют линейный характер. Наиболее четкая корреляция с величиной частной железистости f наблюдается для полосы при 1000 нм в γ-поляризации, отвечающей коротковолновому переходу

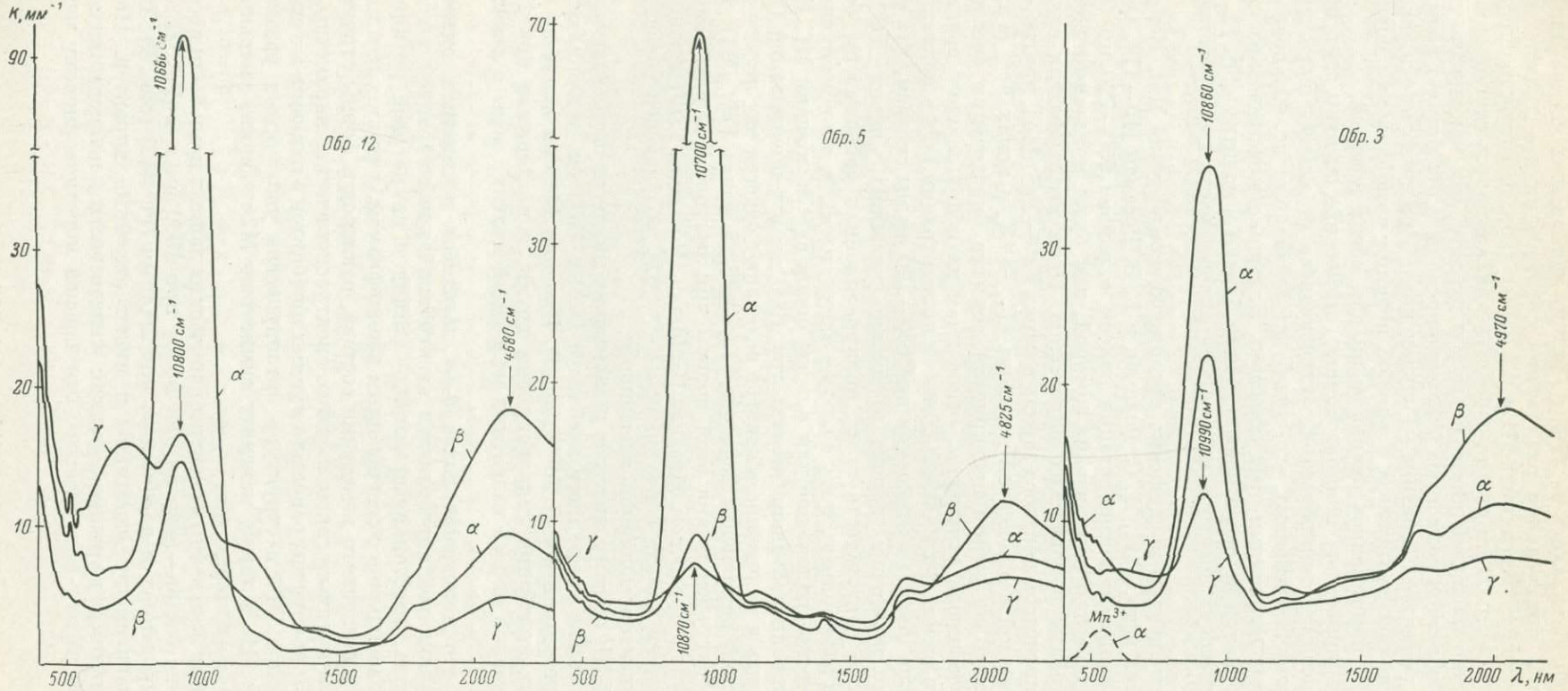


Рис. 1. Спектры оптического поглощения высокожелезистых ортопироксенов с различным характером и интенсивностью плеохроизма.

Поляризации: α — $E \parallel Np$, β — $E \parallel Nm$, γ — $E \parallel Ng$. Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} (M1). Эта зависимость вполне пригодна для экспрессного определения состава ромбических пироксенов.

Для позиций M2 была рассчитана также величина силы кристаллического поля D_q по формуле

$$10Dq = \frac{A_1 + A_2}{2} - 1370 \text{ см}^{-1},$$

где A_1 и A_2 — соответственно энергии полос при 1000 и 2000 нм перехода $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в ионах Fe^{2+} (M2); 1370 $см^{-1}$ — величина расщепления уровня

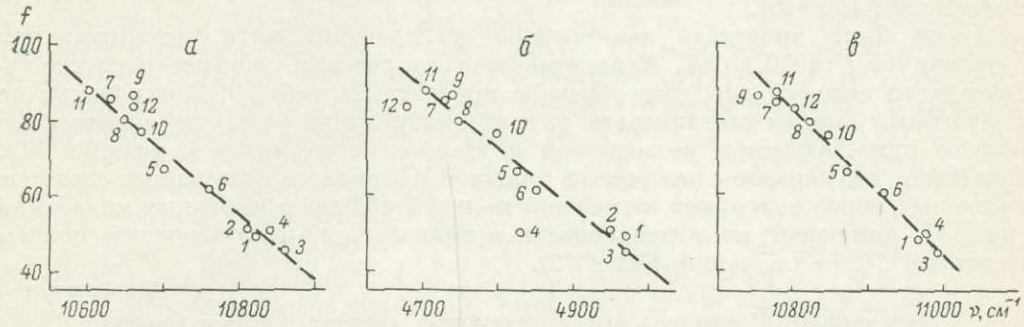


Рис. 2. Зависимость энергий полос поглощения от железистости ортопироксенов.

а — для полосы при 1000 нм в α-поляризации (Fe^{2+}M2); *б* — для полосы при 2000 нм (Fe^{2+}M2); *в* — для полосы при 1000 нм в γ-поляризации (Fe^{2+}M1). Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

$^5T_{2g}$ [14]. Учитывая вероятное отклонение бароцентра уровня ^5E_g от рассчитанных значений вследствие сильного искажения позиции M2, к полученным величинам Dq следует относиться с осторожностью, однако характер изменения силы кристаллического поля в зависимости от состава ромбических пироксенов (рис. 3) они отражают верно.

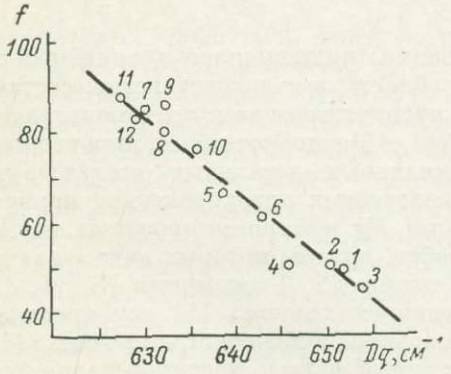


Рис. 3. Зависимость силы кристаллического поля в позиции M2 от железистости ромбических пироксенов.

Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

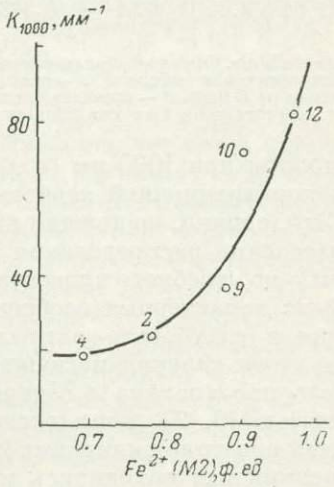


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы при 1000 нм в β-спектрах ортопироксенов от концентрации ионов Fe^{2+} в позиции M2.

Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

Особый интерес представляет вопрос об использовании данных оптической спектроскопии для выявления характера распределения ионов Fe^{2+} по M1 и M2 позициям. Принципиальная возможность решения этой задачи заключена в различном спектральном положении полос Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2). Однако значительные отличия в коэффициентах молярной экстинции и изменения последних с концентрацией ионов железа исключают прямое определение засе-

ленности позиций по отношению интенсивностей полос поглощения Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2). Более перспективным путем решения этой задачи представляется использование концентрационных зависимостей интенсивности полос поглощения ионов Fe^{2+} в одной из позиций, обычно M2. Этот подход был применен Д. С. Голдманом и Г. Р. Россманом [17] на основании изучения оптических спектров четырех ортопироксенов, для которых из данных химического анализа было определено распределение железа по позициям; американские исследователи пришли к выводу о линейном характере зависимости интенсивности полосы поглощения при 2000 нм от концентрации Fe^{2+} в M2 и нелинейном — полосы при 1000 нм.

Нами было проведено аналогичное исследование пяти ортопироксенов с величиной f от 50 до 85. Параметры мессбауэровских спектров и расчет заселенности позиций для этих образцов приведены в табл. 3. Построенные по полученным данным диаграммы не выявили корреляции между интенсивностью полосы при 2000 нм и количеством двухвалентного железа в позиции M2. Возможно, это связано с наличием в ближней ИК области полученных спектров составных полос валентных колебаний молекул воды и решеточных колебаний (рис. 1), влияющие на интенсивность низкочастотной составляющей полосы перехода $^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ионов Fe^{2+} (M2).

Таблица 3

Параметры ЯГР спектров высокожелезистых ортопироксенов и характер распределения ионов Fe^{2+} по неэквивалентным позициям в изученных образцах

Номер образца	M1					M2				
	δ	Δ	Γ	S	Fe^{2+}, ф. ед.	δ	Δ	Γ	S	Fe^{2+}, ф. ед.
2	1.54	2.97	0.31	0.179	0.170	1.51	2.05	0.33	0.821	0.782
4	1.53	2.99	0.35	0.202	0.175	1.51	2.06	0.33	0.798	0.692
9	1.55	3.04	0.35	0.468	0.774	1.50	1.96	0.31	0.532	0.880
10	1.54	3.05	0.31	0.387	0.571	1.51	2.00	0.33	0.613	0.905
12	1.54	3.04	0.31	0.388	0.615	1.50	2.01	0.31	0.612	0.970

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 1. δ — изомерный сдвиг относительно нитропруссида натрия; Δ — квадрупольное расщепление; Γ — ширина линии поглощения; все величины даны в мм/с. S — площадь соответствующего дублета в спектре. Количество формульных единиц Fe^{2+} рассчитано на 6 атомов кислорода.

Для полосы при 1000 нм (в α-поляризации) подтвердился нелинейный характер концентрационной зависимости в области высокожелезистых составов (рис. 4). Это, однако, не должно являться препятствием на пути использования ее для выяснения распределения ионов Fe^{2+} и Mg по позициям пироксеновой структуры, но требует проведения специальных детальных исследований.

Одной из характерных особенностей железистых ортопироксенов является плеохроизм в голубовато-зеленых тонах по Ng и буровато-розовых по Np. Изучению этого явления посвящен ряд работ, авторы которых связывали интенсивность плеохроизма с содержанием титана [20], алюминия [8, 11, 13], железистостью [6, 7], комплексным изменением химизма [1] или вростками мельчайших пластинок клинопироксена в матрице ромбического пироксена [19]. Однако всякий раз находились многочисленные факты, противоречащие этим предположениям.

Последняя и, вероятно, наиболее обстоятельная попытка установить связь интенсивности плеохроизма с химическим составом ортопироксенов была предпринята в монографии «Породообразующие пироксены Украинского щита» [10]. Статистический анализ не выявил корреляции плеохроизма ни с железистостью, ни с количеством и распределением по позициям глинозема, ни с содержанием кальция. Это привело коллектив авторов к выводу, что природа плеохроизма скрывается за распределением катионов по структурным позициям, и решение этого вопроса следует искать с помощью физических методов. На основании изучения спектров оптического поглощения двух плеохроирующих образцов и мессбауэровского спектра одного из них был сделан вывод, что плеохроизм ортопироксенов железистых пород определяется ди-

хроичной полосой перелоса заряда обменно-связанных пар Fe^{2+} (M2)—Fe^{3+} (M1). Как отмечалось выше, в настоящей работе эта полоса приписана переносу заряда в парах Fe^{2+} (M1)—Fe^{3+} (M1) (табл. 2).

Нами было проведено детальное исследование плеохроизма ортопироксенов с использованием количественных цветовых характеристик [2]. В табл. 4 приведены колориметрические параметры λ_k, p_c, $\Delta\lambda_k$ и Δp_c изученных образцов. По этим величинам была построена цветовая диаграмма, на которой в координатах λ_k—p_c нанесены векторы плеохроизма П, соединяющие точку цветности образца по Ng с точкой цветности его по Np (рис. 5).

Плеохроизм высокожелезистых ромбических пироксенов характеризуется схемой полихроизма λ_k : Ng 510—580 нм, Np 575—595 нм и схемой абсорбции p_c : $Ng < Np$ при значениях p_c (Ng) 0.35—0.90 отн. ед. и p_c (Np) 0.80—0.98 отн. ед. Таким образом, хорошо видно, что основной вклад в величину плеохроизма вносят изменения окраски по Ng.

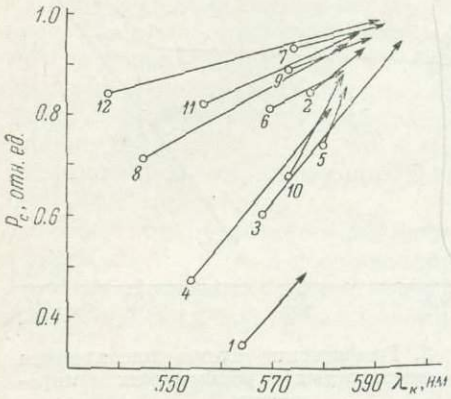


Рис. 5. Векторы плеохроизма железистых ортопироксенов.

Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

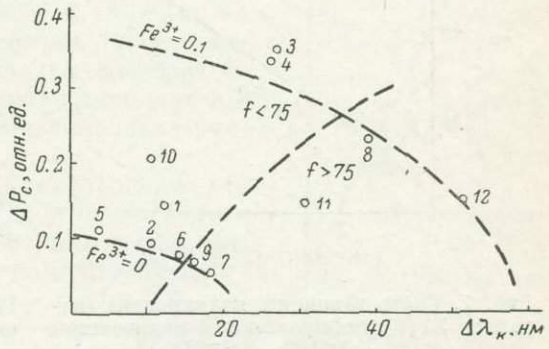


Рис. 6. Изменение величины плеохроизма ортопироксенов в зависимости от железистости и содержания Fe^{3+} (в ф. ед.).

Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

Учитывая различное качество шлифов (разную толщину предметных и покровных стекол, разное качество канадского бальзама), при исследовании корреляционных зависимостей величины плеохроизма от кристаллохимических особенностей образцов использовались в основном параметры $\Delta\lambda_k$ и Δp_c, характеризующие длину и направление вектора и не испытывающие существенного искажения вследствие перечисленных причин (рис. 6).

Сравнительный анализ спектров оптического поглощения и значений параметров $\Delta\lambda_k$, Δp_c (рис. 1, табл. 4) подтверждает, что основным фактором, обусловливающим плеохроизм большинства образцов ортопироксенов, являются поляризационные свойства наиболее интенсивной в видимой области спектра полосы в диапазоне 630—720 нм. Появление этой полосы в γ-спектре вызывает зеленую окраску образца, а ее интенсивность оказывает определяющее влияние на величину плеохроизма (рис. 5).

Учитывая вышесказанное, для уточнения природы этой полосы нами были построены корреляционные диаграммы, по одной из осей которых откладывались значения $\Delta\lambda_k$, а по другой — количество ионов Fe^{3+} и пар Fe^{2+} (M1)—Fe^{3+} (M1) и Fe^{2+} (M2)—Fe^{3+} (M1) на шесть атомов кислорода. Количество пар рассчитывалось как вероятность нахождения в соседних позициях структуры разновалентных ионов железа при неупорядоченном распределении их по позициям M1 и M2. При этом предполагалось, что все ионы Fe^{3+} находятся в M1 позициях, а распределение ионов Fe^{2+} определялось из мессбауэровских спектров (табл. 3). Тогда вероятность образования пар можно рассчитать по формуле вероятности совместного наступления двух взаимно независимых событий [5]:

$$P_{(П)} = P_{(А)} \cdot P_{(В)},$$

где $P_{(П)}$ — вероятность нахождения в соседних позициях структуры ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}; $P_{(А)}$ — вероятность того, что взятая наугад позиция M1 заселена Fe^{3+}; $P_{(В)}$ — вероятность события, заключающегося в том, что в соседней M1 (M2) позиции будет находится ион Fe^{2+}.

Построенные диаграммы показали отсутствие корреляции интенсивности плеохроизма с формульным содержанием Fe^{3+} и количеством пар Fe^{2+} (M2)—Fe^{3+} (M1). В то же время была выявлена хорошая связь величины $\Delta\lambda_k$ с количеством пар Fe^{2+} (M1)—Fe^{3+} (M1) (рис. 7). Выпадение из этой зависимости обр. 9, в котором по данным химического анализа не обнаружено трехвалентного железа, связано, скорее всего, с недостаточной точностью определения Fe_2O_3 в ортопироксенах [10].

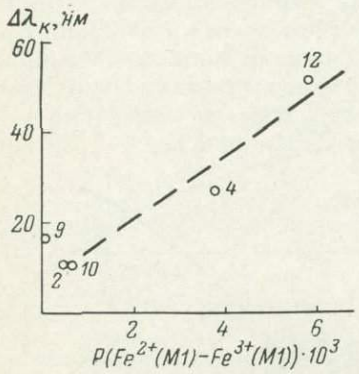


Рис. 7. Связь величины полихроизма (параметр $\Delta\lambda_k$) ортопироксенов с количеством пар Fe^{2+}(M1)—Fe^{3+}(M1).

Номера образцов совпадают с номерами анализов в табл. 1.

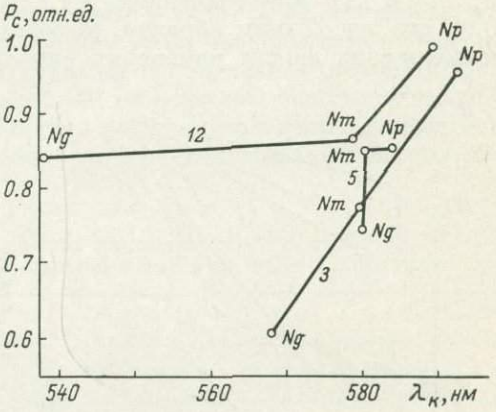


Рис. 8. Графические схемы плеохроизма высокожелезистых ромбических пироксенов.

Поляризованные спектры оптического поглощения этих образцов приведены на рис. 1.

Таким образом, колориметрические исследования подтверждают правильность сделанного нами на основании анализа спектроскопических характеристик вывода о преимущественном вкладе в полосу 630—720 нм процессов переноса заряда между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в M1 позициях.

Сопоставляя величины векторов **П** (рис. 5, 6) с химическим составом образцов (табл. 1), можно заметить, что при увеличении железистости (а следовательно, и интенсивности края полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}, Fe^{3+}$ в спектрах оптического поглоще-

Таблица 4

Колориметрические параметры ортопироксенов железистых пород

Номер образца	λ_k, нм			p_c, отн. ед.			$\Delta\lambda_k$, нм	Δp_c, отн. ед.
	$\parallel Np$	$\parallel Nm$	$\parallel Ng$	$\parallel Np$	$\parallel Nm$	$\parallel Ng$		
1	576.5	564.9	564.2	0.487	0.373	0.345	12.3	0.142
2	588.2	—	577.5	0.935	—	0.843	10.7	0.092
3	595.3	579.8	568.0	0.950	0.774	0.602	27.3	0.348
4	580.8	574.9	554.2	0.806	0.775	0.472	26.6	0.334
5	584.2	580.6	579.9	0.850	0.848	0.740	4.3	0.110
6	583.7	579.8	569.4	0.887	0.904	0.811	14.3	0.076
7	592.6	590.1	574.2	0.982	0.965	0.930	18.4	0.052
8	583.9	—	544.7	0.938	—	0.710	39.2	0.228
9	589.3	582.2	573.1	0.955	0.888	0.888	16.2	0.067
10	583.8	581.7	573.1	0.881	0.760	0.676	10.7	0.205
11	587.5	579.0	556.7	0.966	0.875	0.820	30.8	0.146
12	589.8	578.8	538.1	0.987	0.862	0.841	51.7	0.146

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1. $\Delta\lambda_k = \lambda_k(\parallel Np) - \lambda_k(\parallel Ng)$; $\Delta p_c = p_c(\parallel Np) - p_c(\parallel Ng)$.

ния) вектор **П** разворачивается вправо за счет роста значений p_c ($\| Ng$). Это позволило выделить на рис. 6 поля плеохроизма для образцов с величиной частной железистости f больше и меньше 75.

Достаточно четко проявляется также увеличение параметров $\Delta\lambda_k$ и Δp_c при росте содержания Fe^{3+}, на что указывает форма линий, ограничивающих на рис. 6 поля плеохроизма образцов с содержанием Fe^{3+}, равным 0 и 0.1 на шесть атомов кислорода. Для образцов разной железистости этот эффект выражен по-разному (изменяется отношение $\Delta\lambda_k/\Delta p_c$), что обусловлено увеличением количества пар Fe^{2+}—Fe^{3+} (при постоянном содержании Fe^{3+}) с ростом железистости. Вероятно, определенную роль здесь играет и «облегчение» процессов делокализации электрона при окружении иона Fe^{3+} несколькими ионами Fe^{2+} в M1 и M2 позициях. Соответственно изменяется относительный вклад в окраску ортопироксенов по Ng полосы при 630—720 нм и длинноволнового края полос $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, Fe^{3+}.

Однако эти основные тенденции внутри близких по составу групп пироксенов часто нарушаются, что может свидетельствовать как о погрешностях химического анализа и колориметрических измерений (вследствие незначительных отклонений изучавшихся разрезов от плоскостей (100) и (010)), так и о наличии дополнительных факторов, определяющих детали плеохроизма ромбических пироксенов.

Это особенно касается различий в плеохроизме образцов по Np, т. е. в поляризации, где исчезает полоса обменно-связанных пар Fe^{2+}—Fe^{3+}. Сравнительный анализ оптических спектров и колориметрических парамет-

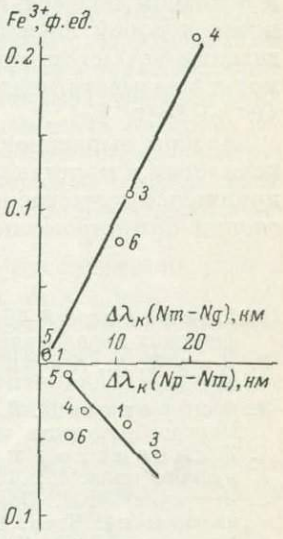


Рис. 9. Влияние трехвалентного железа и марганца на плеохроизм гиперстенов при близких величинах железистости последних.

Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1.

ров $\Delta\lambda'_k$ ($\lambda_k(Np)$—$\lambda_k(Nm)$) и $\Delta\lambda''_k$ ($\lambda_k(Nm)$—$\lambda_k(Ng)$) и их сопоставление с содержанием в образцах переходных металлов (рис. 1, 8, табл. 1) позволили предположить влияние ионов Mn^{3+} на величину $\Delta\lambda'_k$ и соответственно на плеохроизм ортопироксенов по Np. Наши наблюдения над характером плеохроизма акцессорных марганецсодержащих сподуменов свидетельствуют, что максимальную интенсивность полосы поглощения иона Mn^{3+} имеют в поляризации, параллельной оси b структуры пироксенов, совпадающей для ортопироксенов с направлением оси Np оптической индикатрисы. Появление полос поглощения Mn^{3+} в диапазоне 500—550 нм вызывает изменение конфигурации α-спектра марганецсодержащих образцов (рис. 1, *а*), что приводит к усилению розовых оттенков по Np.

Чтобы проверить это предположение, для группы гиперстенов с близкой железистостью нами были построены зависимости $\Delta\lambda_k$ (Np—Nm) от содержания марганца и $\Delta\lambda_k$ (Nm—Ng) от содержания трехвалентного железа. Как видно из рис. 9, прослеживается хорошая корреляция величины $\Delta\lambda_k$ (Np—Nm) с содержанием марганца. Еще лучше проявлена зависимость полихроизма $\Delta\lambda_k$ (Nm—Ng) от содержания Fe^{3+}: количество пар Fe^{2+}—Fe^{3+} в образцах с близкой железистостью будет определяться в основном количеством ионов Fe^{3+}.

Более сложная ситуация характерна для эвлитов и ферросилитов. Учитывая малые и относительно выдержанные содержания в них титана и марганца, различия в плеохроизме по Np для этой группы ортопироксенов следует связывать, очевидно, с вкладом полос обменно-связанных пар Fe^{2+} (M2)—Fe^{3+} (M1), которые могут проявляться в Np-поляризации.

Подводя итог анализу оптико-спектроскопических и колориметрических параметров высокожелезистых ортопироксенов, можем сделать следующие выводы.

1. Установлен линейный характер зависимости энергии полос поглощения при 2000 и 1000 нм (α- и γ-поляризации) и силы кристаллического поля для позиции M2 от железистости ромбических пироксенов. Наиболее четкая корреляция наблюдается для полосы при 1000 нм в γ-спектрах, что позволяет использовать эту зависимость для экспрессного определения состава железистых пироксенов, в том числе в стандартных петрографических препаратах (шлифах).

2. Подтвержден нелинейный характер концентрационной зависимости интенсивности полос ионов Fe^{2+} в позиции M2 для высокожелезистых эвлитов и ферросилитов, что затрудняет использование этих полос для изучения распределения Fe^{2+} и Mg в структуре ортопироксенов.

3. Количественное исследование окраски высокожелезистых ромбических пироксенов в поляризованном свете показало, что их плеохроизм определяется в основном полосой переноса заряда в парах Fe^{2+} (M1)—Fe^{3+} (M1), интенсивность которой зависит от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, а также от распределения Fe^{2+} *по позициям. Второстепенное влияние на величину плеохроизма* могут оказывать центры Mn_6^{3+}, Fe^{2+} (M2)—Fe^{3+} (M1) и полоса переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$, Fe^{3+}.

Авторы выражают признательность профессору К. Лангеру (Институт минералогии и кристаллографии Технического университета Западного Берлина), принявшему участие в обсуждении теоретических вопросов оптической спектроскопии ортопироксенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глевасский Е. Б., Есипчук К. Е., Цуканов В. А. Пироксены метаморфических пород Приазовья. — Геол. журн., 1973, т. 33, вып. 1, с. 42—51.
2. Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Д. *Породообразующие минералы.* Т. 2. М., 1965. 240 с.
3. Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. М., 1971. 354 с.
4. Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля. М., 1974. 120 с.
5. Жуков Н. Н. Вероятностно-статистические методы анализа геолого-геофизической информации. Киев, 1975. 304 с.
6. Костюк В. П. *Парагенетический анализ кристаллических пород Подолии в районе* Винницы. Киев, 1955. 112 с.
7. Кравченко Г. Л. Пироксены из железистых кварцитов Приазовского массива. — Геол. журн., 1971, т. 31, вып. 3, с. 56—64.
8. Лутц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. М., 1964. 123 с.
9. Матковский О. И., Литвинович А. Р. Пироксены метаморфических пород Украинского щита. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1978. № 32/2, с. 105—107.
10. Породообразующие пироксены Украинского щита. Киев, 1979. 228 с.
11. Хмарук Т. Г., Щербаков І. Б. *Чернокіти Західного Приазов"я.* — Геол. журн. 1965, т. 25, вип. 5, с. 44—52.
12. Хоменко В. М., Платонов А. Н. Опыт количественной оценки плеохроизма минералов (на примере клинопироксенов). — Минер. журн., 1981, т. 3, № 5, с. 3—12.
13. Щербаков И. Б. О фациальных особенностях породообразующих минералов Среднего Побужья. — Конституция и свойства минералов, 1966, вып. 1, с. 46—52.
14. Burns R. G. Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge, 1970. 224 p.
15. Goldman D. L., Rossman G. R. Idenditification of a mid-infrared electronic absorption band of Fe^{2+} in the distorted M(2) site of orthopyroxene, (Mg, Fe) SiO_3 — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 41, N3, p. 474—475.
16. Goldman D. S., Rossman G. R. The spectra of iron in orthopyroxene revisited: The splitting of the ground state. — Amer. Miner., 1977, v. 62, p. 151—157.
17. Goldman D. S., Rossman G. R. Determination of quantitative cation distribution in orthopyroxenes from electronic absorption spectra. — Phys. and Chem. Miner., 1979, v. 4, N 1, p. 43—53.
18. Hazen R. M., Bell P. M., Mao H. K. Effects of compositional variation on absorption spectra of lunar pyroxenes. — Proc. Lunar Planet. Aci. Conf. 9th, 1978, v. 3, p. 2919—2934.
19. Howie R. A. The geochemistry of charnockite series of Madras, cludia. — Proc. Edingurg, 1955, v. 62, N 18, pt. 3, p. 755—768.
20. Kuno H. Study of orthopyroxenes from volkanic rocks. — Amer. Miner., 1954, v. 39, N 1—2, p. 30—46.
21. Ruceiman W. A., Sengupta D., Marshall M. The polarized spectra of iron in silicates. I Enstatite. — Amer. Miner., 1973, 58, p. 444—450.

Г. В. Кузнецов, А. Н. Таращан, В. Г. Максимчук

ОБ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ. ПРИРОДА ЦЕНТРОВ И ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Исследования люминесценции полевых шпатов, особенно термо- и рентгенолюминесценции, получили в последнее время широкое распространение в связи с использованием люминесцентных характеристик в качестве типоморфных корреляционных признаков и поисковых критериев. Перспективность и эффективность практического использования этих характеристик в значительной мере определяется надежностью вещественно-структурной интерпретации всего комплекса центров люминесценции, выявлением обоснованной причинно-следственной связи микроструктурных состояний минерала с физико-химическими условиями его формирования. Отсюда следует, что реальный путь к познанию генетической информативности люминесценции минералов предполагает решение такой сложной задачи, как надежная интерпретация всех фиксируемых в спектрах излучения полос с построением конкретных моделей центров, исследование концентрационных зависимостей и характера влияния на спектроскопические свойства отдельных центров внешних воздействий и, наконец, установление общих закономерностей распределения центров люминесценции в генетических разновидностях минерала.

Хорошо известно, что установление физической природы люминесценции и идентификация центров излучения даже в искусственных активированных соединениях, а тем более в минералах, является довольно трудной задачей. Во многих случаях модели центров представляются верными лишь для данного этапа исследований и при дальнейшем накоплении экспериментальных фактов могут существенно уточняться, модифицироваться и даже заменяться альтернативными.

Для щелочных полевых шпатов, обладающих люминесценцией в широком спектральном диапазоне (200—900 нм) [9], особенно серьезное значение, на наш взгляд, имеет выяснение природы ультрафиолетовой полосы излучения (λ_{max}= 285—295 нм), оказавшейся весьма информативной в генетическом и геохимическом плане.

Впервые ультрафиолетовая полоса излучения полевых шпатов была обнаружена при излучении спектров люминесценции интенсивно окрашенных амазонитов, для которых характерны высокие содержания свинца. Эта полоса была приписана излучению ионов Pb^{2+}, замещающих ионы K^+, на основании ряда фактов, основными из которых являются [8]:

— совпадение спектральных положений полос поглощения ионов (λ_{max}= =255 нм) и возбуждения центров люминесценции (λ_{max}=285 нм);

— наблюдавшаяся близкая к прямой зависимость интенсивности полосы излучения от концентрации примесного свинца в образцах амазонита;

— параллельное увеличение интенсивности полос поглощения и излучения при прокаливании образцов до температуры 500—550 °С, при которой происходит обесцвечивание амазонита. Эффект увеличения интенсивности полос объяснялся увеличением концентрации оптически активных центров Pb^{2+} за счет термической ионизации центров Pb^+:

$$(Pb^+ — e^- \longrightarrow Pb^{2+});$$

— уменьшение активаторного поглощения при рентгенизации образцов, так называемый эффект отрицательного возбужденного поглощения, которое связано с изменением заряда примесного поглощающего иона и особенно велико в кристаллах, в которых валентность активатора выше валентности замещаемого катиона решетки. Ионы Pb^{2+}, изоморфно замещающие ионы K^+ в амазоните, представляют собой дефект с избытком положительного заряда, способный при возбуждении кристалла захватить свободный электрон:

$$Pb^{2+} + e^- \longrightarrow Pb^+.$$

Этот центр, как показывают данные термолюминесценции [8] и ЭПР [5], термически устойчив до 400—500 °С.

При исследовании более обширных коллекций микроклинов из самых различных месторождений (в основном пегматитовых) выявился ряд несогласий с вышеприведенной моделью при сопоставлении вариации интенсивности УФ полосы излучения (концентрации центров) с характером изменения примесного состава минерала. Так, максимальные значения интенсивности полосы фиксируются у высокорубидиевых (до 4—5 вес.% Rb_2O) блоковых микроклинов из хорошо дифференцированных редкометальных пегматитов с высокой Ta—Cs минерализацией. Если в амазонитах Кольского полуострова, содержащих до 0.5—1.0% Pb и до $\approx$ 0.5% Rb_2O, максимальная интенсивность УФ полосы (в принятой нами системе относительных единиц) не превышает 75 отн. ед., то в светлых желтовато-кремовых блоковых микроклинах из поллуцитоносных пегматитов она достигала 530 отн. ед. при содержании Pb в составе минерала порядка 0.1—0.2% (спектральный анализ ИГФМ). Для микроклинов, занимающих аналогичную пространственно-временную позицию в редкометальных пегматитах Восточных Саян и Восточного Казахстана, максимальные значения интенсивности УФ полосы составляют 400 и 160 отн. ед. соответственно.

В качестве примера на рис. 1 интенсивность УФ излучения сопоставлена с содержанием Rb_2O для 35 образцов из пегматитового поля Восточной Сибири.

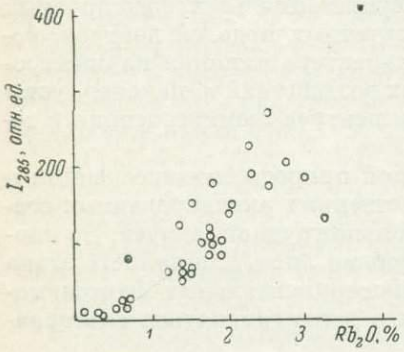


Рис. 1. Связь между интенсивностью ультрафиолетовой полосы излучения и содержанием Rb_2O в микроклинах.

В целом устанавливается, что концентрация центров излучения прямо коррелирует со степенью дифференциации и рудоносности пегматита, с увеличением рубидиевости микроклина в процессе его пространственно-временной эволюции, сопряженной с закономерным падением давления и температуры, т. е. с теми факторами, которые по результатам многих исследований [7, 10, 11] связаны как раз с тенденцией уменьшения содержания Pb в составе калиевого полевого шпата в редкометальном пегматите.

В схему эволюции микроклинов из редкометальных пегматитов «чистой линии» (литий-цезий-танталовой) несколько не укладываются калиевые полевые шпаты из пегматитов редкометально-редкоземельного и редкоземельного типов, в которых пространственно-временное развитие состава калиевого минерала может сопровождаться одновременным накоплением Rb и Pb [10, 11]. Содержание Pb в калиевых минералах оказывается при этом, как правило, весьма высоким.

Результаты изучения именно таких микроклинов были положены в основу объяснения природы УФ полосы фото- и рентгенолюминесценции [8, 9].

Указанные факты привели к необходимости критического пересмотра прежней интерпретации и построению альтернативной модели центра излучения. Исходя из анализа обширной литературы по изменению состава калиевых полевых шпатов и вариации интенсивности УФ полосы в образцах различной генетической принадлежности, таким альтернативным вариантом может явиться излучение ионов таллия (Tl^+), изученное для ряда синтетических соединений, но не устанавливаемое ранее в природных минералах. Такая модель наилучшим образом согласовалась бы с геохимическими и эволюционными факторами процессов пегматитообразования, с одной стороны, и кристаллохимическими для микроклина — с другой. Логическим основанием такой модели является характерная роль таллия в составе калиевых полевых шпатов. По данным многочисленных исследований и обобщений [2, 3, 6, 7, 10—12], таллий в форме Tl^+ с удивительным постоянством «следует» за рубидием в составе калиевых минералов магматических пород и их дифференциатов, что во многом определяется

значительным подобием их свойств. Как характерную особенность таллия следует отметить его тенденцию накапливаться вместе с Cs и Rb в поздних генерациях калиевых минералов редкометальных пегматитов, сильнее по сравнению с Pb, при среднем содержании на два порядка ниже.

Роль свинца существенно отлична: вхождение ионов Pb^{2+} в структуру полевого шпата наряду с Ba^{2+} и Sr^{2+}, сопровождаемое уменьшением объема элементарной ячейки, обеспечивается высоким давлением и закономерно понижается к концу пегматитового процесса. Отношение содержаний Pb/Rb в калиевых минералах рекомендуется поэтому в качестве индикатора давления [10].

Ионы Tl^{+}, как и Pb^{2+}, относятся к гомологической серии ртутеподобных элементов, обладающих ярко выраженными спектроскопическими свойствами. Конфигурация оптических электронов $6s^2$ и соответственно нижайшим уровнем является $'S_0$. Первая возбужденная электронная конфигурация $6s6p$ с уровнями $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ и $^1P_1$.

При сопоставлении различных соединений, активированных ионами Pb^{2+} и Tl^{+} [1, 4, 13], легко заметить большое сходство поведения их спектров люминесценции и спектров возбуждения, что подтверждает справедливость отнесения длинноволновых полос поглощения и соответствующих полос излучения этих ионов в кристаллах стекла и растворах с электронными переходами $6s^2 \rightleftarrows 6s6p$ в свободном ионе. Энергии переходов, обусловленных изменением электронной конфигурации $6s^2 \rightarrow 6s6p$, для Tl^{+} и Pb^{2+} центров в кристаллах значительно меньше, чем для свободных ионов.

В кристаллических системах эти активаторы обычно дают три полосы поглощения, обозначаемые как A ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$), B ($^1S_0 \rightarrow {}^3P_2$) и C ($^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$). Полосы люминесценции обусловлены, как правило, электронными переходами $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ и расположены в ультрафиолетовой области спектра.

Анализ имеющегося экспериментального материала по изучению спектров люминесценции активированных Tl^{+} и Pb^{2+} соединений [4, 13] показывает, что максимумы полос поглощения (и, соответственно, возбуждения) и излучения ионов Tl^{+} сдвинуты, как правило, по сравнению с полосами ионов Pb^{2+} в тех же соединениях в коротковолновую сторону спектра. Кроме того, для ионов Pb^{2+} характерен больший стоксовский сдвиг, величина которого для ртутеподобных ионов зависит в основном от кристаллического поля, создаваемого окружающими точечными зарядами (симметрия и интенсивность), и характера взаимодействия центрального иона с лигандами.

Следует также отметить, что при более детальном изучении спектров рентгенолюминесценции калиевых полевых шпатов было установлено, что во многих случаях ультрафиолетовая полоса не элементарна и состоит по крайней мере из двух полос с максимумами в области 280—295 нм. Этим, по-видимому, и объясняется некоторое смещение полосы излучения для разных образцов микроклина. Такое поведение полос ультрафиолетового излучения полевых шпатов можно объяснить по-разному. Во-первых, можно предположить, что обе полосы обусловлены разными модификациями (разные локальное окружение, симметрия и т. д.) одного и того же активаторного центра. Во-вторых, полосы принадлежат разным активаторным центрам и, наконец, они обусловлены центрами на собственных дефектах решетки, в состав которых как «возмущающий» входит примесный ион. Третье предположение едва ли реально, так как спектральные характеристики полос (малая полуширина) и небольшой стоксовский сдвиг не позволяют отнести центры ультрафиолетовой люминесценции полевых шпатов к типу «собственных» дефектов структуры.

С целью получения дополнительных аргументов в пользу той или иной интерпретации ультрафиолетового излучения в калиевом полевом шпате была предпринята попытка активации природных образцов ионами Pb и Tl. Материалом для эксперимента послужили микроклины: из щелочных пегматитов Украинского щита (А), ортоклаз из Хибинского щелочного массива (Б), не обладающие ультрафиолетовым излучением, и блоковый светлый микроклин из пегматита Волыни с относительно низкой интенсивностью ультрафиолетовой полосы.

Введение ионов Tl^{+} и Pb^{2+} в природный полевой шпат проводилось путем диффузии в твердой фазе. Измельченный микроклин (1) смешивался с $TlNO_3$ и $PbCl_2$ в соотношениях 100 : 1 (2) и 50 : 1 (3). Тщательно перемешанные смеси про-

каливались в воздушной атмосфере при 900 °С в течение 2 ч. Одновременно термическую обработку проходили и контрольные неактивированные образцы (4).

Измерение спектров рентгенолюминесценции проводилось в диапазоне 200—900 нм для естественных, активированных и контрольных образцов после двухнедельной выдержки в нормальных условиях.

Результаты измерений показали, что во всех случаях активации свинцом в спектрах рентгенолюминесценции не произошло никаких качественных изменений. Не обнаружено также новых центров излучения. Таким образом, вопрос о вхождении ионов свинца в структуру калиевого полевого шпата в данных условиях эксперимента, равно как и вопрос о люминесценции ионов Pb^{2+}, в изученных образцах остается открытым.

Более успешной оказалась активация таллием. Во всех случаях в спектрах активированных образцов появилось (а в образце В усилилось) ультрафиолетовое излучение, возрастающее при увеличении концентрации активатора в шихте (см. таблицу). Наименее эффективно активация проявилась в Хибинском ортоклазе (Б) — интенсивность излучения составила лишь 10 (2) и 15 (3) отн. ед., причем максимум полосы свечения оказался смещенным в длинноволновую область по отношению к природному свечению на 10—15 нм ($\lambda_{max} \approx 300$ нм).

Интенсивность ультрафиолетовой полосы в активированных ионами Tl^+ микроклинах

Образец	Интенсивность полосы, отн. ед.			
	1	2	3	4
А	—	110	240	—
Б	—	10	15	—
В	32	65	90	26

Положение максимумов полос излучения для образцов А и В практически совпадает с обычно наблюдаемыми в природных образцах (290 нм). Вполне удовлетворительно для подобного эксперимента и соотношение (хотя и различное для этих образцов) интенсивностей полос излучения с количеством вводимого активатора.

На специальной установке, включающей ксеноновую лампу ДКСШ-200, два кварцевых монохроматора ДМР-4, криостат для охлаждения образца до температуры 77 °К и фотоэлектрический фотометр, были измерены спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения микроклинов в области 200—400 нм. Равенство интенсивностей возбуждающего света разных частот устанавливалось при помощи экрана из салицилата натрия.

В спектре фотолюминесценции (рис. 2, а) наблюдается одна довольно узкая полоса излучения с $\lambda_{max} \approx 287$ нм, которую можно приписать переходу $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ (рис. 2, б). Спектр возбуждения состоит из двух близко расположенных полос с $\lambda_{max} = 227$ и 240 нм. Вполне возможно, что эти полосы соответствуют внутренним переходам в люминесцирующем центре Tl^+ с основного состояния $^1S_0$ на компоненты расщепления $^3P_1$-уровня в низкосимметричном кристаллическом поле (локальная симметрия не выше C_{3v}):

$$^1S_0 \rightarrow {}^3E\,(^3P_1) - 227 \text{ нм},$$

$$^1S_0 \rightarrow {}^3A_1\,(^3P_1) - 240 \text{ нм}.$$

Однако столь значительное расщепление $^3P_1$-уровня не позволяет считать окончательным отнесение наблюдаемых полос возбуждения к указанным электронным переходам.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что ионы Tl^+ могут выступать в качестве центров ультрафиолетовой люминесценции в калиевых полевых шпатах.

Несомненно, активация щелочных минералов и их синтетических аналогов ионами Tl^+ кроме проблемы создания устойчивых и эффективных ультрафиолетовых люминофоров перспективна и в направлении излучения концентрационных характеристик люминесценции Tl^+ в различных основах при разных термодинамических режимах с целью уточнения реальных условий минералообразования. В этом плане весьма интересными нам представляются такие минералы, как кварц, мусковит, лепидолит, поллуцит. В спектрах рентгенолю-

минесценции ряда образцов этих минералов, отобранных из редкометальных пегматитов, фиксируется полоса излучения в области 280—295 нм. Показательна общность геохимических условий образования указанных минералов и калиевых полевых шпатов, что позволяет предполагать сходную природу центров ультрафиолетового излучения в них.

Говоря о генетическом значении центров ультрафиолетовой люминесценции в калиевых полевых шпатах, в первую очередь следует отметить, что ее наличие и вариация интенсивности определяются совместным действием ряда генетических факторов: концентрация центров в щелочных минералах, образующихся

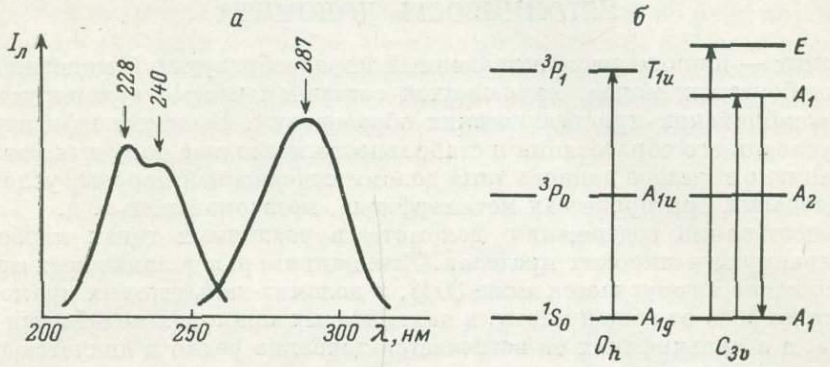


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции ионов Tl^+ в калиевых полевых шпатах (*а*) и схема энергетических уровней Tl^+ в различных кристаллических полях (*б*).

в среде, обогащенной Tl и соответственно редкими щелочами — Rb, Cs и рядом важных рудных элементов — Ta, Nb; прогрессивное увеличение концентрации УФ центров в последовательных генерациях минерала, отражающее отдельные стадии и степень развития рудообразующего процесса в целом, характер дифференциации объекта; характер распределения ионов Tl^+ и редких щелочей в пределах минеральных ассоциаций в соответствии с тем или иным процессом минералообразования.

Более глубокий подход к вопросам генетической интерпретации люминесцентных свойств полевых шпатов с необходимостью предполагает рассмотрение оптически активных центров во всем комплексе, отражающем организацию кристалла на микроструктурном (электронном) уровне, т. е. выяснение внутренней взаимосвязи и энергетического взаимодействия отдельных центров на основе изучения спектрально-кинетических характеристик люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый М. У., Охрименко Б. А., Яблочков С. М. Люминесценция калиевоборатного стекла, активированного ионами Tl^+. — Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, вып. 4, с. 639—643.
2. Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф. Содержание редких щелочей в минералах пегматитовых жил Кольского полуострова по спектральным анализам. — Геохимия, 1957, № 5.
3. Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. I. К истории рубидия, цезия и таллия. II. О распространении таллия в земной коре. — Изв. АН СССР. Сер. VI, 1909, 3, № 12.
4. Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б. О модели центров люминесценции в щелочногалоидных кристаллофосфорах. — Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1957, № 6, с. 5—62.
5. Марфунин А. С., Бершов Л. В. Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах. — В кн.: Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., 1970, с. 186—206.
6. Солодов Н. А. Распределение таллия в минералах по мощности зонального пегматита. — Геохимия, 1962, № 7.
7. Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. М., 1962. 234 с.
8. Таращан А. Н., Серебренников А. И., Платонов А. Н. Особенности люминесценции ионов свинца в амазоните. — Конституция и свойства минералов, 1973, вып. 7, с. 106—110.
9. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. Киев, 1973. 296с.
10. Шмакин Б. М. Мусковитовые и редкометально-мусковитовые пегматиты. Новосибирск, 1976. 367 с.

11. Шмакин Б. М., Топунова Г. А. Гранитные пегматиты США. М., 1981. 116 с.
12. Ahrens L. H. The unique association of thallium and rubidium in minerals.— J. Geol., 1948, v. 56, p. 578—590.
13. Parke S., Webb R. S. The optical properties of thallium, lead and bismuth in oxide glasses. — J. Phys. Chem. Sol., 1973, v. 34, N 1, p. 85—95.

Ю. П. Мельник, В. В. Радчук, Л. И. Иванова

УСТОЙЧИВОСТЬ ДОЛОМИТА

Доломит — широко распространенный породообразующий минерал многих типов карбонатных пород, являющихся составной частью суперкрустальных толщ докембрийских кристаллических образований. Выяснение физико-химических условий его образования и стабильности позволяет получить различную информацию о генезисе данного типа доломитсодержащей породы, условиях ее преобразования при процессах метаморфизма, метасоматоза и т. д.

Количественные содержания доломита в различных типах карбонатных пород варьируют в широких пределах. Так, например, в доломитовых мраморах его содержание не опускается ниже 80%, в доломит-кальцитовых мраморах содержится до 50% от общей массы, в кальцитовых мраморах колеблется от 5 до 20—25%, а в кальцифирах он встречается довольно редко и является преимущественно реликтовым.

В парагенезисе с доломитом обычно можно встретить кварц, тальк, кальцит, тремолит, а в породах более высокой ступени метаморфической переработки присутствуют диопсид, оливин, шпинель и возможно образование энстатита. Кроме того, если рассматривать различного рода метасоматиты в карбонатных породах, то перечень названных минералов можно дополнить флогопитом, плагиоклазом, паргаситом и некоторыми другими минералами.

По генезису доломит представляет собой первичноосадочный минерал, который сохраняется при прохождении процессов метаморфизма в карбонатсодержащих породах до T—P условий гранулитовой фации. Устойчивость доломита определяется рядом факторов, кроме температуры и давления на нее оказывают воздействие содержание H_2O и CO_2 во флюиде, химизм вмещающих пород (избыток или отсутствие SiO_2), а также возможность привноса вещества (Al, F, K и т. д.).

Все вышеизложенное определяет значение доломита как минерала, несущего большое количество информации об условиях преобразования карбонатных пород при прохождении в них различных метаморфических и метасоматических процессов. Так как объем статьи не позволяет охватить все возможные варианты реакций с участием доломита, то мы остановимся на рассмотрении лишь процессов изохимического метаморфизма карбонатных пород с учетом воздействия на минеральные равновесия следующих факторов: T, P, состава флюида и соотношения между MgO, CaO, SiO_2.

Экспериментальные данные [3] для чисто карбонатной системы MgO—CaO—CO_2 показывают, что доломит устойчив до температуры 1100 °K и в области более высоких значений T распадается на ассоциацию кальцит+периклаз ($+CO_2$). Как уже отмечалось выше, при наличии в системе SiO_2 становится возможным образование силикатов — диопсида, а при наличии воды и водосодержащих минералов — тремолита, талька и т. д. в зависимости от T—P условий.

В последнее время появился ряд экспериментальных и расчетных работ по системе MgO—CaO—SiO_2—H_2O—CO_2, моделирующих равновесия с участием доломита и выполненных при условии $P_f = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ [5, 7, 8, 10—14].

П. Метцем в соавторстве были выполнены экспериментальные исследования реакций, имеющих место при метаморфизме кварцсодержащих доломитовых пород и проходящих с участием водноуглекислого флюида. Экспериментальные данные были получены для следующих равновесий:

$$3MgCa(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2, \quad (1)$$

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 11CaMg(CO_3)_2 = 8Mg_2SiO_4 + 13CaCO_3 + 9CO_2 + H_2O, \quad (2)$$

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 2SiO_2 = 5CaMgSi_2O_6 + 3CO_2 + H_2O, \quad (3)$$

$$3CaMg(CO_3)_2 + CaMgSi_2O_6 = 2Mg_2SiO_4 + 4CaCO_3 + 2CO_2. \quad (4)$$

Для всех реакций были получены изобары 1.0, 3.0 и $5.0 \cdot 10^8$ Па, а для реакции (2) также $2.0 \cdot 10^8$ Па и $0.5 \cdot 10^8$ Па для реакции (3). Полученные равновесные данные показаны на рис. 1. Реакции (1—3) были исследованы практически во всем диапазоне составов флюида с m_{CO_2} от 0.1 до 0.9, за исключением реакции (4), которая возможна лишь при высокой концентрации двуокиси углерода в составе флюида (m_{CO_2}=0.7—1.0).

К сожалению, отсутствуют экспериментальные данные по ряду других важных реакций с участием доломита. Поэтому рассмотрение фазовых равновесий лучше производить на основе термодинамического расчета с привлечением геологических данных, а имеющиеся результаты эксперимента использовать в качестве реперных точек, по которым можно ориентироваться при оценке точности расчета и его возможной корректировки.

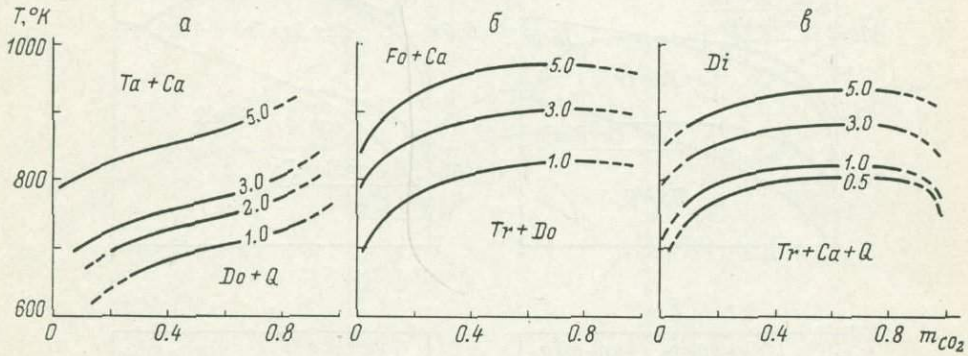


Рис. 1. Экспериментальные $T—m_{CO_2}$ кривые равновесий для реакций 1—3 по данным [5, 7—11].

Следует также отметить, что имеющиеся расчетные данные [4, 6, 13 и др.], хотя и выполнены на достаточно высоком методическом уровне, однако имеют один общий недостаток. Все эти расчеты выполнены для набора отдельных реакций, которые не связаны генетически между собой и существуют как бы сами по себе. Их расчет выполнен без должного учета химизма реальных геологических тел и поэтому они плохо приложимы к пояснению процессов минералообразования при метаморфизме карбонатных пород.

При термодинамическом анализе круг реакций, определяющий взаимоотношения доломита с сосуществующими минералами, должен определяться исходя из химического состава исследуемого типа породы, в нашем случае это может быть выражено соотношениями между MgO, CaO и SiO_2. Допуская, что состав исходных доломитовых известняков характеризуется соотношением MgO : CaO=1 : 1, и рассматривая систему при избытке либо недостатке SiO_2, можно ограничиться рассмотрением взаимоотношений с участием следующей группы минералов: доломита, кальцита, кварца, диопсида, форстерита, талька, тремолита и в определенных условиях брусита и периклаза.

Расчет термодинамических параметров реакций производился по методике, изложенной нами ранее [2]. Термодинамические константы минералов, принимающих участие в реакциях, были рассчитаны из данных Х. Хельгессона [4], а коэффициенты фугитивности H_2O и CO_2 и их изобарные потенциалы взяты из монографии Ю. П. Мельника [1]. Все вычисления производились на ЭВМ М-4031 в диапазоне температур 400—1500 °К с шагом 50° и для давлений 500, 1000—15000 бар с шагом 1000 бар.

На основе выполненных расчетов был построен ряд диаграмм, отражающих влияние температуры, давления и состава флюида на минеральные равновесия с участием вышеперечисленных фаз. На рис. 2—5 представлены диаграммы в координатах $m_{CO_2}—T$ при P_f=0.5, 2.0, 5.0, $10.0 \cdot 10^8$ Па и $P—T$ кривые моновариантных равновесий при постоянном составе флюида (m_{CO_2}=0.2, 0.5, 0.8).

Диаграммы на рис. 2 и 3 построены для условий, когда соотношение между доломитом и SiO_2 равно 1 : 1, а на рис. 4 и 5 при избытке SiO_2 (CaO : MgO : SiO_2=1 : 1 : 2).

В обоих случаях доломит-кварцевая ассоциация является стабильной в зависимости от состава флюида и его давления до температур порядка 900—1000 °K независимо от соотношения MgO : CaO : SiO_2 (рис. 2—5). Расширению поля устойчивости доломита (+кварц) способствуют такие факторы, как увеличение

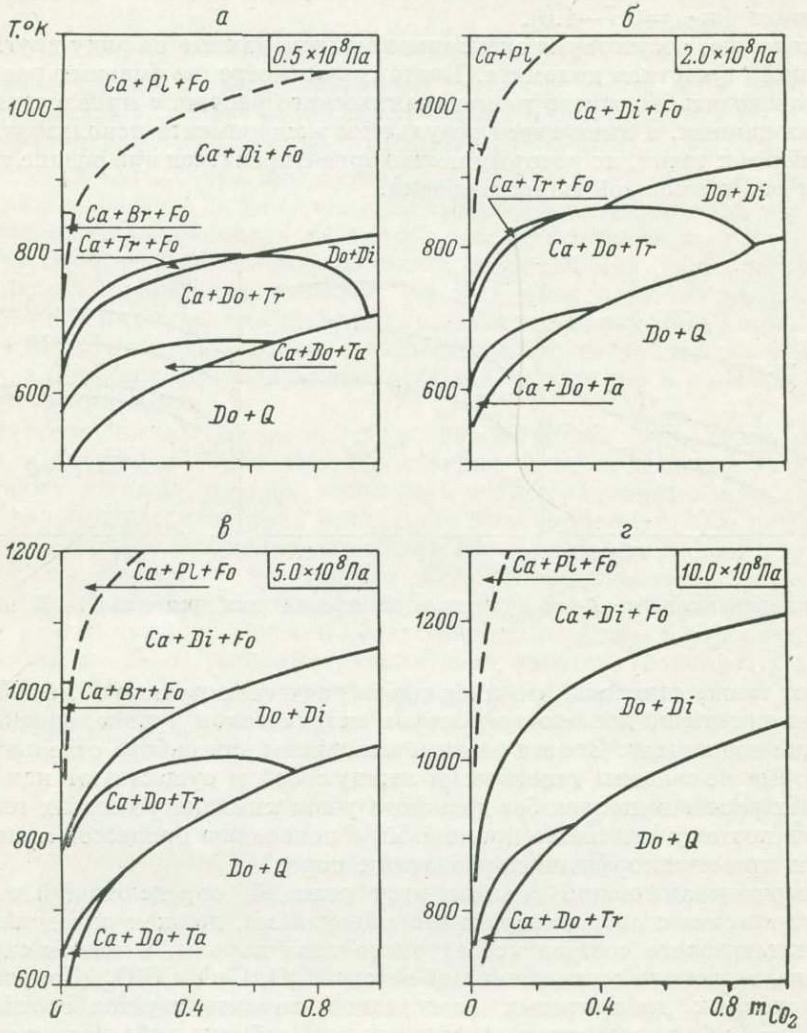


Рис. 2. Изобарические сечения диаграммы минеральных равновесий в системе MgO—CaO—SiO_2—H_2O—CO_2 при недостатке кремнезема (соотношение MgO : CaO : SiO_2=1 : 1 : 1).

общего давления и концентрации двуокиси углерода в составе флюида. Конкретные цифры легко взять из представленных диаграмм. Так, например, при давлении флюида $P_f=2.0\cdot10^8$ Па и составе флюида $m_{CO_2}=0.2$ ассоциация доломит+кварц устойчива до T=650—655 °K, а при давлении $P_f=5.0\cdot10^8$ Па уже до T=740 °K. Аналогичный результат получим и при рассмотрении зависимости температуры устойчивости данной минеральной ассоциации от содержания двуокиси углерода в составе флюида.

Цифры, характеризующие эти взаимоотношения для изобарического сечения $P_f=2.0\cdot10^8$ Па, будут следующими: $m_{CO_2}=0.2$, T=650—655 °K; $m_{CO_2}=0.5$, T=730—735 °K; $m_{CO_2}=0.8$, T=775—780 °K и т. д.

В области умеренных давлений $(0.5—5)\cdot10^8$ Па и в условиях, когда в составе

флюида преобладает водный компонент, с увеличением температуры становится возможным прохождение реакций с образованием талька:

$$3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2. \quad (5)$$

Минимальные температуры прохождения этой реакции равны 520—540 °К, при $P_f = 0.5 \cdot 10^8$ Па и $m_{CO_2} = 0.1—0.2$. Поле стабильности талька в ассоциации с доломитом и кальцитом сравнительно невелико и быстро выклинивается с ростом давления и концентрации CO_2 во флюиде (рис. 2 и 3). Верхний температурный предел устойчивости талька в этом парагенезисе равен 740—760 °К при $P_f = (5—6) \cdot 10^8$ Па и $m_{CO_2} = 0.2$. В области более высоких температур тальковый парагенезис замещается минеральной ассоциацией с участием тремолита (Tr+Do+Ca).

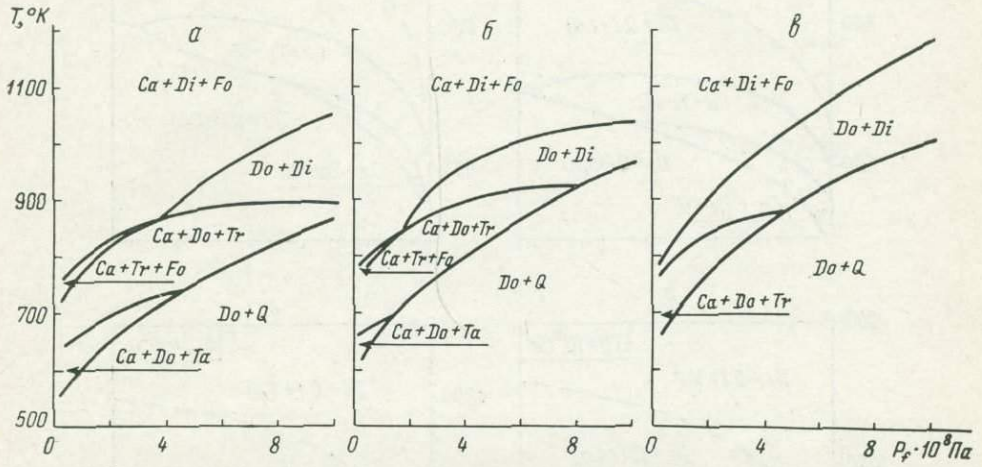


Рис. 3. $P—T$ диаграммы минеральных равновесий в кварцсодержащих доломитовых известняках при различном содержании двуокиси углерода во флюиде (соотношение $MgO : CaO : SiO_2 = 1 : 1 : 1$).

Образование тремолита происходит в зависимости от состава флюида по двум путям. В первом случае, когда процессы метаморфизма доломитовых известняков проходят в условиях с преобладанием воды, $m_{CO_2} = 0.4—0.5$ и при малых давлениях тремолит образуется преимущественно в результате реакции талька с кальцитом:

$$2Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 = Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + CaMg(CO_3)_2 + CO_2 + H_2O. \quad (6)$$

Наиболее благоприятные условия для ее прохождения создаются при давлениях $P_f = (0.5—2.0) \cdot 10^8$ Па начиная с температур порядка 600 °К до $T = 800—850$ °К (рис. 2, *а*, *б*). Во втором случае при $m_{CO_2} = 0.4—0.5$ и с ростом общего давления тремолит образуется за счет доломита и кварца:

$$5CaMg(CO_3)_2 + 8SiO_2 + H_2O = Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 7CO_2. \quad (7)$$

Эта реакция проходит в зависимости от общего давления флюида, при $0.7 < m_{CO_2} < 0.97$ и $P_f = 0.5 \cdot 10^8$ Па; $0.4 < m_{CO_2} < 0.9$ и $P_f = 2.0 \cdot 10^8$ Па; $0.2 < m_{CO_2} < 0.75$ и $P_f = 5.0 \cdot 10^8$ Па и т. д. (рис. 2, *а—г*).

В отличие от минеральной ассоциации тальк+доломит+кальцит поле устойчивости ассоциации тремолит+доломит+кальцит охватывает более широкий диапазон температур и давлений при прочих равных условиях. Вместе с тем наблюдается общая тенденция к сокращению поля устойчивости талька и тремолита с ростом P_f и m_{CO_2}. Некоторые цифры, характеризующие устойчивость талька и тремолита в зависимости от давления флюида, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, температурный интервал устойчивости водосодержащих минералов с ростом давления флюида расширяется, а затем по достижении критической величины P_f (равной для талькового парагенезиса $4 \cdot 10^8$ Па, для

тремолитового 5—6·10⁸ Па) начинает уменьшаться. Одновременно с ростом P_f наблюдается процесс сокращения полей стабильности тремолита и талька по оси составов флюида. Иными словами, чем больше общее давление, тем больше должно быть содержание H_2O во флюиде, при котором возможно образование и существование талька и тремолита.

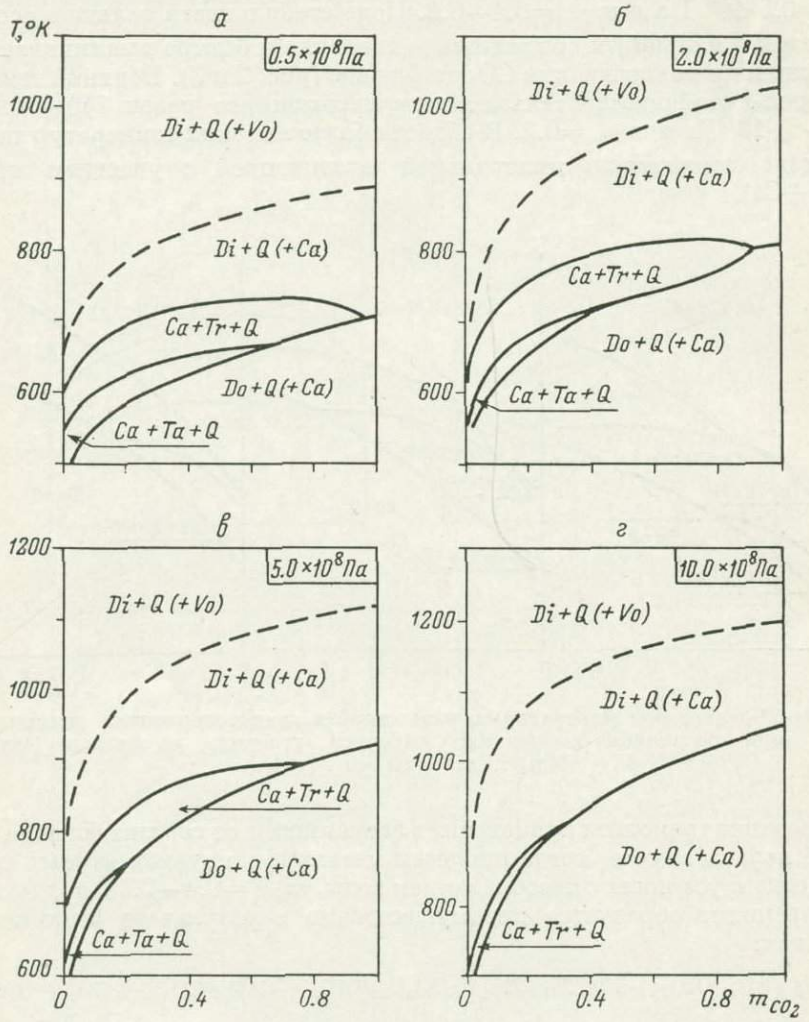


Рис. 4. Изобарические сечения диаграммы минеральных равновесий в системе MgO—CaO—SiO_2—H_2O—CO_2 при избытке кремнезема (соотношение MgO : CaO : SiO_2=1 : 1 : 2).

В более «сухих» условиях сначала тальк, а затем тремолит становятся неустойчивыми и их сменяет парагенезис доломит+диопсид. Образование диопсида возможно либо за счет тремолита:

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 = 4CaMgSi_2O_6 + CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + H_2O, \qquad (8)$$

Параметры устойчивости талька и тремолита в зависимости от общего давления флюида

P_f, ·10⁸ Па	Температурный интервал устойчивости талька $T_н - T_в$, °K	ΔT, °K	Интервал устойчивости талька в зависимости от содержания CO_2 во флюиде	Температурный интервал устойчивости тремолита $T_н - T_в$, °K	T, °K	Интервал устойчивости тремолита в зависимости от содержания CO_2 во флюиде
0.5	500—610	110	0.0—0.70	600—780	180	0.0—0.97
2.0	550—720	170	0.0—0.43	600—850	250	0.0—0.90
5.0	600—755	155	0.0—0.20	650—910	260	0.0—0.75
10.0	Поле талька отсутствует			700—920	220	0.0—0.30

что имеет место при постепенном развитии процессов метаморфизма, либо непосредственно за счет исходных доломитовых известняков (+кварц) при прохождении этих процессов в безводных условиях или при давлениях свыше $5.0 \cdot 10^8$ Па:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaMgSi_2O_6 + 2CO_2. \quad (9)$$

Прохождение этой реакции в области умеренных давлений $(05—5.0) \cdot 10^8$ Па возможно лишь в ограниченной области колебаний составов флюида (m_{CO_2} = 1.0—0.57) и только при давлениях свыше $10.0 \cdot 10^8$ Па эта реакция становится возможной в широком диапазоне значений m_{CO_2}. Одновременно с ростом P_f происходит расширение температурного интервала устойчивости ассоциации доломит+диопсид.

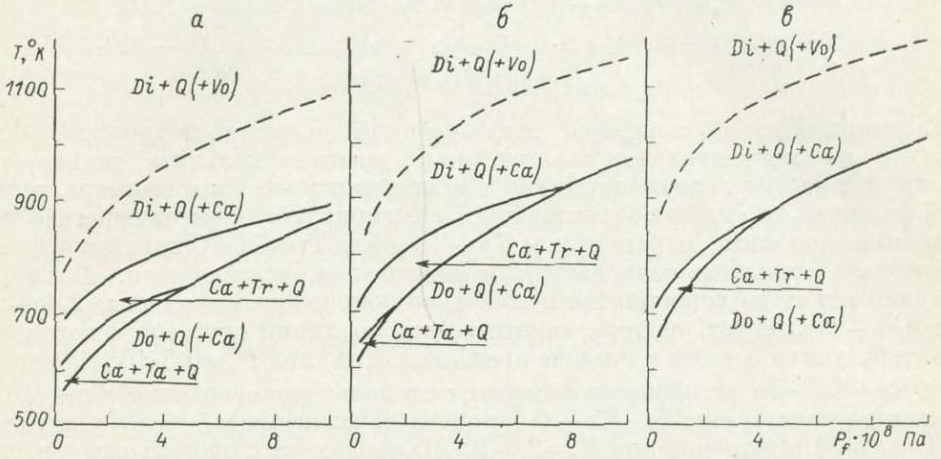


Рис. 5. $P—T$ диаграммы минеральных равновесий в кварцсодержащих доломитовых известняках при различном содержании двуокиси углерода во флюиде (соотношение MgO : CaO : SiO_2=1 : 1 : 2).

При дальнейшем нарастании процессов метаморфизма парагенезис доломит+диопсид становится неустойчивым и его сменяет парагенезис форстерит+ +диопсид+кальцит.

В результате прохождения реакции (4) полностью расходуется весь исходный доломит при заданном нами соотношении MgO : CaO : SiO_2=1 : 1 : 1 и происходит образование форстерита. Как видно из диаграмм (рис. 2), прохождение реакции (4) возможно в условиях, когда состав флюида представлен преимущественно CO_2 (m_{CO_2} =0.9) либо при давлениях свыше $5.0 \cdot 10^8$ Па, тогда эта реакция становится возможной в более широком диапазоне составов флюида. Последнее подтверждается экспериментальными исследованиями [5].

Если процессы метаморфизма доломитовых известняков происходят с участием флюидов, состоящих преимущественно из воды ($m_{CO_2} < 0.5$) и при умеренных давлениях (P_f не более $4—5 \cdot 10^8$ Па), то эволюция минерального состава метаморфизуемых толщ развивается через парагенезисы с участием водосодержащих минералов талька и тремолита, как это показано выше. В дальнейшем с ростом температуры происходят реакции образования форстерита. На первом этапе в результате реакции (2) образование форстерита происходит за счет тремолита и доломита. Выше изобары реакции (2) доломит становится неустойчивым и его сменяет форстерит. Однако тремолит еще остается стабильным и непрореагировавшая его часть вместе с новообразованными фазами образует малораспространенный парагенезис Fo+Tr+Ca. Образование этого парагенезиса возможно лишь в узком интервале температур (от 700 до 860 °K) в зависимости от состава флюида и его давления.

На втором этапе остаток тремолита реагирует с кальцитом с образованием форстерита и диопсида:

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + CaCO_3 = Mg_2SiO_4 + CaMgSi_2O_6 + H_2O + CO_2. \quad (10)$$

Результатом прохождения этой реакции и ей предшествующих является образование парагенезиса форстерит+диопсид+кальцит, который является завершающим звеном в цепи минеральных превращений при развитии процессов метаморфизма в кварцсодержащих доломитовых известняках. Хотя следует заметить, что в данных $P—T$ условиях доломит может оставаться устойчивым, если он резко преобладает над кварцем в исходной породе. Для такого случая линия его стабильности показана на диаграммах (рис. 2) пунктиром.

При условии, когда состав исходных кварцсодержащих доломитовых известняков характеризуется преобладанием кварца над доломитом, то общая картина метаморфизма значительно изменится. В таком случае доломит будет оставаться стабильным лишь до начала прохождения реакций образования талька, тремолита или диопсида (рис. 4) в зависимости от $T—P—m_{CO_2}$ условий:

$$3CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 3CO_2, \quad (11)$$

$$5CaMg(CO_3)_2 + 8SiO_2 + H_2O = Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 7CO_2, \quad (12)$$

$$CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaMgSi_2O_6 + 2CO_2. \quad (13)$$

С завершением прохождения этих реакций доломит полностью расходуется и на смену приходят парагенезисы с участием кальцита, талька, тремолита и диопсида, аналогично как и в вышерассмотренном примере, только с той разницей, что место доломита занимает кварц. В отличие от парагенезисов с участием доломита, парагенезисы Ta+Ca+Q и Tr+Ca+Q характеризуются значительно меньшим температурным интервалом устойчивости. Последнее наглядно видно из сопоставления изобарических диаграмм на рис. 2, *а—г* и рис. 4, *а—г*. Следует, однако, заметить, что по линии составов флюида они характеризуются одними и теми же пределами. Так, при $P_f = 0.5 \cdot 10^8$ Па парагенезис Ta+Ca+Do устойчив во флюидах с предельным содержанием $m_{CO_2} = 0.7$, аналогично парагенезис Ta+Ca+Q устойчив до значения $m_{CO_2} = 0.7$; парагенезис Tr+Ca+Do устойчив при $P_f = 2.0 \cdot 10^8$ Па во флюиде с предельным содержанием CO_2, равном 90%, в этом же диапазоне составов флюида устойчив и парагенезис Tr+Ca+Q.

Наличие в системе избыточного количества кварца способствует снижению температурных границ устойчивости талька и тремолита. Так, например, переход от талькового парагенезиса к тремолитовому в присутствии кварца происходит при $T = 685$ °K ($P_f = 2.0 \cdot 10^8$ Па, $m_{CO_2} = 0.2$):

$$5Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 6CaCO_3 + 4SiO_2 = 3Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 6CO_2 + 2H_2O, \quad (14)$$

а при дефиците SiO_2 образование тремолита идет по реакции при $T = 700$ °K ($P_f = 2.0 \cdot 10^8$ Па, $m_{CO_2} = 0.2$).

Аналогично при более низкой температуре проходит реакция разложения тремолита:

$$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 2SiO_2 = 5CaMgSi_2O_6 + 3CO_2 + H_2O. \quad (15)$$

Эта реакция становится возможной при $T = 875$ °K ($P_f = 5.0 \cdot 10^8$ Па, $m_{CO_2} = 0.4$), а в отсутствие кварца тремолит при тех же условиях стабилен до $T = 910$ °K.

Образование парагенезиса диопсид+кварц+кальцит является в данном случае завершающим звеном в цепи минеральных превращений при метаморфизме доломитовых известняков, содержащих избыточное количество кремнезема. Кроме того, если интенсивность процессов метаморфизма продолжает нарастать, то становится возможным образование волластонита. На рис. 4 и 5 пунктиром обозначена нижняя граница его синтеза.

В заключение заметим, что прохождение метаморфических реакций в доломитовых известняках с дефицитом кремнезема характеризуется образованием большого количества и более разнообразных парагенезисов минералов в отличие от пород с избытком кремнезема.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев, 1978. 152 с.
2. Мельник Ю. П., Радчук В. В. Построение диаграмм минеральных равновесий с учетом новых данных о фугитивности H_2O и CO_2 при температурах до 1500 °К и давлениях до 15 кбар. — Геол. журн., 1978, т. 38, № 2, с. 1—15.
3. Harker R. I., Tuttle O. F. Studies in the system CaO—MgO—CO_2. Part I. The thermal dissociation of calcic dolomite and magnesite. — Amer. J. Sci., 1955, v. 253, p. 209—224.
4. Helgeson H. G., Delany J. M., Nesbitt H. W., Bird D. K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. — Amer. J. Sci., 1978, v. 268—A, p. 1—229.
5. Kase H. R., Metz P. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. — Contr. Miner. and Petrol., 1980, v. 73, N 2, p. 151—159.
6. Kerrick D. M., Slaughter J. Comparison of methods for calculating and extrapolating equilibria in P—T—X_{CO_2} Space. — Amer. J. Sci., 1976, v. 276, N 7, p. 883—916.
7. Metz P. Experimentalle Bildung von Forsterit und Calcit aus Tremolit und Dolomit. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, p. 1517—1532.
8. Metz P. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. II. The conditions of diopside formation. — Contr. Miner. and Petrol. 1970, v. 28, N 3, p. 221—250.
9. Metz P. Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. III. Equilibrium data for the reaction: 1 tremolite+11 dolomite=4 forsterite+13 calcite+ +9 CO_2+1 H_2O for the total pressures of 3000 and 5000 bars. — Contz. Miner. and Petrol., 1976, v. 58, N 2, p. 137—148.
10. Metz P., Puhan D. Experimental investigation of the Metamorphism of Siliceous Dolomites. I. The Equilibrium Data of the reactions 3 Dolomite+4 Quartz+1 H_2O=Talc+ +3 Calcite +3 CO_2 determined for the Total Pressures of 1000, 3000 and 5000 bars. — Contr. Miner. and Petrol., 1970, v. 26, N 4, p. 302—314.
11. Metz P., Puhan D. Korrektur zur Arbeit «Experimentelle untersuchung der Metamorphose von Rieselig dolomitischen Sedimenten. — Contr. Miner. and Petrol., 1971, v. 31, N 2, p. 169—170.
12. Skippen G. B. Experimental date reactions in Siliceous marbles. — J. Geol., 1971, v. 79, p. 457—481.
13. Skippen G. B. An experimental model for lov pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble. — Amer. J. Sci., 1974, v. 274, N 5, p. 487—509.
14. Slaughter J., Kerrick D. M., Wall V. J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO—MgO—SiO_2—H_2O—CO_2. — Amer. J. Sci., 1975, v. 275, N 2, p. 143—162.
15. Walter J. V., Helgeson H. C. Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures. I. Equilibrium activities of ionic species in nonideal mixtures of CO_2 and H_2O. — Amer. J. Sci., 1980, v. 280, N 7, p. 575—606.

Е. И. Воробьев, Ю. В. Малышонок, Ю. А. Алексеев

О ГЕНЕЗИСЕ ЧАРОИТА

Чароит представляет собой сложный щелочной кальциевый силикат с общей эмпирической формулой $K_3Ca_4Si_{10}O_{25}$ (OH, F)·n H_2O. Он является весьма интересным геологическим образованием и ценным камнесамоцветным сырьем. Вернее, сырьем является не сам минерал, а порода, где чароит выступает в роли главного породообразующего минерала.[1]

Несмотря на большой интерес исследователей к этому минералу, его генетические позиции оставались малоизученными, а точка зрения первооткрывателей чароита [7] на механизм его образования является, по нашему мнению, ошибочной. По данным В. П. Роговой [7], чароитовая минерализация сформировалась в результате наложения калиевого метасоматоза на карбонатные породы (известняки протерозоя), т. е., по ее мнению, это реакционно-метасоматические образования.

Геологические и минералого-геохимические исследования, проведенные в 1978—1980 гг., позволили по-новому оценить геологическую ситуацию на участке развития чароитовой минерализации в районе Мурунского сиенитового

[1] Под терминами «чароитовая порода» или «существенно чароитовая порода» в тексте подразумевается порода, сложенная преимущественно чароитом (50—90%), калишпатом (до 40%), эгирином (до 30%) и акцессорными минералами: кальцитом, щелочными амфиболом, тинакситом, пектолитом, галенитом, халькопиритом и др. Иногда в качестве второстепенных минералов присутствуют кварц (до 10—20%) и кальцит (до 30%).

массива. Ведущую роль при этом сыграло обнаружение здесь карбонатитов — одного из главных членов чароитсодержащего комплекса пород.

Мурунский сиенитовый массив является частью алданского мезозойского щелочного комплекса. Он расположен у северо-западной окраины Алданского щита и залегает в контакте интенсивно метаморфизованных архейских пород складчатого фундамента Чарской глыбы и платформенных отложений верхнепротерозойского и нижнекембрийского возраста южной части Березовского прогиба, являющихся кровлей интрузива [1]. Массив представляет собой очень сложную комагматичную ассоциацию щелочных вулканогенно-интрузивных пород, образующих два купола [1]: западный — Большемурунский и восточный — Маломурунский, разделенных останцом кровли шириной около 1 км. Общая площадь щелочных пород, выходящих на дневную поверхность, составляет около 150 км^2.

Главной петрологической особенностью данного массива является широкое развитие интрузивных, жильных и эффузивных пород с отчетливо выраженным калиевым уклоном в химизме, резким преобладанием щелочных пород калиевого ряда над щелочноземельными.

Формирование интрузива происходило в несколько фаз, но их количество, взаимоотношения и последовательность образования до последнего времени точно не установлены из-за слабой обнаженности и недостаточной геологической изученности. В общем выделяются следующие группы пород (от ранних к молодым):

1) щелочные и нефелиновые сиениты (главная часть массива);
2) щелочные трахиты, сиенит-порфиры, фонолитовые порфиры, тингуаиты;
3) эгириновые граниты, грорудиты и сельвсбергиты;
4) карбонатиты.

Проявления чароитовой минерализации находятся к югу и юго-востоку от Маломурунского купола и сосредоточены в основном в пределах участка интенсивно измененных терригенно-карбонатных пород кровли (рис. 1) площадью около 10 км^2. Здесь же отмечается широкое развитие субэффузивной фации щелочных пород и карбонатитов. Последние образуют два относительно крупных тела, до десятка более мелких выходов мощностью не более 10 м и большое количество штокверкообразных жил и прожилков.

Пространственно чароитовая минерализация тесно связана с карбонатитами и измененными терригенно-карбонатными породами вмещающей рамы. Изменения последних вызваны главным образом воздействием карбонатитов, т.е. по сути это щелочные околокарбонатитовые (и надкарбонатитовые) метасоматиты по вмещающим породам, которые очень часто сопровождают карбонатитовые массивы и являются закономерными членами карбонатитовых комплексов. Данные метасоматиты объединены авторами в единую группу под названием фениты.

Обычно фенитами называют экзоконтактовые щелочные метасоматиты, возникшие под воздействием щелочных, щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов по гранито-гнейсам, гнейсам, песчаникам и другим горным породам «гранитоидного» состава. В данном случае этот термин несколько расширен и распространен на метасоматиты по карбонатным и глинисто-карбонатным породам, так как под воздействием карбонатитов и эти породы в конечном итоге приобретают состав типичных фенитов. Фенитизация вмещающих пород здесь же и по периферии массива под воздействием нефелиновых и щелочных сиенитов несравненно более слабая. Очевидно, четко выраженное поле фенитов в данном районе (рис. 1) образовалось в результате интенсивной проработки пород кровли мощным флюидным (существенно газовым) потоком, отделившимся от карбонатитовой магмы в близповерхностных условиях при сбросе давления. Не исключено возникновение здесь реоморфических фенитовых магм, на что указывает целый ряд признаков (флюидальные текстуры, взаимное пересечение фенитов близкого состава и т. д.).

Таким образом, в структурном плане чароитовая минерализация приурочена преимущественно к ореолу надкарбонатитовых фенитов, залегающих под главным (еще не вскрытом эрозией) карбонатитовым телом (штоком). Лишь отдельные небольшие апофизы этого тела секут фениты и выходят на поверхность (рис. 1).

В целом чароитоносный комплекс состоит из следующих групп пород:

1) терригенно-карбонатные породы протерозоя (кварцевые песчаники, гравелиты, доломиты и глинисто-карбонатные породы типа мергелей);

2) эффузивно-интрузивные щелочные породы мезозоя (нефелиновые и щелочные сиениты, сиенито-порфиры, трахиты и др.);

3) карбонатиты и их фениты.

Достаточно полные данные о первых двух группах пород приведены в ряде опубликованных работ [1, 6]. Первоначально наличие карбонатитов здесь

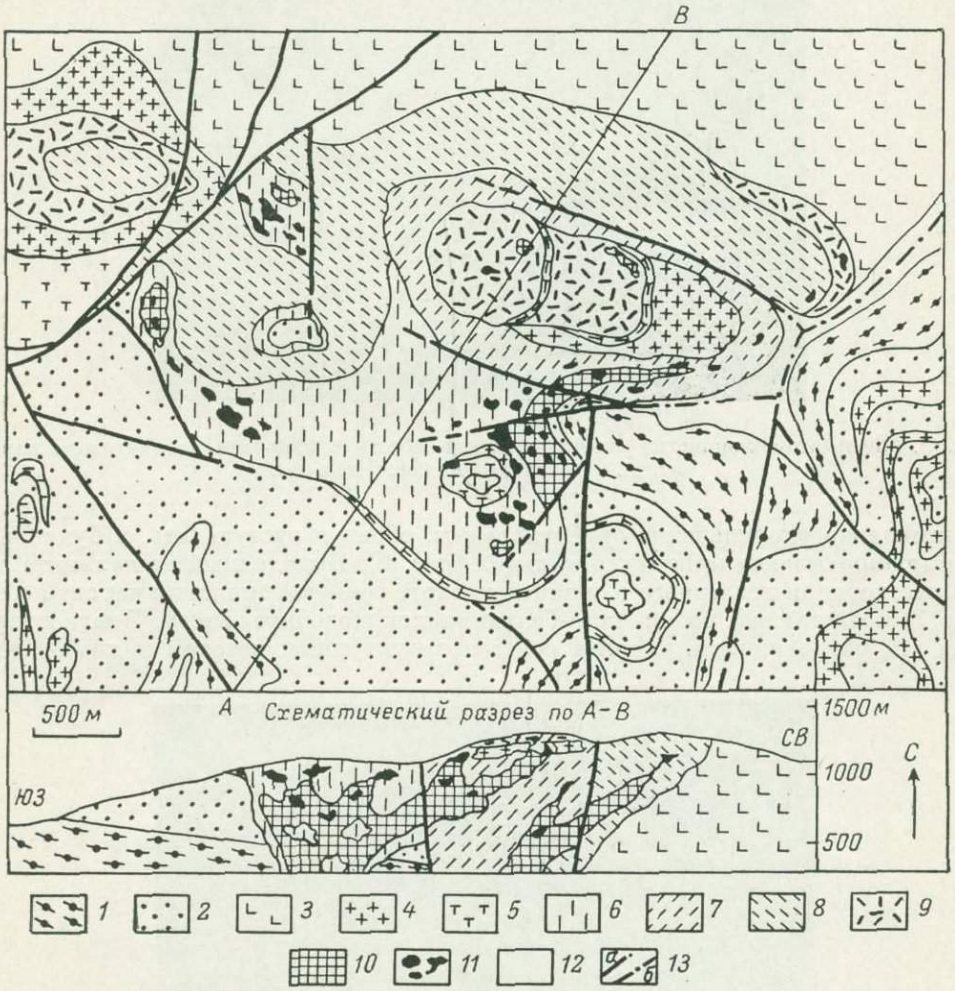


Рис. 1. Схематическая геологическая карта проявлений чароитовой минерализации на Мурунском сиенитовом массиве. (Составлена авторами).

1 — архейские гранито-гнейсы; *2* — верхнепротерозойские кварцитовидные песчаники; *3* — эгириновые сиениты; *4* — сиенит-порфиры; *5* — эгириновые трахитовые порфиры; фениты по алюмосиликатным породам: *6* — тонкозернистые амфибол-пироксен-калишпатовые породы, *7* — крупнозернистые пироксен-калишпатовые породы, *8* — средне-зернистые существенно пироксеновые породы; фениты по карбонатным породам (доломитам): *9* — рихтерит-кальцитовые породы; *10* — карбонатиты (бенстонитовые, кальцитовые, кальцит-кварцевые); *11* — чароитовые породы; *12* — четвертичные аллювиальные отложения; *13* — тектонические нарушения (разломы): *а* — установленные и предполагаемые, *б* — под рыхлыми отложениями.

предполагалось по результатам геохимических исследований чароитовых пород. Вскоре они были здесь обнаружены [3]. Данные породы представляют собой очень редкий тип калиевых карбонатитов, впервые обнаруженных в СССР. Среди них выделяются по крайней мере три главных типа: пироксен-калишпат-кальцитовые; пироксен-калишпат-бенстонитовые; кальцит-кварцевые.

Пироксен-калишпат-кальцитовые карбонатиты состоят преимущественно из кальцита (60 % и более), калишпата и Na-пироксена (эгирин-авгита). В качестве акцессорных минералов в них присутствуют апатит, титанит, халькопирит, галенит и впервые обнаруженные в карбонатитах — чароит и тинаксит. Характер-

но, что данные породы представляют собой один из очень немногих типов, где чароит ведет себя как явно сингенетичный минерал, хотя характер его распределения в карбонатитах сложный. Можно выделить по крайней мере три морфологических типа выделений чароита в данных породах.

1. Наиболее специфичны тонковолокнистые (нитевидные) выделения чароита (чароит-асбеста) в кальците кальцитовых карбонатитов. Они незакономерно,

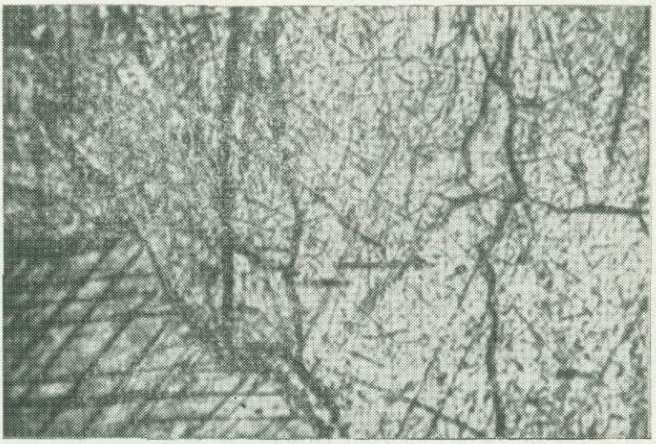


Рис. 2. Игольчато-волокнистые агрегаты чароит-асбеста в кальците кальцитового карбонатита. Прозрачный шлиф. Увел. 60.

но несколько упорядоченно ориентированы, образуя густую сеть, и буквально «нафаршировывают» кристаллы кальция (рис. 2). Выделенный из кальцита путем растворения последнего в соляной кислоте тонковолокнистый чароит-асбест (рис. 3) представляет собой чисто-белую войлокоподобную массу. Диагностирована эта разновидность чароита рентгеноструктурным методом и химическим

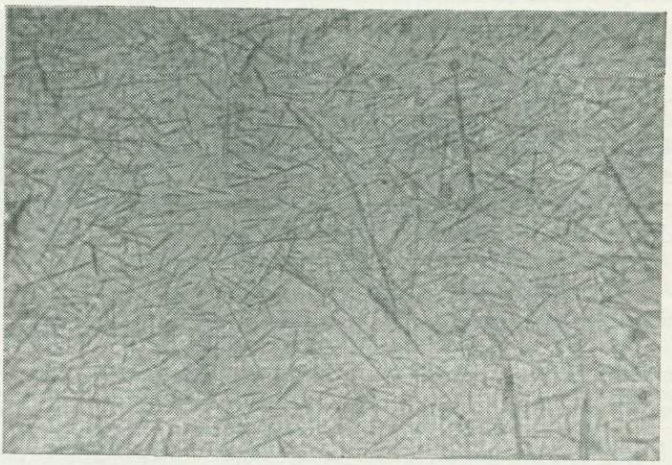


Рис. 3. Агрегаты чароит-асбеста, выделенного из кальцита карбонатитов травлением в соляной кислоте. Увел. 60.

анализом (табл. 1, 2). По ренгеноструктурным данным он аналогичен обычному сиреневому чароиту и практически не отличается от него по составу. Характерно, что при слипании нитей чароита в пучки последние приобретают сиреневый цвет.

2. Изометричные и тонкопрожилковые выделения светло-сиреневого чароита, выполняющие в карбонатитах межзерновые пространства и образующие сростки с другими минералами. При растворении кальцита соляной кислоте высвобож-

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ чароитов (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности чароита)

Сиреневый чароит, по данным К. А. Лазебник (обр. Л—1)		Белый чароит-асбест из карбонатитов		Сиреневый чароит, по данным К. А. Лазебник (обр. Л—1)		Белый чароит-асбест из карбонатитов	
d/n	*J*	*d/n*	*J*	*d/n*	*J*	*d/n*	*J*
12.54	50	12.65	100	3.49	10	3.50	40
9.84	30	9.79	30	3.351	100	3.35	70
9.44	15	9.33	20	3.279	35	3.28	5
8.23	15	8.12	5	3.207	45	3.18	100
7.42	20	7.40	10	3.150	95	3.13	60
6.76	5ш	6.73	5	2.981	40	2.98	20
6.21	5	6.18	10	2.921	25	2.91	5
6.10	30	6.03	20	2.881	20	2.88	5
5.38	20	5.36	15	2.815	60	2.80	30
5.13	15	5.07	10	2.720	50	2.72	20
5.87	30	4.86	5	2.665	25	2.64	5
4.70	10	4.70	5	2.580	20	2.57	5
4.58	25	4.56	30	2.491	20	2.47	5
4.47	15	4.48	15	2.400	20	2.39	10
4.15	10	4.13	50	2.327	5	2.331	15
3.91	45	3.90	25	2.208	15	2.206	5
3.72	10	3.71	35	2.165	10	2.159	5
3.61	25	6.62	20				

Примечание. Условия съемки: установка ДРОН-1, Fe-излучение, скорость движения счетчика 2°/мин. Аналитик Г. Г. Афонина.

даются тонкоигольчатые агрегаты светло-сиреневого чароита, слипшиеся в пучки чешуйки и неправильные пластинчатые формы.

3. Крупные скопления чароита в карбонатитах, где он существенно преобладает над другими минералами (собственно чароитовые тела). Чароит здесь обычного типа, но несколько светлее и с коричневатым оттенком из-за примеси кальцита. Характерно, что такие скопления чароита в кальцитовых кар-

Таблица 2

Химические анализы обычного сиреневого чароита и белого чароит-асбеста из пироксен-калишпат-кальцитовых карбонатитов Мурунского массива

Компоненты	Чароит сиреневый из чароитовых пород Мурунского массива, по данным К. А. Лазебник и др. [5]		Тонковолокнистый чароит-асбест белый из карбонатитов Мурунского массива
SiO_2	59.14	58.53	56.90
TiO_2	—	0.08	—
Al_2O_3	—	—	2.05
Fe_2O_3	0.12	0.16	0.09
FeO	—	—	—
MnO	0.23	0.20	—
MgO	—	—	—
CaO	21.27	20.54	21.00
BaO	2.19	2.40	2.99
SrO	Не опр.	Не опр.	1.08
Na_2O	3.17	2.60	2.50
K_2O	9.40	7.97	10.11
H_2O^+	3.68	7.07	2.48
H_2O^-	1.06	0.92	—
F	0.45	0.66	1.28
P_2O_5	—	—	—
Сумма с поправкой на F	99.46	99.93	99.94

Примечание. Анализ чароит-асбеста выполнен в лабораториях Института геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР. Аналитик В. А. Ширяева.

бонатитах не имеют отчетливых границ. Наблюдается просто постепенное изменение содержаний чароита, при котором он из акцессорного минерала становится второстепенным, а затем главным. Форма таких скоплений в плане изометричная или амебообразная, размеры достигают двух метров в диаметре. Секущих взаимоотношений между чароитовыми телами и карбонатитами не наблюдалось.

В целом все эти три морфологических типа определяются количеством чароита в карбонатите (акцессорный, второстепенный и главный минерал). Сингенетичность чароита с другими минералами кальцитовых карбонатитов сомнений не вызывает, особенно это утверждение справедливо для вышеуказанного первого морфологического типа.

Все эти данные позволяют считать, что чароит мог формироваться совместно с кальцитовыми карбонатитами при тех же самых физико-химических условиях. Относительно условий образования рассматриваемых пироксен-калишпат-кальцитовых карбонатитов точных данных пока нет, тем не менее они явно относятся к наиболее высокотемпературным (полевошпат-кальцитовым) типам карбонатитов, формирующимся при температуре 550—600 °С и выше. В частности, на их высокотемпературный характер указывает присутствие неизменного титанита (сфена), который, согласно данным Ю. Л. Капустина [4], характерен только для наиболее ранних и высокотемпературных карбонатитов (карбонатитов I стадии) и связанных с ними приконтактовых силикатных метасоматитов. Таким образом, чароит является относительно высокотемпературным образованием, кристаллизовавшимся при температуре не ниже 550—600 °С.

Пироксен-калишпат-бенстонитовые карбонатиты[2] характеризуются в первую очередь тем, что карбонатная фаза в них представлена стронциевой разновидностью бенстонита (32% BaO; 23% CaO; 11% SrO и 32% CO_2). Кроме бенстонита они содержат калишпат и Na-пироксен (эгирин-авгит). В качестве акцессорных минералов в них присутствуют апатит, титанит, халькопирит, галенит, чароит и тинаксит. Последние два минерала в бенстонитовых карбонатитах более редкие, чем в кальцитовых, тем не менее встречаются участки бенстонитовых карбонатитов, в которых основная масса породы представляет собой чароит-бенстонитовый агрегат из тонкого срастания нитевидного (игольчатого) чароита и бенстонита.

Кальцит-кварцевые карбонатиты являются очень специфичным и редким типом карбонатитов, в которых кроме кварца (часто преобладает) и кальцита встречаются Na-пироксен и калишпат. Из акцессорных в них обнаружены: галенит, халькопирит и тинаксит. Чароит здесь достоверно не установлен.

Особенно широко в пределах чароитоносного участка развиты метасоматические породы преимущественно пироксен-калишпатового состава, которые объединены в группу фенитов. В основу классификации данных фенитов положен состав исходных пород, по которым они развиваются.

1. Фениты по алюмосиликатным породам (кварцевым песчаникам, сиенитам, сиенит-порфирам, трахитам и др.) представляют собой пироксен-калишпатовые, калишпат-пироксеновые, существенно пироксеновые и калишпатовые метасоматические породы (иногда с признаками плавления), где главными минералами являются Na-пироксен и калишпат, а в качестве акцессорных выступают титанит, апатит, кальцит и сульфиды.

2. Фениты по существенно карбонатным породам (доломитам верхнего протерозоя, мергелям) характеризуются широким развитием в них кальцита и амфибола — калиевого рихтерита. Состав этих фенитов варьирует от флогопит-клиногумит-кальцитового, амфибол-кальцитового до существенно амфиболевого (рихтеритового). Ряд наблюдений свидетельствует о том, что в конечном итоге (при крайней степени фенитизации) данные породы могут приобретать амфибол-пироксен-калишпатовый состав, т. е. почти аналогичный составу фенитов по алюмосиликатным породам.

В указанных фенитах часто встречаются реликты в разной степени измененных исходных пород, слоистость которых иногда сохраняется в фенитах в виде

---

[2] Бенстонитовые карбонатиты, состоящие из бенстонита, Na-пироксена и калишпата, впервые были выделены Е. И. Семеновым [8] в районе сиенитового массива Джогипатти, Южная Индия.

полосчатости. Последнее особенно характерно для фенитов по карбонатным породам.

Рассматривая взаимоотношения чароитовой минерализации и вышеуказанных фенитов, можно отметить, что первая в них имеет более поздний, наложенный характер. В то же время, как правило, в экзоконтактовых зонах развития новообразований не устанавливается. Здесь наблюдается перекристаллизация фенитов, повышение роли калишпатовой или амфиболовой (рихтеритовой) минерализации. Примерно то же самое наблюдается на контактах карбонатитовых тел и фенитов. Последние насыщаются карбонатной фазой и испытывают перекристаллизацию.

Таким образом, между фенитами и телами (жилами и прожилками) чароитовых пород отчетливых реакционных взаимоотношений не наблюдается.

Для четкого представления о взаимоотношениях чароитовых пород с неизменными кварцевыми песчаниками наблюдений пока недостаточно, но в телах первых часто встречаются ксенолиты песчаников размером до нескольких дециметров. Здесь песчаник приобретает облик зернистого кварцита до сливного серого кварца, пронизанного игольчатыми агрегатами чароита, тинаксита и Na-пироксена.

В целом характер взаимоотношений существенно чароитовой породы и ксенолитов песчаников скорее всего можно считать ассимиляционным, так как в конечном итоге включения сливного серого кварца приобретают явно сингенетичный характер.

Часто удается наблюдать пересечение прожилками и жилами чароитовой породы сиенит-порфиров и измененных силикатно-карбонатных пород, представляющих собой фенитизированные глинисто-доломитовые сланцы (мергели). В этих случаях видны весьма отчетливые и интенсивные зональные экзоконтактовые изменения вмещающих пород. Мощность зон изменений прямо пропорциональна размерам чароитовых жил и прожилков. В случае пересечения сиенит-порфира наблюдается следующая зональность:

Сиенит-порфир	Калишпатовая порода (зона) белая, тонкозернистая, иногда с игольчатым эгирином	Чароитовая порода

Такая зональность наблюдается как у контактов с чароитовыми прожилками, так и по ксенолитам сиенит-порфиров в крупных телах чароитовых пород. Особенно контрастны изменения силикатно-карбонатных пород, хорошо сохранивших первичную слоистость (в общем виде):

Измененная глинисто-доломитовая порода коричневато-бурого цвета	Кальцит-флогопит-калишпатовая порода (зона)	Амфибол-калишпатовая порода (зона)	Пироксен-калишпатовая порода (зона)	Калишпатовая порода (зона)	Чароитовая порода

Очень сходная зональность изменения вмещающих карбонатных пород наблюдается при их пересечении жилами кальцитовых карбонатитов. Характерно, что метасоматические околочароитовые породы (зоны) по минеральному составу аналогичны вышеописанным фенитам (см. фениты по алюмосиликатным и карбонатным породам).

Почти во всех случаях зальбандовые части чароитовых тел обычно представлены калишпатитом (существенно калишпатовой породой с примесью пироксена или амфибола), что, по-видимому, и послужило для В. П. Роговой признаком связи чароита с зонами калиевого метасоматоза. На самом деле формирование чароита вызывало интенсивный калиевый метасоматоз вмещающих пород, т. е. чароитообразование явилось не следствием метасоматоза, а причиной.

Здесь уместно отметить некоторые особенности чароитовых тел. Как уже указывалось выше, секущих взаимоотношений чароита и карбонатитов не наблюдалось. В последних даже саму форму выделений существенно чароитового субстрата трудно определить, чароит как бы растворяется в массе кальцитовых

карбонатитов в любых пропорциях. В фенитах чароитовые тела уже начинают приобретать форму жил, часто очень сложной конфигурации, причем в существенно калишпатовых фенитах эти формы наиболее причудливы вплоть до штокверкоподобных и шлировидных обособлений чароита. В измененных силикатно-карбонатных (глинисто-доломитовых) породах чароитовые тела образуют четкие жилы с хорошо выраженными контактами. В сиенитах формы тел чароитовых пород имеют характер сложных жил, являясь как бы промежуточным типом между штокверково-жильными (в фенитах) и явно жильными (в силикатно-карбонатных породах). Эти особенности морфологии тел чароитовых пород в зависимости от вмещающего субстрата в какой-то мере отражают степень их генетического родства с другими породами.

Суммируя все вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что чароитовая минерализация представляет собой высокотемпературное образование, генетически связанное с породами карбонатитового комплекса (карбонатитами и их

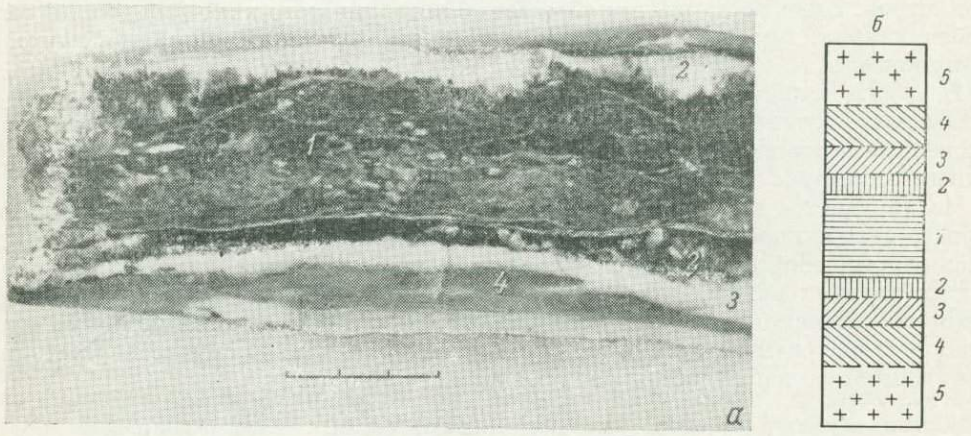


Рис. 4. Прожилок чароитовой породы в сиенит-порфире.

а — фото образца; *б* — схематический разрез. *1* — прожилок существенно чароитовой породы с хорошо выраженной флюидально-волокнистой текстурой; обращают внимание четко выраженные границы прожилка. Экзоконтактовые изменения сиенит-порфира, вмещающего чароитовый прожилок: *2* — метасоматическая чароитовая оторочка (тыловая зона) волокнистой структуры (с пироксеном и калишпатом), ориентировка волокон строго перпендикулярна контактам прожилка; *3* — лейкократовая мономинеральная тонкозернистая калишпатовая порода (зона); *4* — мезократовая пироксен-амфибол-калишпатовая порода (зона) с тенями сохранившихся реликтов порфировых вкрапленников исходного сиенит-порфира; *5* — слабоизмененный сиенит-порфир.

фенитами), и является закономерным членом последнего. Наиболее родственны чароиту кальцитовые карбонатиты, в которых он выступает явно парагенным минералом.

Рассматривая вопросы механизма формирования чароита (чароитовых пород) и причины их возникновения, остановимся на следующих фактах: собственно чароитовые породы, состоящие из чароита, калишпата, пироксена и тинаксита (в разных соотношениях), слабо изменяют свой минеральный состав в зависимости от вмещающих пород. В то же время совершенно определенно наблюдается, что чароитовые тела часто содержат в различной степени переработанные (ассимилированные) ксенолиты кварцевых песчанников, сиенит-порфиров, калишпат-пироксеновых фенитов и никогда карбонатитов. Иногда количество таких ксенолитов столь велико, что тело чароитсодержащей породы приобретает вид брекчии, где цементом является сам чароит. Обломки вышеперечисленных пород часто имеют округлую, каплевидную форму. Они ориентированы согласно волокнисто-флюидальной текстуры чароитовых пород. Кстати, волокнисто-флюидальная текстура вообще очень характерна для этих пород. Обратимся к рис. 4, из которого видно, что прожилок существенно чароитовой породы волокнисто-флюидальной текстуры имеет совершенно четкие контакты с вмещающей породой (сиенит-порфиром), в то же время последняя интенсивно изменена в экзоконтакте (калишпатизирована) вплоть до образования агрегатов чароита, но ориентированных уже перпендикулярно оси прожилка. Это сви-

детельствует о том, что внедрение чароитовой породы имеет скорее всего инъекционный (магматический) характер, а внедрившийся расплав производил интенсивное метасоматическое изменение вмещающей породы вплоть до образования чароита в экзоконтакте. На рис. 5 показан характер инъекций чароитовых прожилков в измененной глинисто-карбонатной породе, по которой развиваются зональные метасоматические изменения. Ни в первом, ни во втором случае не отмечались какие-либо эндоконтактовые изменения чароитовых пород. В целом инъекционный (до микроинъекций) характер внедрения чароитовых тел (жил и прожилков), отсутствие эндоконтактовых изменений и интенсивный щелочной метасоматоз вмещающих пород вокруг чароитового тела свидетельствуют, по нашему мнению, о магматической природе чароитообразующего субстрата (флюидизированного расплава), его существенно щелочном составе, высокой подвижности (низкой вязкости) и высокой реакционной способности (в том числе и ассимиляционной способности).

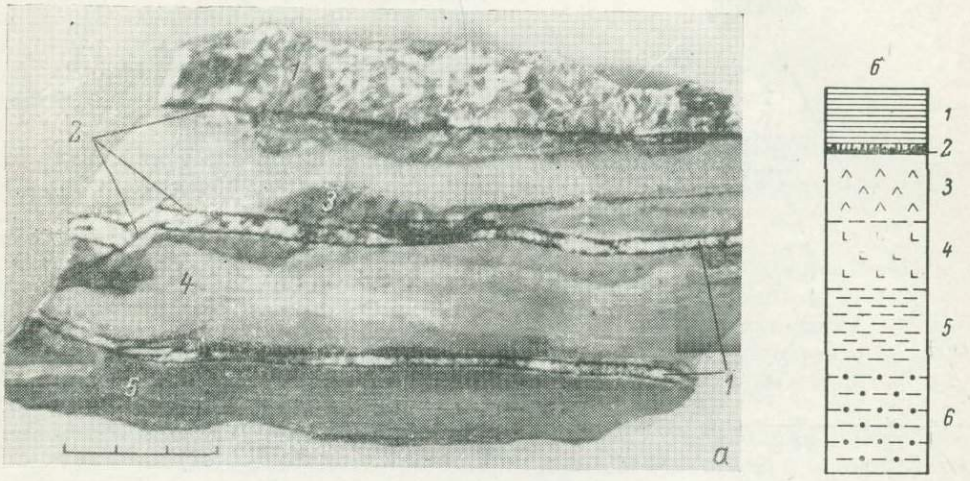


Рис. 5. Прожилки чароитовой породы в глинисто-карбонатном сланце (мергеле).

а — фото образца; *б* — схематический разрез. *1* — чароитовая порода; *2* — пироксеновая оторочка на границе прожилка чароитовой породы, мелкие шестоватые кристаллы эгирина располагаются обычно перпендикулярно контакту; *3* — меланократовая пироксен-калишпатовая порода (зона); *4* — амфибол-калишпатовая порода (зона) серовато-зеленого цвета; *5* — кальцит-флогопит-калишпатовая порода (зона) светло-коричневого цвета; *6* — слабоизмененный глинисто-карбонатный сланец (мергель) темно-коричневого цвета.

Не вызывает сомнений, что источником чароитовой магмы являлась сложная исходная карбонатитовая система (очаг карбонатитового расплава), а причиной ее появления — глубокая дифференциация этой системы.

Как уже указывалось выше, чароит — закономерная составная часть кальцитовых карбонатитов, но неравномерность его распределения и появление существенно чароитовых выделений в карбонатитовых телах может рассматриваться как признак возможного обособления (может быть даже ликвации) существенно чароитовых дериватов от карбонатитовой магмы. Обращает внимание, что чароитовые породы часто встречаются в отрыве от собственно карбонатитовых тел, но они очень близки карбонатитам по набору минералов, и в них почти всегда присутствует карбонатная фаза (в качестве второстепенного или акцессорного минерала). Все это подтверждает вывод о том, что в ходе эволюции карбонатитовой системы последняя наряду с чароит-карбонатитовыми дериватами может выделять и существенно чароитовые (правда, в очень незначительных масштабах), за счет которых и сформировались чароитовые породы. В свою очередь карбонатитовая магма образовалась на заключительном этапе развития Мурунского щелочного комплекса, поэтому чароитовые породы представляют собой одну из наиболее поздних фаз магматического этапа развития всего массива в целом.

Минералого-геохимические исследования пород массива позволили установить, что для сиенитов, карбонатитов и чароитовых пород характерна единая

геохимическая специфика: они отличаются высокими содержаниями калия (и преобладанием его над натрием) и повышенными концентрациями Ba, Sr, Ti и V.

Из минералов чароитовых пород исследовались кальциты, галениты, пироксены и калишпаты. Установлено, что кальциты чароитовых пород отличаются аномально высокими содержаниями стронция (1.5—5.3% SrO), бария (1.2—2.0% BaO) и редкоземельных элементов (0.1% ΣTR_2O_3) одновременно, что позволило уверенно отнести данные кальциты к карбонатитовому типу [2]. Именно по этому признаку была установлена возможность обнаружения здесь карбонатитов [3], наличие которых на Мурунском массиве ранее не предполагалось. Аналогичными геохимическими особенностями характеризуются кальциты карбонатитов (2.0—5.1% SrO; 1.5—2.2% BaO; 0.1% ΣTR_2O_3.

Для галенитов из чароитовых пород характерны высокие содержания висмута (0.8—1.0), бария (0.20%) и меди (0.40%); повышенные ванадия (0.012%) и кадмия (0.05%). В то же время в нем практически нет цинка и очень мало серебра (0.003%). Очень сходны с ними галениты из карбонатитов. По своим геохимическим особенностям эти галениты весьма отличны от обычных гидротермальных, но близки галенитам из щелочных пегматитов.

Анализ составов пироксенов из сиенитов, фенитов, карбонатитов и чароито-

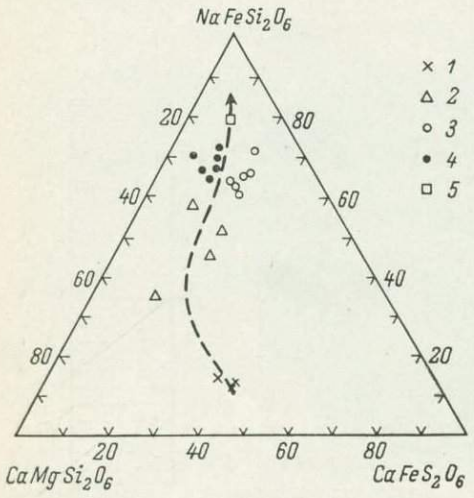


Рис. 6. Диаграмма составов пироксенов из пород карбонатитового комплекса Мурунского массива.

1 — сиенит-порфиры, трахитовые порфиры; *2* — фениты по карбонатным (высокомагнезиальным) осадочным породам; *3* — околокарбонатитовые фениты по алюмосиликатным породам; *4* — кальцитовые и бенстонитовые карбонатиты; *5* — чароитовые породы. Пунктиром показана линия эволюции составов пироксенов в процессе развития карбонатитового комплекса.

вых пород Мурунского массива (рис. 6) показал, что в ходе эволюции исходной сиенитовой системы состав пироксенов закономерно менялся от натрового салита (геденбергитового минала 45%, диопсидового — 45%, эгиринового — 10%) в сиенитах до почти чистого эгирина (эгиринового минала 80% и более) в чароитовых породах. Наиболее близки составы пироксенов из карбонатитов и существенно чароитовых пород (рис. 6).

Калишпаты из пород Мурунского карбонатитового комплекса отличаются значительным преобладанием в них калия над натрием. Величина K_2O/Na_2O в них варьирует от 20 до 180, причем наиболее низкие значения характерны для калишпатов из сиенитов (20—30), наиболее высокие ($K_2O/Na_2O=100$ и более) — для карбонатитов и чароитовых пород. Таким образом, минералого-геохимические данные полностью подтверждают генетическое родство чароитовых пород с карбонатитами и свидетельствуют о наличии признаков закономерной эволюции состава последовательных интрузивных фаз на рассматриваемом массиве. По целому комплексу специфических признаков: геологическому положению, характеру взаимоотношений с вмещающими породами, минеральному составу и геохимическим особенностям минералов чароитовые породы аналогичны кальцитовым карбонатитам.

Суммируя все вышеизложенное, можно уверенно утверждать, что чароитовая минерализация относится к высокотемпературным образованиям карбонатитового типа. Являясь закономерным членом семейства карбонатитов, генетически связанных с интрузивными щелочными породами ультракалиевого типа, чароитовые породы сформировались на заключительном этапе развития щелочного комплекса одновременно (или почти одновременно) с карбонатитами. Вероятнее всего, чароит кристаллизовался из высокощелочного флюидизированного расплава, вызывавшего интенсивный щелочной (калиевый) метасоматоз вмещающих пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Билибина Т. В., Дашкова А. Д., Донаков В. И., Титов В. К., Щукин С. И. Петрология щелочного вулканогенно-интрузивного комплекса Алданского щита., Л., 1967. 264 с.
2. Воробьев Е. И. Геохимическая специфика эндогенных кальцитов как важный геологический признак. — В кн.: Ежегодник-1972 СибГЕОХИ. Иркутск, 1973, с. 81—84.
3. Воробьев Е. И. Геохимическая специфика кальцитов из карбонатитов как поисковый критерий. — В кн.: Геохимия эндогенных процессов., Иркутск, 1979, с. 93—96.
4. Капустин Ю. А. Минералогия карбонатитов. М., 1971. 286 с.
5. Лазебник К. А., Заякина Н. В., Лазебник Ю. Д., Сукнев В. С. Новые данные о чароите из метасоматических пород района Мурунского массива. — В кн.: Минералы эндогенных образований Якутии. Якутск, 1977, с. 123—135.
6. Миронюк Е. П., Любимов Б. К., Магнушевский Э. Л. Геология западной части Алданского щита. М., 1971. 240 с.
7. Рогова В. П., Рогов Ю. Г., Дриц В. А., Кузнецова Н. И. Чароит — новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. — ЗВМО, 1978, ч. 107, вып. 1, с. 94—100.
8. Семенов Е. И. Типоморфизм минералов щелочных массивов. М., 1977. 119 с.

Н. В. Петровская, М. С. Сахарова, А. И. Горшков, Н. В. Трубкин, С. К. Ряховская

ОСОБЕННОСТИ СУБСТРУКТУР ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА С ПРИМЕСЯМИ СЕРЕБРА

Самородное золото — один из ценнейших минералов, тысячелетиями используемый человечеством и более двух веков изучаемый учеными, все еще остается во многом загадочным. Не во всем ясны особенности его химизма, о чем полвека тому назад писал В. И. Вернадский [2], нет единого мнения о непрерывности рядов его разновидностей в природе, не полна картина многообразных структур его выделений.

Не случайно, что каждый новый этап исследований приводил к новым открытиям, изменявшим представления о характере особенностей природных выделений золота. После обнаружения в конце XIX в. зернистых структур внешне однородных частиц золота и его самородков [14], двойников и зональности его зерен стали выявляться разнообразные элементы их неоднородности: реликты начальных форм роста, в том числе дендритные [11], структуры деформации, перекристаллизации, гипергенных преобразований и т. п. В протравленных аншлифах золота под микроскопом были замечены признаки его тонких субструктур, названных «ромбоидальными» и «почковидными» [4 и др.]. В последнее десятилетие при помощи методов электронной микроскопии и микролауэграмм была открыта тонкая мозаичность индивидов самородного золота [6], затем выявлено наличие в таких индивидах включений высокосеребристых фаз и чистого серебра [7]. Эти данные и результаты специальных экспериментов [8] позволили на новом уровне вернуться к вопросу о природе золото-серебряных минералов, обычно рассматриваемых как представителей непрерывных твердых растворов металлов, и к идее В. И. Вернадского о прерывистости их ряда.

Напоминая эти данные, далеко не исчерпывающие существенных результатов работ последних лет, мы хотели бы подчеркнуть тенденцию перехода от изучения сравнительно крупных элементов строения индивидов и агрегатов самородного золота к исследованию все более тонких их деталей. Такие исследования в совокупности с экспериментальными работами обещают дать основные материалы для уточнения кристаллохимии золота. Очевидно, что путь их развития обеспечивается прогрессирующими возможностями применения методов исследований, в первую очередь электронной микроскопии и микродифракции в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом, разрешающая способность которых быстро возрастает.

Отмеченные положения определили направление работ авторов настоящей статьи. Электронномикроскопические исследования выполнялись в лаборатории ИГЕМ АН СССР А. И. Горшковым и Н. В. Трубкиным. Синтез золото-серебряных фаз осуществлялся М. С. Сахаровой и С. К. Ряховской в составе те-

матической группы при кафедре минералогии МГУ. Интерпретация данных базировалась на опыте анализа материалов по минералогии золота.

Полученные результаты позволяют считать, что обнаружены новые, в известной мере парадоксальные особенности субструктур самородного золота и его синтетических аналогов.

Методы исследований. Объектами изучения служили тонкие плоские частицы золота разной пробности, полученные из месторождений определенных рудных формаций, в основном малоглубинных. Главное внимание уделялось низкопробному золоту изменчивого состава.

Золото-серебряные фазы синтезировались путем их электрохимического осаждения (с использованием потенциостата П-5827 М) из растворов хлоридно-аммиачных комплексов Au и Ag (система 10^{-3} н. $AuCl_4$+10^{-3} н. $AgNO_3$+ +NH_4OH *при pH раствора 10). Опыты велись при комнатной температуре и*

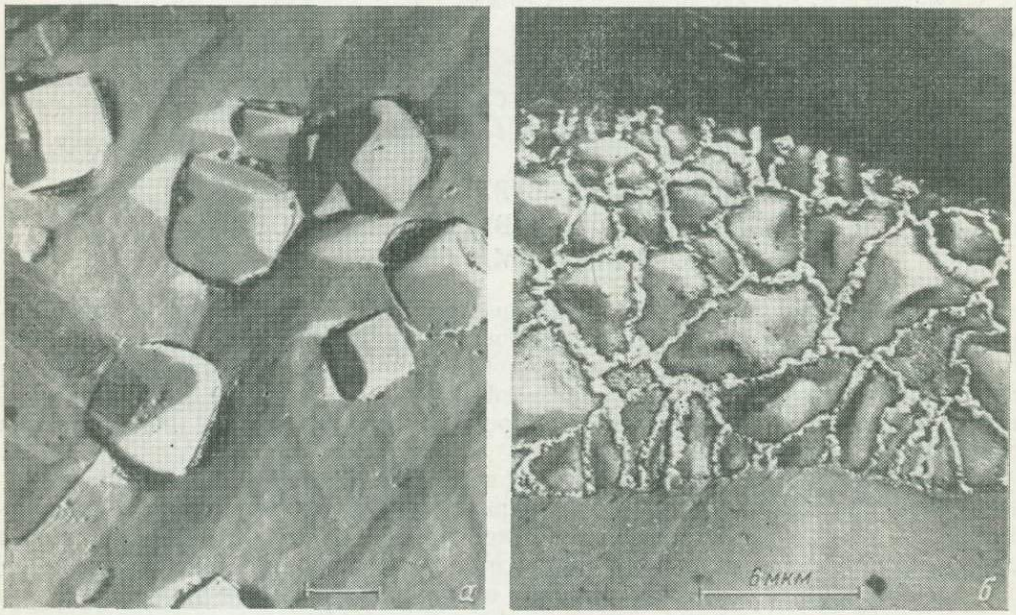


Рис. 1. Неоднородность зерен самородного золота, определяемая включениями серебра (*а*) и межблоковыми обособлениями высокосеребристых фаз (*б*); целлюлозно-угольные реплики с протравленных поверхностей золотин, полученные К. Е. Фроловой.

нормальном давлении. Потенциал был постоянным: 50 мВ. При таком его значении, как было показано ранее [8], образовывались осадки золото-серебряного состава. Минералом осадителем служил пирит.

Состав осадков определялся с помощью потенциостатического титрования растворов с KCl до и после опытов. Результаты определений контролировались атомноабсорбционным и локальным рентгеноспектральным анализами, а также при помощи приставки Кэвекс-Рэй к электронному микроскопу.

Препараты для электронномикроскопических исследований изготовлены способом механического утонения частиц самородного золота, предложенным одним из авторов [10]. Доказано, что такой способ не искажает ультратонких субструктур золота, поскольку тождественные субструктуры выявлялись в частицах, осажденных из растворов и не подвергавшихся утонению.

Синтезированные фазы диспергировались в ацетоне (3 мин при 22 кГц). Полученные суспензии наносились на свежий скол кристалла галита и напылялись затем углеродом. Время между получением осадков и их исследованием не превышало нескольких дней. Электронномикроскопические наблюдения проводились на электронном микроскопе марки ІЕМ-100 С (разрешающая способность 5 Å).

В разработанный комплекс методов исследований входило травление препаратов золота раствором 50% HNO_3; время травления (от 15 мин до 3—5 сут)

выбиралось с учетом состава золото-серебряных фаз. После травления препараты промывались дистиллированной водой. Электронномикроскопические снимки получались до и после травления.

Субструктуры индивидов самородного Au. Работами прошедшего десятилетия, о которых упоминалось выше, было установлено, что кристаллические зерна самородного золота состоят из изометричных разориентированных полигональных блоков величиной 0,5—2 мкм. Было доказано, что часть блоков представляют собой включения фазы $AuAg_3$ и чистого серебра с весьма четкими границами (рис. 1, *а*). Наблюдались межблоковые обособления высокосеребристых фаз (рис. 1, *б*). Такая неоднородность зерен золота рассматривалась как следствие эпикристаллизационного перераспределения в них серебра. Предполагалась метастабильность части твердых растворов Au—Ag и их распад.

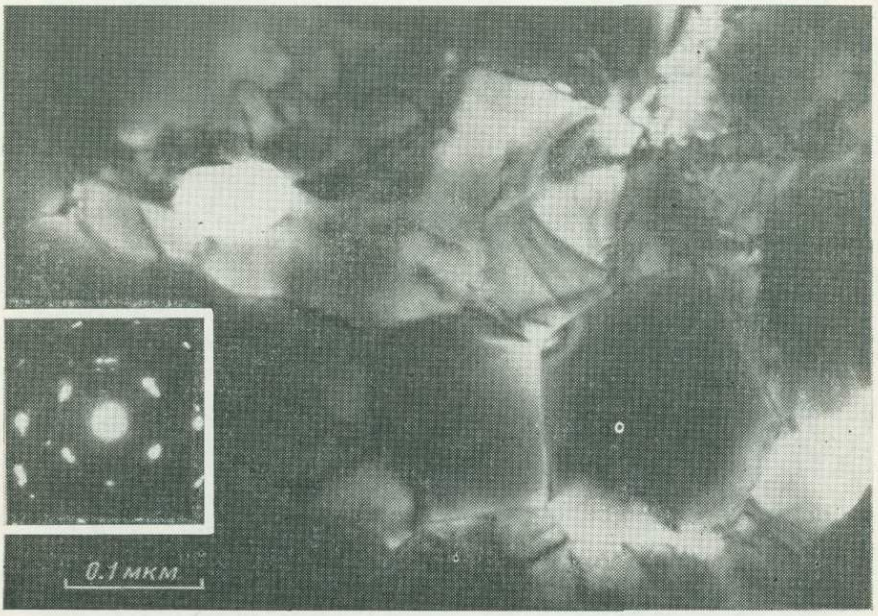


Рис. 2. Тонкая мозаичность индивидов самородного золота с пробностью 850. Единичные полигональные пустоты, возникшие в результате растворения включений высокосеребристой фазы после 35 сут травления.

На врезке — макродифракционная картина.

Новые данные о мозаичности самородного золота сводятся к следующему. Наряду с субмикронными блоками мозаики, по-видимому, в их пределах обнаружена еще более тонкая мозаичность с блоками 150—250 Å по поперечнику; минимальные размеры 40—50 Å. Форма ультрамелких блоков, так же как и более крупных, близка к изометричной, полигональной (рис. 2), с шестиугольными и более сложными сечениями. Ориентировка их субпараллельная, но не строго однообразная, как это можно видеть по картинам микродифракции. Отдельные зерна создают впечатление «поликристаллов».

Более точное определение взаимной ориентировки мельчайших блоков мозаики и выяснение зависимости их особенностей от близости к границам более крупных блоков остаются задачами будущего.

Весьма интересными являются данные, свидетельствующие о фазовой неоднородности низкопробного золота, более тонкой, чем ранее наблюдавшаяся, но в известной мере однотипной с нею. В мозаично построенных индивидах золота часть ультрамелких блоков, как и более крупных (микронных), оказалась включениями высокосеребристых фаз и чистого серебра. Доказательства этого следующие. Под действием азотной кислоты часть блоков избирательно растворяется (выщелачивается), оставляя микропустоты соответствующих размеров и форм (рис. 3). С увеличением времени травления закономерно повышается пробность остающегося золота.

Степень очищения самородного золота от примеси серебра зависит от исходного содержания этого элемента; 15—20% Ag прочно удерживается в кристаллической решетке самородного золота; под действием азотной кислоты растворяются только единичные обособления высокосеребристых фаз (рис. 2), тогда как серебро, содержание которого 30—40% и больше, легко удаляется полностью, оставляя своеобразные ячеисто-пористые каркасы почти чистого золота (рис. 3).

Поразительно сходны формы и размеры сохранившихся и растворенных блоков, в отдельных участках распределенных почти равномерно, причем первоначальная их ориентировка была, как упоминалось выше, в общем одинаковой. К анализу этих особенностей мы вернемся в заключительной части статьи. Отметим лишь, что они создают картину закономерного срастания субиндивидов разных металлов — золота и серебра. Подобные суждения о гетерогенности низкопробного золота высказывались и ранее [13], но они базировались в ос-

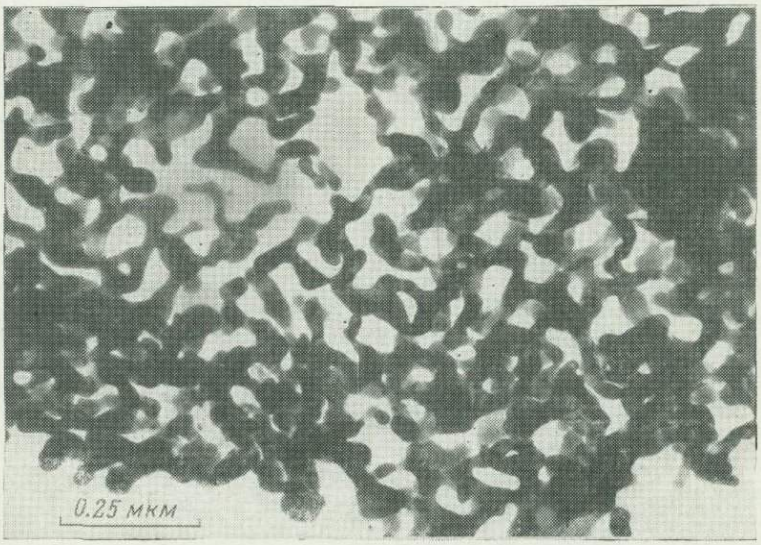


Рис. 3. Ситовидная субструктура утоненной частицы самородного золота (исходной пробности 400) после травления в течение двух суток. В оставшейся фазе обнаружено только золото.

новном на научной интуиции, а не на анализе достоверных фактов; например, в описаниях упоминалось наличие в частицах золота «треугольных фигур», происхождение которых могло быть весьма различным.

Есть основания считать, что тонкая фазовая гетерогенность по-разному проявлена в основном объеме зерен характеризуемого минерала и в содержащихся в них включениях высокосеребристых фаз микронных размеров. Об этом говорит сосредоточенность микропустот выщелачивания в отдельных четко очерченных участках, размеры (0.5—1 мкм) и формы (изометричные или слабо вытянутые) которых близки к характерным для микронных включений серебра и серебристого золота (рис. 4 *а, б*). Составу включений соответствуют и количественные соотношения оставшихся и выщелоченных блоков (от 1 : 1 до 10 : 1). Обособления чистого серебра оставляют при растворении относительно крупные (микронные) сплошные микрополости полигональных и сложных очертаний, в которых угадываются формы сростков кубических и кубооктаэдрических кристаллов.

За пределами рассматриваемых скоплений микропоры выщелачивания рассредоточены или группируются цепочками, видимо по границам микронных блоков мозаики в зернах золота.

Субструктуры синтетических аналогов самородного Au. Исследованные осадки, состав которых варьировал от чистого золота до золото-серебряных фаз и чистого серебра, были представлены скоплениями субмикроскопических

частиц неправильных, лапчатых, друзовидных и дендритных. Количественная роль разных форм зависела от состава осадков: при их пробности 850 и выше преобладали частицы изометричных и неправильных очертаний, а в высокосеребристых осадках господствовали плоские дендриты и дендритоиды 1—4 мкм по длине. По облику дендриты синтезированных фаз полностью сходны с природными. У них также четко выражены стволовые части и ветви, нарастающие

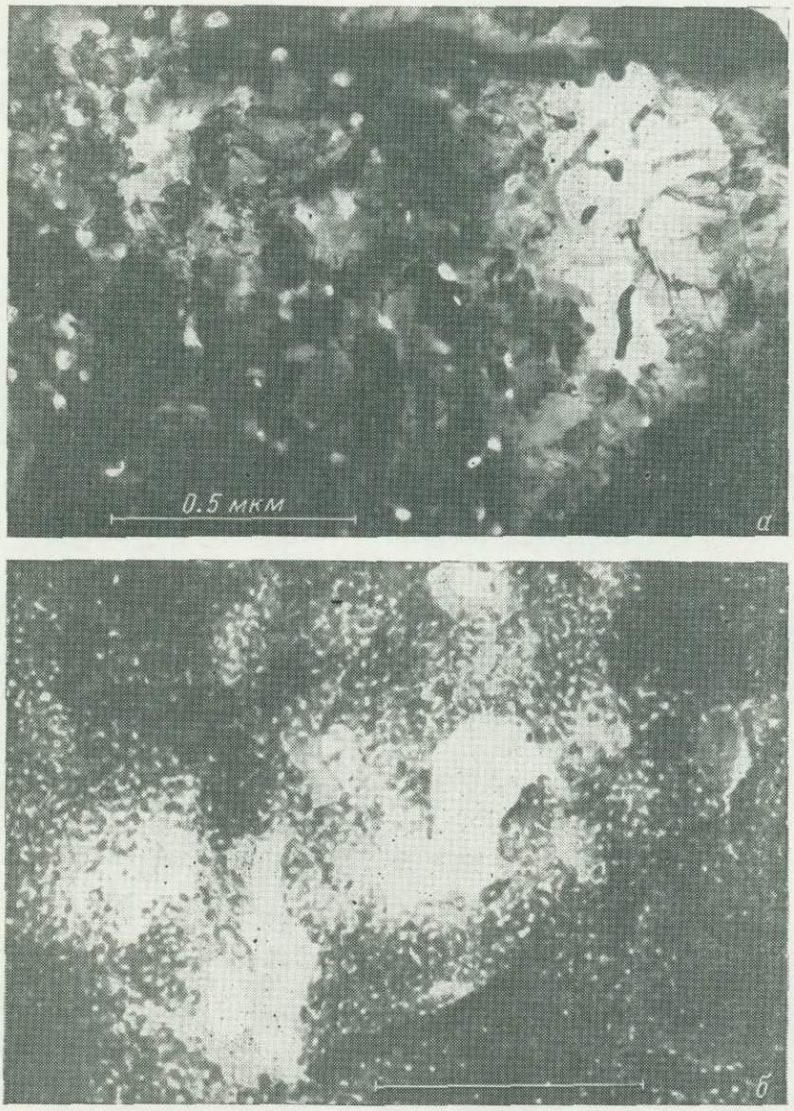


Рис. 4. Распределение пустот выщелачивания (включений серебра) в утоненной частице самородного золота исходной пробности 725. Заметна группировка пустот в изолированных мелких участках.

на стволы под 60°, реже под 90°. Ветви второго порядка развиты слабо и лишь у относительно крупных дендритов (рис. 5, *а*). Головки ветвей округлены или покрыты гранями, среди которых визуально распознаются [111] и [110].

Принадлежность осажденного вещества к золото-серебряным фазам подтверждена прямыми определениями их состава и электронограммами, отвечающими ГЦК-решетке (врезки на рис. 5). В образцах, пробность которых 540 и ниже, судя по микродифракционным картинам, возможно присутствие не только кубической, но и гексагональной модификации серебра, существование которой в природных образцах было ранее установлено [3].

Под действием 50% HNO_3 первыми растворялись концевые части ветвей дендритов, очевидно, более обогащенные серебром (рис. 5, *б*). Затем в них, как и в низкопробных частицах неправильной формы, выявлялась тонкая фазовая неоднородность. Обнаруживаемые при этом субструктуры поразительно сходны

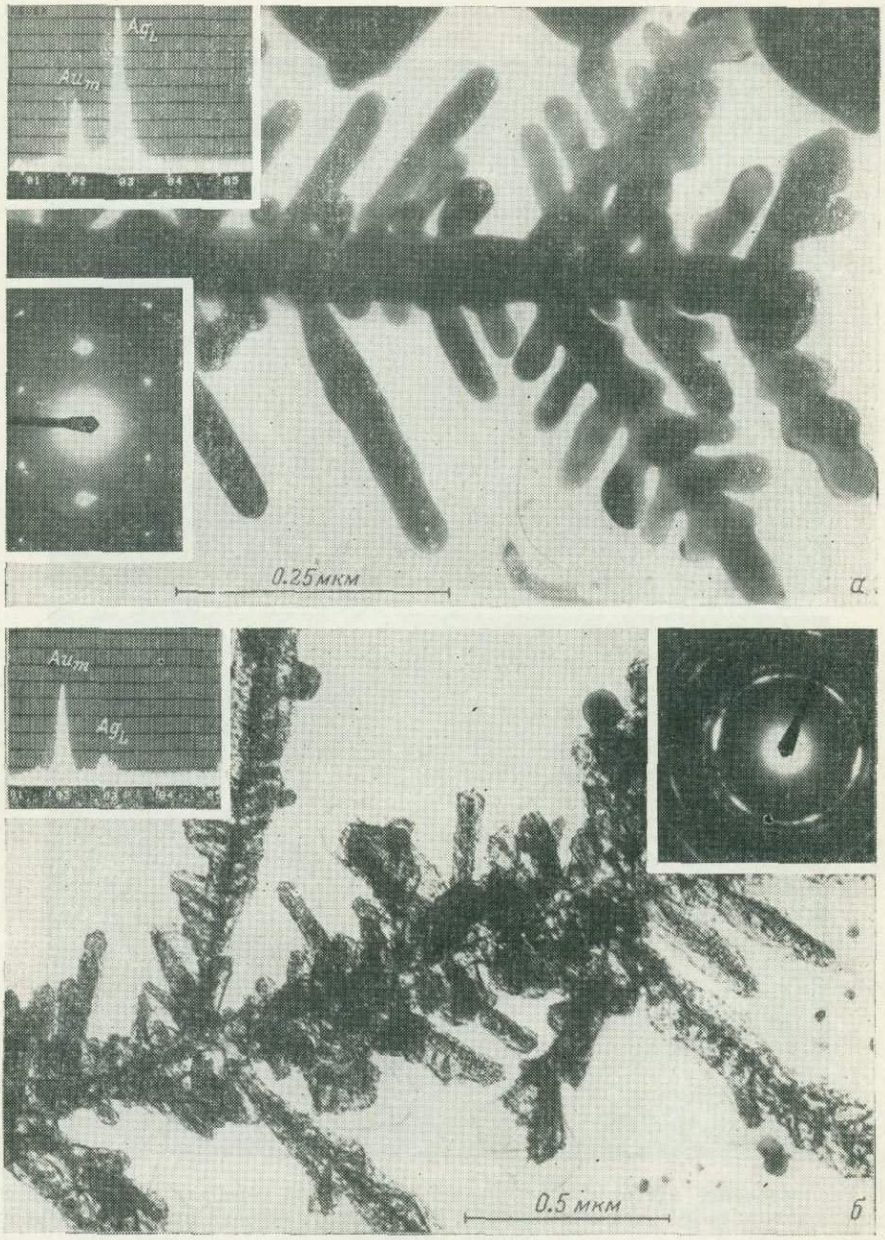


Рис. 5. Дендриты синтетического золота.

а — до травления, *б* — после травления 15 мин. Почти полностью растворены концы дендритных ветвей, выявлена тонкая мозаичность; исходная пробность 250, оставшаяся часть — почти чистое золото. На врезках — *энергодисперсионные спектры* и *электронограммы*.

с наблюдавшимися у самородного золота, богатого серебром: часть ультрамелких блоков полностью растворялась, а остающиеся образовывали ситовидные сростки (рис. 6). Аналогичны также формы блоков и их преобладающие размеры (150—300 Å). Местами пустоты выщелачивания окружают более крупные блоки мозаики (рис. 7).

Время выщелачивания серебра зависело от его содержания в осадках: при 60% и более — 15—30 мин, при 55—40% — 2 ч и при 40—25% — 24 ч. Высокопробные разновидности синтезированных фаз (пробность выше 750) протравливались слабо и практически равномерно, если не считать выявления границ зерен и однородных по составу микронных блоков. Аналогичные результаты получались при травлении золото-серебряных сплавов разного состава.

Заслуживает быть отмеченным наличие в осадках таких частиц золота, которые не проявляли признаков фазовой гетерогенности; после 50-часового травления они не меняли свой состав (пробность около 750). По дендритным формам они не отличаются от частиц гетерогенных (рис. 8).

О б с у ж д е н и е д а н н ы х. Для объяснения особенностей субструктур индивидов самородного золота ранее были приняты следующие положения тео-

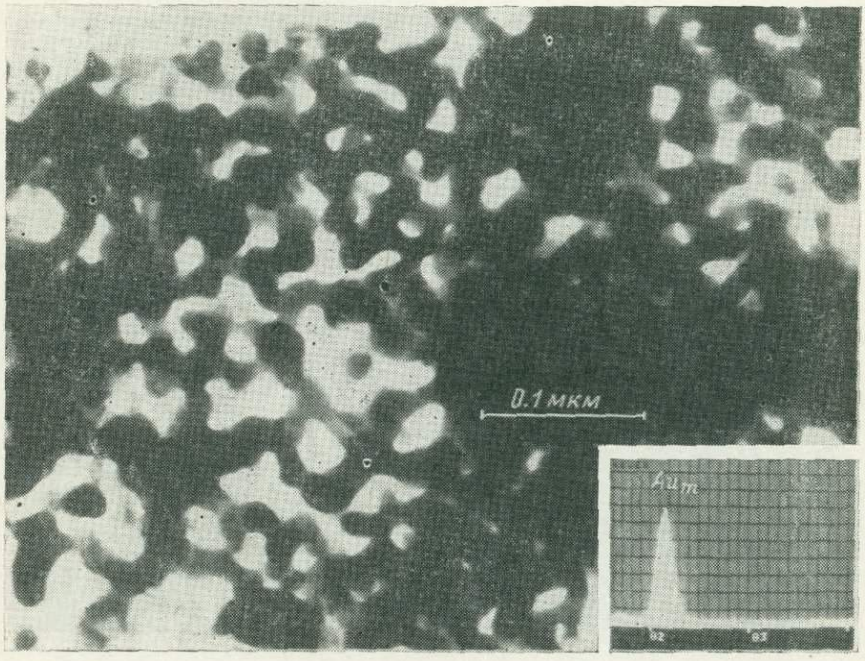


Рис. 6. Ячеистые субструктуры частицы золото-серебряного осадка исходной пробности 760 после двух сут травления; остаток — чистое золото.

рии кристаллизации, относящиеся к мозаичному строению кристаллов [12 и др.]: 1) мозаичность с размерами блоков 10^{-2}—10^{-6} см свойственна практически всем «реальным кристаллам»; 2) она возникает как в процессе кристаллизации, особенно быстрой, протекающей в резко неравновесных условиях, так и после завершения роста кристаллов (полигонизация); 3) дислокационный механизм образования малоугловых границ блоков мозаики обусловливает концентрацию вдоль таких границ примесных центров и других дефектов. Эти положения раскрывают природу как микронных блоков в зернах самородного золота [6], так и более мелких, измеряемых долями микрона. Отметим, что ультрамелкие блоки, наблюдавшиеся нами в природных и синтезированных частицах золота, по крайней мере на порядок меньше ранее известных.

Наиболее сложен вопрос о механизме и времени развития тончайшей фазовой неоднородности золота, тесно связанной с мозаичным строением его индивидов. Такие индивиды при наличии в них более 35—40% Ag, судя по результатам их изучения, часто, если не всегда, представляют собой закономерные срастания обособленных ультрамелких частиц золота и серебра. Подобные топотаксические срастания могут быть результатом перераспределения примесей и распада первоначально гомогенных твердых растворов или следствием сокристаллизации разных фаз (синтаксия). Решить этот вопрос применительно к самородному зо-

лоту в настоящее время вряд ли возможно, но некоторые суждения могут быть высказаны.

В пользу первого предположения говорят факты сосредоточенности блоков серебра (пустот их выщелачивания) в отдельных участках, как мы полагаем в пределах более крупных обособлений высокосеребристых фаз. Поскольку такие обособления рассматривались как вероятные продукты распада золото-серебряного твердого раствора [7], можно предположить, что конечными продуктами распада явились ультрамелкие блоки серебра в самородном золоте. Но тогда приходится допускать сверхбыстрое развитие распада, поскольку тонкой фазовой неоднородностью обладают выделения золота не только природные, но и синтезированные за несколько дней до их исследования. Упомянутое допущение требует особых доказательств.

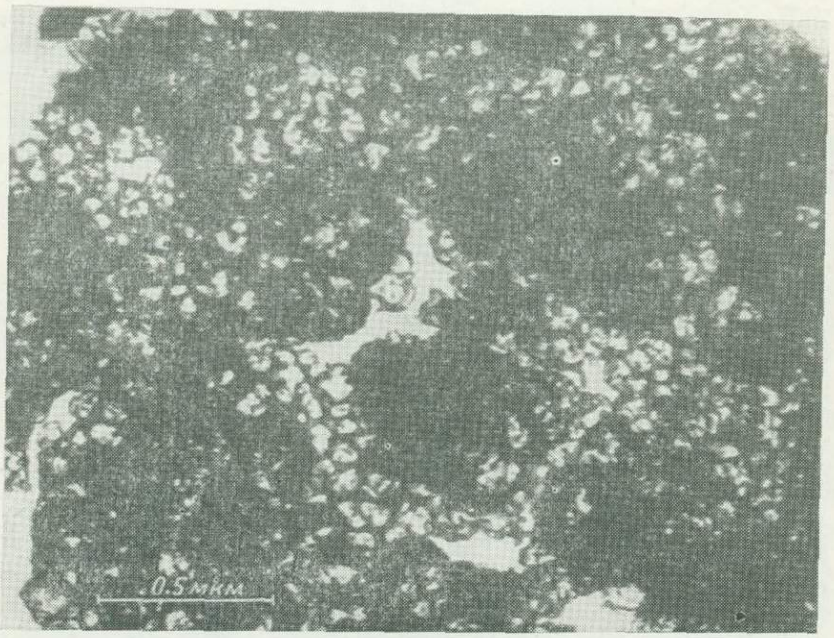


Рис. 7. Межблоковые скопления серебра (пустот выщелачивания) в синтезированной золото-серебряной частице исходной пробы 280.

Второй вариант выводов кажется более вероятным, но его принятие также встречает известные трудности. Встает вопрос о причинах изменчивости количественных соотношений одновременно возникавших блоков золота и серебра *в обособленных микроучастках и по зонам роста индивидов самородного золота* при относительном постоянстве общей их пробности. Недостаточно ясна роль факторов, ограничивавших образование гомогенных золото-серебряных фаз. Вполне возможно, что к таким факторам относятся высокие концентрации серебра в растворах и повышенный окислительный потенциал среды, значение которого отмечалось авторами в их предыдущих работах [5, 9]. Однако с этих позиций трудно объяснить одновременное появление среди продуктов кристаллизации как гетерогенных, так и относительно гомогенных золото-серебряных образований, причем по составу гомогенные частицы близки к фазе Au_3Ag, предположительно относимой к интерметаллическим соединениям [5].

Влияние температуры не было существенным, о чем свидетельствует наличие однотипной неоднородности в золото-серебряных фазах, синтезированных при комнатной температуре [8], в самородном золоте, которое обычно отлагалось при 200—220° [6] и в золото-серебряных сплавах, получавшихся при нагреве свыше 1000°.

При любом решении вопроса следует признать, что кристаллизация золото-серебряных веществ в близких условиях может протекать разными путями,

приводившими к росту кристаллов и дендритов в разной мере гетерогенных.

Резкое ослабление неоднородности выделений золота при снижении в нем содержаний серебра менее 15—20% свидетельствует в пользу представлений о существовании разновидностей самородного золота, в решетке которых серебро оказывается относительно прочно связанным. Дальнейшие исследования покажут, являются ли такие разновидности устойчивыми твердыми растворами замещения или они близки к типу интерметаллических соединений.

Изложенные материалы и их анализ позволяют заключить, что ряд природных золото-серебряных фаз, как и предполагал В. И. Вернадский [2], не является непрерывным. Гомогенные стабильные фазы наиболее вероятны в интер-

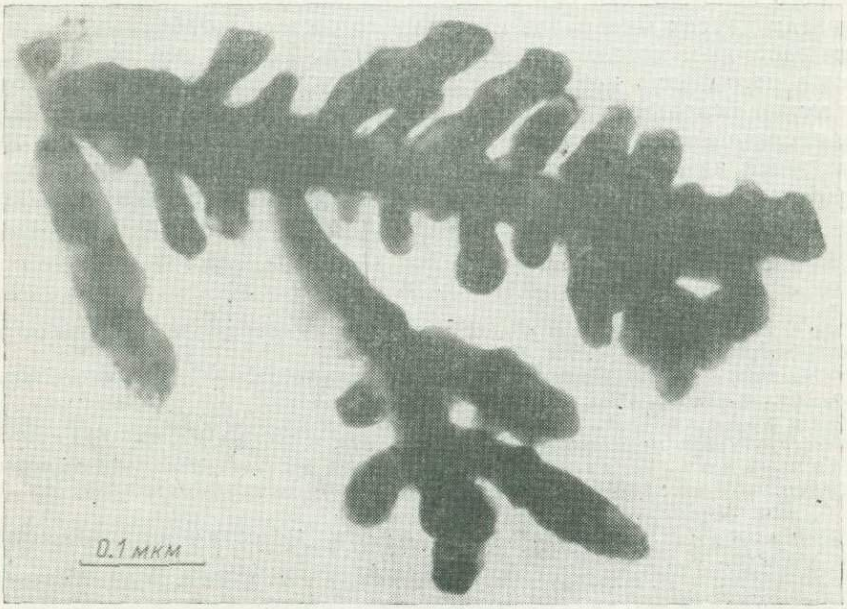


Рис. 8. Дендрит синтетического золота пробности 750, не выявивший фазовой неоднородности и сохранивший свой состав в течение двух суток травления (заметны лишь контуры однородных блоков тонкой мозаики).

вале ряда, определяемом пробностью золота 800 и выше. В средней части ряда усиливается фазовая неоднородность разновидностей самородного золота, а в интервале, к которому относятся высокосеребристые фазы, относительно гомогенные минералы часто, если не всегда, сменяются смесями иного рода — топотаксическими срастаниями субиндивидов золота и серебра. Причины обособления этих геохимически тесно взаимосвязанных элементов, вероятно, связаны с различиями таких их свойств, как сродство к кислороду, поляризуемость атомов и др. Не случайно, что золото и серебро относятся к металлам, по выражению Н. В. Белова [1], «любящих чистоту».

З а к л ю ч е н и е. Основные положения статьи сводятся к следующему.

1. Установлен новый более высокий уровень неоднородности самородного золота, в индивидах которого обнаружена мозаичность с блоками от 40—50 до 150—250 Å, на один-два порядка меньше ранее описанных и являющимися их фрагментами.

2. В низкопробном золоте (проба ниже 500—700) значительная часть однотипных по формам и размерам ультрамелких блоков мозаики представлена субиндивидами серебра и высокосеребристых Au—Ag фаз, селективно растворяемых под действием азотной кислоты; после растворения остается почти чистое золото.

3. Доказана субпараллельная ориентировка ультрамелких частиц золота и серебра в природном и синтезированном низкопробном золоте, что позволяет относить их срастания к типу топотаксических образований.

4. Данные о неполной смесимости золота и серебра в высокосеребристой части общего ряда разновидностей самородного золота подтверждают предположение В. И. Вернадского и других ученых о прерывистости такого ряда.

5. Дифференциация золота и серебра могла быть следствием процесса сокристаллизации золота и серебра при условиях достаточно высокой концентрации последнего в растворах и преимущественно в окислительной среде (особенно в зоне малых глубин). Не исключаются другие возможности гетерогенизации природных золото-серебряных фаз, в частности при эпигенетической диффузионной перегруппировке в них серебра под влиянием изменившихся T—P условий.

6. Элементы фазовой неоднородности, подобные выявленным при изучении самородного золота и его синтезированных аналогов, вероятно, имеют место в индивидах других минералов изменчивого состава, относимых к природным твердым растворам металлов и их соединений. Тонкая неоднородность таких минералов несомненно испытывала влияние условий минералообразования и потому может использоваться как один из показателей таких условий.

При исследованиях субструктур индивидов минералов может быть полезным предложенный авторами статьи комплекс методов электронной микроскопии с предварительным избирательным травлением утоненных препаратов, анализом состава выявляемых фаз и определением ориентировки их обособлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. О некоторых общих проблемах геометрической кристаллографии. — Кристаллография, 1966, т. II, № 4, с. 492—494.
2. Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. — Самородные металлы, 1922. Избр. соч., т. 2. М., 1959.
3. Новгородова М. И., Горшков А. И., Мохов А. В. Самородное серебро и его новые структурные модификации. — ЗВМО, 1979, ч. 108, вып. 5, с. 552—563.
4. Педашенко А. И. О генезисе и парагенезисе руд Утинского золоторудного месторождения. — В кн.: Материалы по изучению Охотско-Колымского края. М.—Л., 1936, сер. 1, вып. 9, с. 75—101.
5. Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М., 1973, с. 345.
6. Петровская Н. В., Лютцау В. Г., Фролова К. Е. и др. Неоднородность самородного золота.— В кн.: Однородность—неоднородность минералов. М., 1972, с. 44—62.
7. Петровская Н. В., Новгородова М. И., Фролова К. Е., Горшков А. И. Новые данные о составе фаз в неоднородных выделениях самородного золота. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 3, с. 67—73.
8. Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Ряховская С. К. Исследование электрохимических взаимодействий сульфидов с золотосодержащими растворами. — Геохимия, 1975, № 5, с. 740—745.
9. Сахарова М. С., Батракова Ю. А., Ряховская С. К. Зависимость химического состава минералов ряда золото—серебро от физико-химических условий их образования. — В кн.: Научные основы и практическое использование типоморфизма минералов. М., 1980.
10. Трубкин Н. В. Методика механического утонения металлических частиц малых размеров для их фазовой диагностики.— Тез. докл. симпоз.: «Применение новых электронно-микроскопических методов в технологии, кристаллографии и минералогии». М., 1980.
11. Фасталович А. И. О дендритовой структуре кристаллов самородного золота. — ДАН СССР, 1941, т. 32, № 6.
12. Buckley H. E. Crystal growth. — New-York—London, 1951.
13. Bujor J. Synthetische versuche über die Bildung der Brad in Rumanien. — Arkiv keni. mineral., geolog., 1948, v. 26-A, N 3.
14. Liversidge A. The Crystalline structure of gold and Platinum Nuggets. — J. Chem. Soc., 1897, 71, c. 1125—1131.

О. И. Матковский, А. А. Ясинская

О НЕОДНОРОДНОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

В последние годы благодаря применению высоколокальных методов исследования и в первую очередь электронной микроскопии, электронного микрозонда и дифракции электронов установлены широкие проявления различного рода неоднородностей в минералах. Обобщающие сведения об этих важных признаках минералов приведены в работах Ф. В. Чухрова [12] и Н. В. Петровской [8, 9]. К настоящему времени известны довольно многочисленные примеры признаков неоднородности самородного золота из различных формационных и минеральных типов, которые освещены в ряде публикаций [1—11].

В данной работе приводятся результаты изучения неоднородности самородного золота из различных парагенетических ассоциаций, находящихся на разных стратиграфических уровнях. При исследованиях использованы различные методики, включая микрозондовый анализ и электронную микроскопию.

Объектом изучения послужило золотое оруденение малоглубинной рудной формации, генетически связанное с молодыми (неогеновыми) вулканогенно-осадочными образованиями, которые претерпели сложную гидротермально-метасоматическую переработку. Рудоносная толща состоит из трех горизонтов липаритовых туфов, разделенных двумя горизонтами песчано-глинистых пород. Завершается разрез экструзиями липаритов и отходящими от них потоками. Оруденение сосредоточено главным образом среди интенсивно измененных (адуляризация, каолинизация, окварцевание, алунитизация) липаритовых туфов среднего и верхнего горизонтов. Оно представлено пятью основными минеральными типами: золото-полиметаллическим, золото-кварц-гематитовым, золото-кварц-адуляровым и золото-кварц-барит-каолинит-гидрослюдистым [4]. В нижней части рудоносной толщи самородное золото находится в полиметаллических и колчеданно-полиметаллических рудах жильного, прожилково-вкрапленного и субпластового типов.

Золото парагенетически тесно связано со сфалерит-галенит-кварцевой ассоциацией, реже встречается совместно с другими сульфидами, в том числе и вторичными (халькопирит, арсенопирит, аргентит, халькозин). Обычно оно тонкодисперсное и пылевидное, реже очень мелкое. Форма его преимущественно овальная, капле- и подковообразная, неправильная. Состав золота, судя по цвету, отражательной способности и особенно твердости, изменчив. В частности, по величине твердости четко различаются частицы, соответствующие электруму (H=70—75 кгс/мм^2) и золоту (H=50—64 кгс/мм^2). Обычно преобладают золотины низкой пробы, что подтверждается также результатами непосредственных определений, которые дают величину 500—600. Иногда фиксируется неоднородность окраски и твердости даже в пределах отдельных золотин (участки лимонно-желтого цвета с H=75—80 кгс/м^2 и участки ярко-желтого цвета с H=68—70 кгс/мм^2), что несомненно связано с неоднородностью состава минерала.

К низам рудоносной толщи приурочены также золотоносные кварц-гематитовые и кварц-гематит-карбонатные прожилки, секущие безрудные отложения нижней осадочной толщи и полиметаллические руды из среднего горизонта липаритовых туфов. Здесь исследуемый минерал образует золото-кварц-гематитовый парагенезис, наложенный на золото-сульфидную ассоциацию. В этом парагенезисе золото имеет весьма разнообразную форму (треугольную, овальную, вытянутую, прямоугольную, звездчатую), которая нередко контролируется формой интерстиций. Размеры золотин в основном пылевидные, редко очень мелкие. Золото имеет высокую отражательную способность (84—86%) и низкую твердость (57—61 кгс/мм^2), что свидетельствует о повышенной пробности по сравнению с большинством золотин, ассоциирующих с сульфидами. По данным микрозондового анализа (см. таблицу, ан. 1—2), устанавливаются незначительные колебания в содержании серебра (17.90—20.05%), по которому проба составляет 798—820, т. е. находится на границе относительно низкой и средней величины. В составе этого золота выявлены также небольшие примеси меди (0.06—0.09%) и железа (0.04—0.05%). Для него характерно неравномерное распределение элементов-примесей, особенно серебра и железа (рис. 1). Отме-

чается тенденция увеличения концентрации серебра к периферии золотин, что может быть связано со сосредоточением его вдоль плоских дефектов кристаллической решетки [6] или, что более вероятно, с явлениями диффузионного обмена элементами между золотом и сульфидами [11].

В верхней части рудоносной толщи развит золото-кварц-барит-каолинит-гидрослюдистый минеральный тип, имеющий площадное распространение. Здесь самородное золото является основным рудным минералом и образует разнообразные ассоциации. В основной массе оно находится в тесном парагенезисе с кварцем, баритом, каолинитом, диккитом, окислами и гидроокислами железа. Очень редко золото ассоциирует с сульфидами, которые в этой части рудоносной толщи встречаются в виде прожилково-вкрапленных выделений преимущественно микроскопического характера.

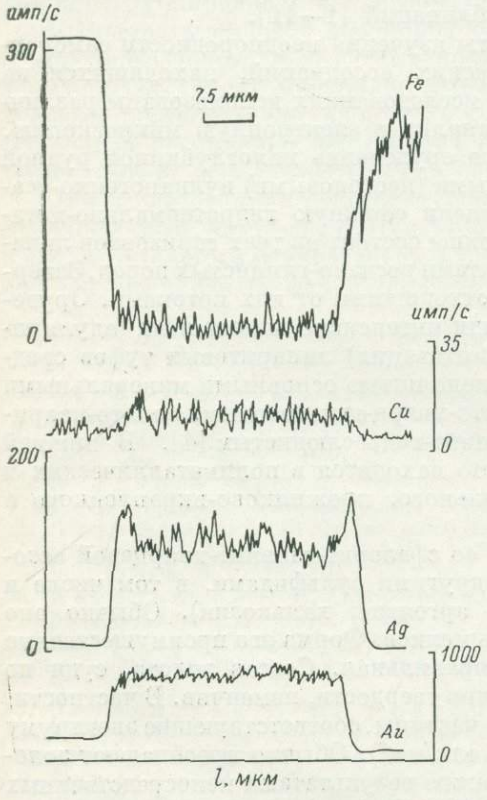


Рис. 1. Концентрационные кривые распределения элементов в зерне золота, выполняющем интерстиции. Золото-кварц-гематитовый парагенезис из нижней части рудоносной толщи.

Самородное золото, связанное с сульфидами, отмечается в единичных знаках (от 1—2 до 10—12 знаков) чаще в галените, реже в сфалерите и пирите. Форма золотин округлая, овальная или неправильная. Размеры их в основном пылевидные и мелкие. Характерна приуроченность золота к деформированным, трещиноватым и межзерновым участкам галенита и сфалерита, что указывает на более позднее его выделение. С помощью микрозондового анализа (см. таблицу, ан. 3—8) устанавливается, что золото в данном парагенезисе характеризуется повышенным содержанием серебра, варьирующим в пределах 27.44—37.8%. По величине пробы (609—722) *оно относится к низкопробной и относительно* низкопробной разновидностям. *Из элементов-примесей присутствуют* медь, железо, теллур (сотые и тысячные доли процента). Обращает на себя внимание несколько повышенная пробность золота, находящегося в галените (666—722), по сравнению с золотом в сфалерите (609—671). Это, вероятно, связано с тем, что часть серебра в галените концентрируется в сульфосолях, образующих в нем обильные мелкие включения.

Для отдельных золотин, находящихся в сфалерите, получены кривые распределения в них золота, серебра, железа, меди, теллура (рис. 2). На концентрационных кривых видно неоднородное распределение золота и серебра в пределах частицы. *Концентрация меди и теллура в золоте несколько повышена по сравнению* с фоновыми содержаниями.

При исследовании самородного золота, находящегося в галените, с помощью электронного микроскопа (аналитик В. А. Макаров) методом одноступенчатых реплик с полированной поверхности выявлены элементы тонкой (субмикроскопической) неоднородности в виде блоковой мозаики (рис. 3). Блоки имеют изометричные, полигональные очертания с довольно четко выраженными формами, вероятно {111} и {100}. Отчетливо проявлена закономерно ориентированная зональность. Возможно, это двойниковые пластинки или же синростовые ламели как плоские дефекты упаковки [10]. Эти признаки неоднородности золота, очевидно, являются функцией изменчивых условий в процессе минералообразования.

Самородное золото, находящееся вне связи с сульфидами, чаще всего ассоциирует с кварцем и баритом, которые образуют гнезда или друзы, выполняю-

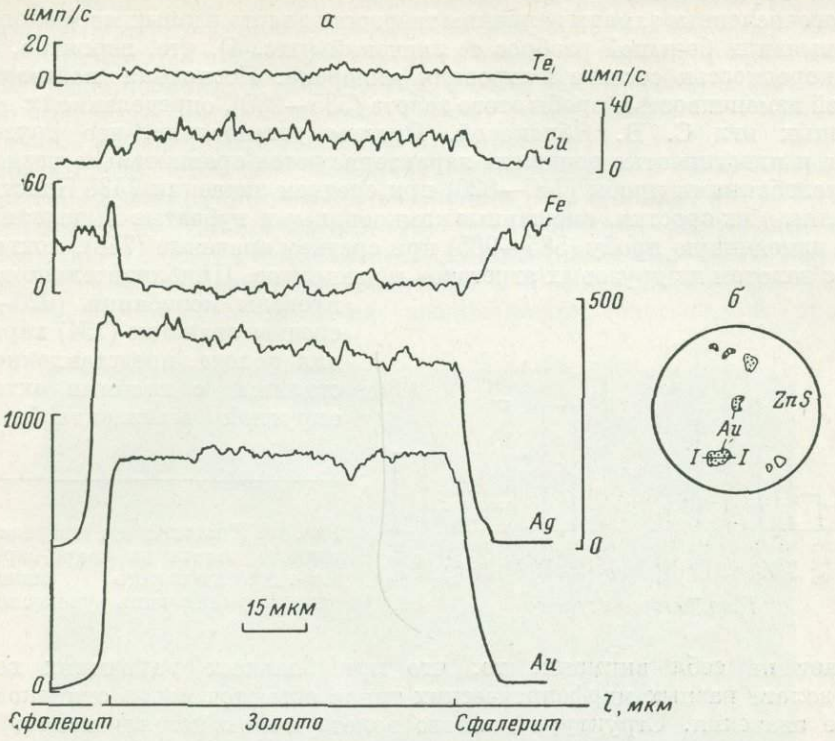


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения элементов (*а*) в зерне золота по линии *I*—*I* (*б*), находящегося в сфалерите. Золото-галенит-сфалеритовый парагенезис из верхней части рудоносной толщи.

щие пустоты или трещины верхней части рудоносной толщи. Оно характеризуется большим морфологическим разнообразием: хорошо ограненные нормаль-

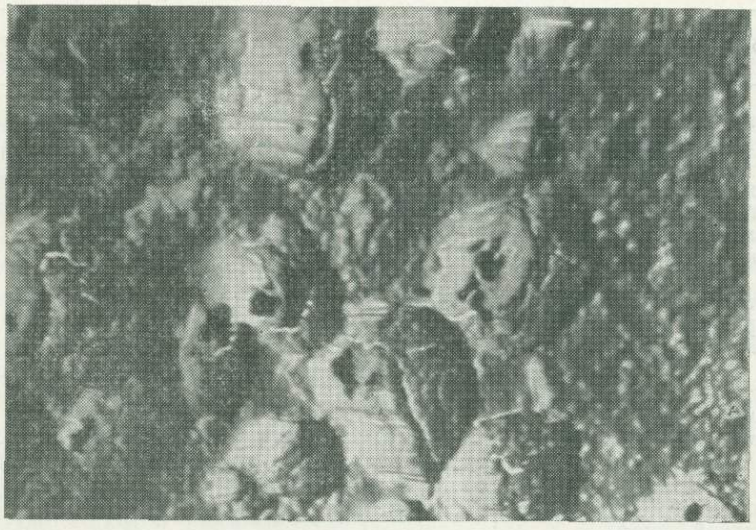


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок протравленной поверхности золота, находящегося в галените. Увел. 20 000.

ные или искаженные кристаллы кубооктаэдрического габитуса, различные сростки (пучки, друзки, параллельные сростки, двойники), дендриты. Среди последних выявлены почти все разновидности форм дендритов и дендритоидов,

описанных Н. В. Петровской [6]. Размеры выделений золота мелкие, средней крупности, крупные и весьма крупные. Последние характерны только для дендритовых образований.

Многочисленные замеры величины твердости золота разных морфологических типов выявили большой разброс ее значений (рис. 4), что, вероятно, связано с неоднородностью состава и строения минерала. Последняя подтверждается большой изменчивостью пробы этого золота (585—980), определенной с помощью пробирных игл С. В. Яблоковой. Причем установлено, что друзовидные сростки и пластинчатые дендриты характеризуются сравнительно незначительными колебаниями пробы (740—820) при среднем значении 743. Пластинчатые кристаллы и их сростки, смешанные комковидные и губчатые выделения имеют весьма изменчивую пробу (585—965) при среднем значении (746), почти одинаковом с золотом из друзовых агрегатов и дендритов. Приблизительно такие же пределы колебаний (620—980) и среднее значение (754) характерны для золота, представленного кристаллами с гранями октаэдра и округлой каплевидной формы.

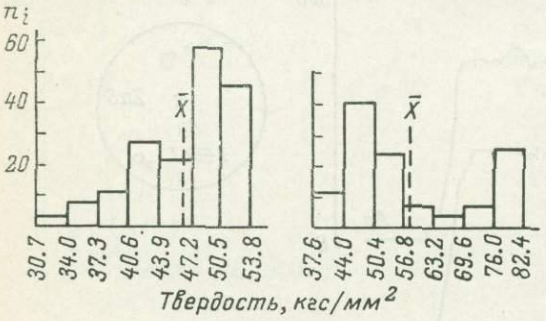


Рис. 4. Гистограммы твердости самородного золота из кварц-барит-каолинит-гидрослюдистого минерального типа. Верхняя часть рудоносной толщи.

Обращает на себя внимание то, что при больших вариациях величины пробы золота разных морфологических типов остаются почти одинаковыми их средние значения. Структура данного золота монокристаллическая, зональная, с относительно высокопробной зоной по периферии. Отмечаются также гипергенные преобразования в виде спорадических кайм по периферии.

Подобная особенность состава и строения многогранников самородного золота установлена с помощью электронно-зондового микроанализатора [2]. Содержание серебра в центральных частях кристаллов изменяется незначи-

Химический состав (в вес.%) и проба самородного золота

Номер анализа	Форма выделений золота	Au	Ag	Cu	Fe	Te	Σ	Проба
1	Округлые зерна в гематите	79.40	20.05	0.06	Не обн.	Не обн.	99.51	798
2	Неправильные выделения в интерстициях между гематитом и кварцем	81.30	17.9	0.09	» »	» »	99.29	820
3	Зернистые выделения в галените	65.99	33.04	Сотые и тысяч. доли %			99.03	666
4	То же	66.18	32.92	То же			99.10	668
5	»	71.17	27.44	»			98.61	722
6	Овальные выделения в сфалерите	58.93	37.81	»			96.74	609
7	То же	64.28	37.14	»			101.42	634
8	»	67.68	33.15	»			100.83	671
9	Мелкие (0.02 мм) неправильной формы	76.30	21.30	0.10	0.08	Не обн.	97.82	781
10	То же	75.10	23.00	0.10	0.08	» »	98.28	765
11	»	74.00	25.10	0.09	0.08	0.02 (?)	99.27	747
12	»	74.70	24.10	0.10	0.08	Не обн.	98.98	755
13	Крупное (0.2 мм) неправильной формы	65.90	33.40	Не обн.	Не обн.	0.09	99.39	664
14	То же	68.80	30.40	0.05	» »	0.07	99.33	698
15	»	71.40	27.80	0.05	» »	0.07	99.33	720
16	»	68.20	30.70	Не обн.	» »	0.08	98.98	689

Примечание. 1—2 — золото-кварц-гематитовый парагенезис (нижняя часть рудоносной толщи); 3—8 — золото-галенит-сфалеритовый парагенезис (верхняя часть рудоносной толщи); 9—16 — золото-кварц-барит-каолинит-гидрослюдистый парагенезис (верхняя часть рудоносной толщи).

тельно (от 25 до 33%) и понижается в краевых частях на 2—6%. Наши исследования с помощью этого же метода показали, что золото (см. таблицу, ан. 9—16) отличается сравнительно высоким переменным содержанием серебра (от 21.30 до 33.40%). Это золото выделено из протолочных проб, взятых в верхней части рудоносной толщи. По количеству серебра оно отвечает низкопробной или относительно низкопробной разновидностям (664—781). Среднее значение пробы (727), определенной по химическому составу, очень близко к средним величинам пробы, измеренной с помощью пробирных игл.

Интересным является факт различия состава золота в зависимости от его размерности. Более крупные выделения золота (см. таблицу, ан. 13—16) в отличие от мелких (см. таблицу, ан. 9—12) характеризуются повышенным содержанием серебра и теллура и полным отсутствием примесей железа. Проба первого (664—720) более низкая по сравнению с пробой второго (747—781). Это различие, вероятно, связано с их неодинаковой генетической природой.

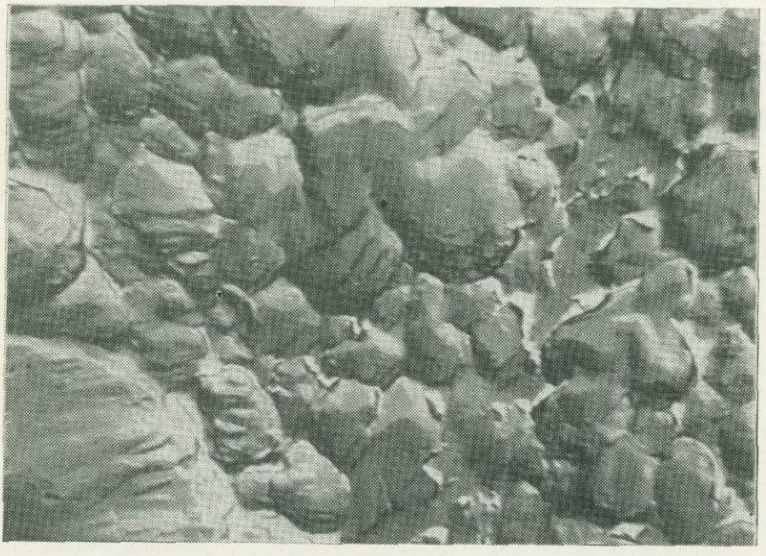


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок протравленной поверхности видимых частиц золота из кварц-барит-каолинит-гидрослюдистого парагенезиса. Увел. 20000.

Не исключено, что мелкое золото обязано своим происхождением гипергенному процессу, с которым связывается возникновение высокопробных кайм по периферии золотин.

На основании электронномикроскопических исследований в изучаемых частицах золота выявлены элементы син- и эпигенетической неоднородности.

Сингенетическая неоднородность проявилась в слоистом (ламелевидном) строении и мозаичности индивидов золота (рис. 5). Отмечается чередование слоев толщиной около тысячных долей микрометров, разрастающихся вдоль плоскости октаэдра. Такое слоистое строение может быть связано с синростовыми плоскими дефектами упаковки либо с явлениями политипии [10].

Синростовая мозаичность индивидов золота представлена полигональными изометричными блоками как совокупностями двумерных дислокаций. Мозаичному росту индивидов, по-видимому, способствовали сложные изменчивые условия постмагматического минералообразования. Поликристалличность этого золота подтверждается рентгенометрически.

К эпигенетическим фазовым неоднородностям, возникшим, вероятно, при распаде метастабильного твердого раствора серебра в золоте в виде экссолюционных новообразований [8] следует отнести межблоковые (интерстиционные) обособления низкопробного золота, имеющие вид тончайших прожилков, окаймляющих отдельные блоки (рис. 5). Сюда же относятся идиоморфные кубические или октаэдрические включения (рис. 6) в зерне-матрице золота новообразованных

фаз (тысячные и сотые доли микрометра) в поперечнике как элементов эмульсионной структуры распада.

Все вышеизложенное показывает, что в изученном золоте из разных стратиграфических уровней и парагенетических ассоциаций весьма четко проявляются черты неоднородности состава, свойств и внутреннего строения. Такая особенность этого минерала является характерной для золоторудных месторождений малых глубин [6]. Причины выявленной неоднородности и особенно широкие вариации пробы золота, очевидно, множественны. Однако главными из них являются изменения параметров (интенсивных и экстенсивных) минералообразующей среды и различные преобразования рудного вещества. По генетической природе установленные неоднородности можно отнести к син- и эпигенетическим [7].

Неоднородность самородного золота, парагенетически связанного с сульфидами и гематитом, является в основном сингенетической и обусловлена преиму-

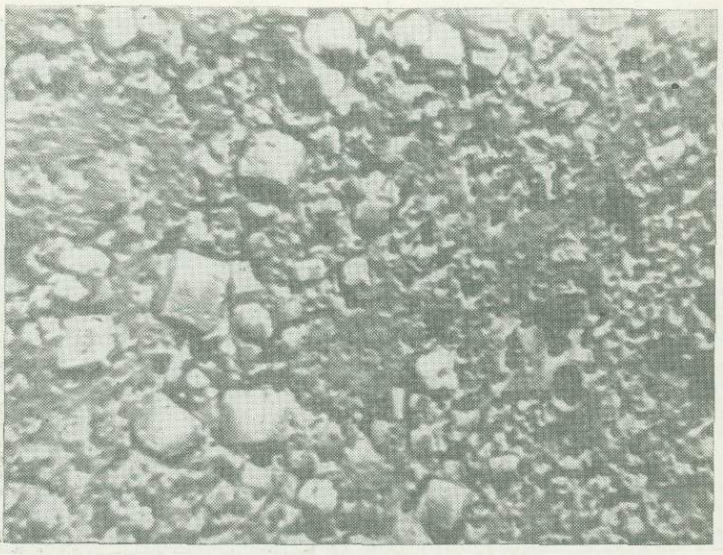


Рис. 6. Электронномикроскопический снимок протравленной поверхности видимых частиц золота из кварц-барит-каолинит-гидрослюдистого парагенезиса. Увел. 20000.

щественно изменениями концентрации примесей в минералообразующей среде. На более высокую пробу золота, ассоциирующего с гематитом, очевидно, существенное влияние оказывала и изменчивость окислительно-восстановительного потенциала в растворах, которая происходила за счет смешения глубинных растворов с поверхностными, что вполне допустимо в условиях малых глубин [6].

Более сложной является генетическая природа неоднородности самородного золота, находящегося вне связи с сульфидами из верхней части рудоносной толщи. Здесь, несомненно, мы имеем дело с син- и эпигенетической неоднородностью. Сингенетическая неоднородность обусловлена различными причинами: изменениями концентрации примесей в минералообразующей среде, изменчивостью кислотности—щелочности и окислительно-восстановительного потенциала растворов. О значительном влиянии двух последних факторов свидетельствует большое разнообразие метасоматических преобразований, смена одних минеральных фаций или зон другими.

Наряду с первичной сингенетической неоднородностью несомненными являются и признаки вторичной эпигенетической неоднородности самородного золота. Последнее связано с интенсивно проявленными процессами гипергенного изменения в верхних частях рудоносной толщи (образование зоны окисления), которое сопровождалось облагораживанием внешних зон золота. Об этом свидетельствует тесная ассоциация золота с высокопробной оторочкой с гидроокислами железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадалов С. Т. О причинах возникновения концентраций золота в сульфидных минералах. — Узбек. геол. журн., 1972, № 2, с. 53—56.
2. Квасница В. Н., Кузнецов Ю. А., Легкова Г. В., Шаркин О. П. Особенности распределения серебра в многогранниках самородного золота. — В кн.: Региональная и генетическая минералогия. Вып. 2. Киев, 1978, с. 40—47.
3. Матковский О. И., Ясинская А. А., Макаров В. А. Некоторые типоморфные особенности самородного золота (по данным электронной микроскопии и измерения твердости). — Минер. сб., 1972, № 26, вып. 3, с. 239—246.
4. Матковский О. И., Ясинская А. А. Типоморфные особенности самородного золота различных минеральных и формационных типов. — Минер. журн., 1979, т. 1, № 1, с. 62—68.
5. Моисеенко В. Г., Сафронов П. П. Причины неоднородности самородного золота. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М., 1980, с. 86—94.
6. Петровская Н. В. Самородное золото. М., 1973. 347 с.
7. Петровская Н. В. Признаки неоднородности минералов и их генетическое значение. — ЗВМО, 1977, ч. 106, вып. 1, с. 34—44.
8. Петровская Н. В. Современные исследования типоморфизма самородного золота. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М., 1980, с. 25—43.
9. Петровская Н. В. Неоднородность минералов — один из важнейших вопросов современной минералогии. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М., 1980, с. 3—10.
10. Петровская Н. В., Новгородова М. И. Неоднородность самородного золота и вопросы стабильности природных твердых растворов металлов. — В кн.: Неоднородность минералов и рост кристаллов. М., 1980, с. 77—86.
11. Сахарова М. С. Изучение состава самородного золота методом рентгеноспектрального микроанализа. — ДАН СССР, 1969, т. 186, № 2, с. 430—433.
12. Чухров Ф. В. Проблема однородности и неоднородности минералов. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., 1971, с. 5—15.

И. Я. Некрасов, А. А. Конюшок

АУРОСТИБИТ — ЕГО ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ С СУЛЬФИДАМИ И СУЛЬФОСОЛЯМИ СУРЬМЫ И ЖЕЛЕЗА

В учебниках и справочниках по минералогии аурострибит ($AuSb_2$) все еще считается редко встречающимся в природе гидротермальным минералом [3, 5]. Однако в последние годы он часто обнаруживается в рудах многих золото-серебряных и золото-сурьмяных месторождений, причем в отдельных рудных телах на его долю приходится до 40% от общего баланса золота. В связи с этим особую актуальность имеют минералогические исследования $AuSb_2$ и ассоцирующихся с ним минералов, а также физико-химический анализ условий образования аурострибитсодержащих руд. При анализе фазовых соотношений в системах Au—Sb—S—Cl [2] и Au—Sb—Fe—S [4] мы уже отмечали, что отложение $AuSb_2$ из сероводородных хлоридных растворов, формирующих месторождения золото-сурьмяной формации, и его устойчивость в рудах определяется такими физико-химическими параметрами, как щелочность—кислотность рудоносных растворов (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), а также активность (или фугитивность) таких вполне подвижных компонентов, как S_2 и O_2. В упомянутых работах было показано, что для отложения $AuSb_2$ благоприятны средне- и низкотемпературные (400—150 °C) растворы, f_{S_2} в которых составляет 10^{-3}—10^{-20} Па, а f_{O_2} не превышает 10^{-30} Па, иными словами, аурострибит отлагается в восстановительной среде из растворов, содержащих сравнительно невысокую концентрацию H_2S.

В золото-сурьмяных рудах встречается совместно с антимонитом, бертьеритом, самородной сурьмой, гудмундитом, пирротином, миаргиритом, ульманитом, а также с золотом. Ассоциация аурострибит+пирит является запрещенной вследствие того, что при высокой f_{S_2}, соответствующей стабильности FeS_2, аурострибит легко разлагается на $Au+Sb_2S_3$. Не реализуются в природе и парагенезисы $AuSb_2$ с окисными соединениями железа и сурьмы — магнетитом, гематитом, валентинитом, сенармонтитом и шафарцикитом из-за сравнительно низкого значения f_{O_2} в эндогенных растворах. Что же касается влияния pH на устойчивость $AuSb_2$, то в работе [2] было показано, что этот минерал устой-

чив как в слабо кислых, так и в слабо щелочных сероводородных растворах (H_2S порядка 10^{-4}—10^{-6} мол/л).

Влияние активности железа на устойчивость $AuSb_2$ и ассоциирующихся с ним сульфидов и сульфосолей системы Au—Sb—Fe—S в литературе до сих пор не рассматривалось, хотя оно очевидное. Дело в том, что формирование золото-сурьмяных руд может осуществляться в условиях как высокой, так и низкой активности железа. Вследствие этого в природе образуются месторождения различных минеральных типов: а) существенно антимонитовые с Au и $AuSb_2$, б) бертьеритового типа с этими же минералами или в) гудмучдитового типа, не содержащего Au и редко содержащего $AuSb_2$. В специфических условиях (при высокой T и низкой активности S_2, O_2 и Fe) могут образоваться руды с преобладанием в них самородной сурьмы и сейняйокита ($FeSb_2$).

Для количественной оценки величин активности вполне подвижных компонентов, в данном случае S_2 и Fe, при которых устойчивы различные ассоциации минералов золото-сурьмяных руд, удобны диаграммы активностей, изотерми-

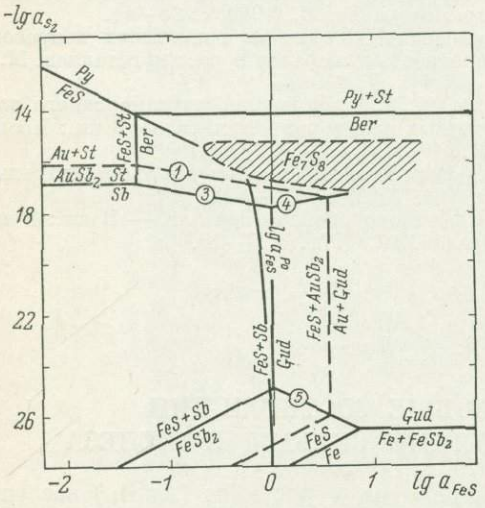


Рис. 1. Диаграмма $\lg a_{S_2}$—$\lg a_{FeS}$ системы Au—Fe—Sb—S для 473 °K и $P_{общ}=10^5$ Па.

Номерами обозначены реакции, соответствующие табл. 2, а штриховкой — поле устойчивости моноклинного пирротина. Индексы фаз: St — антимонит, $AuSb_2$ — ауростибит, Ber — бертьерит; Gud — гудмундит, FeS — троилит; Py — пирит, Po — пирротин.

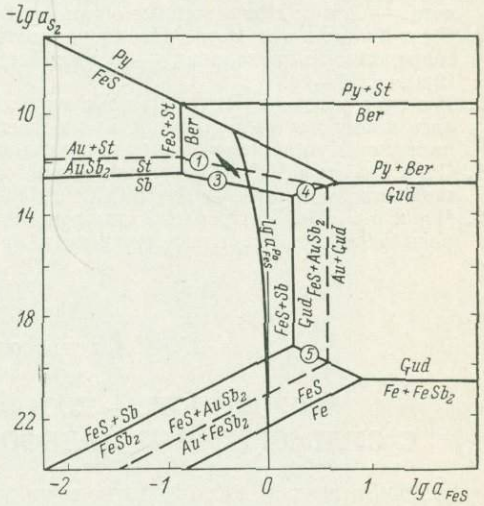


Рис. 2. Диаграмма $\lg a_{S_2}$—$\lg a_{FeS}$ системы Au—Fe—Sb—S для 573 °K и $P_{общ}=10^5$ Па.

Условные обозначения см. на рис. 1.

ческие сечения которых представлены на рис. 1 и 2. Особенностью этих диаграмм является наличие двух полей: левого недосыщенного железом и правого пересыщенного этим компонентом. Границей между ними является вертикальная линия, проходящая через значение $\lg a^{po}_{FeS}=0$. Она соответствует стабильности троилита в системе. Диаграммы a_{S_2}—a^{po}_{FeS} позволяют отображать эволюцию состава фаз, содержащих Fe, в реальных системах, т. е. на фоне закономерного изменения a_{FeS} в поле пирротина и пирита. Это значит, что с повышением активности сульфидной серы активность FeS в системе будет соответствовать определенным значениям в поле пирротина [6] на диаграммах рис. 1 и 2, вплоть до линии равновесия пирротин—пирит, т. е. до исчерпания пирротина в системе. После этого кристаллизация фаз может продолжаться лишь в поле стабильности пирита. Поле стабильности моноклинного пирротина на рис. 1 показано условно из-за отсутствия термодинамических данных для Fe_7S_8. С помощью этих диаграмм все равновесия в системе Au—Fe—Sb—S легко разбраковываются на стабильные и метастабильные. Стабильными являются моновариантные реакции, пересекающиеся с линией $\lg a^{po}_{FeS}$. С помощью этой линии можно делать прогноз равновесного состава пирротина для любых пирротинсодержащих реакций в системе. Равновесия, располагающиеся слева от линии $\lg a^{po}_{FeS}=0$, стабильны только в условиях вполне подвижного состояния

железа. Они характеризуются отсутствием фаз железа или их неустойчивостью. Равновесия, располагающиеся вправо от этой линии, т. е. в области, пересыщенной по троилиту, являются метастабильными. Исходные термодинамические данные для расчета моновариантных равновесий (рис. 1, 2) помещены в табл. 1, а результаты расчета ΔG_T° реакций (1—10), протекающих с участием аурострибита и сопутствующих ему фаз, в табл. 2.

Используя диаграммы рис. 1 и 2 и основываясь на реально существующих парагенезисах $AuSb_2$ и ассоциирующихся с ним минералов, рассмотрим условия образования золото-сурьмяных руд. В них наиболее сложными являются соотношения аурострибита с золотом. В природных условиях возможны три случая взаимоотношений золота с аурострибитом: а) замещение золота аурострибитом; б) его разложение на золото и антимонит и в) замещение аурострибита сурьмянистым золотом. Наиболее часто в золото-сурьмяных рудах наблюдается случай образования аурострибита при воздействии сурьмусодержащих растворов на ранее отложившееся золото. Реакционная каемка $AuSb_2$, образующаяся вокруг золотин, обычно характеризуется постоянным составом, близким к стехиометрическому. Золото, находящееся в парагенезисе с этим аурострибитом, как правило, высокопробное (950—980) в отличие от низкопробного золота (740—770) ранней золото-кварцевой стадии. Реакция замещения золота аурострибитом, как это видно из рис. 1 и 2, может реализоваться только в условиях низкой a_{S_2} и a_{FeS} в растворах. При этом, как показано в работах [2, 4], среда должна быть сугубо восстановительной.

Таблица 1

Свободная энергия образования соединений системы Au—Fe—Sb—S

Соединение	ΔG_T°, кДж/моль		Источник
	473 °K	573 °K	
S_2 (газ)	+52.287	+39.631	[7]
Sb_2S_3	—150.373	—144.189	
$FeSb_2$	—15.175	—15.175	
FeSbS	—101.554	—99.767	
$FeSb_2S_4$	—264.190	—256.199	
FeS_2	—151.402	—145.239	[10]
FeS	—101.504	—102.002	
$AuSb_2$	—10.209	—8.326	[2]

Парагенезис аурострибит+золото+антимонит образуется в сравнительно низкотемпературных (200—250 °C) высокосернистых растворах. При их воздействии на $AuSb_2$ сурьма окисляется серой до Sb_2S_3, а высвобождающееся мелкодисперсное губчатое золото (табачного цвета) заполняет межзерновые промежутки антимонита. В рудах золото-сурьмяных месторождений этот процесс имеет локальное развитие, главным образом на верхних горизонтах. На глубоких горизонтах $AuSb_2$ является устойчивым минералом.

Наконец, еще реже в золото-сурьмяных месторождениях наблюдается случай замещения аурострибита сурьмянистым золотом. Обычно этот процесс осуществляется в растворах, недосыщенных сурьмой, что имеет место в позднюю щелочную стадию. При этом величины f_{S_2}, f_{O_2} и T соответствуют условиям ста-

Таблица 2

Реакции, сопровождающие образование аурострибита в системе Au—Fe—Sb—S

№ п/п	Реакция	ΔG_T°, кДж/моль	
		473.15 °K	573.15 °K
1	$2/3AuSb_2 + 2/3FeS + S_2 = 2/3Au + 2/3FeSb_2S_4$	—153.940	—136.746
2	$2/3AuSb_2 + S_2 = 2/3Au + 2/3Sb_2S_3$	—145.729	—130.206
3	$2/3FeS + 4/3Sb + S_2 = 2/3FeSb_2S_4$	—160.745	—142.429
4	$4/3FeSbS + S_2 = 2/3FeSb_2S_4 + 2/3FeS$	—160.678	—145.408
5	$2FeSb_2 + 2FeS + S_2 = 4FeSbS$	—225.111	—204.345
6	$4/3Sb + S_2 = 2/3Sb_2S_3$	—152.536	—135.758
7	$FeSb_2S_4 = FeS + Sb_2S_3$	12.313	10.008
8	$FeSbS = FeS + Sb$	0.050	—2.235
9	$Au + 2FeSbS = 3FeS + AuSb_2$	—10.109	—12.796
10	$2Au + 2FeSb_2 + S_2 = 2FeS + 2AuSb_2$	—245.329	—229.937

бильности ауростибита (рис. 1, 2). Каемка сурьмянистого золота, образующаяся путем частичной диффузии Sb из ауростибита в раствор, характеризуется переменным составом. Содержание Sb в нем колеблется в пределах 1—4% вес. [8].

Из рассмотренного выше соотношения $AuSb_2$ с золотом видно, что его отложение и устойчивость в золото-сурьмяных рудах определяются характером эволюции рудоносных растворов. Реальными являются два случая образования $AuSb_2$ в этих рудах: 1) при реакционном взаимодействии сурьмяных сероводородных растворов на ранее отложившееся золото; 2) непосредственно из этих золотоносных растворов. На завершающей стадии гидротермального процесса $AuSb_2$ обычно становится неустойчивым. В условиях повышения pH, Eh и недосыщенности растворов H_2S он легко разлагается с образованием ассоциации $Au+Sb_2S_3$ или сурьмянистого золота.

Для понимания генезиса золото-сурьмяных месторождений разного минерального типа важными являются и физико-химические данные об устойчивости парагенезисов ауростибита с сульфидами и сульфосолями сурьмы и железа. В золото-сурьмяных месторождениях кроме антимонита и золота в парагенезисе с ауростибитом возможно отложение пирротина и бертьерита. Ассоциация ауростибит+пирротин образуется по реакции (10)

$$Au + FeSb_2 + 0.5S_2 \longrightarrow FeS + AuSb_2$$

из относительно бедных сульфидной серой растворов. При этом в отношении железа растворы могут быть как недосыщенными, так и пересыщенными. В случае пересыщения системы FeS эта реакция реализуется лишь при температуре 300 °C и выше, а в случае ее недосыщения только при низкой температуре (200 °C и ниже). Величина a_{S_2} в первом случае не должна превышать 10^{-19}, а во втором 10^{-25}. В парагенезисе с пирротином и ауростибитом могут отлагаться сурьма самородная или сейняйокит, что наблюдается иногда в низкотемпературных существенно сурьмяных месторождениях.

В парагенезисе с бертьеритом ($FeSb_2S_4$) ауростибит может отлагаться как из недосыщенных, так и пересыщенных Fe растворов, характеризующихся умеренными значениями a_{S_2} во всем температурном интервале. И хотя область устойчивости бертьерита на рис. 1, 2 довольно обширная, поле совместного сосуществования $FeSb_2S_4$ и $AuSb_2$ все же сравнительно узкое и ограничено линиями моновариантных реакций 1, 3 и 4 (табл. 2). Из сопоставления рис. 1 и 2 видно, что с понижением температуры (от 300 до 200 °C) оно расширяется, т. е. стабильность ауростибита в рудах возрастает. Что же касается случаев экзотических находок ауростибита совместно с гудмундитом в некоторых низкотемпературных месторождениях [9], то следует особо подчеркнуть, что эту ассоциацию следует рассматривать не как равновесную, а как совмещенную. *Обычно гудмундит является минералом, наложенным на парагенезис* ауростибит+бертьерит+пирротин на поздней стадии гидротермального процесса. Из рис. 1 и 2 видно, что совместное отложение ауростибита и гудмундита было возможно только в системе, которая характеризуется 5—6-кратным пересыщением по FeS, что в природе не наблюдается и не реализуется.

Таким образом, метастабильные ассоциации в золото-сурьмяных и сурьмяных месторождениях могут формироваться вследствие локального пересыщения системы железом или переходом его во вполне подвижное состояние в рудоносных растворах на завершающей стадии гидротермального процесса. В этом случае за счет замещения ранее отложившихся и вновь образованных минералов последовательность минералообразования становится необычной. Пример таких метастабильных парагенезисов сурьмы описан Г. Н. Гамяниным [1]. Для этих руд свойствен необычный порядок отложения минералов. При этом образование гудмундита по бертьериту может протекать в результате высокой a_{FeS} в системе по реакции 4 (табл. 2):

$$FeSb_2S_4 + FeS \longrightarrow 2FeSbS + 1.5S_2$$

и затем разложения гудмундита при понижении a_{FeS} по реакции 8 (табл. 2):

$$FeSbS \longrightarrow FeS + Sb.$$

В последнем случае в парагенезисе с гудмундитом отлагается и самородная сурьма.

Из краткого физико-химического анализа условий отложения аурostибита и ассоциирующихся с ним сульфидов и сульфосолей Sb и Fe видно, что в золото-сурьмяных рудах возможным является образование не только стабильных, но и метастабильных аурostибитсодержащих парагенезисов. Очевидно, что для отложения $AuSb_2$ весьма благоприятны слабо кислые и слабо щелочные маложелезистые растворы с умеренной активностью S_2 (10^{-16}—10^{-24}) и низким значением f_{O_2} (не превышающей 10^{-30} Па). При этих параметрах в системе недонасыщенной или нормально насыщенной по FeS стабильными являются три парагенезиса с участием аурostибита: $Au+AuSb_2$, $Au+AuSb_2+Sb_2S_3$ и $Au+AuSb_2+FeSb_2S_4$. Повышенная a_{FeS} в системе приводит к отложению неустойчивых, обычно пирротинсодержащих парагенезисов с аурostибитом, бертьеритом и сейняйокитом. Наконец, возрастание a_{S_2} в конце гидротермального процесса приводит к разложению $AuSb_2$ и образованию своеобразного агрегата, состоящего из смеси $Au+Sb_2S_3$ или реже $Au+FeSb_2S_4$. Поэтому наложение поздних стадий минералообразования на золото-антимонитовые или золото-бертьеритовые аурostибитсодержащие руды является фактором не благоприятным для сохранения этого минерала. Вероятно, поэтому он на многих месторождениях, особенно верхних частях рудных тел, ранее пропускался. Дальнейшее теоретическое и экспериментальное изучение фазовых соотношений в системе Au—F—Sb—S—H_2O несомненно позволит получить новые данные о поведении золота и сурьмы в гидротермальном процессе и предложить принципиально новые критерии для обнаружения своеобразной аурostибитовой минерализации в зонах развития золото-сурьмяной формации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамянин Г. Н. Первая находка самородной сурьмы в северо-восточной Якутии. — В кн.: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Новосибирск, 1974, с. 125—133.
2. Конюшок А. А., Некрасов И. Я., Сорокин В. И. Фазовые соотношения в системе Au—Sb—S—Cl—H_2O при 298—473 К. —Минер. журн., 1980, т. 2, №4, с. 12—27.
3. Минералы. Справочник. Т. I, М., 1960, с. 135—136.
4. Некрасов И. Я., Сорокин В. И., Конюшок А. А. Физико-химический анализ минеральных парагенезисов сурьмяных и золото-сурьмяных месторождений. — Сов. геол., 1981, № 6, с. 113—122.
5. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. — М., 1962, с. 1136.
6. Тулмин П., Бартон П. Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., 1968, с. 182—229.
7. Barton P. B. The Fe—Sb—S system. — Econ. Geol., 1971, v. 66, N 1, p. 121—132.
8. Kazachenko V. T., Chubarov V. M., Romanenko I. M. e. a. Ore minerals in a polymetallic deposit of Primorye, U. S. S. R. — Amer. Miner., 1979, v. 64, N 3—4, p. 432—435.
9. Pääkkönen V. On the geology and mineralogy of the occurence of native antimony of Seninajoki, Finland. — Bull. Comm. Geol. Finlande, 1966, N 225, p. 1—70.
10. Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (10^5 Paskals) pressure and of higher temperatures. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1978, N 1452, p. 456.

В. П. Иваницкий, Н. И. Бушинская, А. Л. Литвин, И. В. Матяш

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АМФИБОЛОВ ИЗ КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА ПРИАЗОВЬЯ

С открытием южнее Черниговской зоны карбонатитов Бегим-Чокракского проявления карбонатитов [13] возникла необходимость сопоставления минералогии этих образований. Решение этой задачи облегчит решение основного вопроса — являются ли они продолжением Черниговской зоны или представляют собой самостоятельное геологическое образование. В данной работе предпринята попытка на основе литературных данных [2, 5, 6, 14 и др.] и собственных исследований дать сравнительную характеристику кристаллохимических особенностей амфиболов из указанных выше карбонатитов. В качестве основных методов исследования использованы традиционный химический анализ и ядерный гамма-резонанс (ЯГР) на ядрах ^{57}Fe.

Если по минералогии амфиболов Черниговской зоны в настоящее время имеется достаточно обширная информация [2, 5, 6, 14 и др.], то по Бегим-Чокракскому проявлению карбонатитов таких данных практически нет. Данные по кристаллохимии амфиболов Бегим-Чокракского проявления карбонатитов приводятся впервые.

Структура амфиболов, распределение катионов, термодинамические аспекты их приложения. Общая формула кальциевых и субщелочных амфиболов — $A_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}\cdot(OH)_2$, где A — Na^+, K^+ в позициях двенадцатерной координации; X — Ca, Na, K в восьмерной координации (возможно вхождение в эти позиции в малых количествах ионов Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}); Y — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} в октаэдрических позициях; Z — Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} в тетраэдрических позициях.

В основе структуры кальциевых амфиболов лежат бесконечные цепочки, образованные шестичленными звеньями из Si—O тетраэдров и вытянутые вдоль оси Z [24]. Ленты посредством катионов в двенадцатерной позиции A сочленяются в двухслойные пакеты, в которых тетраэдры в соседних лентах обращены друг к другу основаниями. Для тетраэдрических катионов выделяются две неэквивалентные структурные позиции T_1 и T_2, отличающиеся положением в ленте и количеством мостиковых ионов кислорода. Заселение тетраэдрических позиций катионами Si^{4+} и Al^{3+} упорядочено: более предпочтительной для Al^{3+} позиций является T_1 [7, 8]. Изоморфное замещение Si^{4+} на больший по ионному радиусу катион Al^{3+} вызывает линейное увеличение межатомных расстояний в тетраэдре T_1, а следовательно, и расстояний между цепочками в лентах, вызывая изгибание цепочек в направлении оси Z.

Объемное формирование структуры осуществляется посредством переслаивания в направлениях осей X и Y Si-Al пакетов лентами катионкислородных октаэдров. По симметрии, размерам и характеру лигандов выделяются три октаэдрические позиции M1, M2 и M3, кратность которых находится в отношении 2 : 2 : 1. Лигандное окружение катионов в позициях M1 и M3 формируется четырьмя ионами O^{-2} и двумя OH^-, которые располагаются по мотиву *цис* M1- и *транс* M3-октаэдров. Вершины наиболее мелкого октаэдра M2 заняты только ионами O^{2-}. Сочленение октаэдров между собой осуществляется таким образом, что каждый октаэдр M1 граничит по ребрам с двумя октаэдрами M2 и M3, одним M1 и одним полиэдром M4. Позиция M4 имеет восьмерную координацию, содержит ионы Ca^{2+} и Na^+ и имеет кратность 2.

Распределение катионов по неэквивалентным позициям амфиболов обусловливается размерными и энергетическими факторами и зависит в основном от химизма минералообразующей среды. Существенное влияние на распределение катионов, по мнению многих авторов [7, 8], оказывают термодинамические условия образования. Выводы о возможности установления термодинамических условий минералообразования базируются на основе экспериментально установленной зависимости внутрикристаллического распределения элементов в твердом растворе от $P—T$ параметров [22]. Напротив, оценка кинетических параметров реакций внутрифазового распределения Fe^{2+} в моноклинных и ромбических амфиболах и несопоставимость их с параметрами геологических процессов привели к выводу о неприемлемости использования этих свойств амфиболов к оценке $P—T$ условий природных процессов [12]. Анализ ЯГР спектроскопических данных по слабоокисленным роговым обманкам в основном низкотемпературных фаций метаморфизма показал [4], что распределение катионов по неэквивалентным позициям определяется в основном химизмом минералообразующей среды и может быть описано линейными функциями их железистости. Одновременно отмечалась тенденция к увеличению заселенности M3 позиции ионами Fe^{2+} в образцах гранулитовой фации.

Таким образом, выводы о возможности использования распределения катионов в структурах амфиболов в качестве индикаторов термодинамических условий минералообразования неоднозначны. Установление единой точки зрения требует накопления статистического материала и стимулирует дальнейшее развитие работ в данном направлении.

Химический состав и номенклатура амфиболов. По составу амфиболы Черниговского карбонатитового комплекса характеризуются большим разнообра-

зием. По данным химических анализов (табл. 1), исследуемые амфиболы представлены Ca- и Ca-Na разновидностями. Сумма щелочей (Na_2O+K_2O) в амфиболах Черниговского карбонатитового комплекса колеблется от 2.00 до 5.50, а Al_2O_3 — от 0.90 до 10.63 вес. %. Аналогичные показатели для амфиболов из Бегим-Чокракских карбонатитов составляют соответственно 3.20—4.43 и 5.92—6.72 вес. %. Суммарное содержание FeO и Fe_2O_3 в амфиболах Черниговского карбонатитового комплекса составляет 14.34—23.02, а Бегим-Чокракских — 8.05—11.77 вес. %. Отмечаются отличия и в содержании фтора. Естественно, приведенные цифры не могут претендовать на абсолютное отражение химизма амфиболов обоих районов, и фактические пределы изменения областей содержания отдельных элементов могут быть значительно шире.

Из большого числа изучаемых нами кальциевых и субщелочных амфиболов рассматриваемых районов для детальных исследований методом ЯГР были отобраны по несколько образцов каждой встречаемой разновидности (табл. 1). Классификация амфиболов выполнена в соответствии со степенью замещения катионов (Si^{4+}, Al^{3+}) в тетраэдрической позиции, количеством щелочей в двенадцатерной и восьмерной координациях и содержанием в структуре основных октаэдрических катионов Fe, Mg [21].

В соответствии с этими параметрами среди изучаемых кальциевых амфиболов выделены: магнезиальная (Si=7.24÷6.50) и чермакитовая (Si=6.49÷6.25) роговые обманки и аналоги обыкновенных роговых обманок по концентрациям кремния в тетраэдрических позициях, но отличающиеся более высоким содержанием щелочей в позиции A, — эденити и эденитовые роговые обманки и гастингситы. Отличия их определялись содержанием щелочей $(Na+K)_A$ и отношением $Mg/Mg+Fe^{2+}$, а для гастингсита и соотношением Fe^{3+} и $Al_{VI}(Fe^{3+} > Al^{3+}_{VI})$ в отличие от паргасита, где $Fe^{3+} \leqslant Al^{3+}_{VI}$. Среди субщелочных амфиболов установлены — винчит, барруазит и катофорит, у которых Na_B составляет 0.67÷1.33 ат. ед.

ЯГР спектроскопические исследования. Применение ЯГР к исследованию Ca- и Ca-Na амфиболов связано с возможностью дифференцировать вклады разновалентных ионов Fe [10, 16] и выявлять закономерности заселения ионами железа различных структурных позиций [1, 8, 18], а также изучать процессы термического и радиационного окисления железа [3], процессы выветривания [20], оценивать кинетические параметры реакций внутрифазового распределения Fe^{2+} [12, 15] с установлением корреляций между данными различных методов [8, 11, 15, 18 и др.], с переоценкой ранее накопленных данных [19], с изучением проявления условий генезиса на параметры спектров ЯГР [8, 17 и др.] и т. д.

Спектры ЯГР исследованных нами амфиболов получены на установке, работающей в режиме постоянных ускорений на базе анализатора АИ-4096 с использованием для накопления информации 256 его каналов памяти. В качестве источника излучения применялся $^{57}Co(Cr)$ активностью 50μ K_u. Использовались поликристаллические образцы, приготовленные растиранием амфиболов на воздухе с последующим перемешиванием их с нейтральным разбавителем — сахарной пудрой для полной разориентировки частиц. Обработка спектров проводилась на ЭВМ БЭСМ-4М по методу наименьших квадратов. В качестве ограничений в программе использовались следующие допущения: а) форма линий поглощения описывается лоренцианом; б) вклад ионов Fe^{2+} в каждой структурной позиции в суммарный спектр поглощения описывается отдельным дублетом квадрупольного расщепления, а ионов Fe^{3+} в позициях M 1-3 — одним суммарным дублетом; в) интенсивности и полуширины линий в дублетах попарно равны, а значения полуширин также равны для всех троих дублетов ионов Fe^{2+}. Приемлемость этих допущений подтверждена опытом исследований амфиболов [8, 9, 11, 18]. Этот опыт и рентгеноструктурные данные [7, 23, 24] использованы при интерпретации полученных спектров.

Спектры ЯГР исследованных разновидностей амфиболов и соотношение резонансных линий показаны на рис. 1. Дублет с максимальным значением квадрупольного расщепления приписан поглощению ионами Fe^{2+} в позиции M1 — Fe^{2+} (M1), с меньшими значениями Δ—Fe^{2+} в позициях M3 и M2 [Fe^{2+} (M3) и Fe^{2+} (M2)]. Дублет с минимальным значением Δ и наибольшим значением Г

Таблица 1

Химический состав (в %) амфиболов из пород карбонатитового комплекса Приазовья

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	43.23	47.44	46.54	45.64	43.31	44.63	48.40	48.28	42.62	53.43	50.52	48.50	42.59	47.90	44.54
TiO_2	0.36	0.99	0.64	0.51	1.52	0.26	0.39	1.39	0.32	0.36	0.50	0.59	0.24	1.19	0.26
Al_2O_3	10.63	6.34	6.61	6.78	7.55	8.77	6.72	5.92	10.48	0.90	2.36	5.48	9.61	6.54	6.85
Fe_2O_3	5.60	4.02	6.53	5.01	6.43	6.46	3.59	5.92	7.66	4.42	4.68	6.03	7.22	5.26	8.16
FeO	14.01	4.16	13.44	9.33	14.21	12.87	4.44	4.66	13.59	10.20	11.67	5.74	15.80	4.60	11.52
MnO	0.41	0.22	0.28	0.40	0.34	1.46	0.38	0.15	0.26	0.50	0.44	0.17	0.23	0.15	0.84
MgO	9.85	18.72	10.53	14.62	10.69	10.89	18.63	17.22	9.08	15.22	14.30	17.14	10.02	17.87	12.01
CaO	8.75	10.60	7.17	8.88	11.16	10.05	10.37	9.24	8.59	8.40	8.76	8.66	8.06	8.78	8.09
Na_2O	2.70	3.32	3.60	4.16	1.30	1.20	2.80	3.42	3.52	3.13	3.05	3.32	3.52	4.02	4.40
K_2O	1.20	0.41	1.20	0.82	1.10	0.80	0.41	0.41	0.85	1.00	0.96	0.41	0.80	0.41	1.10
P_2O_5	0.02	Не опр.	0.01	0.05	0.05	0.02	Не опр.	Не опр.	0.01	0.06	0.01	Не опр.	0.01	Не опр.	0.02
S	Не обн.	» »	Не обн.	0.08	Не опр.	0.07	» »	» »	0.07	0.20	0.22	» »	0.09	» »	Не опр.
H_2O^-	0.68	0.28	0.68	Не обн.	0.08	0.56	0.18	0.39	0.72	0.06	Не обн.	0.08	0.04	0.12	0.04
П. п. п.	2.07	2.56	2.17	1.93	1.78	1.90	2.87	2.50	2.27	1.12	2.17	3.67	2.05	2.09	1.64
F	0.20	0.98	0.54	0.63	0.15	0.34	1.30	0.90	0.44	1.32	0.40	1.15	0.32	0.98	0.34
Cl	0.06	Не опр.	0.15	Не обн.	Не обн.	0.09	Не опр.	Не опр.	0.16	Не обн.	Не обн.	Не опр.	0.18	Не опр.	Не опр.
Сумма	99.77	100.06	100.09	98.84	99.67	100.37	100.48	100.40	100.64	100.32	100.04	100.94	100.78	99.91	99.81
$\Delta S + \Delta F + \Delta Cl$	0.09	0.41	0.26	0.31	0.06	0.19	0.54	0.38	0.24	0.64	0.27	0.49	0.20	0.41	0.14
Сумма	99.68	99.65	99.83	98.53	99.61	100.18	99.94	100.02	100.40	99.68	99.77	100.45	100.58	99.50	99.67

Примечание. 1 — чермакитовая роговая обманка из роговообманко-биотитового севита (Ка + Рог + Би + Пл); 2 — эденит из амфибол-пироксен-биотитового севита (Ка + Рог + Пи + Фл + Ап + Мт); 3 — натриевый эденит из альбитизированного севита (Ка + Рог + Би + Пл + Кв); 4 — эденитовая роговая обманка из фенитизированного амфиболита (Рог + щел. амф. + Пл + Ол + Би + Ка); 5 — то же, из фенитизированного сиенита (Пл + Ми + Рог + Би + Пи); 6 — магнезиальная роговая обманка из амфибол-биотитового севита (Ка + Рог + Би + Пл); 7 — то же, из амфибол-биотитового севита (Ка + Рог + Фл + Ап); 8 — субкальциевая магнезиальная роговая обманка из флогопит-пироксен-амфиболового севита (Ка + Рог + Пи + Фл + Ап + Мт); 9 — магнезиальная гастингситовая роговая обманка из фоскорита (Ка + Ап + Рог + Фл + щел. амф.); 10 — винчит из фенитизированного сиенита (Пи + щел. амф. + Пл. + Ми + Кв + Ап); 11 — барруазит из амфибол-альбитового прожилка в фенитизированном сиените (Пл + Рог + щел. амф. + Ап + Ка + Би); 12 — то же, из апатит-магнетитового фоскорита (Ка + щел. амф. + Фл + Ап + Мт); 13 — то же, из фоскорита (Ка + Ап + Рог + Фл + щел. амф.); 14 — магнезиальный катофорит из фоскорита (Ка + Амф + Пи + Фл + Ол + Ап + Мт); 15 — то же, из севита (Ка + щел. амф. + Пи + Би + Пл + Ап + Мт). Обр. 1, 3—6, 9—11, 13, 15 — Черниговский карбонатитовый комплекс; обр. 2, 7, 8, 12, 14 — Бегим-Чокракские карбонатиты. Ан. 1, 3, 6, 9, 13 — аналитик О. П. Красюк; ан. 4, 10, 11 — Н. С. Миклашевская; ан. 5, 15 — М. Л. Шайкевич; ан. 2, 7, 8, 12, 14 — Г. А. Скрипник.

Кристаллохимические формулы амфиболов черниговского карбонатитового комплекса

1 — $(Na_{0.19}K_{0.23})_{0.42}(Ca_{1.40}Na_{0.60})_2(Mg_{2.20}Fe^{2+}_{1.75}Fe^{3+}_{0.63}Al_{0.33}Mn_{0.05}Ti_{0.04})_5(Si_{6.46}Al_{1.54})_8(O_{21.55}OH_{0.45})_{22}(OH_{1.88}F_{0.10}Cl_{0.02})_2$;

2 — $(Na_{0.55}K_{0.07})_{0.62}(Ca_{1.63}Na_{0.37})_2(Mg_{4.02}Fe^{2+}_{0.50}Fe^{3+}_{0.43}Mn_{0.03}Ti_{0.02})_5(Si_{6.83}Al_{1.08}Ti_{0.09})_8(O_{21.64}OH_{0.36})_{22}(OH_{1.56}F_{0.44})_2$;

3 — $(Na_{1.04}K_{0.23})_{1.27}Ca_{2.04}(Mg_{2.34}Fe^{2+}_{1.18}Fe^{3+}_{0.74}Al_{0.13}Mn_{0.03}Ti_{0.08})_5(Si_{6.96}Al_{1.04})_8O_{22}(OH_{0.38}O_{1.34}F_{0.25}Cl_{0.03})_2$;

4 — $(Na_{0.62}K_{0.16})_{0.78}(Ca_{1.42}Na_{0.58})_2(Mg_{3.23}Fe^{2+}_{1.16}Fe^{3+}_{0.55}Mn_{0.05}Ti_{0.01})_5(Si_{6.77}Al_{1.13}Ti_{0.04})_8(O_{21.58}OH_{0.42})_{22}(OH_{1.71}F_{0.29})_2$;

5 — $(Na_{0.18}K_{0.38})_{0.56}(Ca_{1.80}Na_{0.20})_2(Mg_{2.40}Fe^{2+}_{1.75}Fe^{3+}_{0.73}Mn_{0.04}Ti_{0.04})_5(Si_{6.53}Al_{1.34}Ti_{0.13})_8(O_{21.83}OH_{0.17})_{22}(OH_{1.99}F_{0.01})_2$;

6 — $K_{0.11}(Ca_{1.61}Na_{0.34}K_{0.05})_2(Mg_{2.24}Fe^{2+}_{1.61}Fe^{3+}_{0.73}Al_{0.21}Mn_{0.18}Ti_{0.03})_5(Si_{6.67}Al_{1.33})_8(O_{21.39}OH_{0.61})_{22}(OH_{1.81}F_{0.16}Cl_{0.03})_2$;

7 — $(Na_{0.35}K_{0.07})_{0.42}(Ca_{1.58}Na_{0.42})_2(Mg_{3.06}Fe^{2+}_{0.53}Fe^{3+}_{0.39}Al_{0.03}Mn_{0.05}Ti_{0.04})_5(Si_{6.90}Al_{1.10})_8(O_{21.41}OH_{0.59})_{22}(OH_{1.42}F_{0.58})_2$;

8 — $(Na_{0.37}K_{0.07})_{0.44}(Ca_{1.42}Na_{0.58})_2(Mg_{3.68}Fe^{2+}_{0.61}Fe^{2+}_{0.55}Mn_{0.02}Ti_{0.10})_5(Si_{6.94}Al_{1.06}Ti_{0.06})_8(O_{21.69}OH_{0.31})_{22}(OH_{1.60}F_{0.40})_2$;

9 — $(Na_{0.41}K_{0.17})_{0.58}(Ca_{1.39}Na_{0.61})_2(Mg_{2.05}Fe^{2+}_{1.71}Fe^{3+}_{0.87}Al_{0.30}Mn_{0.03}Ti_{0.04})_5(Si_{6.43}Al_{1.57})_8(O_{21.65}OH_{0.35})_{22}(OH_{1.75}F_{0.24}Cl_{0.04})_2$;

10 — $(Na_{0.22}K_{0.19})_{0.41}(Ca_{1.32}Na_{0.68})_2(Mg_{3.32}Fe^{2+}_{1.21}Fe^{3+}_{0.41}Mn_{0.06})_5(Si_{7.53}Al_{0.10}Ti_{0.04}Fe^{3+}_{0.03})_8O_{22}(OH_{1.39}F_{0.61})_2$;

11 — $(Na_{0.23}K_{0.18})_{0.41}(Ca_{1.37}Na_{0.63})_2(Mg_{3.13}Fe^{2+}_{1.44}Fe^{3+}_{0.37}Mn_{0.06})_5(Si_{7.40}Al_{0.41}Ti_{0.05}Fe^{3+}_{0.14})_8(O_{21.63}OH_{0.37})_{22}(OH_{1.82}F_{0.18})_2$;

12 — $(Na_{0.27}K_{0.07})_{0.34}(Ca_{1.34}Na_{0.66})_2(Mg_{3.70}Fe^{2+}_{0.75}Fe^{3+}_{0.49}Mn_{0.02}Ti_{0.04})_5(Si_{7.03}Al_{0.94}Ti_{0.03})_8(O_{21.31}OH_{0.69})_{22}(OH_{1.48}F_{0.52})_2$;

13 — $(Na_{0.58}K_{0.16})_{0.74}(Ca_{1.28}Na_{0.72})_2(Mg_{2.21}Fe^{2+}_{1.96}Fe^{3+}_{0.80}Mn_{0.02})_5(Si_{6.30}Al_{1.67}Ti_{0.03})_8(O_{21.15}OH_{0.85})_{22}(OH_{1.81}F_{0.15}Cl_{0.04})_2$;

14 — $(Na_{0.43}K_{0.07})_{0.50}(Ca_{1.33}Na_{0.67})_2(Mg_{3.75}Fe^{2+}_{0.66}Fe^{3+}_{0.57}Mn_{0.02})_5(Si_{6.76}Al_{1.09}Ti_{0.13}Fe^{3+}_{0.02})_8(O_{21.29}OH_{0.71})_{22}(OH_{1.57}F_{0.43})_2$;

15 — $(Na_{0.53}K_{0.22})_{0.80}(Ca_{1.30}Na_{0.70})_2(Mg_{2.63}Fe^{2+}_{1.34}Fe^{3+}_{0.87}Mn_{0.11})_5(Si_{6.63}Al_{1.22}Ti_{0.04}Fe^{3+}_{0.06})_8(O_{21.63}OH_{0.37})_{22}(OH_{1.84}F_{0.16})_2$.

отнесен к суммарному поглощению ионов Fe^{3+} в позициях M1, 2 и 3 — Fe^{3+}(M1—3).

Распределение ионов железа по структурным позициям выполнено на основании сопоставления вкладов перечисленных выше (рис. 1) дублетов квадрупольного расщепления в площадь суммарного спектра в предположении равенства эффектов резонансного поглощения для ионов Fe разной валентности и в различных неэквивалентных положениях. Параметры спектров приведены в табл. 2, а распределение ионов железа в зависимости от заселения соседних октаэдрических позиций и от железистости амфиболов — на рис. 2 и 3 соответственно. Низкое заполнение ионами Fe^{2+} позиций M2 связано с преимущественным заполнением их более мелкими катионами Fe^{3+}, что согласуется с данными комплексных исследований катионного распределения в амфиболах [18]. Структурной предпосылкой проявления этого свойства является максимальное отклонение симметрии октаэдров M2 от кубической по сравнению с M1 и M3. Некоторая часть ионов Fe^{3+}, вероятно, распределена и по положениям M1 и M3. На это указывают значения Г дублетов ионов Fe^{3+}, которые существенно выше таковых для ионов Fe^{3+}.

Обсуждение результатов. Расчет кристаллохимических формул амфиболов (см. табл. 1) требует для компенсации дефицита катионов Si и Al отнесения части ионов Fe^{3+} в четверную координацию. При этом содержание Fe^{3+} в тетраэдрах достигает для некоторых образцов до 0.14 ф. ед., а при расчете по кислородному методу и того больше. Чувствительность метода ЯГР позволяет идентифицировать вклады поглощения ионов железа подобных концентраций. Поэтому нами были проведены методические приемы по выявлению вкладов Fe^{3+}_{IV} в суммарный спектр.

Для всех образцов, характеризуемых содержанием Fe^{3+}_{IV} по кристаллохимическим формулам, в начальные условия для компьютерной обработки спектров были введены дополнительные дублеты квадрупольного расщепления с параметрами, свойственными ионам Fe^{3+} в четверной координации. При этом испытывались разнообразные модели задания параметров: а) вводилось и снималось равенство интенсивностей и полуширин отдельных линий дублета квадруполь-

ного расщепления; б) представлялась возможность поиска положений линий на скоростной шкале; в) закреплялось положение обеих и каждой в отдельности линий; г) вклад ионов Fe^{3+}_{IV} задавался синглетом, как фиксированным, так и не закрепленным по положению. Оказалось, что все задачи такого рода обычно сопровождались отсутствием сходимости в решениях, повышением значений χ^2 или появлением параметров, не имеющих физического смысла. Это указывало на некорректность введения вкладов ионов Fe^{3+} в спектрах ЯГР данных образ-

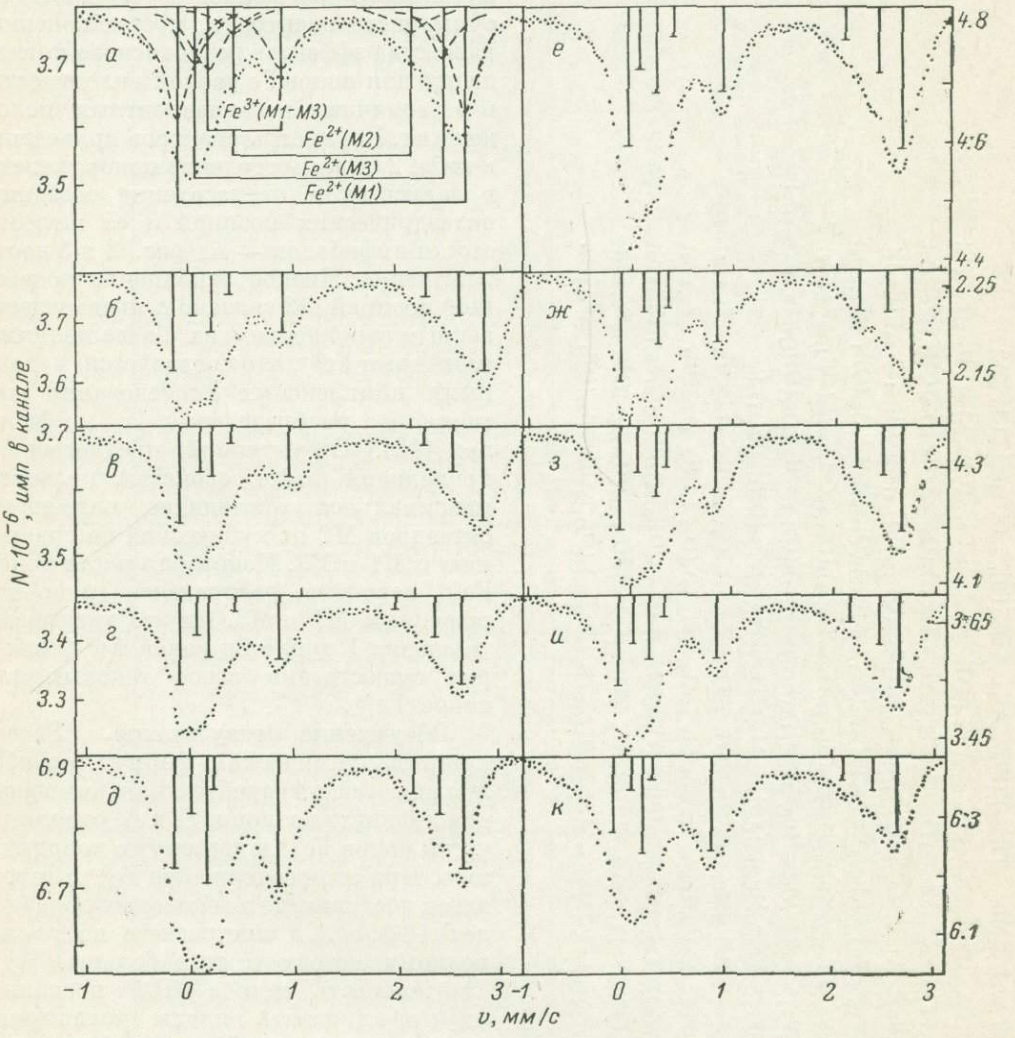


Рис. 1. Спектры ЯГР амфиболов.

а — обр. 1 (табл. 1); *б* — обр. 3; *в* — обр. 5; *г* — обр. 6; *д* — обр. 8; *е* — обр. 9; *ж* — обр. 10; *з* — обр. 11; *и* — обр. 13; *к* — обр. 14.

цов. Поэтому дефицит тетраэдрических катионов был восполнен за счет введения в тетраэдры мелких катионов Ti, которые в данных условиях образования изоморфно замещают Si. Для выявления возможного источника ошибок в определении отношений Fe^{3+}/Fe^{2+} за счет растирания на воздухе амфиболов при приготовлении образцов для ЯГР некоторые образцы для предотвращения окисления растирались в спирте и результаты обработки их спектров сравнивались с таковыми для образцов, растертых на воздухе. Эксперимент показал, что кратковременное растирание образцов на воздухе не вызывает в пределах ошибок определения изменений в степени окисления Fe.

Отношения Fe^{3+}/Fe^{2+}, определенные из данных химических анализов и ЯГР, для большинства образцов удовлетворительно согласуются. Это может служить доказательством равновероятности эффектов резонансного поглощения разно-

валентных ионов железа в амфиболах, что подтверждает справедливость использованных при обработке спектров допущений. Некоторые расхождения в величинах отношений Fe^{3+}/Fe^{2+} по данным двух методов связаны с экспериментальными погрешностями.

Решение рассмотренных выше методических вопросов позволило увеличить достоверность результатов метода ЯГР, привлекаемых к анализу физико-химических свойств амфиболов из карбонатитового комплекса Приазовья.

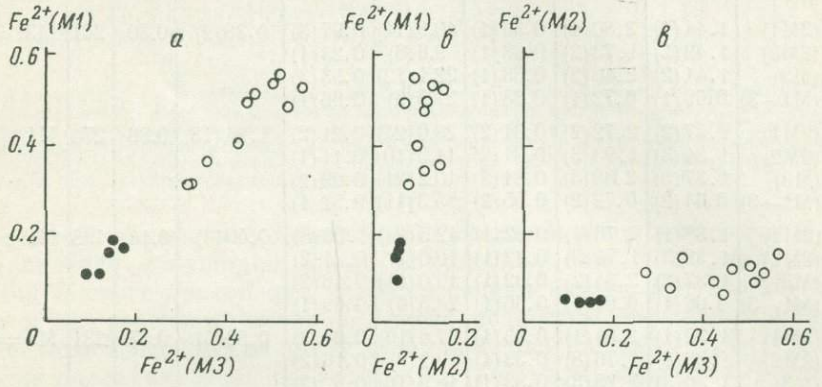


Рис. 2. Распределение Fe^{2+} между позициями М1—М3 (*а*), М1—М2 (*б*) и М2—М3 (*в*) в амфиболах из карбонатитового комплекса.

Залитые кружки — амфиболы из Бегим-Чокракского проявления; незалитые — из Черниговской зоны.

При анализе химического состава амфиболов Черниговской зоны и Бегим-Чокракского проявления обращали на себя внимание четкие разграничения в содержаниях в них отдельных элементов, в частности Fe, Mg, F, K, Al, в отношениях окисного и закисного железа. При этом для амфиболов из бегим-чокракских карбонатитов свойственна низкая степень дисперсности содержаний

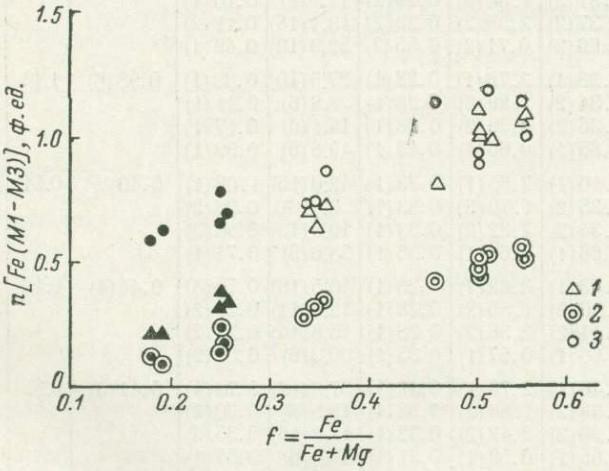


Рис. 3. Распределение ионов Fe по структурным позициям амфиболов в зависимости от железистости.

1 — Fe^{2+} (М3); *2* — Fe^{2+} (2М1), *3* — Fe^{2+} (2М2)+Fe^{3+}.

составляющих элементов. Уже эти признаки могли бы служить достаточно веским основанием к выводам о различном химизме амфиболобразующих сред обоих районов. Достоверность этого заключения подтверждается и при анализе данных ЯГР по степени окисления ионов железа, по распределениям ионов железа по структурным позициям, по значениям полуширин линий поглощения и квадрупольных расщеплений дублетов резонансного поглощения.

Отличительные признаки, характеризующие обособленность амфиболов сравниваемых районов, выделены через области изменения содержаний отдель-

Таблица 2

Параметры спектров ЯГР амфиболов из карбонатитов

Номер образца	Состояние Fe	δ	Δ	Γ	S	n	Fe^{3+}/Fe^{2+} (ЯГР)	Fe^{3+}/Fe^{2+} (химанализ)		Схема распределения
1	Fe^{2+} (2M1)	1.44 (1)	2.80 (1)	0.33 (1)	40.8 (14)	0.97 (3)	0.38 (2)	0.36	241	M3 ⩾ M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.43 (2)	1.73 (2)	0.33 (1)	9.6 (6)	0.23 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.41 (2)	2.40 (2)	0.33 (1)	22.1 (12)	0.53 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.69 (1)	0.72 (1)	0.38 (1)	27.5 (6)	0.65 (1)				
2	Fe^{2+} (2M1)	1.37 (2)	2.72 (2)	0.31 (2)	23.0 (24)	0.21 (2)	1.24 (18)	0.86	274	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.34 (3)	1.93 (3)	0.31 (2)	11.5 (10)	0.11 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.37 (3)	2.38 (3)	0.31 (2)	10.2 (21)	0.09 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.64 (2)	0.72 (2)	0.55 (2)	55.3 (11)	0.52 (1)				
3	Fe^{2+} (2M1)	1.38 (1)	2.76 (1)	0.32 (1)	42.5 (14)	1.03 (3)	0.40 (3)	0.44	198	M1 > M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.38 (3)	1.74 (3)	0.32 (1)	10.0 (7)	0.24 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.37 (2)	2.34 (2)	0.32 (1)	19.0 (11)	0.46 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (1)	0.64 (1)	0.36 (1)	28.5 (6)	0.69 (1)				
4	Fe^{2+} (2M1)	1.39 (1)	2.64 (1)	0.33 (1)	37.6 (19)	0.64 (3)	0.52 (5)	0.47	231	M3 = M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.36 (8)	1.76 (8)	0.33 (1)	9.2 (9)	0.16 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.36 (3)	2.25 (3)	0.33 (1)	18.9 (16)	0.32 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.67 (3)	0.60 (3)	0.40 (1)	34.3 (7)	0.59 (1)				
5	Fe^{2+} (2M1)	1.39 (1)	2.70 (1)	0.35 (1)	43.9 (15)	1.11 (4)	0.40 (3)	0.41	209	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.35 (5)	1.72 (5)	0.35 (1)	7.3 (11)	0.18 (3)				
	Fe^{2+} (M3)	1.35 (2)	2.24 (2)	0.35 (1)	20.3 (12)	0.51 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.67 (2)	0.68 (2)	0.43 (2)	28.5 (7)	0.72 (2)				
6	Fe^{2+} (2M1)	1.41 (1)	2.76 (1)	0.35 (1)	42.6 (14)	1.00 (3)	0.49 (3)	0.45	247	M1 > M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.36 (4)	1.57 (4)	0.35 (1)	5.6 (6)	0.13 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.37 (2)	2.31 (2)	0.35 (1)	19.0 (11)	0.44 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.67 (1)	0.67 (1)	0.38 (1)	32.8 (6)	0.77 (1)				
7	Fe^{2+} (2M1)	1.38 (2)	2.74 (2)	0.29 (2)	22.9 (19)	0.21 (2)	1.12 (14)	0.74	260	M3 ⩾ M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.31 (3)	1.84 (3)	0.29 (2)	11.1 (9)	0.10 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.37 (2)	2.38 (2)	0.29 (2)	13.1 (18)	0.12 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (2)	0.71 (2)	0.55 (2)	52.9 (13)	0.49 (1)				
8	Fe^{2+} (2M1)	1.38 (1)	2.76 (1)	0.28 (1)	27.5 (10)	0.33 (1)	0.98 (6)	1.14	319	M3 ⩾ M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.34 (2)	1.89 (2)	0.28 (1)	8.8 (6)	0.11 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.36 (2)	2.39 (2)	0.28 (1)	14.1 (9)	0.17 (1)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.65 (1)	0.66 (1)	0.43 (1)	49.6 (6)	0.59 (1)				
9	Fe^{2+} (2M1)	1.40 (1)	2.65 (1)	0.33 (1)	42.0 (15)	1.08 (4)	0.40	0.51	409	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.35 (2)	1.70 (2)	0.33 (1)	9.9 (6)	0.26 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.34 (2)	2.32 (2)	0.33 (1)	19.5 (13)	0.50 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (1)	0.63 (1)	0.36 (1)	28.6 (5)	0.74 (1)				
10	Fe^{2+} (2M1)	1.43 (1)	2.82 (1)	0.28 (1)	40.5 (16)	0.70 (3)	0.44 (4)	0.40	191	M1 > M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.40 (2)	1.85 (2)	0.28 (1)	13.6 (11)	0.23 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.41 (2)	2.36 (2)	0.28 (1)	15.6 (14)	0.27 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (1)	0.57 (1)	0.33 (1)	30.3 (9)	0.52 (2)				
11	Fe^{2+} (2M1)	1.40 (1)	2.76 (1)	0.32 (1)	37.3 (19)	0.73 (4)	0.41 (3)	0.35	257	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.39 (2)	1.86 (2)	0.32 (1)	15.5 (8)	0.30 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.38 (2)	2.42 (2)	0.32 (1)	17.9 (16)	0.35 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.65 (1)	0.59 (1)	0.37 (1)	29.3 (6)	0.57 (1)				
12	Fe^{2+} (2M1)	1.38 (1)	2.73 (1)	0.30 (2)	29.3 (21)	0.38 (3)	1.03 (12)	0.90	228	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.34 (4)	1.84 (4)	0.30 (2)	9.1 (10)	0.12 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.38 (5)	2.31 (5)	0.30 (2)	10.9 (17)	0.14 (2)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.65 (2)	0.68 (2)	0.47 (2)	50.7 (11)	0.67 (1)				
13	Fe^{2+} (2M1)	1.41 (1)	2.75 (1)	0.34 (1)	38.3 (24)	1.06 (6)	0.43 (4)	0.411	211	M3 ⩾ M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.39 (2)	1.83 (2)	0.34 (1)	11.1 (8)	0.31 (2)				
	Fe^{3+} (M3)	1.39 (2)	2.42 (2)	0.34 (1)	20.4 (20)	0.56 (5)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (1)	0.66 (1)	0.36 (1)	30.2 (6)	0.83 (2)				
14	Fe^{2+} (2M1)	1.38 (1)	2.73 (1)	0.31 (1)	28.2 (16)	0.31 (2)	1.06 (10)	1.02	280	M1 ⩾ M3 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.32 (4)	1.83 (4)	0.31 (1)	8.3 (8)	0.09 (1)				
	Fe^{2+} (M3)	1.36 (3)	2.32 (3)	0.31 (1)	12.1 (13)	0.14 (1)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.64 (1)	0.67 (1)	0.45 (1)	51.4 (8)	0.57 (1)				

Таблица 2 (*продолжение*)

Номер образца	Состояние Fe	δ	Δ	Г	S	n	Fe^{3+}/Fe^{2+} (ЯГР)	Fe^{3+}/Fe^{2+} (химанализ)		Схема распределения
15	Fe^{2+} (2M1)	1.39 (1)	2.73 (1)	0.31 (1)	34.5 (15)	0.81 (4)	0.66 (5)	0.64	214	M3 ⩾ M1 > M2
	Fe^{2+} (2M2)	1.36 (3)	1.77 (3)	0.31 (1)	8.0 (7)	0.19 (2)				
	Fe^{2+} (M3)	1.36 (2)	2.36 (2)	0.31 (1)	17.8 (12)	0.42 (3)				
	Fe^{3+} (M1—3)	0.66 (1)	0.64 (1)	0.36 (1)	39.7 (6)	0.94 (1)				

Примечание. δ — изомерный сдвиг относительно ^{57}Fe в нитропруссиде натрия, мм/с; Δ — квадрупольное расщепление, мм/с; Г — ширина линии поглощения на половине высоты, мм/с; S — площадь данного дублета квадрупольного расщепления по отношению к суммарному спектру, %; n — содержание ионов Fe в данной структурной позиции в формульных единицах (ф. е.). Номера образцов соответствуют порядковым номерам образцов в табл. 1. В скобках указана ошибка определения параметра в последнем знаке, т. е. 1.44 (1) соответствует 1.44 ± 0.01.

ных элементов, параметров спектров ЯГР, свойств и представлены в табл. 3. Так, увеличение полуширин линий поглощения ионов Fe^{3+} для амфиболов Бегим-Чокракского проявления является свидетельством отсутствия ближнего порядка в распределении катионов, неоднородностью окружения ионов Fe^{3+}. Последнее может вытекать из присутствия ионов Fe^{3+} во всех структурных октаэдрических позициях. Меньшие значения Г (Fe^{3+}) для амфиболов Черниговской зоны могут быть объяснены наличием ближнего порядка в окружении ионов Fe^{3+}, значительная часть которых сконцентрирована в позициях M2. Высокая степень окисления железа и отсутствие ближнего порядка в окружении ионов Fe^{3+} для амфиболов Бегим-Чокракского проявления предположительно могут быть свидетельством быстрой кристаллизации их при высоких температурах.

Таблица 3

Отличительные признаки амфиболов из пород карбонатитового комплекса Приазовья по данным химического анализа и ЯГР спектроскопии

Отличительный признак, параметр	Область изменения значений параметров, их качественная характеристика	
	Бегим-Чокрак	Черниговская зона
Химические свойства		
Железистость $f = \frac{Fe}{Fe + Mg}$	0.188—0.263	0.336—0.557
Степень окисления железа $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{хим}$	0.74—1.14	0.35—0.64
Содержание F, ф. ед.	0.40—0.58	0.01—0.29 для винчита — 0.60
Содержание K, ф. ед.	0—0.07	0.16—0.38
ЯГР спектроскопические свойства, параметры		
Степень окисления Fe — $(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{ЯГР}$	0.98—1.24	0.38—0.66
Полуширина линий поглощения ионов Fe^{3+} — Г (Fe^{3+})	0.43—0.55	0.36—0.43
Средние значения квадрупольных расщеплений дублетов ионов Fe^{2+} в позиции M2 — Δ [Fe^{2+}(M2)]	Выше	Ниже
Распределение Fe^{2+} между позициями (рис. 2)	Поля нанесения точек для амфиболов обоих районов пространственно разнесены в рассматриваемых координатах	
Распределение ионов Fe по его структурным позициям в зависимости от железистости амфиболов (рис. 3)	То же	
Зависимость квадрупольного расщепления дублетов ионов Fe^{3+} от содержания Al и Fe^{3+} в образцах	В плоскости рассматриваемых координат образцы пространственно обособлены	Намечается тенденция к увеличению значений Δ (Fe^{3+}) с увеличением суммарной концентрации Al и Fe^{3+}

Оценка средних значений квадрупольных расщеплений дублетов ионов Fe^{3+} в позиции M2 показывает, что они выше для амфиболов бегим-чокракских карбонатитов. Такое разграничение средних значений Δ [Fe^{2+} (M 2)] для амфиболов обоих районов объясняется зависимостью рассматриваемого параметра от железистости [1]. Эта зависимость отражает тенденцию уменьшения Δ [Fe^{2+} (M2)] с увеличением f. Дифференцирование f по областям, наблюдаемое для образцов обеих серий, ведет к разграничению для них средних значений ΔFe^{2+} (M2). Эта же причина вызывает разделение положения амфиболов обеих серий в координатах n—f (рис. 3).

Зависимость Δ (Fe^{3+})=f [n (Al+Fe^{3+})] (рис. 4) для амфиболов Черниговской зоны проявляет тенденцию к увеличению квадрупольных расщеплений дублетов ионов Fe^{3+} с увеличением суммарных концентраций (n) ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в их составе. Для амфиболов одного ряда это явление может быть объяснено увеличением искажений кислородно-гидроксильных полиэдров катионов Fe^{3+} с возрастанием n. В плоскости координат Δ—n амфиболы Бегим-Чокрака обособлены и сконцентрированы в виде отдельного проявления.

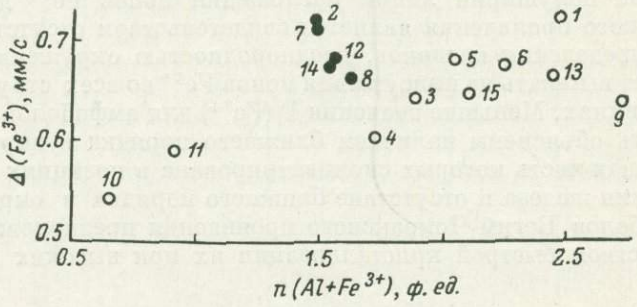


Рис. 4. Зависимость квадрупольного расщепления дублетов ионов Fe^{3+} от суммарного содержания Al и Fe^{3+} в амфиболах.

Известно [4], что распределение ионов железа по октаэдрическим позициям Са-амфиболов является функцией минералообразующей среды и для слабоокисленных образцов может быть описано линейными функциями их железистости. Отклонения распределения от установленных закономерностей были объяснены влиянием термодинамических параметров формирующей среды. Эти положения, а также рассмотрение распределения ионов Fe^{2+} между октаэдрическими позициями (рис. 2) и зависимости распределения катионов от железистости образцов (рис. 3) позволяют заключить, что пространственное разнесение полей нанесения экспериментальных точек на рис. 2 и 3 является отражением химизма минералообразующей среды, прежде всего взаимоотношений между основными октаэдрическими катионами, т. е. дифференциация образцов обеих серий по химизму является причиной их обособления по рассмотренным спектроскопическим параметрам.

Наблюдаемые схемы распределения ионов Fe^{2+} для исследованных образцов (табл. 2) с учетом экспериментальных погрешностей подчиняются рядам $M1 \geqslant M3 > M2$ (6 обр.), $M3 \geqslant M1 > M2$ (6 обр.) и $M1 > M3 > M2$ (3 обр.), т. е для большинства образцов обеих серий и всех образцов Бегим-Чокрака характерно выравнивание заселенностей M1 и M3 позиций ионами Fe^{2+}. Эта тенденция может быть объяснена высокотемпературными условиями кристаллизации рассматриваемых амфиболов. Преимущественное заселение M3 позиций ионами Fe^{2+} наблюдалось нами [4] при исследовании амфиболов разной фациальной принадлежности для образцов более высокотемпературных фаций. Вывод о высокотемпературных условиях кристаллизации исследованных нами амфиболов, сделанный на основании изучения распределения октаэдрических катионов, согласуется с геологическими данными о магматическом происхождении материнского вещества вмещающих пород.

Если экспериментальные данные работы [4] принять в качестве руководящих к сравнительной оценке температур кристаллизации исследованных амфиболов, то образование натриевого эденита (обр. 3), магнезиальной роговой

обманки (обр. 6) и винчита (обр. 10) должно быть отнесено к области более низких температур. Вместе с тем, температуры кристаллизации амфиболов Бегим-Чокрака или скорости падения температуры во времени должны быть выше чем для амфиболов Черниговской зоны.

Заключение. Анализ химического состава (содержания в структуре Fe, Mg, F, K, Al, отношения окисного и закисного железа) и ЯГР спектроскопических параметров (степень окисления железа, полуширин линий поглощения, квадрупольных расщеплений, распределения ионов железа по структурным позициям) позволяет заключить, что химизм амфиболобразующих сред и термодинамические условия кристаллизации карбонатитов Черниговской зоны и Бегим-Чокракского проявления были различными. Распределение октаэдрических катионов (тенденция выравнивания заселенностей M1 и M3 позиций ионами Fe^{2+}) амфиболов из карбонатитов Черниговской зоны и Бегим-Чокракского проявления указывает на высокотемпературные условия кристаллизации и согласуется с геологическими данными о магматическом происхождении карбонатитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батиевский Б. А., Иваницкий В. П., Литвин А. Л. и др. Спектры ЯГР роговых обманок Росинско—тикичской серии. — Геол. журн., 1975, т. 35, вып. 6, с. 54—60.
2. Глевасский Е. Б., Кривдик С. Г. Докембрийские карбонатиты Приазовья.— Геол. журн., 1978, вып. 2, с. 83—98.
3. Иваницкий В. П., Калиниченко А. М., Матяш И. В. и др. Изучение процессов термического и радиационного окисления и дегидроксилации роговой обманки спектроскопическими методами. — Геохимия, 1977, № 7, с. 1073—1084.
4. Иваницкий В. П., Калиниченко А. М., Матяш И. В. и др. Распределение ионов железа в структуре роговых обманок по данным ЯГР и ПМР. — Минер. журн., 1980, т. 2, № 5, с. 34—39.
5. Кривдик С. Г. Условия образования карбонатитов Черниговского комплекса (Западное Приазовье) по данным минералогических геотермометров. — В кн.: Минералогические критерии поисков редких и цветных металлов в пределах Украинского щита. Киев, 1977, с. 61—75.
6. Кривдик С. Г., Глевасский Е. Б., Левина Р. Л. Ca-Na амфиболы из пород карбонатитового комплекса и вопросы изоморфизма в ряду гастингсит—катофорит. — Минер., журн., 1980, т. 2, № 3, с. 53—65.
7. Литвин А. Л. Кальциевые амфиболы (структура, распределение катионов, параметры элементарной ячейки). Киев, 1973. 152 с.
8. Литвин А. Л. Кристаллохимия и структурный типоморфизм амфиболов. Киев, 1977. 235 с.
9. Литвин А. Л., Мичник Т. Л., Остапенко С. С. и др. Рентгеноструктурное и мессбауэровское исследование распределения катионов в катофорите (тарамите). — Геол. журн., 1973, т. 33, № 3, с. 49—56.
10. Марфунин А. С., Минеева Р. М., Мкртчан А. Р. и др. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в породообразующих силикатах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 10, с. 86—102.
11. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. Киев, 1977. 188с. Авт: Моймя И. В., Калинченко А. М., Литовченко А. С. и др.
12. Распределение катионов и термодинамика магнезиальных твердых растворов силикатов. Л., 1978. 240 с. Авт: Никитина Л. П., Екимов С. П., Маслеников А. В. и др.
13. Русаков Н. Ф., Лапчук А. И., Синица А. Н. Об открытии нового проявления карбонатитов в Западном Приазовье. — Геол. журн., 1980, т. 40, № 2, с. 151—153.
14. Семененко Н. П., Щербак Н. П., Глевасский Е. Б., Кривдик С. Г. и др. Изотопный возраст и последовательность формирования образований комплекса ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Черниговской зоны разломов (Западное Приазовье). — В кн.: Геохронология Восточно-Европейской платформы и сочленения Кавказско-Карпатской системы. М., 1978, с. 135—146.
15. Термо- и барометрия метаморфических пород. Л., 1977. 208 с. Авт.: Глебовицкий В. А., Другова Г. М., Екимов С. П. и др.
16. Bancroft G. M., Brown J. R. Mössbauer study of coexisting hornblendes and biotites: quantitative Fe^{3+}/Fe^{2+} rations. — Amer. Miner., 1975, v. 60, N 3—4, p. 265—272.
17. Buckeley A. N., Wilkins R. W. Mössbauer and infrared study of a vulkanic amphibole. — Amer. Miner., 1971, v. 56, N 1—2, p. 90—100.
18. Burns R. G., Greaves C. Correlation of infrared and Mössbauer site population measurements of actinolites. — Amer. Miner., 1971, v. 56, N 11—12, p. 2010—2033.
19. Goldman Don S. A reevaluation of the Mössbauer spectroscopy of calcie amphiboles.— Amer. Miner., 1979, v. C4, N 1—2, p. 109—118.
20. Goodman B. A., Wilson M. J. A Mössbauer study of the weathering of hornblende. — Clay Miner. 1976, v. 11, N 2, p. 153—163.

21. Leake B. E. Katalog of analyzed calciferous and subcalciferrous amphiboles together with their nomenclature and associated minerals. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1968, v. 98, p. 1—210.
22. Seifert F. A. Reconstruction of rock cooling paths from kinetic data on the Fe^{2+}-Mg-exchange reaction in anthophylite. — Phys. Trans. Roy. Soc. London, 1977, A286, N 1336, p. 303—311.
23. Tripathi R. P., Lokanathan S. Mössbauer study of Mg- and Mn-rich amphiboles and micas. — Ind. J. Pure and Appl. Phys., 1978, v. 16, N 10, p. 888—892.
24. Warren B. E. The structure of tremolite $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$. — Z. Kristallogr., 1929, Bd 72, S. 42—46.

А. И. Комков, О. Ю. Дубик

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ВОДЖИНИТОВ И О ВОЗМОЖНЫХ УСЛОВИЯХ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРИРОДЕ

Известно [1], что соединения системы (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ в интервале температур от 200 до 1100 °С могут кристаллизоваться либо в структурном типе колумбита, либо тапиолита; причем при температурах 200—650 °С возможно образование и длительное существование частично или полностью неупорядоченных структур указанных типов, в которых атомы Mn (Fe) и Ta (Nb) статистически перемешаны и занимают одни и те же структурные позиции, а при температурах свыше 650 °С колумбитовые и тапиолитовые структуры соединений (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ могут длительно существовать лишь в полностью упорядоченных формах, в которых атомы Mn, Fe располагаются в одних позициях структуры, а атомы Ta, Nb — в других. При понижении температуры степень упорядоченности структур, образовавшихся при высоких температурах, не меняется, и при комнатной температуре можно встретить как полностью упорядоченные, так и частично или полностью неупорядоченные колумбиты и тапиолиты. Характерно, что в отмеченном интервале температур $MnNb_2O_6$ кристаллизуется в форме с упорядоченной колумбитовой структурой, $FeTa_2O_6$ — в форме тапиолита (полностью или частично неупорядоченного для температур до 650 °С и упорядоченного для температур свыше 650 °С), а $FeNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$ могут кристаллизоваться как в форме неупорядоченного тапиолита (при температурах 200—300 °С), так и в форме колумбита (полностью или частично неупорядоченного для 300—650° и полностью упорядоченного для температур свыше 650 °С).

Для температур 20—1100 °С частично или полностью неупорядоченные тапиолитовые и колумбитовые структуры рассматриваемых соединений являются метастабильными формами их существования, а стабильными формами для указанного интервала температур являются упорядоченная колумбитовая структура (для $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$ и $MnTa_2O_6$) и упорядоченная тапиолитовая структура (для $FeTaO_6$).

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма системы (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ для температуры 1100 °С [1]. Соединения, расположенные слева и в нижнем правом углу (область C), имеют упорядоченную колумбитовую структуру, а соединения в области T —упорядоченную тапиолитовую структуру; область $C+T$ — смесь упорядоченных колумбитовых и тапиолитовых структур. Для более низких температур области C и T несколько уменьшаются, а область $C+T$ увеличивается [9]. До 1956 г. природные соединения типа (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ были известны лишь в формах с упорядоченными колумбитовой или тапиолитовой структурами. В 1956 г. в литературе появилось сообщение [8] о находке в природе колумбита с неупорядоченной структурой, а в 1958 г. [5] — о находке неупорядоченного тапиолита. В настоящее время неупорядоченные колумбиты установлены во многих месторождениях и для них предложено [4, 7] специальное название «иксиолиты». Упорядоченные колумбиты или просто колумбиты [1] и иксиолиты относятся к ромбической сингонии; параметры a и

[1] Здесь и далее соединения (Mg, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ с упорядоченной колумбитовой структурой независимо от соотношения Mn/Fe и Ta/Nb обозначаются как колумбиты.

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек колумбитов, иксиолитов и воджинитов [6,7] и их кристаллохимические формулы

Параметры	Иксиолит, м-е Скогбеле (Финляндия)	Колумбит, м-е Тинтон (США)	Воджинит, м-е Воджина (Австралия)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная
a, Å	5.73	5.73	$4.76 \times 2 = 9.52$
b, Å	4.74	$4.75 \times 3 = 14.25$	$5.73 \times 2 = 11.46$
c, Å	5.15	5.08	5.10
β, град	90	90	91.3
V, Å	140	$138 \times 3 = 414$	$138 \times 4 = 556$
Кристаллохимические формулы	AO_2 A = Mn, Fe, Ta, Nb, Sn, Ti	AB_2O_6 A = Mn, Fe(Sn, Ti), B = Ta, Nb, (Sn, Ti)	AB_2CO_3 A = Mn, Fe, B = Ta, Nb, C = Mn, Fe, Ta, Nb, Sn, Ti

c у этих минералов примерно одинаковы, а параметр b иксиолитов в 3 раза меньше соответствующего параметра колумбитов (табл. 1).

В 1963 г. среди минералов, считавшихся ранее колумбитами, был обнаружен [6] моноклинный минерал, элементарная ячейка которого имела параметры (a, b, c, V), находящиеся в следующих соотношениях с параметрами иксиолитов (a_i, b_i, c_i): $a=2b_i$, $b=2a_i$, $c=c_i$, $V=4V_i$ (табл. 1). Этому минералу было присвоено название воджинит — по названию одного из месторождений, где он был встречен (Воджина, Австралия).

В настоящее время воджиниты встречены во многих месторождениях и, по-видимому, они являются не менее распространенными, чем колумбиты и иксиолиты. Во всех этих минералах главными наряду с кислородом минералообразующими элементами являются Mn, Fe, Ta, Nb; в некоторых иксиолитах и воджинитах, кроме того, обнаружено повышенное количество Sn и Ti.

В структуре иксиолита выделяется один тип кислородных октаэдров (A), в которых располагаются как атомы Mn, Fe, так и атомы Ta, Nb, Sn и Ti [6]; в структуре колумбита [10] — два разных типа октаэдров: Mn, Fe, (Sn, Ti) — октаэдры A и Nb, Ta (Sn, Ti) — октаэдры B, а в структуре воджинита [4] — три типа октаэдров: Mn, Fe — октаэдры A, Ta, Nb — октаэдры B и октаэдры C, в которых размещаются атомы Fe (Mn), Ta (Nb) в таких соотношениях, чтобы средняя степень окисления атомов в позиции C была равна +4, а также атомы Sn и Ti (или точнее ионы Sn^{4+} и Ti^{4+}). Хотя кристаллохимические формулы иксиолитов, колумбитов и воджинитов различны (табл. 1), приводимые в литературе химические составы этих минералов сходны между собой, и все они практически могут быть рассчитаны на формулу типа AB_2O_6 или приближенно без учета Sn и Ti, на формулу (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$. Если положение иксиолитовых и колумбитовых структур в системе (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ можно считать определенным, а термодинамические соотношения между этими структурами в принципе решенными, то положение воджинитов в рассматриваемой системе, условия их образования в природе и термодинамические связи с иксиолитами и колумбитами до настоящего времени оставались неясными. Решению этих вопросов и посвящена данная работа.

При изучении структурного состояния соединений системы (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ при температурах свыше 1100 °C нами было обнаружено [1], что и свыше 1100 °C вплоть до температуры плавления (1550—1600 °C) стабильной формой существования $MnTa_2O_6$, $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$ является упорядоченная колумбитовая структура, а $FeTa_2O_6$ — упорядоченная таниолитовая структура. При этом у $MnTa_2O_6$ установлена метастабильная воджинитовая модификация, которая образуется в результате быстрого охлаждения расплава указанного соединения ($t_{\text{распл}}=1600$ °C) до комнатной температуры. Воджинитовая модификация $MnTa_2O_6$ в результате прокаливания при температурах свыше 1100 °C переходит в колумбитовую,[2] в то время к при температурах ниже 1000 °C

[2] В соответствии со структурой кристаллохимическая формула воджинита состава $MnTa_2O_6$ может быть представлена в виде $4/3\ MnTa_2O_6 = MnTa_2\ (Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_8$.

она может метастабильно сохраняться неопределенно длительное время. В описанных впервые воджинитах [6] содержится существенное количество Sn^{4+} (табл. 2), и можно было предполагать, что причиной образования воджинитовой структуры у соединений (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ является вхождение в их состав Sn^{4+}.

Таблица 2

Химический состав ряда природных воджинитов

№ п/п	Месторождения, источник	Содержание катионов на 8 атомов кислорода							
		Mn	Fe	Mn/(Mn + Fe)	Ta	Nb	Ta/(Ta + Nb)	Sn	Ti
1	Воджина [6]	0.99	0.12	0.87	2.07	0.37	0.85	0.39	—
2	Верник Лейк [6]	0.85	0.175	0.83	2.10	0.07	0.97	0.59	0.2
3	Гринбуш [4]	0.53	0.67	0.44	1.93	0.31	0.86	0.50	0.05
4	Табба Табба [4]	1.08	0.01	0.99	2.03	0.17	0.92	0.66	0.07
5	Руанда [3]	0.49	0.52	0.48	2.11	0.69	0.75	—	—
6	Сукула [12]	0.45	0.7	0.39	1.85	0.43	0.81	0.43	0.15

Однако А. Торнок [11] обнаружил, что образование воджинита возможно и при отсутствии Sn^{4+}, если в их состав входит Fe^{3+}. В связи с этим он сделал вывод, что Sn^{4+} не является определяющим компонентом воджинитов и что об-

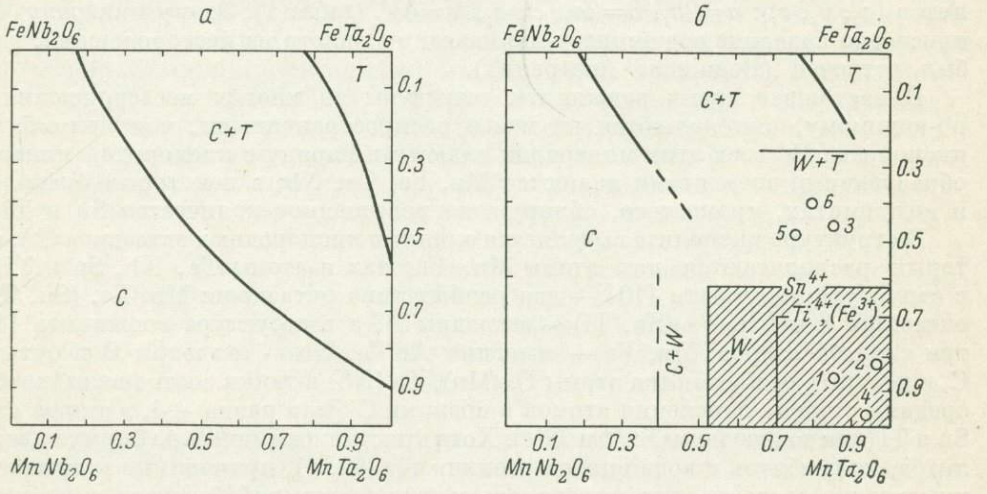


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы (Mn, Fe)$(Ta, Nb)_2O_6$ для 1100 °C (*а*) и положение синтетических Sn^{4+}-, Ti^{3+}- и Fe^{3+}-содержащих воджинитов (область *W*) и ряда природных воджинитов (табл. 2, № 1—6) в системе (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$ (*б*).

разование этих минералов в природе контролируется парциальным давлением кислорода (P_{O_2}) в среде. По мнению А. Торнока, при достаточно высоких P_{O_2}, когда стабильным является Fe^{3+}, вместо колумбитов должны образовываться воджиниты. Поэтому представляло интерес изучить влияние Sn^{4+}, Fe^{3+}, а также Ti^{4+} на возможность образования воджинитовых модификаций в системе (Mn, Fe)$(Ta, Nb)_2O_6$.

Проведенные нами исследования показали, что Sn^{4+}, Ti^{4+} и Fe^{3+} не оказывают существенного влияния на структурное состояние соединений $MnNb_2O_6$, $FeNb_2O_6$ и $FeTa_2O_6$, в то время как вхождение указанных катионов в состав $MnTa_2O_6$ переводит его в воджинитовую форму из метастабильного состояния в стабильное.

На рис. 2 представлены диаграммы фазового состояния ряда синтетических систем, отвечающих различным возможным составам воджинитов. Эти диаграммы составлены нами на основании анализа фазового состава образцов, полученных путем прокаливания в воздушной среде при температуре 1200 °C механических смесей $MnTa_2O_6$ (в форме с упорядоченной колумбитовой структурой) с $Fe^{3+}TaO_4$, SnO_2 и TiO_2. Пробы, содержащие различные количественные

соотношения указанных компонентов, тщательно растирались в агатовой ступке и затем подвергались термообработке до тех пор, пока они не обнаруживали появления устойчивой дифракционной картины, не меняющейся при дальнейшем увеличении времени прокаливания. Как правило, устойчивая дифракционная картина устанавливалась после прокаливания в течение 2—5 ч. Из рис. 2 видно, что вхождение в состав $MnTa_2O_6$ даже незначительных количеств Fe^{3+}, Sn^{4+} и Ti^{4+} обеспечивает при 1200 °С переход его колумбитовой структуры в воджинитовую. В отличие от $MnTa_2O_6$ соединения $FeNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ сохраняли при указанной температуре колумбитовую, а $FeTa_2O_6$ — танталитовую структуры [3] в присутствии любых количеств Sn^{4+} или Ti^{4+}.

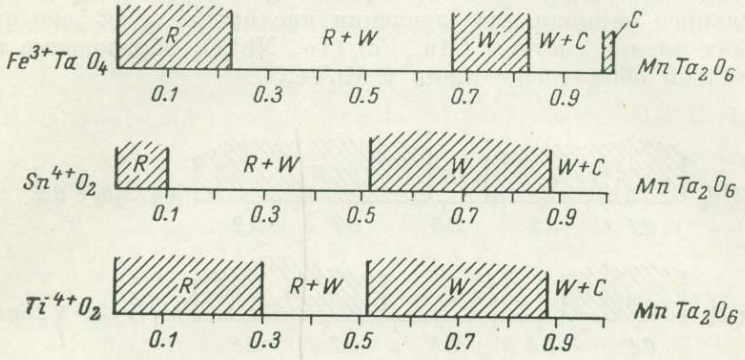


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $MnTa_2O_6$—$Fe^{3+}TaO_4$, (SnO_2, TiO_2) для 1200 °С.
Структуры: *R* — структура типа рутила, *W* — воджинита, *C* — колумбита.

Для выяснения вопроса о структурном состоянии $MnTa_2O_6$ в присутствии Sn^{4+} при более низких температурах нами были осуществлены гидротермальные синтезы соединения $MnTa_2O_6$ в среде, содержащей Sn^{4+}. Синтезы проводились при разных температурах в интервале 350—650 °С при давлениях P_{H_2O} = =1000 кгс/см²; в качестве исходных продуктов синтеза использовалась смесь окислов MnO, Ta_2O_5 и $Sn(OH)_4$ с отношениями Mn : Ta : Sn=1 : 2 : 0.5. Для создания в автоклаве во время синтеза низкого парциального давления кислорода (P_{O_2}) применялась ранее описанная методика [1].

В результате установлено, что из указанной смеси окислов в условиях гидротермального синтеза при 350 °С образуется однофазное соединение со структурой неупорядоченного колумбита; эта структура оставалась практически полностью неупорядоченной вплоть до температур 550 °С, и в гидротермальных условиях лишь при 600—650 °С было обнаружено начало ее перехода в воджинит. Характерно, что соединение $MnTa_2O_6$, не содержащее примеси Sn^{4+}, в гидротермальных условиях при 600—650 °С кристаллизуется в форме с практически полностью упорядоченной колумбитовой структурой [1].

Заметим, что переход неупорядоченной колумбитовой модификации, полученной в гидротермальных условиях при температурах 350 °С для $MnTa_2O_6$, содержащего Sn^{4+}, в воджинитовую в воздушной среде обнаруживается при температурах свыше 1000 °С, причем этот переход сопровождается экзотермическим эффектом.[4] Следовательно, воджинитовая структура рассматриваемого соединения обладает меньшей внутренней энергией, чем неупорядоченная колумбитовая структура. Это обстоятельство позволяет считать воджинитовую структуру соединений $MnTa_2O_6$, содержащих примесь Sn^{4+}, более стабильной, чем их неупорядоченная колумбитовая структура, а образование последней в гидротермальных условиях при 350 °С является, очевидно, результатом метастабильного синтеза; причем возможность длительного существования этой структуры при температурах 350—600 °С вместо стабильной воджинитовой

[3] Вхождение значительных количеств Sn^{4+} или Ti^{4+} в танталитовую структуру $FeTa_2O_6$ ведет к ее разупорядочению.

[4] Аналогичные структурные переходы обнаружены и у $MnTa_2O_6$, содержащего примесь Ti^{4+}.

структуры можно объяснить, по-видимому, наличием значительного энергетического барьера, разделяющего эти структуры.

Рассмотренные выше результаты экспериментов дают основание считать, что образование в природе соединения $MnTa_2O_6$ со структурой воджинита можно объяснить вхождением в его состав определенных количеств Sn^{4+} или Ti^{4+}; причем кристаллизация воджинитовой структуры, вероятнее всего, может иметь место при сравнительно высоких температурах ($\geqslant$ 600 °С). Заметим, что это может происходить, очевидно, в среде с низким парциальным давлением кислорода; при отсутствии в среде необходимых для образования воджинитовой структуры количеств Sn^{4+} или Ti^{4+} эта структура может, вероятно, возникать в соответствии с данными Торнока [11] и при наличии в среде Fe^{3+} (в случае значительного парциального давления кислорода). Как уже отмечалось, среди крайних членов системы (Mn, Fe) (Ta, $Nb)_2O_6$ образование воджинита экспериментально обнаружено лишь у $MnTa_2O_6$.

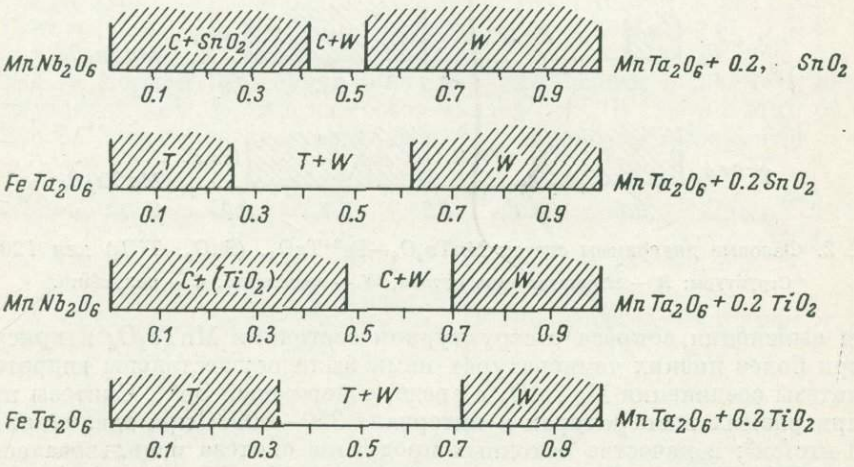


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем [Mn(Nb, $Ta)_2O_6$, (Mn, Fe)Ta_2O_6]+0.2SnO_2 и [Mn(Nb, $Ta)_2O_6$, (Mn, Fe)Ta_2O_6]+0.2TiO_2 для 1200 °С.

T — структура типа тапиолита.

Представляло интерес выяснить экспериментально возможные пределы замещения Mn на Fe и Ta на Nb в воджинитах, а также установить их положение в системе (Mn, Fe) (Ta, $Nb)_2O_6$. На рис. 3 представлены результаты исследования фазового состояния при 1200 °С систем [Mn(Nb, $Ta)_2O_6$, (Mn, Fe)Ta_2O_6]+ +0.2 SnO_2 и [Mn (Nb, $Ta)_2O_6$, (Mn, Fe)Ta_2O_6]+0.2 TiO_2. Из рис. 3 видно, что при температуре 1200 °С в Sn-содержащих воджинитах Ta почти наполовину может замещаться Nb, а в Ti-содержащих минералах — до 30%; замещение Mn на Fe возможно лишь не более чем на 30—37%. Следует подчеркнуть, что фазовые равновесия в рассмотренных системах при температурах ниже 1200 °С устанавливаются очень медленно, а при 900—1000 °С реакции замещения практически не идут. Поэтому выяснить количественно зависимость изоморфных замещений от температуры в синтетических воджинитах нам не удалось. Однако проведенное выборочное исследование отдельных составов при 1100 и 1300 °С показало, что при этих температурах пределы изоморфных замещений в синтетических воджинитах практически те же, что и при 1200 °С. Это обстоятельство дает основание считать, что температура не очень значительно влияет на изоморфные соотношения в воджинитах, и установленные для них при 1200 °С (рис. 3) пределы замещений будут, по-видимому, отвечать и более низким температурам. По полученным нами данным (рис. 3) была определена область *W* (рис. 1, *б*), отвечающая составам системы (Mn, Fe) (Ta, $Nb)_2O_6$, которые могут при указанных выше условиях (присутствие в среде определенных количеств Sn^{4+} (Ti^{4+}) или Fe^{3+}, температура свыше 600 °С) кристаллизоваться в форме воджинита. На рис. 1, *б* отмечено также положение ряда природных воджинитов

из разных месторождений (№ 1—6, табл. 2). Из рис. 1, *б* видно, что составы некоторых природных воджинитов (№ 3, 5, 6) лежат за пределами области *W*. Причины этого несоответствия нам установить не удалось. Однако следует иметь в виду, что в природе воджиниты часто встречаются в тесном прорастании с таниолитами и колумбитами и их бывает очень трудно отличить друг от друга. Поэтому можно высказать предположение, что приведенные в литературе химические составы указанных образцов (№ 3, 5 и 6) в принципе могли быть получены из анализа не мономинеральных воджинитовых проб, а полиминеральных образований, состоящих из воджинита с примесью таниолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комков А. И., Дубик О. Ю. Экспериментальные исследования полиморфных и изоморфных соотношений в системе (Mn, Fe) $(Ta, Nb)_2O_6$. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л., 1974.
2. Комков А. И., Дубик О. Ю. О полиморфной модификации со структурой типа воджинита. — В кн.: Кристаллохимия минералов. Л., 1981.
3. Bourguignon P., Melon J. Wodginite de Rwanda. — Ann. Soc. Geol. Belg., 1965, v. 88, p. 291—300.
4. Graham J., Thornber M. R. The crystal Chemistry of Complex Niobium and Tantalum Oxide. Composition and Structure of Wodginite. — Amer. Miner., 1974, v. 59, p. 1040—1044.
5. Hutton C. O. Notes on tapiolite. — Amer. Miner., 1958, v. 43, p. 112—120.
6. Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. Wodginite — a new tin manganese tantalate from Wodgina. — Can. Miner., 1963a, v. 7, p. 390.
7. Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. Ixiolite — a columbite substructure. — Amer. Miner., 1963b, v. 48, p. 961—979.
8. Nielsen H. Structuruntersuchungen am Tantalit. — Photogr. Wiss., 1956, v. 5, S. 3—8.
9. Schröcke H. Über Feskörperglichgewichte innerhald der Columbint-Tapiolitgruppe. — N. Jb. Miner. Abh., 1966, v. 106, N 1, S. 1—54.
10. Sturdivant J. H. The crystal Structure of Columbite. — Zeit. Krist., 1930, v 75, p. 88—103.
11. Turnock A. C. Synthetic Wodginite. — Can. Miner., 1966, v. 8, pt. 4, p. 461—470.
12. Vorma A., Siivola J. Sukulaite — $Ta_2Sn_2O_7$ — and Wodginite. — Comp. Rendus Soc. Geol. Finland, 1967, v. 39, p. 173—187.

А. С. Букин, В. А. Дриц

ЗАВИСИМОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ ОН-ВЕКТОРА В СЛЮДАХ ОТ ИХ СТРУКТУРНЫХ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Ранее мы показали [1], что ориентация ОН-вектора гидроксильных групп в кристаллических структурах слюд, полученная из расчетов электростатической энергии, хорошо совпадает с определенной экспериментально для того ограниченного числа структур, в которых с помощью дифракционных методов удалось локализовать позицию гидроксильного водорода. Это послужило основанием распространить такие расчеты на слюды разного состава, симметрии и политипной модификации. Задача состояла в том, чтобы дополнить структурные данные сведениями об ориентации ОН-связи, а также оценить влияние на нее особенностей химического состава, способов распределения катионов по эквивалентным и неэквивалентным позициям, способов наложения 2 : 1 слоев и т. п. Основное внимание при этом уделялось диоктаэдрическим слюдам, поскольку триоктаэдрические разновидности по сходной методике были изучены Гизом [2].

В слюдах идеального состава на формульную единицу приходится один межслоевой катион с зарядом +1 или +2, четыре тетраэдрических и два или три октаэдрических для ди- и триоктаэдрических структур соответственно. Химические составы природных слюд часто существенно отличаются от идеальных. В межслоях структур может наблюдаться дефицит межслоевых катионов одновременно с ограниченным гетеро- и гомовалентным изоморфизмом. Сумма катионов, обычно занимающих октаэдрические позиции, согласно результатам

расчета кристаллохимических формул, даже при отсутствии в октаэдрах одновалентных катионов не всегда точно равна двум или трем. Этот катионный избыток может быть размещен или в пустой транс-позиции, или в частично вакантной межслоевой. Кроме того, возможно несколько способов размещения разносортных катионов по геометрически эквивалентным позициям, что может изменить пространственную симметрию структуры. Известно также, что состав и характер распределения катионов определяют конкретные геометрические особенности строения слюд. Таким образом, положение протона контролируется очень большим числом различных факторов, которые надо расположить по степени влияния.

Таблица 1

Распределение зарядов и ориентация OH-вектора в изученных слюдах

№ п/п	Слюда	Политипная модификация	Пространственная группа	K	T1	T2	M2	M2′	M1	θ	α	Литература
1	Мусковит	$2M_1$	$C2/c$	1.00	2 × 3.75		2 × 3.00			15	0	[17]
2	»	$2M_1$	$C2/c$	0.89	2 × 3.79		2 × 2.97			15	0	[18]
3	»	1M	$C2$	0.74	3.96	3.80	3.0	2.80		11	0	[7]
				0.68			3.0	2.80	0.06	20	0	
4	Фенгит	1M	$C2/m$	0.88	2 × 3.85		2 × 2.86			11	7	[18]
				0.84			2 × 2.86		0.04	17	7	
5	Селадонит	1M	$C2$	1.09	2 × 3.99		2.55	2.40		—14	8	[19]
6	»	1M	$C2/m$	0.93	2 × 3.99		2 × 2.57			—14	0	[20]
7	»	1M	$C2/m$	0.99	2 × 3.93		2 × 2.64			—5	0	Модель
8	Глауконит	1M	$C2/m$	0.83	2 × 3.91		2 × 2.71			—6	0	»
				0.79			2 × 2.71		0.04	0	0	
9	Маргарит	$2M_1$	Cc	1.90	3.147	3.847	2 × 3.0		0.07	20	4	[11]
					3.908	3.215						
10	Протолитионит	3T	$P3_{112}$	1.02	3.86	3.66	3.0	1.52	1.52	70	60	[21]
11	Биотит	1M	$C2/m$	0.98	2 × 3.71		2 × 2.34		2.34	90	—	[13]
12	»	$2M_1$	$C2/c$	0.98	2 × 3.71		2 × 2.34		2.34	85	3	[13]

В табл. 1 приведены названия изученных слюд, их политипная модификация и пространственная группа, заряды межслоевой (K), тетраэдрических (T1, T2) и октаэдрических (M2, M2′, M1) позиций в валентных единицах, полярный угол θ, образованный OH-вектором с плоскостью спайности и абсолютное значение азимутального угла α, отсчитываемого от плоскости, перпендикулярной плоскости спайности и проходящей через ближайшие кислороды гидроксильных групп (совпадает с плоскостью m в 2 : 1 слоях с идеальной симметрией $C2/m$). За положительное направление отсчета угла θ выбрано такое, при котором протон расположен снаружи октаэдрической сетки; направление азимутального разворота описывается в каждом конкретном случае. Химические составы, параметры элементарных ячеек, координаты кристаллографических позиций и их заселенность атомами даны в работах, ссылки на которые приведены в табл. 1. С целью демонстрации диапазона возможных ориентаций OH-вектора приведены также результаты расчета для глауконита и селадонита (позиции (7) и (8)), структуры которых в отсутствие экспериментальных данных были смоделированы на основании состава и параметров элементарных ячеек (табл. 2), исходя из установленных закономерностей строения слюд [3, 4].

На основании полученных данных проанализируем в отдельности основные факторы, определяющие ориентацию OH-связи в структурах слюд.

Локализация нескомпенсированного заряда в 2 : 1 слоях. Рассмотрим ряд калиевых слюд: $2M_1$ мусковит—1M мусковит—1M фенгит—1M глауконит—1M селадонит (табл. 1). Предположим, что в 1M мусковите, фенгите и глауконите, в которых число октаэдрических катионов больше двух, катионный избыток локализован в межслоях, т. е. транс-позиция пуста для всего рассматриваемого ряда слюд. При переходе от $2M_1$ мусковита к селадониту происходит последовательное повышение положительного катионного заряда в тетраэдрических сетках 2 : 1 слоев и его понижение в октаэдри-

Таблица 2

Химические составы и параметры элементарных ячеек селадонита и глауконита

Слюда	Кристаллохимическая формула	a	b	c	β
Селадонит	$K_{0.82}Na_{0.17}Si_{3.72}Al_{0.28}Al_{0.16}Fe^{3+}_{1.06}Fe^{2+}_{0.14}Mg_{0.67}O_{10}(OH)_2$	5.22	9.05	10.12	100°44′
Глауконит Э-7/4	$K_{0.78}Na_{0.01}Si_{3.65}Al_{0.35}Al_{0.68}Fe^{3+}_{0.79}Fe^{2+}_{0.10}Mg_{0.43}O_{10}(OH)_2$	5.24	9.08	10.14	100°48′

ческих. Если в обеих уточненных структурах $2M_1$ мусковитов OH-вектор ориентирован одинаково — в сторону пустого октаэдра M1 и составляет угол в 15° с плоскостью спайности, то в 1M мусковите и 1M фенгите в соответствии с увеличением тетраэдрического заряда протон приближается к плоскости кислородов, образующих крышки октаэдров ($\theta=11°$). Предельное распределение зарядов достигается в селадоните, в котором тетраэдры практически полностью заселены кремнием, а октаэдрические катионы имеют наиболее низкий заряд. Это приводит к качественно новому результату — ориентации OH-вектора внутрь октаэдрической сетки. Если в мусковите протон располагался в гексагональной полости тетраэдрической сетки, то в селадоните протоны двух гидроксилов транс-октаэдра находятся внутри него, играя роль октаэдрического катиона R^{2+}. *В селадоните* (7) *и глауконите* (8), *где средний заряд тетраэдрических катионов* меньше максимального значения, реализуется промежуточное направление OH-связи, близкое к плоскости кислородных крышек октаэдров. Аналогично ориентирован OH-вектор в типичном $2M_1$ фенгите, где полярный угол найден равным 1° [2].

Другой пример представляют мусковит и маргарит, в которых при одинаковых составах октаэдров перераспределен заряд между тетраэдрами и межслоями. Двукратное увеличение в маргарите заряда межслоевой позиции, расположенной непосредственно над гидроксилом, приводит к уменьшению θ до 10° (по данным [2]) по сравнению с $\theta=15°$ для мусковита.

Роль степени структурных искажений полиэдров. Чтобы оценить роль этого фактора при одном и том же пространственном распределении зарядов, рассмотрим данные, полученные для $2M_1$ мусковита и $2M_1$ парагонита. Замена межслоевого катиона калия в мусковите на натрий в парагоните приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки, толщины межслоевого промежутка и увеличению угла дитригонального разворота оснований тетраэдров. В результате, как рассчитано Гизом [2], угол θ в парагоните составляет 20°, что на 5° больше, чем в мусковите. Этот результат свидетельствует о сильном влиянии геометрического фактора на ориентацию OH-вектора. В этом плане можно сравнить данные, полученные для 1M мусковита Датта и Гизом [5] и в настоящей работе. Использование результатов уточнения структуры 1M мусковита, выполненного в [6], привело к значению полярного угла $\theta=-1°$ [5]. Расчет угла θ для той же структуры 1M мусковита, повторно уточненной в [7], дал существенно другое его значение, равное 11°. Более точное определение структуры диккита [8] привело к расхождению рассчитанных ориентаций OH-векторов примерно на 5° по сравнению с расчетами [9], основанными на результатах первоначального уточнения [10].

Степень заселенности катионами транс-октаэдров и межслоевых позиций. Гиз [2] при проведении расчетов использовал модель слюд, в которых заряд межслоевой позиции равен идеальному, а *транс*-октаэдры вакантны. Как упоминалось выше, в ряде слюд, в частности в изученных в настоящей работе 1M мусковите, 1M фенгите, глауконите и маргарите, сумма октаэдрических катионов на 1—2% больше, чем требуется в идеальном диоктаэдрическом случае, а в межслоях имеются вакансии. Результаты расчета показали, что значение полярного угла θ существенно зависит от того, в какой из возможных позиций локализован этот избыток катионов. Перемещение незначительного заряда из межслоевой позиции в октаэдр M1 приводит к увеличению θ с 11 до 20° в 1M мусковите, с 11 до 17° в 1M фенгите и

с —6° до 0° в гауконите (см. табл. 1). В маргарите рассчитанный нами полярный угол $\theta=20°$, что на 10° превосходит полученный в [2] по той же причине. Для 1M фенгита и маргарита заселенность октаэдра M1 установлена экспериментально [1, 11]. В остальных упомянутых слюдах дифракционные методы не дали прямого ответа на вопрос о локализации избыточного количества октакатионов.

За дальнейшим влиянием повышения заселенности *транс*-позиции на ориентацию OH-связи можно проследить на примере протолитионита. При общем распределении зарядов между сетками 2 : 1 слоя, близком к мусковитовому, угол θ возрастает до 70° из-за значительного заряда M1 октаэдра. Примерно сходные углы θ получены в [2] для целого ряда Li-содержащих слюд, однако в отношении надежности расчетов они уступают протолитиониту, так как не учитывался изоморфизм $OH^-—F^-$, который может количественно повлиять на результаты, но практически отсутствующий в протолитионите. В триоктаэдрических слюдах заселенность всех октаэдров примерно равна, а угол θ близок к 90° [2], как например, в биотитах (см. табл. 1.)

Роль порядка—беспорядка в распределении изоморфных катионов. При близком катионном составе 2 : 1 слои слюд могут различаться распределением изоморфных катионов. Это относится к некоторым слюдам, изученным в настоящей работе. Так, например, для 1M фенгита и селадонита (6) установлена пространственная группа $C2/m$, что отражает факт статистически неупорядоченного размещения изоморфных катионов. Напротив, в 1M мусковите и селадоните (5) наблюдается определенный порядок в размещении разносортных катионов, что сопровождается понижением симметрии и появлением в элементарной ячейке двух неэквивалентных октаэдрических (M2 и M2′) и тетраэдрических (T1 и T2) позиций. Для того чтобы более наглядно оценить влияние распределения катионов разного сорта при одном и том же составе 2 : 1 слоев, можно упорядоченную структуру искусственно преобразовать в неупорядоченную путем усреднения координат и зарядов соответствующих псевдосимметричных структурных позиций (например, T1 и T2 в слюдах с пространственной группой $C2$). Аналогично из неупорядоченной можно построить модель упорядоченной структуры, которая должна учитывать как различную степень заселенности катионами псевдосимметричных полиэдров, так и их различные форму и размеры.

Наличие в слюдах пространственной группы $C2/m$ зеркальной плоскости симметрии, проходящей через позицию гидроксильного кислорода, допускает лишь единственную азимутальную ориентировку OH-вектора, а именно лежащую в этой плоскости. В мусковите $2M_1$ такая плоскость отсутствует, но вследствие неупорядоченного размещения кремния и алюминия в тетраэдрах симметрия отдельного слоя остается высокой, и в $2M_1$ мусковите так же, как и в слюдах пространственной группы $C2/m$, угол $\alpha=0°$. Найденное в селадоните (5) и 1M мусковите упорядочение катионов в октаэдрах проявляется в том, что OH-вектор разворачивается в сторону того из смежных *цис*-октаэдров, в котором средний катионный заряд меньше. Угол азимутального разворота α равен 8° в селадоните (5) и 7° в 1M мусковите. Следует заметить, правда, что степень асимметрии *цис*-октаэдров достаточно мала. Если формально сравнять заряды *цис*-октаэдров селадонита, но оставить их размеры экспериментальными, то угол $\alpha=5°$. Если же поступить наоборот и усреднить форму и размеры октаэдров, но заселить их разнозарядными катионами в соответствии с экспериментом, то угол α составит всего 2°. Таким образом, размеры полиэдров влияют на азимутальный разворот OH-вектора в большей степени, чем различие в зарядах локализованных в них катионов. Поэтому можно ожидать отличное от нуля значение α и в тех случаях, когда соседние *цис*-октаэдры заселены катионами с одинаковыми зарядами, но заметно различающимися размерами.

Качественно по иному развернут OH-вектор в протолитионите. Совпадение заселенности *цис*-октаэдра M2′ и *транс*-октаэдра M1 приводит к образованию псевдоплоскости симметрии распределения октаэдрических зарядов, пересекающей октаэдр M2, а не M1, как в случае диоктаэдрических слюд. Поэтому значение азимутального разворота колеблется вокруг среднего значения $\alpha=60°$ в зависимости от асимметрии распределения зарядов между M1 и M2′. Экспериментальная локализация протона в протолитионите дала значение $\alpha=72°$, что

требует увеличения заряда M1 по сравнению с M2′ для согласия рассчитанного значения α с экспериментальным [1].

Упорядочение в тетраэдрах в меньшей степени влияет на азимутальную ориентировку OH-вектора из-за большей по сравнению с октаэдрами удаленности от местоположения протона. Даже практически идеальное упорядочение кремния и алюминия в маргарите вызывает поворот протона всего на 4° в сторону алюминиевого тетраэдра. Найдено также, что ни повышение симметрии структуры слюд, ни обратная процедура увеличения степени порядка в распределении разнозарядных катионов с точностью 1° не влияет на величину полярного угла θ.

Влияние способа наложения 2 : 1 слоев на ориентацию OH-вектора. Выяснению этого вопроса уделялось определенное внимание в литературе [5, 12], так как он связывался с относительной стабильностью различных политипов. Как уже упоминалось выше, использование Датта и Гизом [5] недостаточно точной структуры 1M мусковита привело их к заключению, что ориентация OH-вектора в 1M мусковите существенно отличается от таковой в $2M_1$ и 3T политипах. Сравнение приведенных в табл. 1 результатов для 1M и $2M_1$ политипов не обнаруживает существенной разницы в полярных углах, а наблюдающееся различие в свете рассмотренного выше связано с различием в химических составах этих слюд. Чтобы изучить влияние только способа наложения слоев, исключив роль таких факторов, как особенности состава и размещения изоморфных катионов, поступали следующим образом. Для каждой слюды на основании экспериментально установленной структуры отдельного слоя получали модели 1M, $2M_1$ и $2M_2$ политипов. Отметим, что это справедливо лишь в том случае, если в структуре не происходит каких-либо заметных искажений, зависящих только от упаковки 2 : 1 слоев. Показательны результаты изучения 1M и $2M_1$ биотитов, которые уникальны в том отношении, что имеют одни и те же параметры ячеек, одинаковый химический состав структуры и отдельных полиэдров [13]. И тем не менее уточнение кристаллических структур этих политипов обнаружило специфическое искажение октаэдрической сетки $2M_1$ биотита, обусловленное исключительно другим по сравнению с 1M политипом способом наложения последовательных слоев. Рассчитанные для этих биотитов ориентации протона различаются на 5°.

Ориентации OH-векторов в индивидуальных гидроксилах. Из приведенных выше материалов следует, что ориентация OH-вектора может меняться в значительных пределах, причем диапазон изменения полярного угла наибольший в диоктаэдрических слюдах, а азимутального — в промежуточных между ди- и триоктаэдрическими. Совершенно очевидно также, что основное влияние на положение протона оказывают самые ближайшие к нему соседи. В этих условиях в слюде с гетеровалентным изоморфизмом следует ожидать широкого спектра ориентаций OH-векторов, соответствующих различным комбинациям расположения относительно гидроксила ближайших катионов и вакансий. Наибольшие отклонения от рассчитанных в данной работе «средних» ориентаций следует ожидать в случае соседства разнозарядных пар катионов в соседних *цис*-октаэдрах, наличия катиона в *транс*-октаэдре, вакансии или появлении двухзарядного катиона в межслоевой позиции. В ди- и триоктаэдрических слюдах большое разнообразие азимутальных ориентаций должно вызывать также положение вакантного из трех октаэдров, имеющих данный гидроксил своей вершиной.

Учет различной ориентации гидроксила в различных конфигурациях взаимного расположения гетеровалентных катионов послужил одним из факторов, позволивших успешно интерпретировать ЯГР спектры селадонита и нонтронитов [14, 15]. Возможно, что с учетом этого же фактора надо подходить к интерпретации ИК спектров слюдистых минералов в области колебаний гидроксила, в которых видна корреляция между шириной этой области спектра и разнообразием всевозможных конфигураций ближайших катонов или, в случае разрешенных спектров, положением пиков и ориентацией соответствующих гидроксилов [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин А. С., Дриц В. А., Рождественская И. В., Семенова Т. Ф., Ципурский С. И. Возможности и ограничения электростатического приближения для определения ориентации ОН-связи в слоистых силикатах. — Минер. журн., 1982, т. 4, № 3, с. 29—34.
2. Giese R. F. Jr. Hydroxyl orientations in 2 : 1 phylosilicates. — Clays and Clay Miner., 1979, v. 27, p. 213—223.
3. Bailey S. W. The status of clay mineral structures. — Pros. 14-th Nat. Conf. Clays Clay Miner., 1966, v. 26, N 1, p. 1—23.
4. Дриц В. А. Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов. — В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975, с. 35—51.
5. Datta P., Giese R. F. Jr. Hydroxyl orientation in muscovite polymorphs. — Z. Krist., 1973, v. 137, p. 436—438.
6. Соболева С. В., Звягин Б. Б. Кристаллическая структура диоктаэдрической слюды 1М. — Кристаллография, 1969, т. 13, с. 143—154.
7. Сидоренко О. В. Электронографическое изучение кристаллических структур слюд: парагонитов 1М, $2M_1$ и 3Т, мусковита 1М. — Автореф. канд. дис. М., 1975.
8. Рождественская И. В., Букин А. С., Дриц В. А. и Финько В. И. Положение протоков и структурные особенности диккита по данным рентгеновского анализа. — Минер. журн., 1982, т. 4, № 1, с. 52—58.
9. Giese R. F. Jr., Datta P. Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. — Amer. Miner., 1973, v. 58, p. 471—479.
10. Newnham R. E. A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerels. — Min. Mag., 1961, v. 32, p. 683—704.
11. Guggenheim S., Bailey S. W. Refinement of the margarite structure in subgroup symmetry. — Amer. Miner., 1975, v. 60, p. 1023—1029.
12. Mineeva R. M., Soboleva S. V., Zvyagin B. B. Hydrozyl orientation in muscovite 1M and thermodynamical comparison of muscovites 1M and $2M_1$. — Phys. Chem. Miner., 1978, v. 3, p. 79—80.
13. Takeda H., Ross M. Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting 1M and $2M_1$ biotites. — Amer. Miner., 1975, v. 60, p. 1030—1040.
14. Букин А. С., Дайняк Л. Г., Дриц В. А. Интерпретация ЯГР спектров F^{3+}-содержащих слоистых силикатов на основе структурного моделирования. — В кн.: Катионное упорядочение в структурах минералов. Новосибирск, 1979.
15. Дайняк Л. Г., Ципурский С. И. Электронографическое и мессбауэровское изучение катионного распределения в нонтроните. — Тез. докл. VIII Всесоюзн. совещ. по рентгенографии минер. сырья. М., 1979.
16. Farmer V. C. The IR-spectra of minerals. London, Min. Soc., 1974.
17. Rothbauer R. Untersuchung eines $2M_1$-Muskovites mit Neutronenstrahlen. — N. Jahrb. Miner. Montash., 1971, p. 143—154.
18. Ципурский С. И., Дриц В. А. Эффективность электронометрического способа измерения интенсивностей при проведении электронографических структурных исследований. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 2263—2271.
19. Ципурский С. И. Уточнение кристаллической структуры селадонита методом электронографии косых текстур. — Тез. докл. VIII Всесоюзн. совещ. по рентгенографии минер. сырья. М., 1979, 1979, с. 61.
20. Жухлистов А. П. Электронографическое исследование кристаллических структур чапманита, бисмутоферрита, селадонита и диоктаэдрической слюды $2M_2$. — Автореф. канд. дис. М., 1975.
21. Семенова Т. Ф., Рождественская И. В., Павлишин В. И. — Протолитионит 3Т: структура, типоморфизм и практическое значение. — Минер. журн., 1981, т. 3, № 1, с. 47—60.

В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Х. де Д. Варела, В. А. Шитов

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА И ИЛЛИТА В ПРИСУТСТВИИ $NiCO_3$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ранее было установлено [1, 8 и др.], что одними из первых фаз, возникающих по каолиниту и монтмориллониту в гидротермальных средах с добавками карбонатов Mg при сравнительно низких температурах, являются 1 : 1 серпентиноподобные образования. В рекогносцировочных опытах с $NiCO_3$ [5] также установлено образование в аналогичных условиях (Ni, Al)-серпентиноподобных фаз. Фазообразование в присутствии $NiCO_3$ было изучено затем более детально с использованием каолинита в качестве исходного материала [1]. Ниже приводятся результаты исследования диоктаэдрического монтмориллонита и

иллита в присутствии $NiCO_3$. В качестве исходного материала (см. таблицу) использовались асканский монтмориллонит (Груз. ССР) и иллит (ВНР, Токайские горы).

Монтмориллонит характеризуется неправильными по форме облаковидными частицами и их агрегатами, иногда с закрученными краями и содержит незначительную примесь биотита, плагиоклаза, гидроокислов железа, а также примесь бейделлитовой формы минерала, диагностированной с помощью теста Грин-Келли [9]. Дифрактограмма монтмориллонита характеризуется типичным набором базальных рефлексов $00l$ и полос двумерной дифракции (hkl — dÅ: 001—12.6 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 16.8; 020 — 4.42; 060 — 1.40 и др.; рис. 1, *а*, *а'*). Иллит представляет собой неупорядоченную смешанослойную фазу слюда—монтмориллонит, что выявляется по расщеплению базальных рефлексов при гликоляции образца (например, 001 — 10.4 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 9.7 и 11.3 Å и др.; рис. 1, *г*, *г'*). Характерным является повышенная интенсивность асимметричного со стороны больших θ рефлекса 020, что связано также с закручиванием в краях частиц этого минерала. В целом, судя по дифрактограмме, отмечается низкая упорядоченность структуры иллита (см. область $2\theta CuK_\alpha$ = =24—35°) и повышенное значение параметра b (см. положение рефлекса 060 при d=1.50 Å). Под электронным микроскопом выявляется высокая дисперсность иллита с преобладанием агрегатов тонких неправильных по форме частиц, иногда изометричных пластинок с точечной микродифракционной картиной. В качестве примесного минерала присутствует кварц. Для проведения экспериментов иллит и монтмориллонит отмачивались в воде, что значительно снижало содержание примесей в исходных материалах.

Химический состав исходных материалов (в вес.%)

Окислы	Монтмориллонит	Иллит
SiO_2	50.92	49.06
Al_2O_3	17.19	29.30
Fe_2O_3	2.80	0.09
MgO	4.10	1.50
CaO	2.60	0.40
Na_2O	0.72	0.15
K_2O	0.86	7.10
H_2O	13.00	5.28
П. п. п.	7.62	8.00
Сумма	99.81	100.88

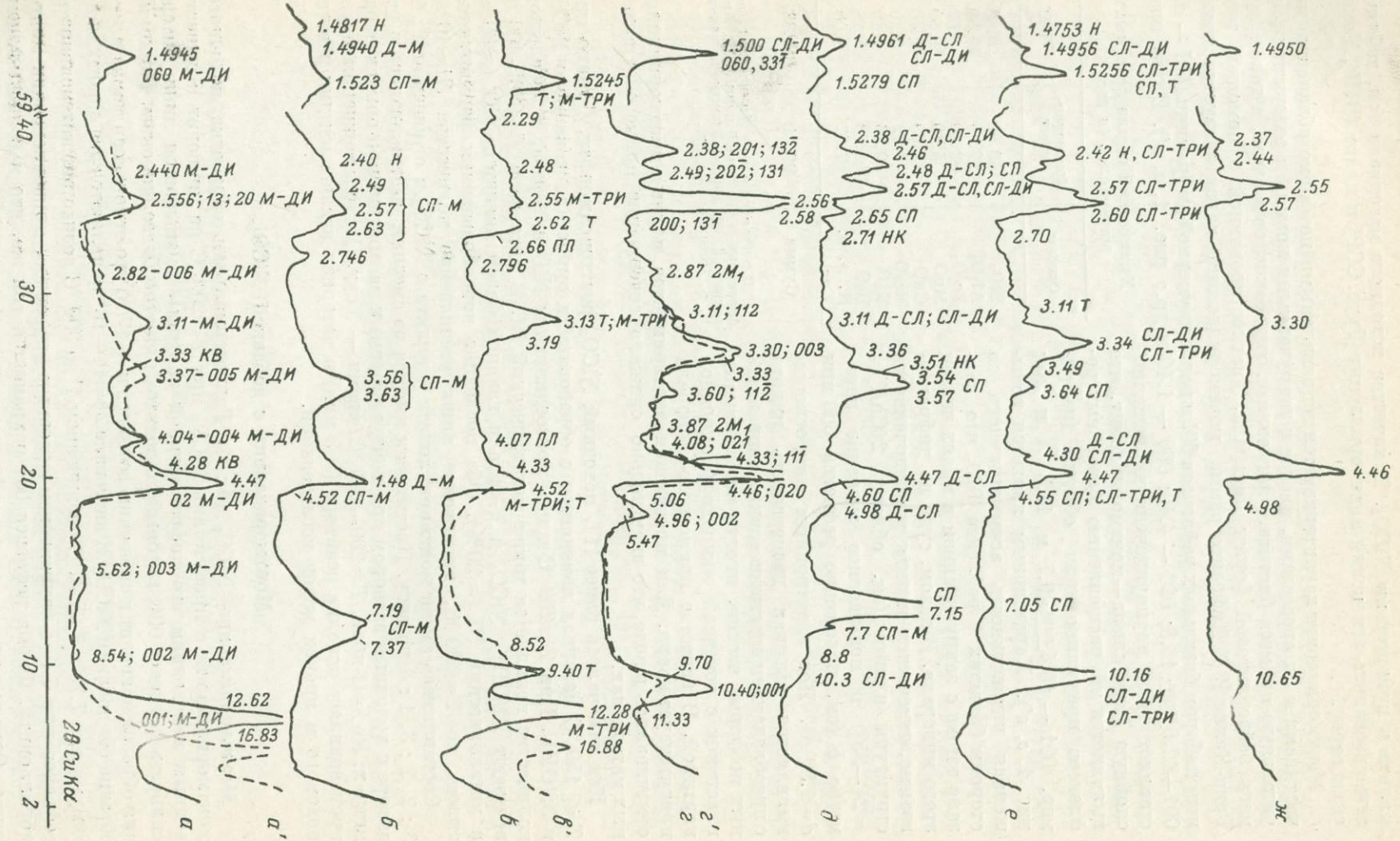
Примечание. Химическая лаборатория НИИ Земной коры ЛГУ. Аналитики Т. М. Юрова (монтмориллонит), В. Е. Потоцкая (иллит).

Как отмечалось ранее [1], исходный $NiCO_3$ рентгеноаморфен. Однако при $T \leqslant 150$ °С материал изменяется с образованием окристаллизованного $NiCO_3$ и $Ni(OH)_2$. При $T \approx 250$ °С к ним присоединяются NiO и Y-фаза. В небольшом количестве появляется также металлический Ni. В интервале $T \approx 350$—400 °С исчезают $Ni(OH)_2$, $NiCO_3$ и Y-фаза и главной фазой является NiO (≈80%) и металлический Ni (≈20%). Оба последние новообразования формируются вплоть до T=600 °С, происходит лишь уменьшение количества Ni≈10%.

Составлялись смеси монтмориллонита и иллита с $NiCO_3$ в отношении 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 по весу. Платиновая ампула со смесями выдерживалась в реакторе с холодным затвором при контролируемых на протяжении опытов параметрах: P_{H_2O}=1 кбар, T=200—600 °С, время — 3 сут. После завершения опыта производилась закалка реактора (≈5 мин) и материал извлекался для рентгеновского и прочих видов исследований.

Монтмориллонит с добавкой $NiCO_3$

Монтмориллонит+$NiCO_3$ (4 : 1). Гидротермальная обработка исходного монтмориллонита в присутствии $NiCO_3$ при T=200 °С не приводит к существенным изменениям его дифракционной картины, уменьшается лишь интенсивность рефлекса 001, который становится при этом более широким. Гликоляция образца приводит к смещению рефлекса к ≈17 Å, что отмечалось также и для образца без добавки $NiCO_3$. В интервале 2θ=11—13° появляются два слабых максимума при 7.79 и 7.25 Å. С увеличением T до 300 °С возрастает интенсивность рефлекса при 7 Å с сохранением основных рефлексов, принадлежащих монтмориллониту. Форма рефлекса 001 сохраняется той же, что и в предыдущем опыте. Однако вершина максимума смещается к d=12.4 Å. При гликоляции


2θ CuKα
40
30
20
10
2
а
а'
б
в
в'
г
г'
д
е
ж
1.4945
060 М-ДИ
2.440 М-ДИ
2.556; 13; 20 М-ДИ
2.82 – 006 М-ДИ
3.11 – М-ДИ
3.33 КВ
3.37 – 005 М-ДИ
4.04 – 004 М-ДИ
4.28 КВ
4.47
02 М-ДИ
5.62; 003 М-ДИ
8.54; 002 М-ДИ
12.62
001; М-ДИ
16.83
1.4817 Н
1.4940 Д-М
1.523 СП-М
2.40 Н
2.49
2.57
2.63
СП-М
2.746
3.56
3.63
СП-М
1.48 Д-М
4.52 СП-М
7.19
СП-М
7.37
1.5245
Т; М-ТРИ
2.29
2.48
2.55 М-ТРИ
2.62 Т
2.66 ПЛ
2.796
3.13 Т; М-ТРИ
3.19
4.07 ПЛ
4.33
4.52
М-ТРИ; Т
8.52
9.40 Т
12.28
М-ТРИ
16.88
1.500 СЛ-ДИ
060, 33$\bar{1}$
2.38; 201; 13$\bar{2}$
2.49; 20$\bar{2}$; 131
2.56
2.58
200; 13$\bar{1}$
2.87 2M_1
3.11; 112
3.30; 003
3.33
3.60; 11$\bar{2}$
3.87 2M_1
4.08; 021
4.33; 11$\bar{1}$
4.46; 020
5.06
4.96; 002
5.47
9.70
10.40; 001
11.33
1.4961 Д-СЛ
СЛ-ДИ
1.5279 СП
2.38 Д-СЛ, СЛ-ДИ
2.46
2.48 Д-СЛ; СП
2.57 Д-СЛ, СЛ-ДИ
2.65 СП
2.71 НК
3.11 Д-СЛ; СЛ-ДИ
3.36
3.51 НК
3.54 СП
3.57
4.47 Д-СЛ
4.60 СП
4.98 Д-СЛ
СП
7.15
7.7 СП-М
8.8
10.3 СЛ-ДИ
1.4753 Н
1.4956 СЛ-ДИ
1.5256 СЛ-ТРИ
СП, Т
2.42 Н, СЛ-ТРИ
2.57 СЛ-ТРИ
2.60 СЛ-ТРИ
2.70
3.11 Т
3.34 СЛ-ДИ
СЛ-ТРИ
3.49
3.64 СП
Д-СЛ
4.30 СЛ-ДИ
4.47
4.55 СП; СЛ-ТРИ, Т
7.05 СП
10.16
СЛ-ДИ
СЛ-ТРИ
1.4950
2.37
2.44
2.55
2.57
3.30
4.46
4.98
10.65

образца выявляется смещение этого рефлекса к d=17 Å. Отмечается также изменение формы полосы hk (вершина максимума при 4.48 Å), осложняющейся шлейфом со стороны больших значений d Å. Одновременно происходит обособление рефлекса 060 при d=1.53 Å.

Таким образом, как и в случае ранних опытов, происходит преобразование монтмориллонита в ди- и триоктаэдрическую формы этого минерала [3]. Однако отличительной особенностью описываемой серии является синтез 7 Å-фазы. Рефлекс 001 последней несколько смещается к меньшим значениям dÅ при гликоляции образца ($d_{001}^{\text{глик.}}$=7.25 Å). Как показано ниже, синтез 7Å-фазы является ведущим процессом гидротермального изменения монтмориллонита при T=200—400 °С с лучшим проявлением в опытах с большими добавками $NiCO_3$. Поэтому описание 7Å-фаз приводится для последующей серии опытов. При T=400—500 °С образование ди- и триоктаэдрической форм монтмориллонита происходит еще более отчетливо. Однако 7Å-фазы в продуктах опытов не фиксируются, что указывает на их неустойчивость при этих температурах.

При T=600 °С, судя по проявлению рефлекса 060 при $d\approx$1.53 Å, в продуктах синтеза преобладают триоктаэдрические слоистые фазы. Интенсивный пик при 12.2 Å смещается с гликолем к d=16.7Å, что выявляет присутствие триоктаэдрического монтмориллонита. На дифракционной картине гликолированного образца отчетливо проявляется слоистая фаза, характеризующаяся рефлексами при dÅ: 9.21, 4.56, 3.11, 1.53. Ее рефлексы становятся еще более интенсивными в опытах с большими добавками $NiCO_3$, где она диагностируется как Ni-тальк. Среди неслоистых новообразований при T=600 °С выявляется также кварц (dÅ — hkl: 4.26—100; 3.34—101; 1.542—211) и плагиоклаз (dÅ — hkl : 4.02 — $20\bar{1}$; 3.63 — 131; 3.19 — 002; 2.62 — $\bar{1}32$; 2.46 — $\bar{2}41$). Здесь, как и в ранних опытах [3], выявляется связывание Na и Ca из межпакетных промежутков монтмориллонита в каркасную структуру плагиоклаза.

Монтмориллонит+$NiCO_3$ (3 : 2). Характерной особенностью этой серии опытов, как и последующих, является исчезновение монтмориллонита в интервале T=200—300 °С и синтез за счет его 7Å-новообразований. Как видно из рис. 1, *б*, в интервале 2θ=11—13° выявляется широкий рефлекс с вершиной при 7.3 Å. Рефлекс 020 при 4.48 Å осложнен шлейфами со стороны больших и малых значений θ. Отчетливо проявляются пики 7 Å-фаз при 2.63, 2.49 Å и в области рефлекса 060 при 1.523 и ≈1.50 Å. Дополнительным новообразованием при этой температуре являются Ni-содержащие фазы (dÅ: 5.90, 4.87 — никельгидрат и 3.40 Å — Y-фаза, исчезающие при T=300 °С). Упрощение дифракционной картины при T=300 °С за счет их исчезновения позволяет лучше наблюдать синтез 7Å-фаз. Судя по проявлению рефлексов 060 при 1.49 и 1.52 Å, а также рефлексов 020 при 4.48 и 4.52 Å, эти фазы синтезируются в ди- и триоктаэдрических формах. Первая — серпентиноподобная — характеризуется рефлексами 00l при dÅ: ≈7.3 — 001; 3.56 — 3.63 — 002 и рефлексами общего положения при dÅ: 4.52 — 020, 2.63 — 130, 2.49 — 202, 1.523 — 060. Она аналогична описанным ранее (Mg, Al)-серпентинам [4, 5, 8] и может быть названа (Ni, Al)-серпентиноподобной фазой. Забегая вперед, отметим, что подробное изучение

Рис. 1. Дифрактограммы монтмориллонита, иллита и продуктов их гидротермальных преобразований с добавками $NiCO_3$ (P_{H_2O} =1 кбар, T=300—600 °С, время — 1 сут, смеси: исходный минерал : $NiCO_3$=3 : 2).

а — исходный монтмориллонит; *б* — то же, T=300 °С; *в* — то же, T=600 °С; *г* — исходный иллит; *д* — то же, T=300 °С; *е* — то же, T=600 °С; *ж* — смешаннослойный слюда—монтмориллонит, полученный после удаления примеси (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы обработкой образца в 1%-й HCl (за 3 сут, T=250 °С, P_{H_2O}=1 кбар); *а′—г′* — образцы *а—г* в гликолированном состоянии. Фазы: М-ДИ — исходный диоктаэдрический монтмориллонит, КВ — кварц, СП-М — неупорядоченный смешаннослойный (Ni, Al)-серпентин-монтмориллонит (триоктаэдрический), Д-М — смешаннослойный Ni-монтмориллонит-хлорит, М-ТРИ — триоктаэдрический Ni-монтмориллонит, Т — Ni-содержащий тальк, ПЛ — плагиоклаз, СЛ-ДИ — диоктаэдрическая слюда, СЛ-ТРИ — триоктаэдрическая Ni-содержащая слюда, Cl — (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза, Д-СЛ — неупорядоченный смешаннослойный Ni-слюда—хлорит, Н—NiO.
(Д — для материалов, претерпевших декатионизацию по сравнению с исходным состоянием).

диоктаэдрической фазы показало, что она представляет собой смешаннослойный монтмориллонит-хлорит. Основной вклад в рентгеновскую дифракционную картину приходится на плоские сетки с наиболее сильными связями. Такое новообразование в аналогичных условиях получено также и по К-слюде.

Переменное положение рефлекса 001 (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы при различных температурах, способность к набуханию после гликоляции образца (7.31—7.37 → 7.8 Å) свидетельствуют о смешаннослойной ее природе с участием в структуре межслоевых промежутков монтмориллонитового типа. Под электронным микроскопом выявляются такие же, как у исходного монтмориллонита, агрегаты частиц с облаковидными контурами. Однако среди них отмечаются также пластинки с более резкими округлыми очертаниями, как бы разрастающиеся из центра облаковидного скопления агрегата частиц монтмориллонита. Микродифракционное изучение таких пластинок показывает, что они сложены агрегатами мельчайших уплощенных частиц. Картина представляет собой характерные кольца, в пределах которых обнаруживаются отдельные сближенные точечные рефлексы. На пятом от центра кольце преимущественно отмечается положение рефлексов 060 триоктаэдрических частиц. Изучение наиболее дисперсной части синтезирующегося материала выявило наряду с доминирующим пластинчатым дисперсным материалом также наличие частиц короткотрубчатой формы.

При T=400 °С в продуктах опытов выявляются самостоятельные монтмориллонитовые фазы. Последние отчетливо диагностируются по появлению рефлексов 00l (d_{001}=13.6 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 16.8Å). Как и для предыдущего случая, можно предполагать, что монтмориллонит синтезируется в ди- и триоктаэдрической формах. Монтмориллонитовая составляющая в (Ni, Al)-серпентиноподобной фазе отчетливо уменьшается с повышением температуры опытов, так что при T=500 °С выявляется положение рефлекса 001 при 7.11Å. При 500 °С отмечается интенсивное образование ди- и триоктаэдрического монтмориллонитов, которые сосуществуют здесь с (Ni, Al)-серпентиноподобной фазой. Последняя при T=600 °С (рис. 1, *в*, *в'*) более не отмечается в продуктах синтеза. Новообразованием здесь является лишь Ni-содержащий триоктаэдрический монтмориллонит (dÅ — hkl : 12.28 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 16.8 — 001, 4.52—020, 3.13—3.19 — 005, 2.55—13.20, 1.53 — 060), тальк (dÅ — hkl : 9.40 — 002, 4.58 — 020, 3.13 — 006, 2.62 — 130, 1.525 — 060) с примесью плагиоклаза (рефлексы при dÅ : 4.07, 3.18 и др.).

Монтмориллонит+$NiCO_3$ (2 : 3 и 1 : 4). Поведение монтмориллонита с повышенным содержанием $NiCO_3$ сходно как в случае смеси 2 : 3, так и 1 : 4. В той и другой сериях опытов исходный монтмориллонит сменяется смешаннослойным Ni-монтмориллонит-хлоритом при гидротермальной обработке смесей уже при T=200 °С. Увеличение добавки $NiCO_3$, судя по возрастанию интенсивности рефлексов в интервале 2θ=13—28°, приводит к увеличению в продуктах синтеза X-, Y-фаз и Ni-гидрата. Проявление широких базальных рефлексов в интервалах 2θ 10—13° и 23—26° свидетельствует об образовании смешаннослойной (Ni, Al)-серпентиноподобной 7Å-фазы. При T=300 °С исчезают X,- Y-фазы, Ni-гидрат и более отчетливо проявлены рефлексы (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы. В случае смеси монтмориллонит+$NiCO_3$ (1 : 4) выявляется образование окристаллизованной формы Ni-карбоната (интенсивные рефлексы при dÅ: 3.52, 2.71, 1.48).

Сходной чертой синтеза при T=400 °С для смеси 2 : 3 с предыдущим является образование триоктаэдрического монтмориллонита, который обнаруживается по проявлению рефлекса с d_{001}=12.6 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 16.8. Однако еще большее увеличение добавки $NiCO_3$ (смесь 1 : 4) препятствует синтезу такого монтмориллонита. Вместе с тем последний хорошо проявляется в синтезах как по смеси 2 : 3, так и 1 : 4 при T=500 °С. При этом, судя по лучшему проявлению рефлексов триоктаэдрического монтмориллонита в случае смеси 2 : 3, этот минерал является главным новообразованием здесь при T=500 °С. В то же время в синтезах по смеси 1 : 4 при T=400—500 °С значительно лучше синтезируется (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза. Как в случае смеси 2 : 3, так и 1 : 4 отмечается избыток Ni в системе, что проявляется в синтезе NiO во всем интервале T=400—

600 °С. Увеличение температуры до 600 °С, как в случае синтеза по смеси 2 : 3, так и 1 : 4, препятствует синтезу смешаннослойного монтмориллонит-хлорита. Триоктаэдрическая же серия минералов, таких как (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза, триоктаэдрический монтмориллонит, Ni-содержащий тальк, проявлены вполне отчетливо. Соотношение интенсивности рефлексов этих фаз и положение пиков то же самое, что и в синтезах по смесям с меньшим содержанием $NiCO_3$.

Иллит с добавкой $NiCO_3$

Иллит+$NiCO_3$ (4 : 1). Уже при T=200 °С происходит частичное разрушение исходного иллита и замещение его смешаннослойным Ni=слюда-хлоритом.[1] Это проявляется в исчезновении рефлекса 001 слюды при d=10.4 Å, ослаблении интенсивности рефлексов 003 при d=3.30Å и 060 при d=1.49 Å,' сопровождающееся увеличением диффузности других пиков. Проявляется широкий малоинтенсивный рефлекс при d=9.3Å, не изменяющий свое положение при гликоляции образца. Несколько увеличивается интенсивность рефлекса при d=4.98 Å.

Дифракционная картина фазы отчасти сходна с таковой для диоктаэдрической слюды: проявлена серия базальных рефлексов при dÅ: 9.3, 4.98, 3.37 (середина широкого пика), однако не наблюдается кратности в положении рефлексов 00l. Отчетливо проявлены рефлексы 020 при d=4.47 Å и 060 при d=1.94 Å. Однако интенсивность рефлекса 020 значительно превышает таковую рефлекса 001. Проявляются рефлексы dÅ: 2.58, 2.56, 2.45, 2.39. Второстепенными новообразованиями как при T=200 °С, так и при T=300 °С являются смешаннослойная (Ni, Al)-серпентин-монтмориллонитовая, а также X-фаза (рефлекс при d=5.94 Å), аналогичные вышеописанным в серии опытов с монтмориллонитом и добавками $NiCO_3$. Присутствие последней указывает на то, что $NiCO_3$ при своем разложении отдает CO_2, а Ni связывается, скорее всего, в форме гидрата.[2]

При увеличении температуры до 300 °С слюда оказывается неустойчивой, что в первую очередь проявляется в ослаблении ее базальных рефлексов. Пики 001 и 003 характеризуются диффузностью. Отчетливо проявлен широкий максимум с вершинами при d=10.4 Å (реликтовая диоктаэдрическая слюда) и d=9.3 Å (слюда-хлорит). Широкий пик (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы в области 2θ=11.5—13° осложнен частными максимумами при d=7.14 и 7.49 Å. Широким является также пик при d=3.60 Å в области рефлекса 020 — асимметричный как со стороны больших, так и малых значений θ (у основания пика), в области рефлекса 060 отчетливо проявлен пик при d=1.53 Å. Совокупность этих данных указывает на присутствие смеси (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы и ее смешаннослойной разновидности с монтмориллонитовыми межслоевыми промежутками. Достижение T=400 °С приводит к резкому ослаблению синтеза (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы (слабый рефлекс при 7.11 Å). Одновременно отмечается переход добавки $NiCO_3$ к NiO (рефлексы при d = 2.41 и 1.48 Å). В связи с этим ослабляется возможность каких-либо преобразований исходной слюды, и в дифракционной картине ее отмечается лишь общее ослабление интенсивности рефлексов, а также увеличение диффузности пиков 00l.

При T=500 °С рефлексы слюды проявлены достаточно отчетливо. Однако базальные рефлексы получают асимметрию со стороны больших dÅ, более отчетливо проявлен рефлекс при d=2.58 Å, возрастает интенсивность рефлекса при d=2.62 Å, а в области рефлекса 020 проявлены два пика — при d=4.47 и 4.52 Å, в интервале 2θ=59 — 62° наблюдаются пики 060 при d=1.49 и 1.53 Å. Это указывает на образование триоктаэдрической формы слюды, которая развивается по исходному иллиту (небольшое количество Ni в системе, вероятно, препятствует полному переходу). Такое преобразование осуществляется на фоне синтеза (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы (пик при d=7.1 Å и др.) и небольшого

[1] Специальное дифракционное и микрозондовое исследование этой фазы проводилось на приборе JEM-100C (ИГЕМ АН СССР) совместно с А. И. Горшковым и А. В. Сивцевым.

[2] Точная диагностика фазы не проведена из-за малого количества рефлексов.

количества монтмориллонита. Широкий базальный рефлекс последнего проявлен при d=13.6 $\xrightarrow{\text{глик.}}$ 6.8 Å.

При T=600 °С, как и в предыдущем синтезе, преобладают ди- и триоктаэдрическая слюды с характерным набором базальных рефлексов и рефлексов общего положения. Судя по увеличению интенсивности базальных рефлексов по отношению к рефлексу 020, слюды способны к лучшему текстурированию, что, вероятно, связано с укрупнением и лучшим оформлением их пластинчатых частиц. Триоктаэдрическая форма Ni-содержащей слюды присутствует в сопоставимых количествах с диоктаэдрической формой, что выявляется по превышению интенсивности рефлекса при d=1.53 над рефлексом при d=1.50 Å. Более отчетливо проявлен характерный рефлекс триоктаэдрической слюды при d=2.60 Å. В целом степень упорядоченности структуры слюд низкая, что выявляется по асимметрии пика 020 со стороны больших θ и слабому проявлению рефлексов в интервале 2θ=24—28°. В качестве примесной фазы можно предполагать образование здесь Ni-содержащего талька, рефлексы которого намечаются при d=9.3 и 3.11А.

Иллит+$NiCO_3$ (3 : 2). Увеличение добавки $NiCO_3$ в системе не приводит к существенному изменению направленности синтеза по сравнению с тем, что отмечалось для предыдущей серии опытов. Как и для вышеописанных экспериментов, выявляется замещение слюды смешаннослойным слюда—хлоритом, а при T=300 °С к этому новообразованию присоединяется (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза (рис. 1, *д*). Судя по увеличению интенсивности рефлекса при ≈7 Å, она образуется здесь лучше, чем в предыдущей серии опытов. Такая тенденция сохраняется и при T=400 °С.

Под электронным микроскопом отмечается тонкий дисперсный слоистый материал и неправильные по форме пластинчатые частицы более крупного размера. Последние иногда имеют прямолинейные контуры в одном или двух направлениях с переходом к размытым очертаниям пластинок в других их участках. В целом такие частицы неотличимы от соответствующих по размеру пластинок исходного иллита. Однако, как видно из рис. 1, *д*, иллит среди продуктов опыта при T=300 °С отсутствует. На микродифракционной картине от крупных реликтовых по форме пластинок выявляются дифракционные кольца, характерные для агрегатов тонкочешуйчатого дисперсного материала. Однако это не сплошные кольца, как у монтмориллонита, где не различимы рефлексы отдельных кристаллитов. Микродифракция от описываемых новообразований показывает, что материал представлен монокристальными частицами большего размера, чем тот, который характерен для частиц монтмориллонита. Таким образом, (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза развивается по слюде с сохранением формы и размеров ее пластинок. При этом не происходит полной диспергации таких пластинок в ходе реакции. Вместе с тем не отмечается и правильного оформления пластинок, что указывало бы на протекание процессов собирательной перекристаллизации новообразованных частиц (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы.

При T=400 °С и далее при T=500—600 °С выявляется формирование ди- и триоктаэдрических слюд. Можно предположить также, что исходная слюда менее интенсивно разлагается в связи с ограниченным синтезом (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы при T=500 °С. Однако последняя образуется вплоть до T=600 °С (проявление малоинтенсивных рефлексов при d=7.11—7.37 Å, 500 °С и 7.05 Å, 600 °С, рис. 1, *е*). В отличие от предыдущей серии опытов не отмечается увеличения образования триоктаэдрического монтмориллонита. Последний фиксируется, как и ранее, лишь при T=500 °С. В целом среди новообразований при T=600 °С доминирующими являются Ni-содержащая триоктаэдрическая слюда (рефлексы hkl — dÅ: 001 — 10.2, 003 — 3.34, 020 — 4.55, 202 — 2.60, 060 — 1.53) и мусковит (рефлексы hkl — dÅ: 001 — 10.1, 002 — 4.96; 003 — 3.34; 020 — 4.47; 202 — 2.57; 060 — 1.49). Пимесными являются (Ni, Al)—серпентиноподобная фаза, Ni-содержащий тальк и NiO. Последний лучше образуется при T=400 и 600 °С. Увеличение его количества здесь связано с большим содержанием Ni в системе.

Иллит+$NiCO_3$ (2 : 3). Смешаннослойный слюда—хлорит образуется в этой серии опытов при T=200 °С так же хорошо, как в вышеописанных синтезах при той же температуре. Сохраняются отмечавшиеся выше рентгеновские характеристики. Такое изменение иллита происходит на фоне образования по Ni-карбонату Ni-гидрата, X-, Y-фаз. Как и в опытах с монтмориллонитом, при T=300 °С проявляется окристаллизованная форма $NiCO_3$, хорошо образуется (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза. При T=500 °С смешаннослойный слюда—хлорит не фиксируется. При этой температуре, а также при T=600 °С доминирующая фаза — триоктаэдрическая слюда с примесью Ni-содержащего талька и (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы. В интервале T=400—600 °С избыток Ni в системе фиксируется в форме NiO (интенсивные рефлексы при d=2.41 и 1.48 Å).

Иллит+$NiCO_3$ (1 : 4). Как и в предыдущей серии опытов, в описываемой системе при T=200—300 °С отмечается формирование смешаннослойного слюда — хлорита. Однако в целом синтез проявлен менее интенсивно, чем в вышеописанных опытах. Главным новообразованием при T=300—400 °С является (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза, причем при T=400 °С она образуется почти мономинерально (с примесью лишь NiO). Отчетливо проявлены ее базальные рефлексы при d_{001}=7.15, d_{002}=3.57 и рефлексы с d_{020}=4.56, d_{200}=2.65, d_{201}=2.49, d_{060}=1.53 Å.

Под электронным микроскопом видны серые на просвет мелкие и крупные частицы пластинчатого материала, по своей форме тождественные соответствующим по размеру частицам иллита. Наряду с ними присутствуют округлые непрозрачные частицы NiO. Интересной особенностью микродифракционной картины, полученной от крупных пластинчатых псевдоморфоз, является сохранение местами точечной гексагональной картины микродифракции, которая ранее наблюдалась для исходного иллита. Таким образом, развитие псевдоморфоз происходило без значительной диспергации исходных частиц иллита. Как и в случае вышеописанных синтезов по монтмориллониту, (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза не дает правильно очерченных гексагонов, что указывает на отсутствие процессов собирательной перекристаллизации дисперсного материала. Увеличение температуры до 500 °С приводит к ослаблению ее синтеза, а главным новообразованием является здесь триоктаэдрическая слюда (рефлексы hkl — dÅ: 001 — 10.1, 003 — 3.37, 020 — 4.56, 200 — 2.60, 060 — 1.53). При T=600 °С направленность синтеза сохраняется той же, увеличивается лишь выход триоктаэдрической слюды, которая содержит примесь (Ni, Al)-серпентиноподобной фазы и NiO.

Поля синтеза фаз

Приведенные выше данные по синтезу и рентгенодиагностике фаз в системах монтмориллонит+$NiCO_3$+H_2O и иллит+$NiCO_3$+H_2O позволили приближенно установить поля синтеза фаз (рис. 2). Длинная сторона каждого прямоугольника отвечает температуре синтеза, короткая — 100% фаз, по данным полуколичественной оценки интенсивности главных рефлексов на дифрактограммах.

Как видно из рис. 2, *А*, *Б*, общим для преобразований монтмориллонита и иллита является синтез по этим исходным материалам при низких температурах смешаннослойных фаз. Проявляется также специфика исходных материалов в синтезе фаз при низких температурах. Как видно из рис. 2, *А*, *а*, исходный диоктаэдрический монтмориллонит с небольшой добавкой $NiCO_3$ (смесь 4 : 1) еще обнаруживает характерные рефлексы набухающей диоктаэдрической формы, переходящей в триоктаэдрический ее аналог. Иллит же с самого начала оказывается неустойчивым и преобразуется в смешаннослойный слюда—хлорит. Поскольку во всех опытах такая смешаннослойная фаза синтезировалась в смеси с (Ni, Al)-серпентиноподобной фазой, важно было выделить ее в самостоятельном виде для более подробного исследования. Избирательно растворить (Ni, Al)-серпентиноподобную фазу удалось в среде 1%-й HCl при T=250 °С и P_{H_2O}=1 кбар (обработка в бомбе Мори в специально сконструированном тефлоновом герметичном вкладыше, способном деформироваться под давлением). Последнее сопровождалось, вероятно, также частичным удалением Ni из межслоевых промежутков слюда—хлорита. Дифрактограмма очищенного таким образом мате-

риала приведена на рис. 1, *ж*. Отчетливо проявились базальные рефлексы при d_{001}=10.65, d_{002}=4.98, d_{003}=3.30 Å. Обращает на себя внимание низкая интенсивность рефлексов 00*l* и отсутствие строгой их кратности. Рефлексы 020 — 4.46 Å и 060 — 1.495 Å интенсивные, с характерной асимметрией со стороны больших углов θ.

Другой общей чертой синтеза фаз по монтмориллониту и иллиту является образование в широком *T*—*X* интервале (рис. 2, *А*, *Б*, *б*—*г*) (Ni, Al)-серпен-

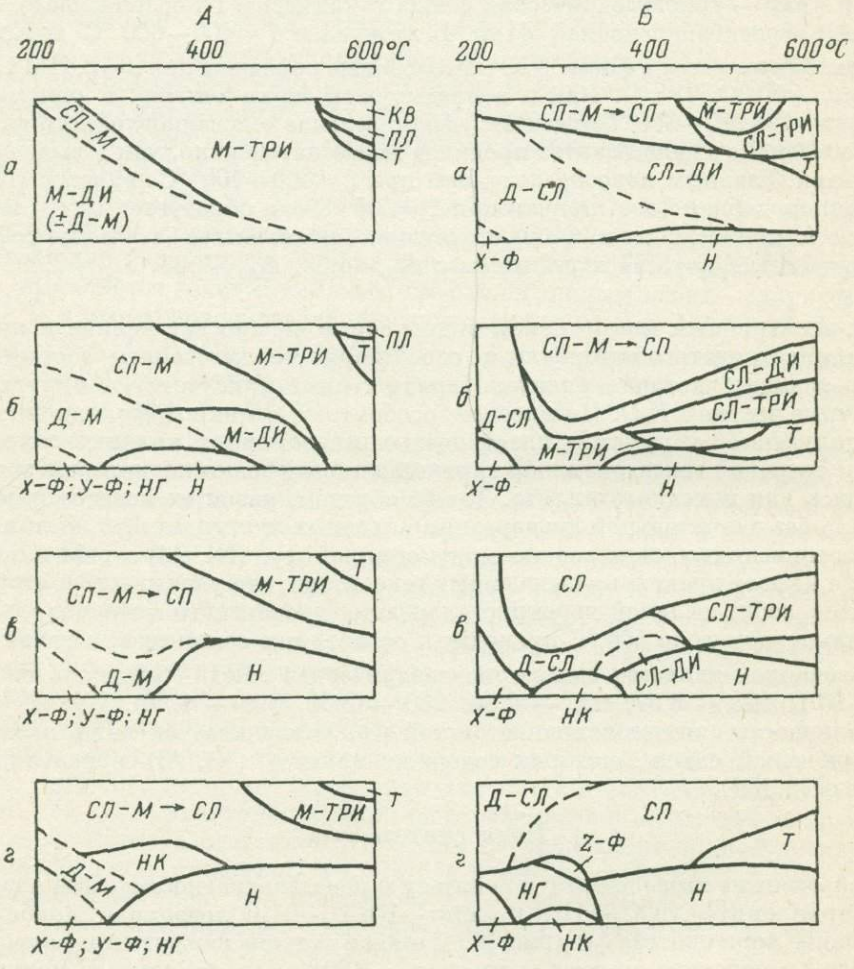


Рис. 2. Поля синтеза фаз в опытах с диоктаэдрическим монтмориллонитом (*А*) и иллитом (*Б*). (P_{H_2O}=1 кбар, 1 сут).

а, *б*, *в*, *г* — смеси минерал : $NiCO_3$=4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 соответственно. Фазы: х, у — недиагностированные фазы, возможно, Ni-гидраты; НГ — $Ni(OH)_2$; НК — окристаллизованный $NiCO_3$; остальные см. на рис. 1.

тиноподобной фазы. Последнее отмечает не только переход от 2 : 1 к 1 : 1 типу слойности, но и вхождение Ni в октаэдрические позиции разрушающихся структур. При этом на фоне интенсивного образования триоктаэдрического Ni-содержащего монтмориллонита по диоктаэдрическому исходному монтмориллониту (рис. 2, *А*, *б*, *в*), проходящего при повышающейся температуре опытов, (Ni, Al)-серпентиноподобная фаза образуется в форме неупорядоченного смешаннослойного (Ni, Al)-серпентин-монтмориллонита, что указывает на чередование структуры с 1 : 1 и 2 : 1 слойностью в триоктаэдрическом варианте.

Высокотемпературные фазы различаются в сериях опытов с монтмориллонитом и иллитом. Если по монтмориллониту синтезируется Ni-содержащий тальк — 2 : 1 структура без межпакетного катиона (с примесью кварца и плагиоклаза по смесям, богатым монтмориллонитом — 4 : 1, 3 : 2), то по иллиту,

кроме того, образуется триоктаэдрическая Ni-содержащая слюда, межпакетный катион которой заимствуется у исходного материала. Количество последней в продуктах синтеза сильно зависит от содержания $NiCO_3$ в системе. При низких и средних содержаниях Ni (рис. 2, *Б*, *а*, *б*) еще сохраняется диоктаэдрическая слюда. Однако в случае высокого содержания Ni отмечается практически полный переход диоктаэдрической слюды в Ni-содержащий флогопит (рис. 2, *Б*, *в*).

Кроме отмеченного, описываемая схема (рис. 2) наглядно отражает поведение избыточного Ni во всех сериях опытов. В условиях низких температур (до $T=250$ °С) с повышением содержания Ni в системе все лучше синтезируется X-, Y-фазы (вероятно, Ni-гидраты, точнее не определимые из-за малого количества рефлексов на дифрактограммах) и типичный $\beta=NiOOH$. При повышении температуры формируется NiO, количество которого увеличивается с возрастанием температуры опытов в узком интервале промежуточных температур (300—350 °С). По смесям, обогащенным Ni, формируется окристаллизованный $NiCO_3$, сменяющий рентгеноаморфный исходный $NiCO_3$. Это обусловлено повышением доли CO_2 в гидротермальном растворе в связи с общей обогащенностью системы разлагающейся добавкой $NiCO_3$.

О связи экспериментальных и природных процессов

В последние годы более определенно выявляется генезис некоторых метасоматических месторождений никелевых руд и сопутствующих им силикатных слоистых минералов. Согласно [12], кварцево-магнезитовые породы и Ni-содержащие глинистые минералы образовались при гидротермальном изменении ультраосновных пород под воздействием относительно низкотемпературных, обогащенных CO_2 растворов. О низкой температуре свидетельствует присутствие в породах сингенетичного с этими минералами халцедона. Никель мобилизовался растворами из никельсодержащего оливина и пентландита, хром — из хромита, а алюминий — из пироксена, шпинели и плагиоклаза. Железо главным образом входило в состав магнезита. Хром, никель и алюминий, проникая в межпоровое пространство, образовывали слюда-монтмориллонитовые смешаннослойные фазы, существенно обогащенные никелем.

Обогащенные никелем слоистые образования, как показано Ю. Е. Вишневской [2], формировались в условиях низкотемпературного регионального метаморфизма в Печенгской структуре. Породы отнесены ею к самостоятельной хлоритово-талькитовой формации. Отмечается характерная зональность в метаморфических породах этой формации в окружении сравнительно слабо измененных пород основного и ультраосновного состава. Последние преобразованы в серпентиниты. Однако в некоторых случаях в них сохраняется первичный оливин, пироксен и иногда плагиоклаз. Оливин обогащен никелем, который выделяется в процессе серпентинизации и мобилизуется в ходе регионально-метасоматических процессов при создании зональности. Характерная последовательность зон от серпентинитов к вмещающим породам выглядит следующим образом [2]: избирательное замещение магнезиальных силикатов (серпентин—тальк или пироксен—тальк) в периферической зоне 1 сменяется в следующей зоне 2 полным их оталькованием с образованием реликтово-псевдоморфных хлоритовых талькитов. Во внутренней зоне 3 широко проявлена амфиболизация с типоморфными замещениями тальк—тремолит, пироксен—актинолит—тремолит. Тыловая зона 4 представлена хлоритовыми тремолититами.

Детальное изучение условий формирования регионально-метасоматических пород показало, что температура растворов варьировала от 450 до 150 °С. В целом процесс, проходящий со снижением температуры, был прерывистым, что проявилось в наложении низкотемпературных ассоциаций минералов на высокотемпературные.

Таким образом, мобилизованный никель, растворенный в гидротермальной фазе, согласно природным и экспериментальным данным, входит в слоистые структуры. Во всех проведенных опытах главное новообразование — (Ni, Al)-серпентин. Как отмечалось, он является структурным аналогом (Mg, Al)-серпентина, синтезированного и детально описанного Нельсоном и Рой [11]. Как показано в работе [11], нет достаточных оснований считать (Mg, Al)-

серпентин стабильной фазой. Скорее всего, с течением времени, как предполагается, в условиях повышенных $P—T$ параметров (Mg, Al)-серпентин должен переходить в обычный 14 Å-хлорит. В полной мере это предположение может быть отнесено и к (Ni, Al)-серпентину, который формируется в наших экспериментах по монтмориллониту, иллиту, каолиниту [1], а также получен в сходных условиях в рекогносцировочных опытах по пироксену и плагиоклазу.

Выводы

1. Проведены опыты с диоктаэдрическими монтмориллонитом и иллитом в присутствии добавки $NiCO_3$ при P_{H_2O}=1 кбар, T=200—600 °С, показавшие неустойчивость слоистых алюмосиликатных фаз уже при низких температурах.

2. Никель входит в структуру монтмориллонита, что приводит к образованию Ni-содержащей триоктаэдрической его разновидности. Одновременно образуется неупорядоченная Ni-монтмориллонит-хлоритовая фаза.

3. Иллит переходит в Ni-содержащий неупорядоченный слюда—хлорит, а при повышенной температуре в Ni-флогопит. Самостоятельный этап образования (Ni, Al)-серпентина выявляется и в этом случае.

4. При высокой температуре как по монтмориллониту, так и по иллиту образуется Ni-тальк.

5. Важной чертой изменения иллита в присутствии Ni является вытеснение из структуры К, что определяет направленность преобразований межслоевых промежутков этого минерала с участием Ni-бруситоподобной составляющей; вместе с тем реализуется переход к 1 : 1 структуре (Ni, Al)-серпентина.

6. Существенным фактором, влияющим на направленность фазовых преобразований иллита и монтмориллонита, является состав и структурное состояние Ni добавки. Последняя при низких температурах ($T \leqslant 300$ °С) преобразуется в гидраты никеля и окристаллизованный карбонат никеля, а при повышенной ($T > 300$ °С) обнаруживает переход к NiO и металлическому Ni.

7. Проведенные опыты в Al-Si системах с добавками Ni выявляют стадийность изменения силикатного материала с выделением промежуточных смешаннослойных фаз, подобных ранее синтезированным с участием Mg, K и других легких катионов [6, 7 и др.].

8. Результаты модельных экспериментов согласуются с природными наблюдениями о метасоматических процессах в гидротермально измененных породах в районах распространения никелевых месторождений (СССР, Япония и др.) и имеют значение для создания представлений о протекающих здесь реакциях силикатного минералообразования с участием Ni.

ЛИТЕРАТУРА

1. Варела Х. де Д., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А. Гидротермальные преобразования каолиновых минералов в Ni-хлоридных и карбонатных средах. — В кн.: Новые идеи в генетической минералогии. Л., 1983, с. 90—94.
2. Вишневская Ю. Е. Никеленосные хлорит-тальковые метасоматиты Печенги. — В кн.: Измененные породы и их поисковое значение. М., 1981, с. 175—185.
3. Котов Н. В., Шитов В. А. Некоторые аспекты формирования слоистых силикатов при фазовых и структурных преобразованиях диоктаэдрического монтмориллонита под давлением. — Вестн. ЛГУ, 1972, № 12, с. 34—47.
4. Нгуен Тат Чам, Франк-Каменецкий В. А., Шитов В. А., Котов Н. В. Гидротермальные преобразования диоктаэдрических минералов группы каолинита и монтмориллонита в триоктаэдрические слоистые силикаты и сопутствующие им фазы в магнезиально-карбонатных средах. — В кн.: Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 3. Л., 1974, с. 72—92.
5. Рюмин А. А., Франк-Каменецкий В. А., Шитов В. А., Котов Н. В. Рентгеновское исследование Co-, Ni-, Fe- и Zn-серпентиноподобных фаз, синтезированных в гидротермальных условиях. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, 1977, № 11, с. 58—61.
6. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит+хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., 1969, с. 143—162.
7. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А. Гидротермальный синтез смешаннослойных образований в системах каолинит—хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. М., 1970, с. 39—51.

8. Шитов В. А., Котов Н. В., Нгуен Тат Чам. Структурная преемственность при преобразовании минералов группы каолинита в серпентины под давлением. — ДАН СССР, 1974, т. 216, № 3, с. 633—636.
9. Green-Kelly R. Identification of montmorillonoids. — Geol. Soil Sci., 1953, v. 4, N 2, p. 233—237.
10. Kotov N. V., Frank-Kamenetsky V. A., Goilo E. A. Crystal chemistry and thermodinamics of structural transformations of some layer silicates under hydrothermal conditions. — Miner. Polonica, 1975, v. 6, N 1, p. 3—27.
11. Nelson B. W., Roy R. Synthesis of chlorites and their structural and chemical constitution. — Amer. Miner., 1958, v. 43, N 7—8.
12. Suzuki J., Ito M., Suzuki K., Tsuzuki Y. Nickel- and chromium-bearing clay minerals in quartz magnesite rock at Izumma, Shizuoka prefecture, Japan. — J. Japan Assoc. Mim. Petr., Econ. Geol., 1977, v. 73, p. 195—204.

Л. К. Яхонтова, И. А. Порошина, И. И. Плюснина

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ЛАЗАРЕНКОИТА ПО ДАННЫМ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Новый минерал лазаренкоит $(Ca, Fe^{2+})Fe^{3+}As^{3+}_3O_7 \cdot 3H_2O$, по данным проведенных исследований методами рентгенографии, электронной дифракции и ИК спектроскопии, отнесен к сложным окислам с октаэдрическим трехвалентным мышьяком и с водой молекулярного типа [4]. Для минерала выбрана ромбическая (псевдогексагональная) ячейка с параметрами в (Å): a_0 (или b_0)=21.80, b_0 (или a_0)=12.64 и c_0=8.40. При z=10 расчетная плотность 3.59 хорошо согласовалась с экспериментальной (3.45).

Оптические константы лазаренкоита при ориентировке $Ng \parallel c$ и вдоль удлинения волокнистых микрокристаллов определены непосредственно в высокопреломляющих средах (±0.003): n_g=1.955, n_m=1.920 и n_p=1.820. Расчетный угол $2V$ составляет около 60°. Минерал оптически отрицательный (острая индикатриса — Np).

Структуру лазаренкоита, несмотря на многие попытки, определить не удалось по причине тонкодисперсного состояния минерала и весьма ослабленных рентгенограмм. Видимо, и в ближайшем будущем традиционным рентгеновским методом она не будет расшифрована. Возникла необходимость привлечения других методов, способных провести структурное моделирование нового минерала. В настоящем его исследовании использован метод структурной рефрактометрии, пока что в отечественной практике мало привлекаемый для ведения структурного анализа.

На первом этапе исследований был произведен выбор возможного геометрического типа структуры лазаренкоита. Игольчато-волокнистая форма кристаллов минерала говорит в пользу более реального цепочечноподобного мотива в пределах каркасной, островной или собственно цепочечной структуры. После проведенного расчета заряда, приходящегося на один атом металла мышьяк-кислородного или железо-мышьяк-кислородного радикала, предпочтение было отдано каркасному типу. Так, для возможных радикалов лазаренкоита $[Fe^{3+}_2As^{3+}_6O_{14}]$ (заряд −0.5), $[Fe^{2+}(As, Fe)^{3+}_8O_{14}]$ (заряд −2.9) и $[(As^{3+}, Fe^{3+})_8O_{12}]$ (заряд 0) получен интервал (от 0.5 до 0) очень низких зарядов, который свидетельствует о том, что структура этого минерала должна быть действительно весьма конденсированной, представленной каркасом из атомов As, Fe и O. Известно, что высокозарядные мышьяковистые радикалы $[As^{3+}O_2]$ (заряд −1), $[As^{3+}_4O_9]$ (заряд −1.5) и $[As^{3+}_2O_5]$ (заряд −2) отвечают собственно цепочечным и островным структурам соответственных соединений трехвалентного мышьяка.

Рефрактометрический метод структурного анализа позволяет прогнозировать координацию атомов в кристаллической решетке минерала [2, 3]. Экспериментальная рефракция лазаренкоита, определенная с учетом его общей формулы, показателей преломления и рентгеновской плотности, оказалась равной 128.0 см^3. В табл. 1 представлены величины аддитивной рефракции минерала, рассчитанные как суммы входящих в его состав окислов при различной координации металлов (5 вариантов). При этом рефракция молекулярной воды (3.60) опреде-

лена по графику ее зависимости от частоты валентных колебаний в ИК спектре минерала [2, 4]. Видно, что наилучшая сходимость экспериментальной рефракции лазаренкоита характерна для вариантов IV и V, т. е. для случаев, когда координация As^{3+} близка к 3 (искаженный октаэдр, показанный ИК спектром минерала), а координация двухвалентных металлов 7 или 8.

Для дальнейшего выбора более вероятного структурного мотива лазаренкоита были использованы экспериментально полученные оптические свойства минерала (показатели преломления, оптический знак, угол $2V$, оптическая ориентировка), а также представление о псевдогексагональной ячейке, цепочечном мотиве в каркасной структуре и координации As^{3+} в виде искаженных октаэдров. Поиск структурной модели был проведен путем расчета поляризуемости атомов и связей в структуре минерала в направлении осей *A*, *B* и *C* [2]. При этом было учтено, что среди структур сложных окислов с цепочечноподобным мотивом из октаэдров главного атома и с гексагональной упаковкой известны гетит, брукит, псевдобрукит и производные от них структуры. В первую очередь были проанализированы отношения параметров элементарных ячеек этих структур и лазаренкоита (для двух установок осей: лазаренкоит I с a_0= =12.64 и лазаренкоит II с a_0=21.8).

Таблица 1

Типы координации и величины рефракции соединений (R)

Варианты	Координация	*R*, см³
1	As^{3+}_6, Fe^{3+}_6, Fe^{2+}_6, Ca^{2+}_6	121.1
2	As^{3+}_8, Fe^{3+}_8, Fe^{2+}_4, Ca^{2+}_4	123.8
3	As^{3+}_8, Fe^{3+}_4, Fe^{2+}_6, Ca^{2+}_6	129.0
4	As^{3+}_3, Fe^{3+}_4, Fe^{2+}_5, Ca^{2+}_5	127.7
5	As^{3+}_3, Fe^{3+}_4, Fe^{2+}_7, Ca^{2+}_8	128.3

В табл. 2 приведены полученные результаты, из которых следует, что в случае первой установки осей для лазаренкоита отношения параметров элементарной ячейки наиболее близки к гётитовым и отклонения скорее всего связаны со значительным искажением мышьяковых октаэдров в новом минерале. В случае второй установки осей отдельные отношения параметров коррелируются с брукитовыми и псевдобрукитовыми. Отсюда для расчета поляризуемости кристалла в направлениях осей *A*, *B* и *C* и выбора возможной структурной модели лазаренкоита были использованы модели структур по типу гётита, брукита и псевдобрукита.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек (в Å) и их отношения

Минерал	a_0	b_0	c_0	a_0/b_0	c_0/b_0
Лазаренкоит I	12.6	21.8	8.40	0.57	0.38
Лазаренкоит II	21.8	12.6	8.40	1.73	0.69
Гётит	4.65	10.0	3.04	0.46	0.30
Брукит	9.18	5.5	5.20	1.70	0.94
Псевдобрукит	9.80	10.00	3.70	0.98	0.37

Для гётитовой модели с прямыми сдвоенными цепочками октаэдров характерны четыре общих ребра октаэдра и принадлежность каждой вершины трем октаэдрам. Между сдвоенными цепочками остается трубчатое пространство толщиной в ребро октаэдра и шириной в два октаэдра. На часть цепочки в два октаэдра приходится пустое пространство в 4—8 октаэдров, где могут разместиться молекулы воды и атомы кальция и железа. Лазаренкоитовый радикал $[Me_4O_7]$ с уменьшенным на 1/4 числом атомов кислорода и связей, приходящихся на один металл, по сравнению с гётитовым радикалом $[MeO_2]$ образуется за счет дополнительных связей кислорода с двухвалентными атомами, входящими в состав нового минерала (Ca и Fe^{2+}).

Брукитовая модель, как известно, характеризуется зигзагообразными цепочками, параллельными оси *C* и соединенными в прерывистые слои. Октаэдры имеют по три общих ребра, а каждая вершина их поделена на три. Молекулы

воды и высоко координированные двухвалентные атомы могут разместиться в выступах цепей, скрепляя их.

Структура псевдобрукита представлена каркасом искаженных октаэдров, имеющих разное число общих ребер (4 и 6). Выделяются зигзагообразные цепи, параллельные A из октаэдров с общими ребрами, и цепи, параллельные C из октаэдров, связанных общими вершинами.

В дальнейшем при выборе одной из трех описанных структур было сделано допущение о существовании в ней ионно-ковалентных связей As—O, Fe—O и Ca—O и отсутствии связей типа As—As, Fe—Fe и т. д. Зная количество связей в октаэдрическом мотиве гётита, брукита и псевдобрукита, их конкретное расположение в атомносвязевых ядрах, т. е. плотность расположения атомов и связей в данном направлении, а также средний угол между направлением связи и ряда, были получены обобщенные формулы для расчета электронной поляризуемости структур (α) по осям A, B, C (табл. 3). Значения атомных и связевых поляризуемостей для соответствующих атомов взяты из известных работ [1, 2].

Таблица 3

Обобщенные формулы для расчета поляризуемости структур минералов по осям A, B и C

Гётит	Брукит	Псевдобрукит
$\alpha_A = (x + y \cdot \cos 56°)/32$	$\alpha_A = (x + y \cdot \cos 60°)/26$	$\alpha_A = (x + y \cdot \cos 53°)/22$
$\alpha_B = (x + y \cdot \cos 47°)/24$	$\alpha_B = (x + y \cdot \cos 54°)/16$	$\alpha_B = (x + y \cdot \cos 66°)/38$
$\alpha_C = (x + y \cdot \cos 36°)/24$	$\alpha_C = (x + y \cdot \cos 60°)/24$	$\alpha_C = (x + y \cdot \cos 52°)/28$

Суммарные поляризуемости атомов (x) и связей (y) элементарной ячейки лазаренкоита при $z=10$ соответственно равны 290.5 и 636.0 Å^3. Эти данные и приведенные обобщенные формулы позволили рассчитать оптические свойства нового минерала в гётитовом, брукитовом и псевдобрукитовом структурных вариантах (табл. 4). Расчеты показали, что вычисленная оптическая ориентировка полностью совпадает с экспериментальной для лазаренкоита в случае лишь гётитовой структурной модели минерала. То же самое относится к оптическому знаку и величине угла $2V$.

Таблица 4

Результаты расчета оптических свойств лазаренкоита для разных структурных моделей

Оси	Структурные модели								
	гётитовая			брукитовая			псевдобрукитовая		
	α, Å^3	оптическая ориентировка	оптический знак, $2V$	α, Å^3	оптическая ориентировка	оптический знак, $2V$	α, Å^3	оптическая ориентировка	оптический знак, $2V$
A	17.9	Np	(—) 54°	23.4	Np	(+) 40°	30.6	Ng	(—) 76°
B	30.2	Nm		41.5	Ng		14.5	Np	
C	33.5	Ng		25.4	Nm		24.4	Nm	

Таким образом, использованный в данном исследовании метод структурной рефрактометрии и проведенные на его основе расчеты позволяют полагать, что наиболее вероятный архитектурный мотив гётитоподобной структуры лазаренкоита составляют сдвоенные почти прямые цепочки из сильно искаженных октаэдров As^{3+} и Fe^{3+}, которые скрепляются восьми- или семивершинниками Ca и Fe^{2+}, а также молекулами воды с сильными водородными связями. Параметр псевдогексагональной элементарной ячейки минерала a_0 однозначно равен 12.64 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порошина И. А. Оценка показателя преломления кристаллов по кристаллографическим данным. — ЗВМО, 1976, ч. 105, вып. 3, с. 361—368.
2. Порошина И. А. Определение элементов структуры силикатов методами кристаллооптики и рефрактометрии. — Автореф. канд. дис. М., 1979. 15 с.
3. Порошина И. А. К развитию рефрактометрического метода определения координации атомов. — ЖФХ, 1980, т. 54, № 5.
4. Яхонтова Л. К., Плюснина И. И. Новый минерал — лазаренкоит. — Минер. журн., 1981, т. 3, № 3, с. 92—96.

С. А. Руденко, М. А. Иванов, В. А. Романов

К ДИСКУССИИ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ПИСЬМЕННЫХ ГРАНИТОВ В ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛАХ

Проблема генезиса письменных (графических) пород пегматитовых жил всегда была одной из важнейших в дискуссии о происхождении гранитных пегматитов. Однако в последнее время ее значимость возросла еще в большей степени, о чем можно судить, проследив эволюцию представлений о генезисе пегматитов в целом. Если сорок—сорок пять лет тому назад в отечественной науке господствовало представление о пегматитах как продуктах последовательной кристаллизации остаточного пегматитового расплава — раствора, то в настоящее время мы имеем совершенно иную картину. Почти общепринятой стала точка зрения о том, что в становлении пегматитов значительную роль играют процессы перекристаллизации и метасоматоза. При этом, по мнению одних исследователей, образование пегматитов полностью связано с этими процессами (А. Н. Заварицкий, Н. М. Успенский, В. Д. Никитин, С. Д. Дмитриев, Ю. И. Захаров, А. Я. Лунц, Ю. Б. Марин, Ю. Е. Рыцк, Ю. М. Соколов, отчасти П. П. Боровиков, В. В. Гордиенко и др.), этих же взглядов придерживаются авторы статьи, по мнению других, только графические породы пегматитовых тел кристаллизуются из расплава, а остальные породы (апографические, блоковые и пегматоидные) являются продуктом их перекристаллизации (Д. С. Коржинский, В. С. Соболев, А. И. Гинзбург, Л. Л. Гродницкий, Ю. А. Долгов, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин, Н. А. Солодов, Б. М. Шмакин, отчасти П. П. Боровиков и В. В. Гордиенко и др.).

Кроме того, в последнее время появились высказывания о возможности образования пегматитов (а следовательно, и письменных гранитов) разными путями: в результате магматического, метаморфического и метасоматического процессов (*гетерогенность пегматитов*).

Итак, даже самый краткий обзор развития взглядов на генезис пегматитов подтверждает справедливость выдвинутого выше тезиса.

Возвращаясь к существу статьи, напомним, что известны три точки зрения на генезис письменных пород пегматитов. Согласно первой из них, эти породы возникают в результате одновременной кристаллизации кварца и полевых шпатов из магматического расплава [19]. В последнее время такой генезис письменных гранитов обосновывали Б. В. Чесноков [20], И. Т. Бакуменко [1], Г. Г. Родионов [13] и некоторые другие авторы.

Согласно второй точки зрения, письменные породы возникают в результате *частичного замещения кварцем полевых шпатов. В свое время ее активно защищали* Е. Е. Уолстром [22] и Ф. К. Дрешер-Каден [21].

Наконец, в-третьих, обосновывалось представление о возникновении письменных пород в результате перекристаллизации аплитов или гранитов [2, 3, 6, 8, 15, 17, 18 и др.].

Вторая точка зрения в последующем практически не получила развития и дальше мы ее не обсуждаем. Напротив, после работ Д. С. Коржинского [4] и В. Д. Никитина [7, 8], а также последующих работ украинских геологов — Л. А. Приказчикова [12] и Е. К. Лазаренко и др. [5], достаточно широкое признание нашли представления о переработке первичных письменных структур

во вторичные (апографические или неяснографические) в твердом состоянии. Эти явления мы также обсуждать не будем.

Решение задачи происхождения пород письменной структуры, на наш взгляд, возможно двумя путями. С одной стороны, надо всесторонне изучить позицию пород письменной структуры в пегматитовых телах и их соотношение с другими породами, с другой — рассмотреть особенности строения и разрастания минеральных индивидов полевого шпата, заключающего вростки кварца.

В свое время еще В. Д. Никитин [7, 8] поставил вопрос о том, что о генезисе пород пегматитовых тел (включая письменные граниты) нельзя судить, опираясь только на примеры отчетливо дифференцированных жил с прямой зональностью, а необходимо принимать во внимание все разнообразие текстурных особенностей пегматитов. В этом отношении особенно информативны такие пегматитовые тела, в составе которых значительная доля материала представлена аплитами, гранитами или пегматоидными гранитами. Сюда можно отнести многочисленные пегматитовые жилы керамической формации, особенно распространенные в пределах Балтийского щита и на Украине, многие слюдоносные пегматиты Восточной Сибири, разнообразные хрусталеносные пегматиты и особенно жилы Кочкарского пегматитового поля на Урале [10, 11]. В этих пегматитах кристаллы полевых шпатов, заключающие типичные ихтиоглипты кварца, часто располагаются в гранитах в виде цепочек (рис. 1, *а*), причем такие цепочки и зоны пород письменной структуры протягиваются в гранитах зачастую косо по отношению к контактам тел (рис. 1, *б*).

Нередко письменные граниты являются (наряду с блоковыми и пегматоидными породами) составной частью собственно пегматитовых зон в гранитах, причем эти зоны не выходят за пределы тел гранитов, имеют разную ориентировку, а иногда располагаются по сетчатому рисунку (рис. 1, *в*). Характерно также, что грани письменных монокристаллов шпатов, расположенных в гранитах, а часто и цепочки кристаллов в целом занимают секущее положение по отношению к полосчатости гранитов и, таким образом, явно не относятся к порфировым вкрапленникам. Встречаются случаи нахождения пород письменной структуры в приконтактовых частях жил, а гранитов (или аплитов) — в срединных частях. Кроме того, известны примеры, когда кристаллы шпатов письменной структуры обнаруживаются в гнейсах вмещающих пегматитовые тела, располагаясь в них на продолжении зон письменной структуры. Перечисленные особенности пород письменной структуры лучше согласуются с представлением об образовании их путем перекристаллизации гранитов или аплитов.

Вместе с тем хотелось бы привлечь внимание читателя к явлениям, проливающим на генезис письменных гранитов дополнительный свет. К этим явлениям, еще не нашедшим достаточно полного отражения в литературе о пегматитах, относятся случаи разрастания письменных кристаллов среди так называемых внутрипегматитовых даек и тектонитов (рис. 2).

Внутрипегматитовые дайки [16], обнаруженные во многих участках Мамско-Чуйской пегматитовой провинции, представляют собой такие жильные породы (мощностью от 5 см до 10—15 и более м), которые пересекают более ранние по времени образования породы пегматитовых тел и вместе с тем вовлекаются в переработку (вместе с вмещающей их массой пегматита) в период формирования более поздних пород. Так, например, дайки рассекают пегматоидный гранит (ортотектит). Позднее образуется пегматит письменной структуры, причем индивиды разрастаются как среди пегматоидного гранита, так и среди пересекающего его дайкового гранита, как бы замещая эти породы (рис. 2, *а*, *б*). В результате отдельные индивиды письменных кристаллов наполовину располагаются в пегматоидном граните, а наполовину — в дайке. Они могут достигать очень больших размеров — до 1—3 м в поперечнике (рис. 3).

Обратимся теперь к внутрипегматитовым тектонитам, название которых отражает способ их образования [14]. Внешне тектониты напоминают интрузивные дайки, так как залегают в пегматитах чаще всего в виде жилообразных тел, характеризующихся довольно резкими и четкими контактами. Размеры этих тел по протяженности варьируют от 1 до 50 м, а по мощности от 0.01 до 1 м и более. В их формировании можно выделить две стадии. Сначала породы пегматита дробились с образованием катаклазитов (реже милонитов). Затем раздробленный

материал подвергался перекристаллизации. При пересечении зонами тектонитов крупных минеральных индивидов пегматитов, внутри зон нередко наблюдаются несколько развернутые друг относительно друга блоки («обломки») этих индивидов.

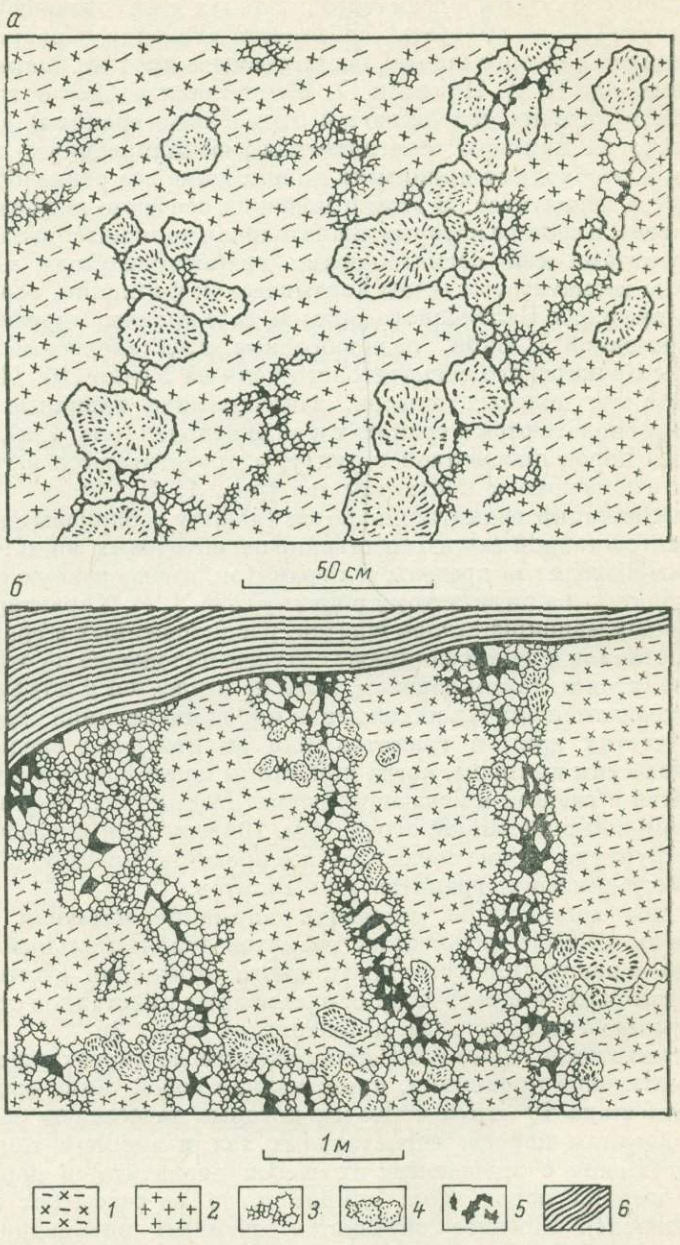


Рис. 1. Особенности развития пород графической структуры в пегматитовых телах Мамско-Чуйского района.

а — цепочечное расположение кристаллов полевых шпатов (преимущественно калиевых) в граните (жила 71, голец Попутный, Больше-Северное пегматитовое поле); *б* — зоны пегматита (с участками письменной структуры) в граните, ориентированные под большим углом к контакту пегматитового тела с гнейсами (жила 126, голец Северный, Витимское пегматитовое поле); *в* — петлеобразное расположение зон пегматита в граните (жила 71, голец Попутный, Больше-Северное пегматитовое поле) *1* — пегматоидный гранит полосчатой текстуры; *2* — гранит; *3* — полевые шпаты; *4* — полевые шпаты с ихтиоглиптами кварца; *5* — кварц; *6* — гнейсы.

Тектониты возникают в разные периоды становления пегматитов, образуя несколько генераций. Особенно привлекают к себе внимание зоны одной из ранних генераций тектонитов, которые вовлекаются в переработку в период формирования пегматита графической структуры (рис. 2, *в*, *г*). Здесь мы наблюдаем

появление среди тектонитов отдельных крупных бластокристаллов полевых шпатов, часто заключающих вростки кварца или новообразования крупнокристаллического материала (в том числе и письменной структуры) в виде ветвящихся зон, приуроченных к контактам тектонитов с гранитами или расположенных целиком внутри тектонитов. Примечательно, что бластокристаллы этих зон не несут следов тех деформаций, которые столь свойственны тектонитам.

Итак, наличие внутрипегматитовых даек и тектонитов в пегматитах и особенности их соотношений с породами письменной структуры являются дополнительным свидетельством образования письменных гранитов не из расплава, а путем переработки твердого субстрата.

Теперь целесообразно уделить внимание особенностям строения и механизму разрастания кристаллов полевого шпата письменной структуры, т. е. рассмот-

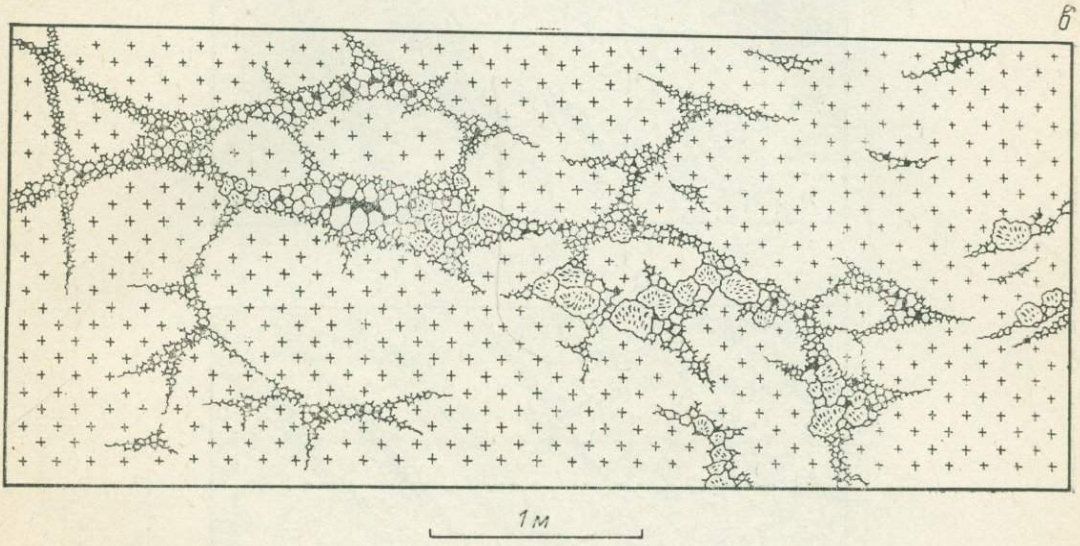


Рис. 1 (*продолжение*).

реть проблему на уровне индивидов. Остановимся сначала на том варианте механизма образования письменных гранитов, который предложил В. Д. Никитин [8]. Он пришел к заключению, что первоначально при перекристаллизации гранитов или аплитов разрастаются полевые шпаты, в которых зерна кварца остаются в виде пойкилитовых включений. В последующем кварц этих включений переоткладывается по системам трещин спайности или отдельности в кристаллах шпатов с образованием письменной структуры.

В качестве одного из оснований для такого взгляда служила следующая особенность сростков: в пределах монокристальных зерен полевых шпатов все вростки кварца были нередко ориентированы своим удлинением одинаково. Отсюда возник вывод о том, что пространственное положение вростков кварца не контролируется направлениями развития пирамид роста полевых шпатов. Однако дальнейшее исследование керамических, слюдоносных и хрусталеносных пегматитов показало, что здесь обнаруживаются примеры зонального строения индивидов полевых шпатов. Эти примеры, равно как и детальное изучение зональных кристаллов заведомо метасоматического генезиса (мусковита, турмалина и других минералов), свидетельствуют о том, что минералам, формирующимся в твердых средах (бластокристаллам и метакристаллам), чрезвычайно свойственно разрастание в одну сторону от центра зарождения. Это связано с неоднородностью тектонической проработки субстрата. В результате такого одностороннего роста в бласто- и метакристаллах оказывается развитой одна главная пирамида роста, а смежные с ней пирамиды развиты слабо или отсутствуют вовсе. Именно на этой основе можно объяснить одинаковую пространственную ориентировку удлиненных письменных вростков кварца в кристаллах шпатов, не привлекая гипотезу о позднем разрастании кварца. Вместе с тем в слюдоносных пегматитах нами обнаружены полевые шпаты отчетливо зональ-

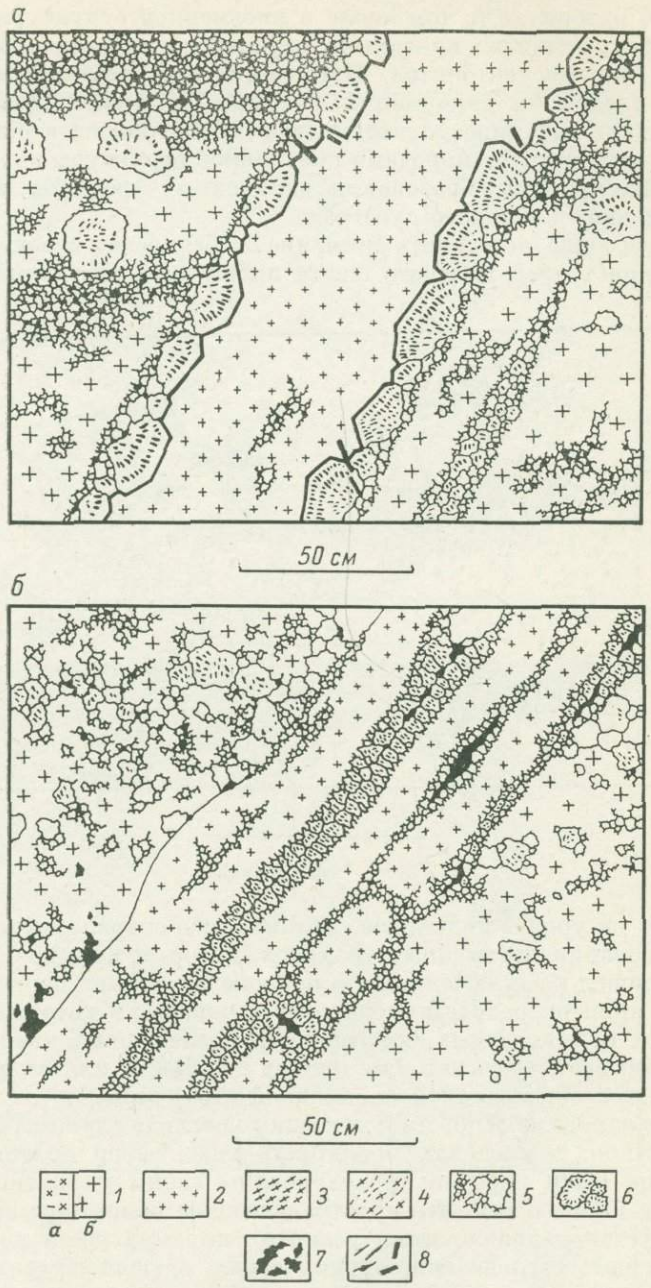


Рис. 2. Соотношения графических пегматитов Мамско-Чуйского района с внутрипегматитовыми дайками и внутрипегматитовыми тектонитами (по данным М. А. Иванова и М. Н. Мурашко).

а — срастки кристаллов полевых шпатов (преимущественно калиевых) с ихтиоглиптами кварца на контактах внутрипегматитовой дайки с пегматоидным гранитом (левобережье ручья Ново-Старательского, Колотовское пегматитовое поле); *б* — петлеобразное расположение пегматита графической структуры в граните внутрипегматитовой дайки и в пегматоидном граните (жила 147, голец Буреломный-II, Брамья); *в* — идиоморфные кристаллы полевых шпатов (преимущественно калиевых) с ихтиоглиптами кварца в зоне внутрипегматитовых тектонитов (южный отрог гольца Могучего, Колотовское пегматитовое поле); *г* — графические пегматиты в зоне внутрипегматитовых тектонитов, развитых среди пегматоидных гранитов. *1* — пегматоидный гранит (*а* — полосчатой текстуры; *б* — массивной текстуры); *2* — гранит; *3* — внутрипегматитовый тектонит; *4* — внутрипегматитовый тектонит с реликтами деформированного биотита; *5* — полевой шпат; *6* — полевой шпат с ихтиоглиптами кварца; *7* — кварц; *8* — биотит.

ного строения, в которых письменные вростки кварца разрастаются в соответствии с развитием пирамид роста шпатов (рис. 4).

Об одновременном росте полевых шпатов и кварца в письменных гранитах Мамско-Чуйской провинции с несомненностью указывает один из фрагментов строения жилы 2 Чуйского месторождения. Здесь зоны письменного строения чередуются с зонами, лишенными кварцевых вростков, причем эти зоны пере-

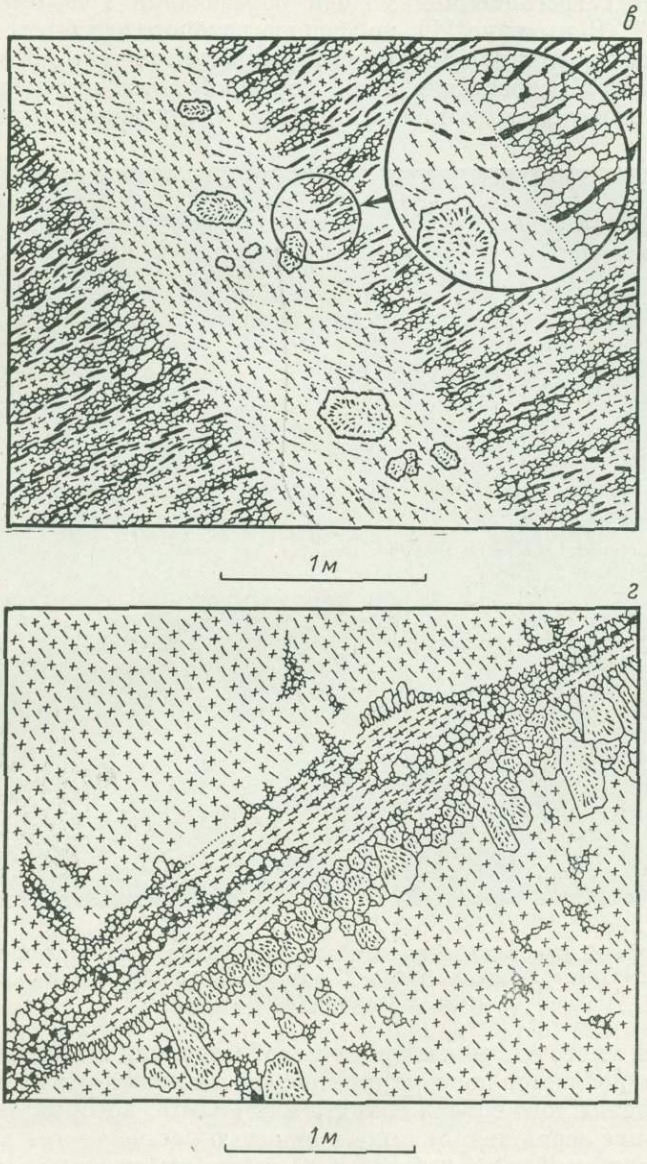


Рис. 2 (*продолжение*).

ходят из одного индивида в другой. Такие переходы выявлены не только для одноименных полевых шпатов, но и для соседствующих индивидов плагиоклаза и калиевого полевого шпата.

Итак, секториальное строение индивидов слагающих породы письменной структуры, а также наличие индукционной штриховки на поверхности сросшихся минералов однозначно свидетельствуют об одновременном росте полевого шпата и кварца. Однако вслед за этим выводом нельзя автоматически делать другой: письменные граниты являются продуктом эвтектической кристаллизации расплава. Такому выводу противоречат текстурные особенности пегматитовых тел, рассмотренные ранее. Вместе с тем явление одновременного роста

полевых шпатов и кварца не противоречит модели образования письменных гранитов путем собирательной перекристаллизации [15]. В этой связи уместно вспомнить явление возникновения типичной индукционной штриховки на поверхности соприкосновения совместно разрастающихся крупных порфиробластов альмандина в кристаллических сланцах или между индивидами гроссуляра в друзах перекристаллизации мелкозернистых масс граната в скарнах. Однако против сегрегационной модели образования графических срастаний возражает И. Т. Бакуменко [1], по мнению которого трудно допустить полное растворение всех различно ориентированных зерен кварца исходной мелкозернистой породы при разрастании в ней порфиробластов письменного строения. В противовес этому мнению можно привести следующие аргументы.

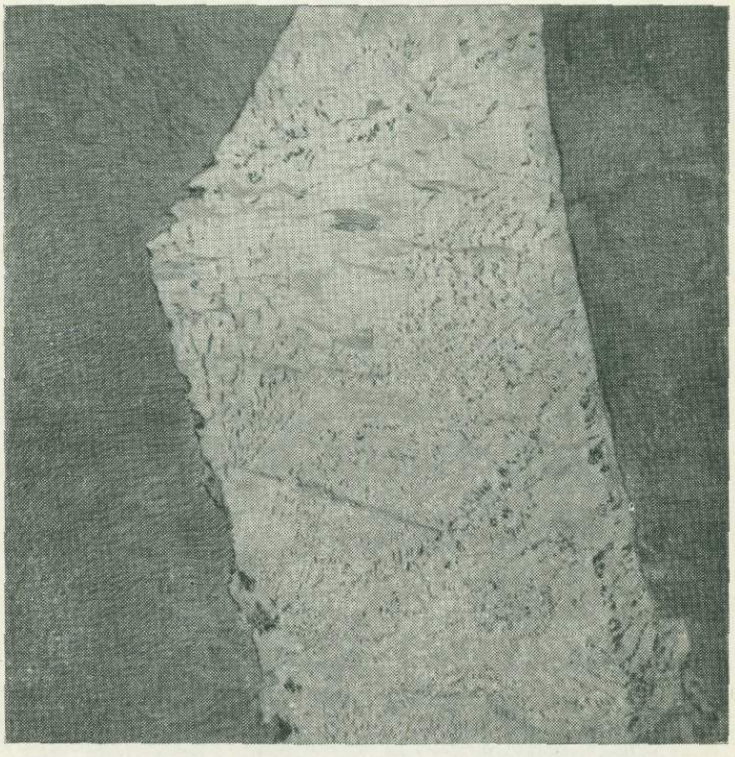


Рис. 3. Идиоморфный кристалл калиевого полевого шпата с ихтиоглиптами кварца в гранитах внутрипегматитовой дайки (жила 27, голец Валежный, Колотовское пегматитовое поле, Мамско-Чуйский район).

1. Известны многочисленные примеры «образования в гранитах или аплитах крупных порфиробластов полевых шпатов, совсем лишенных включений кварца. Значит, в пределах того объема гранита или аплита, который занимают порфибласты, мелкие зерна кварца были полностью растворены, а вещество кварца вынесено за пределы порфиробластов. С таким же успехом может произойти растворение зерен кварца, необходимое для роста порфиробластов полевого шпата письменного строения» [15, с. 14].

2. В пегматитовых жилах встречаются монокристаллы шпатов письменного строения, описанные В. Д. Никитиным [8], которые наряду с типичными ихтиоглиптами, а иногда и в их отсутствии (разновидность пойкилитового типа) содержат многочисленные мелкие изометричные зерна кварца. Это явление соответствует случаям, когда при собирательной перекристаллизации почти все зерна кварца исходной породы не растворяются, т. е. удовлетворяется требование, предъявляемое И. Т. Бакуменко к сегрегационной модели становления пегматитов.

3. Установлены явления преобразования мелких первичных ихтиоглиптов кварца в более крупные вдоль петлеобразной системы зон в монокристальных

зернах полевых шпатов [9], что непосредственно свидетельствует о возможности разрастания ихтиоглиптов в твердой среде.

Таким образом, обобщение данных по текстуре пегматитовых тел, изучение соотношений внутрипегматитовых даек и тектонитов с породами пегматитовых

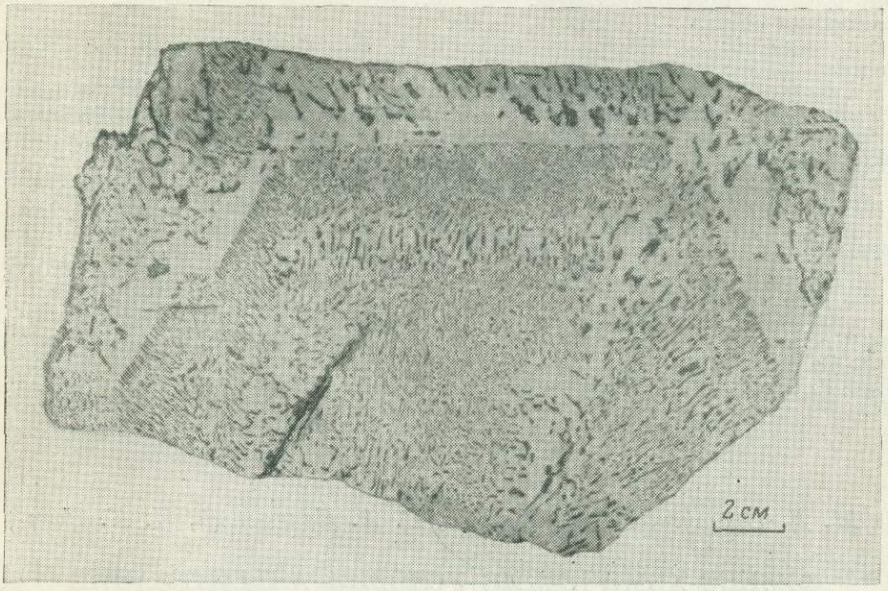


Рис. 4. Зональный кристалл калиевого полевого шпата с ихтиоглиптами кварца (жила 64а, голец Северный, Витимское пегматитовое поле, Мамско-Чуйский район).

тел и анализ особенностей минеральных индивидов и агрегатов письменных гранитов дают основание отдать предпочтение гипотезе образования пород письменной структуры в пегматитах путем собирательной перекристаллизации гранитов или аплитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакуменко И. Т. Закономерные кварц-полевошпатовые срастания в пегматитах и их генезис. М., 1966. 169 с.
2. Заварицкий А. Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского заповедника и его копей. М., 1939, 318 с.
3. Заварицкий А. Н. О пегматитах как образованиях промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами. — ЗВМО, 1947, № 1, с. 37—50.
4. Коржинский Д. С. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири. — В кн.: Слюды СССР. М., 1937, с. 93—114.
5. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов. Львов, 1973. 359 с.
6. Марин Ю. Б. Варианты собирательной перекристаллизации породообразующих минералов гранитов в связи с особенностями возникновения разных типов пегматитовых пород. — В кн.: Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка). Л., 1972, с. 272—282.
7. Никитин В. Д. К теории генезиса пегматитов. — Зап. ЛГИ, 1955, т. 30, вып. 2, с. 44—117.
8. Никитин В. Д. Строение и генезис письменных гранитов в пегматитовых жилах. — Зап. ЛГИ, 1958, т. 33, вып. 2, с. 148—182.
9. Никитин В. Д. Пегматитовые месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., 1968, с. 84—151.
10. Никитин В. Д., Руденко С. А., Эшкин В. Ю. К генезису хрусталеносных пегматитов Урала. — Зап. ЛГИ, 1967, т. 52, вып. 2, с. 11—19.
11. Никитин В. Д., Руденко С. А., Эшкин В. Ю. Типы хрусталеносных пегматитов Урала и условия их образования. — В кн.: Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка). Л., 1972, с. 151—159.
12. Приказчиков Л. А. О явлениях перекристаллизации и замещения в пегматитовых телах Волыни. — В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. Докл. сов. геол. на XXII сессии МГК. М., 1965, с. 215—221.
13. Родионов Г. Г. Основные особенности генезиса пегматитов. — В кн.: Мусковитовые пегматиты СССР. Л., 1975, с. 63—72.

14. Романов В. А., Иванов М. А., Руденко С. А. Внутрипегматитовые тектониты и их генетическое значение (на примере слюдоносных пегматитов Мамско-Чуйской провинции). — В кн.: Геология, поиски и разведка нерудных полезных ископаемых. Л., 1976, вып. 2, с. 48—52.
15. Руденко С. А. Развитие учения о генезисе пегматитов в трудах ученых школы Ленинградского горного института. — В кн.: Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка). Л., 1972, с. 3—29.
16. Руденко С. А., Мораховский В. Н., Романов В. А. Пегматиты и дайки. — ЗВМО, 1975, ч. 104, вып. 6, с. 723—727.
17. Руденко С. А., Романов В. А., Иванов М. А. О происхождении параллельно-шестоватых агрегатов и письменных структур в жилах керамических и слюдоносных пегматитов. — В кн.: Геология, поиски и разведка нерудных полезных ископаемых. Л., 1978, вып. 4, с. 3—12.
18. Успенский Н. М. О генезисе пегматитов Золотой горы. — Сов. геол., 1945, сб. 4, с. 93—98.
19. Ферсман А. Е. Письменная структура гранитных пегматитов. — В кн.: Избранные труды. Т. VI. Пегматиты. М., 1960, с. 645—658.
20. Чесноков Б. В. К вопросу о строении письменных гранитов. — ЗВМО, 1963, ч. 92, вып. 3.
21. Drescher—Kaden F. K. Die Feldspat—Quarz—Reaktionsgefüge der Granite und Gneise und ihre genetische Bedeutung. — Min. und Petr. in Einzeldarstellungen, 1948, Bd 1, S. 259.
22. Wahlstrom E. E. Graphic granite. — Amer. Miner., 1939, v. 24, N 11, p. 681—698.

М. Д. Братусь, И. М. Наумко, В. А. Калюжный, П. К. Вовк

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ АЛЬБИТИЗАЦИИ В ЗАНОРЫШЕВЫХ ПЕГМАТИТАХ ВОЛЫНИ

Формирование минерального состава пегматитов представляет собой сложный и многоступенчатый процесс. Особое место в этом процессе принадлежит альбитизации, на что, по-видимому впервые, обратил внимание А. Е. Ферсман [21].

В занорышевых (камерных) пегматитах Волыни альбит образуется как метасоматическим путем, так и в результате свободного роста, нарастая на микроклин, реже кварц. В зоне выщелачивания и перекристаллизации часто формируются породы, почти полностью состоящие из альбита (альбититы), преимущественно метасоматического генезиса. В занорышевой области и реже в зоне выщелачивания и перекристаллизации альбит вначале образуется метасоматически обычно в виде радиально-лучистых агрегатов, а затем свободно дорастает в полости.

В морфологическом аспекте выделяются три типа кристаллов альбита. Кристаллы первого типа (рис. 1) характеризуются бедным огранением: M {010}, P {001}, y {$\bar{2}$01}, x {$\bar{1}$01}. Они обычно толстотаблитчаты по второму пинакоиду, реже встречаются индивиды изометрического или незначительно вытянутого по [100] или [010] обликов. Кристаллы этого типа образуются метасоматическим путем и распространены в зоне выщелачивания и перекристаллизации. Морфология двух остальных типов детально изучалась ранее [8]. Индивиды второго типа вытянуты по зоне (010) (101). Габитусными гранями на них являются M {010}, x {$\bar{1}$01}, p {$\bar{1}$11}, o {$\bar{1}\bar{1}$1}, к которым обычно присоединяются P {001}, l {110}, T {1$\bar{1}$0}, y {$\bar{2}$01} и др. Эти кристаллы встречаются в различных зонах пегматитовых тел. Они часто нарастают на микроклин-пертит произвольно или эпитаксически и образуются как метасоматически, так и в результате прямой кристаллизации. Кристаллы третьего типа пластинчатые до тонкопластинчатых по {010}. Тонкопластинчатые индивиды (клевеландит) особенно характерны для занорышевой области, однако они встречаются и в зоне выщелачивания и перекристаллизации пегматитовых тел.

К настоящему времени установлены температуры гомогенизации газово-жидких включений в кристаллах альбита второго типа из пегматитов Коростеньского и Корсунь-Новомиргородского плутонов, которые оказались равными 365—300 °С [7, 8]. Также отмечалось [15], что толстотаблитчатый альбит (аль-

бит I) в занорышевых пегматитах Волыни образовался в первый кислотный период послеинверсионной стадии при температурах 600—500 °С, а клевеландит — во второй кислотный период при температурах примерно 400—300 °С.

Нами для выяснения термодинамических и физико-химических условий альбитизации изучались включения в различных морфологических типах альбита.

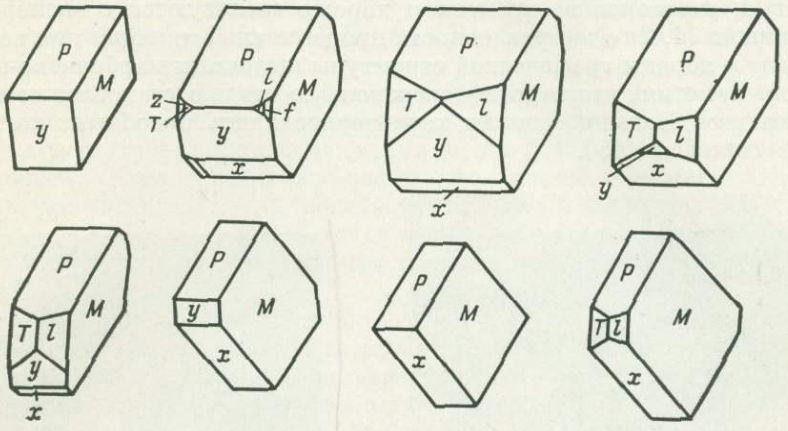


Рис. 1. Морфология кристаллов толстотаблитчатого альбита.

Из кристаллов толстотаблитчатого габитуса вырезались тонкие пластинки параллельно граням второго пинакоида. В других разрезах изучение включений в минерале затруднительно. Расположение включений в плоскостях (010) объясняется нарастанием слоев или субиндивидов на этих гранях [5]. С таким

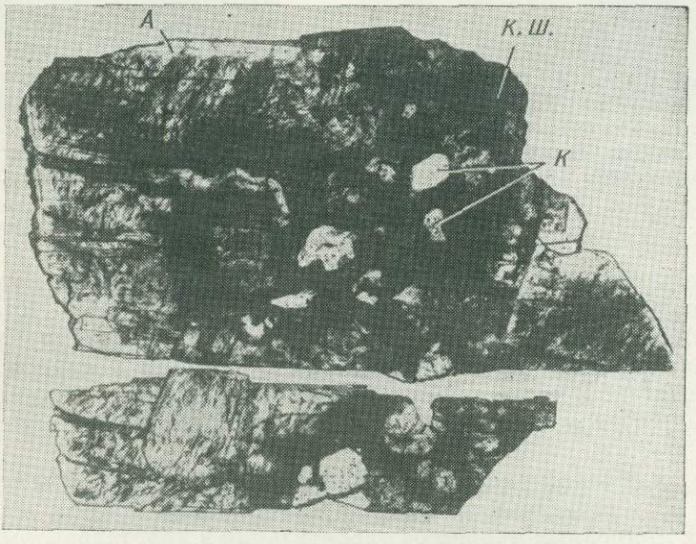


Рис. 2. Особенности внутреннего строения кристаллов толстотаблитчатого альбита в плоскости (010). Увел. 4.

А — альбит; К. Ш. — калишпат; К — кварц.

способом формирования кристаллов связано образование и форма включений. В большинстве случаев включения плоские, удлиненные по [001], их ограничения часто параллельны [001] и [100]. Объемные включения встречаются редко.

В срезах по {010} наблюдается картина внутреннего строения кристаллов толстотаблитчатого альбита. Их центральные части замутнены реликтами калишпата и содержат зерна дымчатого кварца (рис. 2). К периферии кристаллы становятся прозрачными. В периферических частях их наблюдается фиксируе-

мая по зоне микроприсыпок «рубашка» прозрачного альбита мощностью до 1 мм. В ней нами впервые найдены в виде твердых включений игольчатые кристаллики рутила (рис. 3). Диагностика минерала подтверждена микрорентгенометрическим анализом.[1] На толстотаблитчатом альбите нередко нарастают кристаллики фиолетового флюорита и сидерита. Особенности внутреннего строения толстотаблитчатых альбитов указывают на изменения состава альбитизирующих растворов во времени и хорошо согласуются с экспериментальными данными [1, 2] о направленности процесса альбитизации при воздействии на граниты и породы графической структуры щелочных карбонатно-натриевых растворов. Заметим, что в послеинверсионную стадию становления занорышевых пегматитов Волыни флюиды характеризовались подобным, хотя и более сложным составом [15].



Рис. 3. Твердые включения рутила в альбите. Увел. 70.



Рис. 4. Сложные включения углекислоты в альбите. Увел. 300.

G — газовый пузырек; L_1 — жидкая углекислота; L — водный раствор.

Изучение кристаллов альбита толстотаблитчатого облика методами учения *о минералообразующих флюидах* [11] *позволило впервые установить* присутствие в них сложных включений углекислоты. В литературе по пегматитам Волыни, насколько нам известно, описания включений с жидкой CO_2 в альбитах не приводится. В то же время в альбитах из мамских слюдоносных пегматитов жидкая углекислота является постоянным третьим компонентом включений [6].

Находки включений указанного типа в альбитах из занорышевых пегматитов Волыни и их исследования имеют исключительно важное значение для реконструкции природных процессов альбитизации в хрусталеносных пегматитах.

Первичные включения в альбитах, в том числе и с жидкой CO_2 (рис. 4), расположены в плоскости второго пинакоида, чаще в прозрачной зоне минерала, и обычно вытянуты по [001]. Размеры водно-углекислотных включений в среднем равны 0.02—0.06, редко достигают 0.1 мм. Обычно наблюдаемые соотношения фаз при комнатной температуре следующие: $L+L_1+G=40+10+50\%$,[2] т. е. по объему газообразная CO_2 преобладает над жидкой. Для существенно углекислотных включений гомогенного захвата ($L=2—5\%$) характерны температуры частичной гомогенизации в пределах 23—24 °С (плотность газо-

[1] Аналитики З. И. Йорыш и Л. И. Скульская.

[2] Здесь и далее *L* — водный раствор, L_1 — жидкая CO_2, *G* — газовый пузырек, *B* — твердые фазы.

образной CO_2 в этот момент равна 0.217—0.228 г/см³ [10]). Температура гомогенизации сингенетических газово-жидких включений составляет 350 °С. По приведенным исходным данным, давление, рассчитанное по методике, описанной в работе [10], равно 260—270 бар.

Исходя из экспериментальных данных С. Такеноучи и Дж. К. Кеннеди [20] и учитывая наши результаты, находим, что гетерогенизация растворов, из которых кристаллизовался толстотаблитчатый альбит, наступила при температурах порядка 370—330 °С и давлениях 280—260 бар. Содержание углекислоты в растворах достигало порядка 15—18 мол.%. Оно увеличивалось при росте периферийных зон кристаллов.

Замораживанием сложных включений с CO_2 установлено, что в составе газового пузырька преобладает CO_2, возможно присутствие и других газов в количествах, недостаточных для наблюдения за их фазовыми переходами. Фазовые превращения при таянии сопровождаются взаимодействием льда и CO_2 с образованием чистого льда и газгидрата, так как количество CO_2 в весовом отношении меньше, чем воды. Это свидетельствует о сравнительно низком давлении CO_2 во включениях в момент распада газгидрата, равном примерно 20 бар [16].

Кроме включений с видимой жидкой углекислотой в альбите очень широко распространены газовые, жидко-газовые и газово-жидкие включения. Чаще всего они гомогенизируются при температурах 395—380 °С как в жидкую, так и в газовую фазы. В некоторых же жидко-газовых включениях полной гомогенизации не наблюдалось до 540 °С. Глубоким замораживанием появления в последних фазы жидкой CO_2 не установлено.

Наряду с изучением включений в толстотаблитчатых альбитах проведены исследования включений в находящихся в них зернах дымчатого кварца. В последних обнаружены газовые, жидко-газовые и газово-жидкие включения. В них нередко отмечаются твердые фазы минералов-спутников. По газово-жидким включениям в кварце получены температуры гомогенизации, равные 530—490 °С. Для других образцов в таком же кварце $T_{гом}$ включений составляют 410—405 °С. Сопоставление приведенных температур гомогенизации включений в альбите и находящемся в нем дымчатом кварце позволяет констатировать, что в изученном нами случае в температурном интервале 540—410 °С частично имела место одновременная кристаллизация альбита и дымчатого кварца в зоне выщелачивания и перекристаллизации. При снижении температуры и возрастании весового содержания углекислоты в растворах, о чем свидетельствует появление включений с видимой фазой жидкой CO_2, альбитизация происходила с полным выносом кварца из исходной породы.

При исследовании газово-жидких включений в зернах дымчатого кварца, находящихся в толстотаблитчатом альбите, нами наблюдались явления расслоения газового пузырька с появлением новой промежуточной фазы. Для включений с L=70% расслоение наблюдалось в интервале 360—380 °С. Во включениях с L=50% расслоение началось при 380 °С с отделением промежуточной фазы между газовым пузырьком и жидкостью. При 395 °С промежуточная фаза гомогенизировалась в газ. До полной гомогенизации включение не доводилось. На аналогичные явления во включениях в морионе из занорыша обращалось внимание ранее [15]. Наблюдаемые нами явления во включениях в кварце свидетельствуют о разнообразии и сложности фазовых переходов в минералообразующей среде. Они могли иметь место и на более ранних этапах образования альбита совместно с кварцем в зоне выщелачивания и перекристаллизации при температурах 530—410 °С и подтверждают реальную возможность ликвации минералообразующего раствора на сосуществующие несмешивающиеся фазы.

Соотношения температур кристаллизации толстотаблитчатого альбита и дымчатого кварца подтверждают известные представления, обобщенные в [14], о связи альбитизации в зоне выщелачивания и перекристаллизации с перераспределением и транспортировкой кремнезема для образования кристаллов кварца в занорышах пегматитовых тел в постинверсионную стадию.

Температуры гомогенизации включений в альбитах второго морфологического типа изучены ранее [8]. Ниже остановимся на выяснении условий кристаллизации тонкопластинчатых альбитов (третий тип).

В образцах из занорыша наблюдается замещение мориона тонкопластинчатым альбитом (рис. 5). На альбит в свою очередь нарастают корки с головками светло-дымчатого кварца. В последнем установлены различные типы включений. Некоторые существенно газовые включения с $L=10—15\%$ содержат при комнатной температуре жидкую CO_2 до 5—10% объема, в других же жидкая углекислота обнаруживается охлаждением. Многофазовые включения типа $L+G+$ $+B$ содержат анизотропные минералы-спутники, которые занимают 30—50% от объема вакуоли. Газа во включениях присутствует 30—40%. Следует отметить, что и существенно газовые включения содержат твердые фазы минералов-спутников, представленных предположительно альбитом. Наконец, в отдельных трещинах встречаются сингенетические газово-жидкие, существенно газовые и многофазовые включения, что дает основание предполагать наличие гетерогенного состояния минералообразующей среды. Температуры гомогенизации

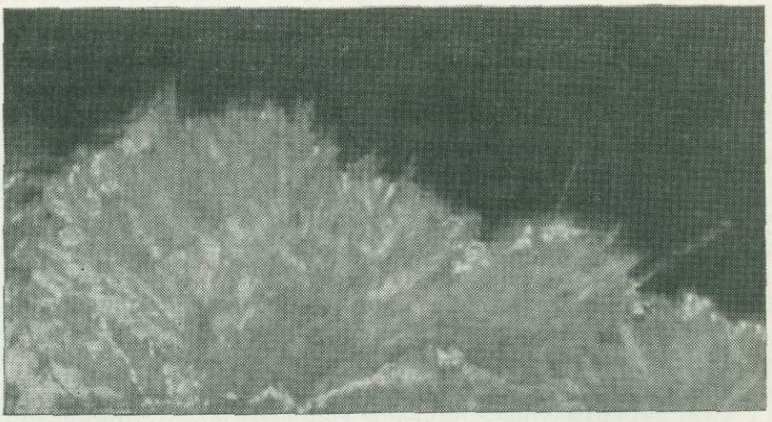


Рис. 5. Замещение мориона альбитом (клевеландитом) в занорыше. Увел. 2.

жидко-газовых включений составляют 310—290 °С в газовую, газово-жидких — — 300—280 °С в жидкую фазы. Изменений в агрегатном состоянии многофазовых включений, переполненных минералами-спутниками, не наблюдалось до температуры 450 °С. Полученные данные позволяют установить нижнюю температурную границу кристаллизации клевеландита в занорышах в 310—280 °С.

Результаты определения температур гомогенизации газово-жидких включений в различных морфологических типах альбита сведены в табл. 1.

Таким образом, наиболее ранними являются толстотаблитчатые альбиты метасоматического генезиса. Температуры гомогенизации включений в них составляют 540—350 °С. В индивидах второго типа, вытянутых по зоне (010).

Таблица 1

Результаты определения температур гомогенизации газово-жидких включений в альбитах из занорышевых пегматитов

Номер образца	Характеристика образца	Температура гомогенизации, °С
375	Толстотаблитчатый альбит из зоны выщелачивания и перекристаллизации	540—350
343	То же	370—340
313	» »	380—315
303	Кристаллы альбита на микроклине из полевошпатовой зоны	365—320
308	Кристаллы альбита, нарастающие на микроклин в зоне выщелачивания	360—350
343	Альбитовая «ребристая» порода из зоны выщелачивания	330—325
334	Клевеландит из занорыша	320—310
468	Альбит-(клевеландит) из зоны выщелачивания и перекристаллизации	290—275
343	Клевеландит из занорыша	330—290
238	Эпитаксический альбит на микроклине из пегматоидной зоны	330—310

(101), включения гомогенизируются при температурах 370—320, а в тонкопластинчатых (клевеландитах) — при 330—270 °С.

На основании имеющихся [8] и полученных нами температурных условий альбитизации (см. табл. 1), а также литературных данных по условиям кристаллизации других минералов в занорышевых пегматитах Волыни [13, 15, 17, 19, 22] можно констатировать следующее. Интенсивная кристаллизация толстотаблитчатого альбита в пегматитовых телах синхронна по температуре с образованием топаза, акцессорного фенакита, зеленого флюорита I и с залечиванием

Таблица 2

Условия кристаллизации ранних минералов постинверсионной стадии в пегматитах Волыни

Минерал	$T_{гом}$, °С	pH	Источник
Топаз	415—370	5.3	[15]
»	380—370	4.5—5.6	[13]
»	Около 400	—	[17]
Фенакит	385—370	4.9—5.3	[19]
Флюорит I зеленый	415—400	5.4	[22]
Включения в «сотовом» кварце	410—380	6.3—6.9	[15]

«сотовых» трещин в кварце (табл. 2). Это позволяет считать, что интенсивность формирования толстотаблитчатого альбита в послеинверсионную стадию развития пегматитов связана с изменением активности щелочей в условиях снижения pH и повышения насыщенности растворов углекислотой. В свете данных о содержании CO_2 в растворе как регуляторе кислотности—щелочности среды [18], а также с учетом информации о величинах pH растворов индивидуальных включений становится очевидным, что в изученном нами интервале температур формирование кристаллов толстотаблитчатого альбита и минералов, перечисленных в табл. 2, сопряжено с одним из кислотных периодов в становлении занорышевых пегматитов Волыни. На завершающих стадиях роста толстотаблитчатых кристаллов растворы также были обогащены CO_2. Свидетельством тому служит нахождение в прозрачной «рубашке» альбита разнонаполненных сложных включений углекислоты с более низкими термодинамическими параметрами захвата. Указанные факты сопоставимы с ранее полученными данными об условиях кристаллизации прозрачного кварца, регенерирующего кристаллы мориона [15].

Состав газовой фазы флюидных включений в альбитах разных морфологических типов определялся масс-спектрометрическим химическим методом. Результаты анализов химического состава газа (табл. 3) показывают, что толстотаблитчатые альбиты характеризуются высоким содержанием углекислоты во включениях, превышающим 80 об.%. Для сравнения определялся состав летучих компонентов включений в выделениях кварца, находящегося внутри кристаллов альбита. Установлено, что в них концентрация CO_2 также достаточно высокая.

В кристаллах альбита из обр. 1- и 2-80, содержащих реликты незамещенного калишпата, углекислота доминирует в газовой фазе; CO_2 также преобладает в выделениях кварца в том же альбите (свыше 90 об.%). В толстотаблитчатых альбитах, полностью заместивших калишпат, содержание углекислоты ниже (около 80 об. %), а в зернах кварца из них оно составляет 63 об.%. Одновременно в газовой фазе повышается концентрация азота. Появление значительных количеств N_2 во включениях в альбите, заместившем калишпат, и сопутствующем кварце (обр. 375—80) может указывать на то, что в данном случае процесс альбитизации проходит дольше во времени и завершается на более поздних стадиях.

Интересно и важно было определить соотношения летучих компонентов включений в других морфологических типах альбита из занорышевых пегматитов Волыни. Оказалось, что в газовой фазе альбита, эпитаксически нарастающего на калиевый полевой шпат, резко преобладает азот (до 88 об.%). В клевеландитах как из занорышевой области, так и из зоны выщелачивания и пере-

Таблица 3

Состав летучих компонентов включений в альбитах различных морфологических типов волынских и мамских пегматитов

(по данным масс-спектрометрического химического анализа)

Номер образца	Морфологические типы альбитов	Соотношение компонентов, об.%				Аналитик
		CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	
	Волынские пегматиты					
1-80	Альбит толстотаблитчатый, не полностью заместивший калишпат графики	91.8	—	8.4	—	Б. Э. Сахно
2-80	Зерна кварца из того же кристалла альбита	95.7	—	4.3	—	Б. Э. Сахно
375-80	Альбит толстотаблитчатый, полностью заместивший калишпат графики	80.2	12.5	7.3	—	И. М. Сворень
375-80	Зерна кварца из того же кристалла альбита	63.2	34.1	2.7	—	Б. Э. Сахно
3-78	Альбит толстотаблитчатый	88.65	10.43	0.92	—	И. М. Сворень
897-80 *	Альбит эпитаксический	9.6	83.2	2.2	—	Б. Э. Сахно
30-76	Альбит (клевеландит) из зоны выщелачивания и перекристаллизации с топазом	37.52	3.16	56.69	2.63	И. М. Сворень
30-76	Альбит (клевеландит) из зоны выщелачивания и перекристаллизации с топазом	34.64	5.79	57.33	2.24	И. М. Сворень
5-80	Альбит (клевеландит) из заторышевой области, замещающий морион	65.97	12.06	19.06	2.91	И. М. Сворень
б/н	Альбит (клевеландит) из заторышевой области (парагенезис со слюдой)	63.07	9.15	27.78	—	И. М. Сворень
	Мамские пегматиты					
376-80	Альбит толстопластинчатый	92.88	2.90	4.22	—	И. М. Сворень
б/н *	То же	93.20	3.69	3.11	—	И. М. Сворень
376-80 *	Альбит столбчатый	94.9	—	5.1	—	Б. Э. Сахно

Примечание. Звездочкой отмечены анализы, пересчитанные без водорода, согласно данным работы [12].

кристаллизации существенно альбитового состава с топазом отмечены высокие содержания метана и его гомологов. Последнее обстоятельство указывает на изменение окислительно-восстановительного потенциала среды в метасоматирующей системе и не исключает возможности синтеза легких алканов из углекислоты при кристаллизации клевеландитов.

Для сравнения были проведены определения состава летучих компонентов включений в ранее описанных столбчатом и пластинчатом альбитах из мамских пегматитов [6]. В обоих морфологических типах обнаружены сложные включения CO_2. Преобладание углекислоты в их газовой фазе (свыше 90 об. %) подтверждается масс-спектрометрическим химическим анализом (см. табл. 3).

Представление о солевом составе минералообразующих флюидов дают анализы водных вытяжек (табл. 4). Растворы включений в толстотаблитчатом альбите характеризуются наряду с высокими содержаниями катиона натрия значительными количествами кальция и магния. Это, очевидно, обязано затруднительному выносу последних в процессе метасоматического роста толстотаблитчатых кристаллов. Во включениях в тонкопластинчатых альбитах (клевеландитах) натрий является практически единственным катионом. Такие соотношения являются отображением температурной эволюции катионной части альбитизирующих растворов. Сравнительно низкие содержания карбонат-иона в растворах включений из толстотаблитчатого альбита, возможно, обусловлены гидролизом сложных карбонатных комплексов с отделением свободной CO_2. В тонкопластинчатых альбитах HCO_3^{1-} и CO_3^{2-} резко преобладают среди анионов,

а также появляется F^{1-}. Повышенными содержаниями фтора в альбитизирующих растворах, по-видимому, объясняется постоянное присутствие в парагенезисах с клевеландитом топазовой минерализации. Наличие клевеландитов, таким образом, можно использовать в качестве важного критерия оценки топазоносности пегматитов.

Таблица 4

Результаты химического анализа водных вытяжек включений в альбитах занорышевых пегматитов Волыни

Компоненты	Альбит толстотаблитчатый из зоны выщелачивания и перекристаллизации		Альбит (клевеландит) из зоны выщелачивания и перекристаллизации в ассоциации с топазом		Альбит (клевеландит) из занорыша	
	мг-экв.	экв. %	мг-экв.	экв. %	мг-экв.	экв. %
Na^{1+}	3.544	33.57	1.380	49.66	0.920	49.07
K^{1+}	0.244	2.31	—	—	—	—
Li^{1+}	—	—	—	—	—	—
Ca^{2+}	1.288	12.21	—	—	—	—
Mg^{2+}	0.244	2.31	—	—	—	—
Σ	5.320	50.40	1.380	49.66	0.920	49.07
Cl^{1-}	1.424	13.49	0.220	7.91	0.100	5.33
SO_4^{2-}	3.600	34.10	0.160	5.75	0.090	4.80
CO_3^{2-}	—	—	0.240	8.63	0.120	6.40
HCO_3^{1-}	0.212	2.01	0.600	21.58	0.560	29.87
F^{1-}	—	—	0.180	6.47	0.085	4.53
Σ	5.236	49.60	1.400	50.34	0.955	50.93

Примечание. Содержания приведены на 1 кг минерала. Аналитики Е. Н. Федусив, И. М. Денега, И. С. Готь.

Отметим также, что в составе водных вытяжек из кристаллов мамского альбита натрий резко «преобладает над остальными катионами, а среди анионов в наибольшем количестве обнаружены CO_3^{2-} и HCO_3^{1-}» [6, с. 85].

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующее заключение.

Наличие в центральных частях кристаллов толстотаблитчатого альбита включений с температурами гомогенизации около 530—540 °С указывает на высокотемпературный генезис части его. Такие условия кристаллизации были доказаны [15] на основании онтогенических взаимоотношений. Высокотемпературная область кристаллизации альбитов в занорышевых пегматитах пока остается слабо изученной и требует дальнейших термобарических и онтогенических исследований. Формирование кристаллов толстотаблитчатого альбита интенсивно происходило при более низких температурах (420—350 °С). Об этом свидетельствуют соотношения центральных замутненных и периферических прозрачных частей кристаллов. Именно в прозрачных частях кристаллов чаще встречаются включения с жидкой углекислотой. Рост кристаллов второго типа, вытянутых по зоне (010) (101), проходил в интервале 370—320 °С. Наиболее низкотемпературными являются кристаллы тонкопластинчатого альбита (клевеландита) с температурами 330—270 °С. Что же касается чисто альбитовых пород (альбититов), то их образование в первую очередь обязано интенсивности и длительности процесса альбитизации. На это указывает наличие существенно альбитовых пород, сложенных как толстотаблитчатыми кристаллами, так и тонкопластинчатыми агрегатами (ребристая порода).

Детальное изучение включений, данные анализов водных вытяжек и газовых анализов указывают на важную роль Na и CO_2 в процессах альбитизации. Подтверждены экспериментальные данные [1, 2, 3, 4, 9] о том, что природными альбитизирующими растворами являются карбонатно-галоидные соли натрия. В результате гидролиза Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ в системе происходит накопление

углекислоты в свободной фазе. Эволюция газового состава альбитизирующих флюидов проявлялась в уменьшении содержания CO_2 в направлении от толстотаблитчатых альбитов к клевеландитам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балицкий В. С. Изменение гранитов и пегматитов под воздействием щелочных кремнеземсодержащих гидротермальных растворов при повышенном давлении. — ДАН СССР, 1966, т. 171, № 5, с. 1175—1178.
2. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение одновременных процессов околополосного метасоматоза и роста кристаллов кварца. — В кн.: Синтез и экспериментальные исследования. Геология месторождений пьезооптического сырья. М., 1970, т. 13, с. 24—32.
3. Берзина А. П., Сотников В. И., Архипенко Д. К. Экспериментальное изучение влияния анионов на гидротермальное изменение калишпата. — Геохимия, 1972, № 6, с. 686—692.
4. Бутузов В. П., Брятов Л. В. Исследование фазовых равновесий части системы H_2O—SiO_2—Na_2CO_3 при высоких температурах и давлениях. — Кристаллография, 1957, т. 2, вып. 5, с. 670—675.
5. Вовк П. К. Рост и морфология кристаллов метасоматического альбита. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 4, с. 453—461.
6. Вовк П. К., Возняк Д. К. Сложные включения CO_2 в кристаллах альбита. — В кн.: Изучение геохимии глубинных растворов по углеродсодержащим реликтам и парагенезисам минералов. Киев, 1967, с. 82—87.
7. Вовк П. К., Братусь М. Д. О полевых шпатах из пегматитов Корсунь-Новомиргородского плутона. — Минерал. сб. Львовск. ун-та, 1969, № 23, вып. 3, с. 302—310.
8. Вовк П. К., Павлишин В. И., Сорокин Ю. Г. Полевые шпаты пегматитов Волыни. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1968, № 22, вып. 1, с. 31—46.
9. Иванов И. П. О природе «альбитизирующих растворов». — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., 1962, с. 92—103.
10. Калюжний В. А. Методи вивчення багатофазових включень у мінералах. Київ, 1960. 168 с.
11. Калюжный В. А. Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах. — В кн.: Материалы комиссии минералогии и геохимии, № 1. Львов, 1961, с. 159—179.
12. Калюжный В. А., Сворень И. М., Платонова Э. Л. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них (по данным масс-спектрометрического химического анализа). — ДАН СССР, 1974, т. 219, № 4, с. 973—976.
13. Лазаренко Е. Е. Новые данные о включениях в топазах Волыни. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1968, № 22, вып. 1, с. 80—82.
14. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. Львов, 1973. 360 с. Авт.: Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г.
15. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія). Київ, 1971. 216 с. Авт.: Калюжний В. А., Возняк Д. К., Гігашвілі Г. С. та ін.
16. Намиот А. Ю., Бондарева М. М. Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостоптехиздат, 1963. 148 с.
17. Наумко И. М., Калюжный В. А. Генетические особенности топаза из зоны выщелачивания и перекристаллизации занорышевых пегматитов Волыни. Минер. журн., 1981, т. 3, № 3, с. 52—62.
18. Наумов Г. В., Миронова О. Ф., Кузьмин М. Б. Углекислота гидротермальных растворов. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., 1972, с. 166—172.
19. Ремешило Б. Г., Вовк П. К. Два типа кристаллов фенакита из камерных пегматитов Волыни. — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 6, с. 1395—1398.
20. Такеноучи С., Кеннеди Дж. К. Бинарная система H_2O—CO_2 при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., 1968, с. 110—136.
21. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. VI. Пегматиты. Т. I. М., 1960. 742 с.
22. Флюорит з камерних пегматитів Волині. — Доп. АН УРСР. Сер. Б., 1971, № 10, с. 884—888. Авт.: Заціха Б. В., Вовк П. К., Павлишин В. І., Куровець М. І.

С. А. Галий, К. М. Бучинская

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ УСТЬ-ПАРНИНСКОГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

Усть-Парнинское полиметаллическое рудопроявление приурочено к площадям развития пород осадочно-вулканогенного комплекса и нижней красноцветной толщи нижнего девона [2, 3, 5, 8]. Комплекс пород, представленных эффузивными породами (порфиритами, базальтами, долеритами) в нижней части толщи и тонкозернистыми песчаниками и конгломератами в верхней, нарушен сбросами субмеридионального и субширотного направлений. К ним приурочены брекчии вмещающих пород, сцементированные кварц-карбонатным материалом.

Рудная минерализация прожилково-вкрапленного типа. Вкрапленные руды приурочены к брекчированным породам и межпокровным и межпластовым зо-

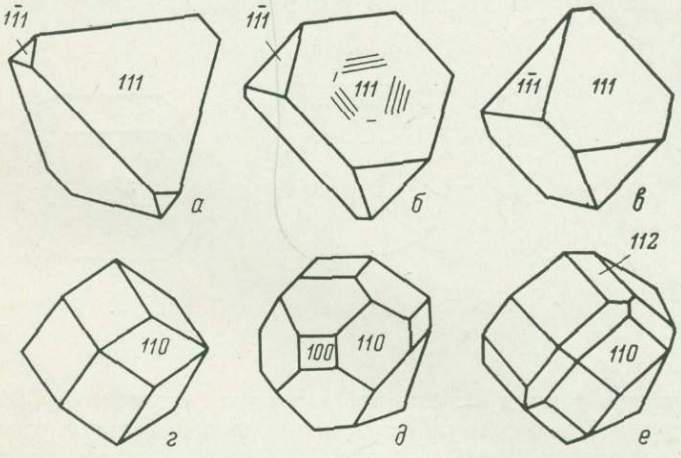


Рис. 1. Габитус кристаллов сфалерита.

нам дробления, жильные — к кварцевым, кварц-кальцитовым и баритовым жилам. Главными рудными минералами являются: галенит, сфалерит и пирит.

Детальные минералогические исследования основных рудных минералов в районе Усть-Парнинского рудопроявления проводились с целью установления их типоморфных особенностей и выяснения генетических особенностей процесса рудообразования.

Морфология кристаллов. Исследованиями установлено, что сфалерит представлен двумя генерациями. Темноокрашенные индивиды I генерации обычно тетраэдрического габитуса, образованы гранями {111} и {1$\bar{1}$1}, иногда в комбинации с кубом (рис. 1, *а—в*). Грани положительного тетраэдра большие по размеру, гладкие и блестящие, иногда покрыты вициналями. Слабо развитые грани {1$\bar{1}$1} матовые и лишены рисунков. Реже встречаются кристаллы октаэдрического облика вследствие почти одинакового развития граней обоих тетраэдров, а также двойники по шпинелевому закону и полисинтетические двойники срастания по плоскости тетраэдра.

Кристаллы сфалерита II генерации характеризуются ромбододекаэдрическим габитусом, изредка усложненные гранями куба (рис. 1, *г—е*). Грани {100}, как правило, ровные, блестящие, в то время как поверхности граней {110} обычно шероховатые, матовые. Индивиды сфалерита II генерации обычно светлоокрашенные. В отличие от коричневых выделений раннего сфалерита они характеризуются лимонно-желтой и медово-желтой окраской.

В процессе формирования оруденения, как показали исследования, образовались две генерации пирита. Зерна пирита-I имеют полигональные идиоморфные очертания. Травлением концентрированной HNO_3 в пирите-I выявляется

отчетливое тонкозональное внутреннее строение. Видимо, кристаллизация шла непрерывно из растворов умеренной концентрации [7]. По изменению конфигураций зон роста в направлении от центров зерен к краям видно, что кристаллографические очертания их менялись в процессе роста. Наряду с гранями куба временами появлялись грани октаэдра и пентагондодекаэдра (рис. 2).

Пирит-II тесно ассоциирует со сфалеритом и образуется одновременно с ним. Морфологические особенности пирита-II разнообразны. В сфалерит-пиритовых и пиритовых зонках колломорфных агрегатов он имеет мелкозернистое и радиально-лучистое строение. В зонках существенно сфалеритового состава он представлен одиночными кристаллами размером в сотые, реже десятые доли миллиметра, для которых характерны недоразвитые, скелетные формы и многочисленные включения окружающего сфалерита. Такая форма пирита-II обусловлена, по-видимому, повышенной вязкостью среды минералообразования в связи с ее пересыщением. Именно об этом свидетельствует колломорфное строение центральных частей кристаллов пирита-II. Как известно [6], диффузия ионов в вязкой среде затруднена, поэтому кристаллы растут неравномерно, в основном в направлении вершин и ребер, создавая скелетные формы.

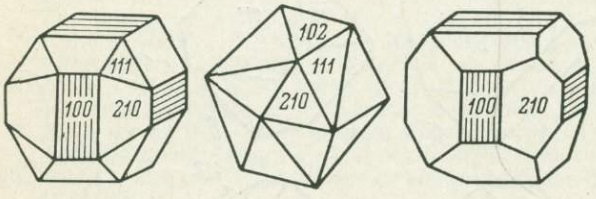


Рис. 2. Габитус кристаллов пирита.

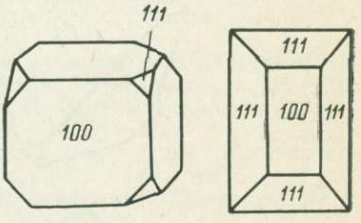


Рис. 3. Габитус кристаллов галенита.

Господствующей формой кристаллов галенита является куб, а грани октаэдра часто играют подчиненную роль. При этом в большинстве случаев все грани куба изъедены, а грани октаэдра блестящие или незначительно разрушены. Иногда наблюдаются кристаллы, в которых формы {100} и {111} находятся в равновесии, или же кристаллы, в которых плоскости октаэдра преимущественно разрослись в одном направлении так, что грани куба представляют собой узкие вытянутые прямоугольники (рис. 3).

Кристаллы галенита и сфалерита исследовались также под электронным микроскопом методом одноступеньчатой и двухступеньчатой реплик с поверхности сколов. Для исследования выбирались крупнокристаллические мономинеральные образцы и кристаллы. Методом реплик со скола было просмотрено три образца галенита и четыре сфалерита. Электронномикроскопическому изучению подвергались чистые галениты из кварц-карбонатных жил и вкрапленных руд с содержанием серебра 0.02—0.12 и 0.01—0.03%. Изучением двухступеньчатых реплик со свежих сколов крупнозернистого галенита, без химического травления, неоднородности его не выявлено. Реплики со сколов этого же галенита показывают, что в некоторых зернах имеются признаки пластических деформаций в виде двойников давления. К ним иногда приурочены отдельные включения, располагающиеся в виде цепочек. Кроме того, в галените наблюдаются мельчайшие включения, чаще всего на плоскостях спайности (рис. 4). Иногда включения распределены так густо, что создается впечатление бугристой неровной поверхности. Размеры включений большей частью не превышают десятых и сотых долей микрона. Распределение их по площади преимущественно неравномерное. Участки с густой вкрапленностью чередуются с участками, в которых включения отсутствуют. При изучении реплик со сколов наблюдаются также срастания двух минералов, на контакте которых устанавливаются выделения неизвестного минерала (рис. 5). В одном случае образования напоминают фигуры роста, в другом, возможно, бугристая поверхность связана с субмикроскопическими включениями. На гранях кристаллов галенита отмечаются также дендритовые и линейные нарастания, размером в сотые и десятые доли микрона,

или включения, образующие скопления, иногда цепочки, приуроченные к микротрещинам и деформированным участкам.

Электронномикроскопические исследования сфалеритов крупнокристаллического строения показали их неоднородность. Включения пирита и халькопирита имеют различные размеры (от 0.1—0.3 до 1—2 мкм) и очертания. Часто это разрозненные обособления, реже скопления нескольких включений самой разнообразной формы: удлиненные, столбчатые, призматические, изометричные, округлые и др. Распределение включений неравномерное. Наряду с участками, в которых они отсутствуют, встречаются участки с многочисленными включениями, которые обычно приурочены к спайным плоскостям сфалерита и отчет-

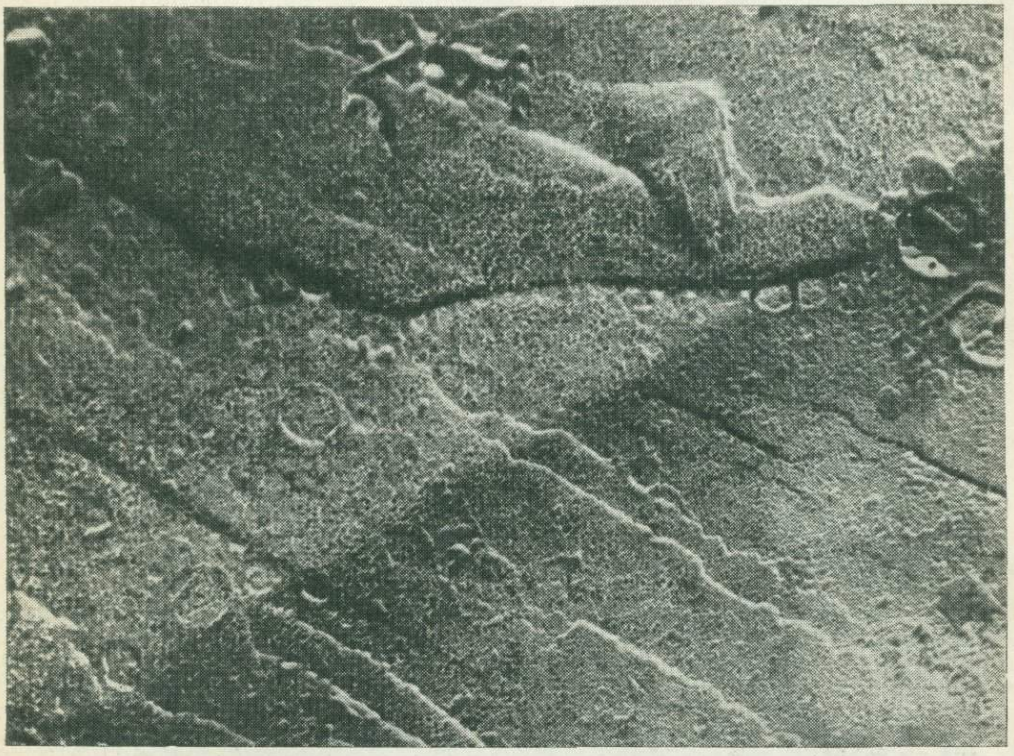


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок со скола галенита. Двуступенчатая реплика со скола. Увел. 34000.

ливо фиксируются по ступеням спайности в двух или трех направлениях. Помимо этого, включения выявляются и в деформированных участках: микротрещинах, зонках частичной перекристаллизации и т. д. Несмотря на наблюдаемые признаки деформированности зерен, в целом сколы сфалерита характеризуются крупноступеньчатым рельефом (рис. 6), отражающим совершенную спайность минерала и чередующимся с ровными гладкими поверхностями. В них также отмечаются включения, но количество их в целом невелико. При увеличении порядка 38000 эта неоднородность выглядит как плотное скопление мельчайших бугорков на поверхности скола сфалерита, не имеющих кристаллографических очертаний (бугорки роста?). Участки такого типа чередуются с гладкими чистыми областями скола. Бугорчатые поверхности образуют сложный рельеф и нередко прослеживаются вдоль системы полос различной ширины. Бугорки не имеют четко выраженных кристаллографических очертаний. Бугорчатый рельеф, наблюдаемый на сколах сфалерита в электронном микроскопе, связан с присутствием включений рудных минералов.

Химический состав. Для двух разновидностей сфалерита, установленных в пределах рудопроявления, характерно постоянное присутствие железа, содержание которого колеблется в пределах от 0.20 до 4.0% (табл. 1). Наиболее низкие содержания железа (0.2—1.5%) характерны для светлоокрашен-

ных сфалеритов вкрапленных и прожилковых типов руд (сфалерит-II). Экспериментальные исследования [1], подтвержденные геологическими наблюдениями [9], показали, что железистость сфалерита связана с парциальным давлением серы в растворах. При повышенном его значении выделяется пирит и маложелезистый сфалерит. При пониженном давлении серы образуются пирротин и высокожелезистый сфалерит. В изучаемом рудопроявлении пирротин встречается очень редко (единичные зерна), а сфалерит, как правило, маложелезистый, что отражает высокое давление серы в растворах.

Постоянной примесью сфалерита является также кадмий, количество которого колеблется от 0.18 до 0.33%. Как видно из табл. 1, более богаты кадмием светлые разновидности сфалерита (клейофаны), что подтверждает обратную зависимость между содержанием железа и кадмия в ZnS. Содержание марганца

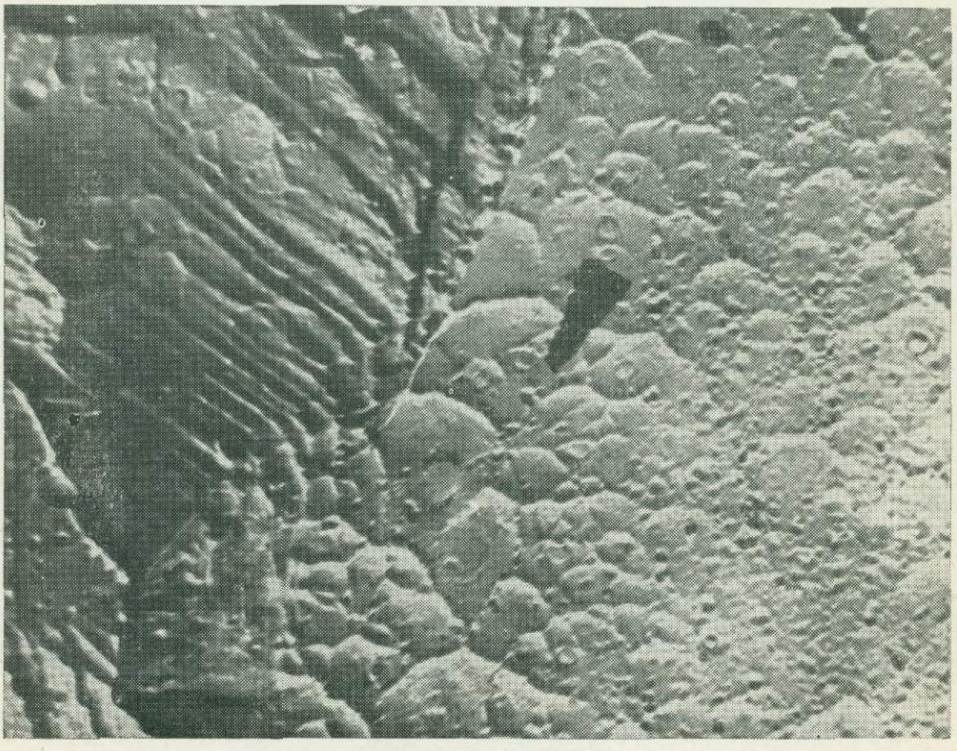


Рис. 5. Срастание галенита и сфалерита. Угольная реплика. Увел. 34000.

незначительно и колеблется от 0.1 до 0.3%, коррелируясь с железистостью сфалеритов. В тысячных и сотых долях процента в сфалерите присутствуют серебро и сурьма (табл. 1). Как правило, они коррелируются с содержанием свинца и меди. Содержание меди колеблется от 0.004 до 0.010%.

Типичными примесями для галенита являются серебро, висмут, сурьма и кадмий (табл. 2). Интересно, что кадмий постоянно обнаруживается в галените II генерации (0.002—0.03%) и отсутствует в раннем галените. В то же время висмут характерен только для галенита I генерации (до 0.03%), отражая повышенную температуру его образования.

Типоморфными примесями пиритов являются серебро, мышьяк, свинец и кобальт, количество которых варьирует в различных генерациях (табл. 3). Серебро в пиритах I генерации составляет менее 0.001%, в пиритах II генерации примесь серебра на порядок выше. Мышьяк характерен только для пиритов-II (содержание его колеблется от 0.01 до 0.05%). Свинец в наибольших количествах присутствует в пирите-II (максимальное содержание 0.2%), а в пирите-I примесь постоянна, но незначительная. Кобальт в пирите-I составляет сотые доли процента. Поздний пирит, ассоциирующий с сфалеритом, характеризуется более низкими содержаниями (среднее 0.004%). Из приведенных данных видно,

Таблица 1

Химический состав сфалеритов (в %)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zn	66.22	65.11	63.10	61.45	63.75	66.40	62.20	62.70	65.00	65.20	63.40
Fe	0.93	1.29	1.50	1.56	3.04	0.20	0.40	0.80	2.20	2.70	4.00
S	32.61	32.72	33.80	33.40	33.02	33.00	36.50	36.00	32.10	32.30	33.00
Cd	0.31	0.24	0.33	0.18	0.22	0.40	0.30	0.30	0.20	0.20	0.20
Ag	0.006	0.02	0.02	0.02	0.003	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Mn	0.008	0.001	0.002	0.002	0.12	Не обн.	0.10	Не обн.	0.20	0.10	0.30
Pb	0.10	0.008	0.120	0.160	0.08	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Cu	0.003	0.006	0.010	0.004	0.050	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Ti	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Mo	0.003	0.015	Не обн.	0.003	0.005	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Sb	0.003	0.010	» »	0.010	0.020	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Ca	Не обн.	Не обн.	» »	0.002	Не обн.	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Ce	0.0002	» »	» »	0.004	0.0006	» »	» »	» »	» »	» »	» »
La	0.001	» »	» »	Не обн.	Не обн.	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Нераств. остаток	—	—	0.76	2.28	0.23	» »	» »	» »	» »	» »	» »
Сумма	100.203	99.421	99.623	99.078	100.541	100.00	99.50	99.80	99.70	100.50	100.90

Примечание. 1, 6–8 — мелко- и среднезернистый, светло-желтый, из галенит-сфалеритовой вкрапленной руды; 2 — среднезернистый, медово-желтый, из прожилков в кварце; 3 — мелкозернистый, янтарно-желтый, из вкрапленной сфалерит-галенитовой руды: 4, 9, 10 — мелко- и среднезернистый, коричневый, из вкрапленной сфалерит-галенитовой руды; 5, 11 — среднезернистый, темно-коричневый, из цемента брекчий; 1–3, 6–8 — сфалерит-II; 4, 5, 9–11 — сфалерит-I; 1–5 — данные химических анализов (аналитик Г. А. Скриник); 6–11 — рентгеноспектрального (аналитик Л. Г. Самойлович); элементы — Ag, Mn, Pb, Cu, Ti, Mo, Sb, Ca, Ce, La определены количественным спектральным анализом (аналитик Р. Н. Шкварук).

что количественная роль серебра, мышьяка, свинца и кобальта в пирите в ходе рудного процесса изменяется. Причем поведение кобальта, с одной стороны, и серебра, мышьяка и свинца — с другой, противоположно. Содержание кобальта убывает от ранней генерации пирита к поздней, а количество серебра, мышьяка и свинца, наоборот, возрастает.

Твердость. Твердость представляет собой функцию химического состава минералов и их внутреннего строения. Измерение проводилось на микротвердометре ПМТ-3, тарированном по NaCl (H_{NaCl}=21 кгс/мм^2 при нагрузке 10 г). Условия измерения: нагрузка 20 г (для галенита), 50 г (для сфалерита), 100 г (для пирита); объектив 480*, время опускания — 10 с, фиксация — 5 с, подъем — 10 с. Замеры производились на полированных шлифах. Для каждого

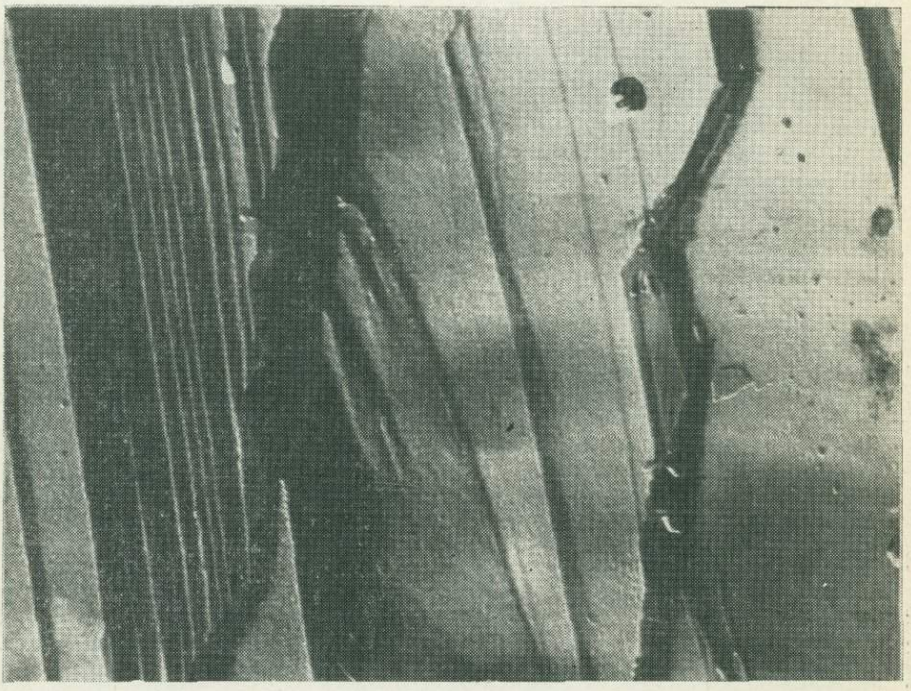


Рис. 6. Электронномикроскопический снимок со скола лимонно-желтого сфалерита. Видны двойники роста. Угольная реплика. Увел. 38000.

образца производилось по 15 и более замеров. При этом результат усреднялся, исключая искаженные отпечатки.

Сопоставление результатов измеренной твердости с содержанием железа по данным химических анализов (см. табл. 1) показало, что с повышением содержания железа твердость сфалерита увеличивается.

Значения микротвердости галенита колеблются от 62.65 до 100.2 кгс/мм^2. Устанавливается прямая зависимость микротвердости галенита от содержания в нем серебра.

Различия пиритов по твердости в зависимости от морфологических особенностей двух его генераций вполне отчетливы. Пириты I генерации, образовавшиеся при спокойном росте из растворов умеренной концентрации, имеют примерно одинаковую твердость. У них близки не только средние значения твердости, но и пределы колебаний. Центральные части кристаллов обычно мягче краевых (примерно на 50 кгс/мм^2).

Для пиритов поздней генерации, возникших совместно с сфалеритом путем быстрого роста из пересыщенных растворов, характерна пониженная твердость. По мнению З. Н. Павловой [7], это объясняется неупорядоченностью его внутреннего строения, обычной в условиях быстрого роста. Доказательством может служить грубая кристаллическая и колломорфная зональность зерен и кристаллов пирита II генерации.

Таблица 2

Химический состав галенита

Элементы	1	2	3	4	5
Pb	85.75	85.53	84.61	86.51	86.62
S	13.53	13.75	14.02	13.32	12.21
Sb	0.006	0.040	Сл.	0.020	0.030
B	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.020	0.030
Cu	0.001	0.010	0.060	Не обн.	Не обн.
Ni	0.0001	0.0003	0.0002	» »	» »
Zn	0.020	0.010	0.220	0.003	» »
Ag	0.006	0.050	0.059	0.080	0.120
Fe	Не обн.	Не обн.	0.100	0.009	Не обн.
Ti	0.020	0.010	0.008	Не обн.	» »
Mn	0.004	0.0003	Сл.	Сл.	Сл.
Cd	0.030	0.003	0.002	»	»
Mo	0.010	0.005	0.003	0.002	»
La	0.001	0.001	0.001	Не обн.	Не обн.
Сумма	99.378	99.409	99.074	99.964	99.010

Примечание. 1 — мелкозернистый, из прожилка в брекчии; 2 — то же, из вкрапленников в кварц-карбонатной жиле; 3 — то же, выполняет трещинки в ожелезненном кварце; 4 — крупнозернистый, гнезда в цеолитовой породе; 5 — то же, из мелкозернистого порфирита (аналитик Г. А. Скриник); Sb, Bi, Cu, Zn, Ag, Fe, Mn, Cd, Mo, La определялись количественным спектральным анализом.

Термоэлектрические свойства минералов. Весьма важным как для познания особенностей физико-химических условий рудообразования, так и для выяснения типоморфизма минералов является изучение их термоэлектрических свойств [4]. В изучаемых рудах термоэдс галенитов колеблется в пределах от —540 до +222 мкВ/град, а пирита — в довольно узких пределах от +305 до +320 мкВ/град (табл. 4). Статистический анализ распределения значений термоэлектрического потенциала показывает, что формируются несколько групп галенитов: I от —305 до —410; II от —485 до —582; III от +166 до +180 мкВ/град. Следует отметить, что выделение галенитов с электронной проводимостью в две отличающиеся по значениям группы отражает, вероятно, существование двух его генераций, сформированных при разных физико-химических параметрах рудообразования. Смену электронной проводимости дырочной следует объяснить процессами гипергенного окисления [4], отражающими изменение режима кислород—сера.

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в пирите

Элементы	1	2
Ag	0.001	0.010
Ni	0.008—0.010	0.010—0.020
Cd	0.008—0.050	0.001—0.004
Zn	Не обн.	0.10
Pb	0.010—0.020	0.10—0.20
Cu	0.002	0.008
As	Не обн.	0.01—0.05
Sb	0.003	0.004
Se	0.0008	0.0001

Примечание. 1 — пирит I генетического типа; 2 — II генетического типа.

Данные измерения величин термоэдс, нанесенные на графики температурной зависимости, [4] показывают, что формирование пирита определяется интервалом 180—210 °С. Для галенита температурный интервал составляет 100—220° С.

Изотопный состав серы. Проведенное изучение изотопного состава серы двух образцов галенита и двух образцов сфалерита обеих генераций показало, что сера в сосуществующих сульфидах близка к метеоритному стандарту. Величина $\delta^{34}S$ для галенита составляет $-0.2 \div -0.4‰$, а для сфалерита — $-0.1 \div -0.3‰$. Существенная гомогенность серы и незначительные отклонения ее состава от метеоритного стандарта свидетельствуют о глубинном ювенильном источнике серы.

Таблица 4

Результаты измерения термоэдс галенитов и пиритов Усть-Парнинских рудопроявлений

№ п/п	Термоэдс		Номер образца	№ п/п	Термоэдс		Номер образца
	галенит	пирит			галенит	пирит	
1	—277		7/78	12	—430	+310	23/78-1
2	—305		2/78-1	13	—347		23/78-2
3	—458		1/78-1	14	—208		2/78-2
4	—527		1/78-2	15	—347		2/78-3
5	—540	+320	3/78-1		—410		
6	—513		10а/78	16	—458	+305	8/78-1
7	—430	+315	20/78-2	17	—375	+305	9/78
8	+222	+310	4/78-1	18	—485		3/78-2
9	—250		10/78-1	19	—582		17/78
10	—319		6/78	20	+180		5/78
11	+166		10/78-2	21	+180		4/78-2
				22	+222		4/78-3

Таким образом, проведенное исследование генетических особенностей сульфидов Усть-Парнинского полиметаллического рудопроявления позволяет сделать следующие выводы:

1) формирование полиметаллической минерализации происходило гидротермально-метасоматическим путем на фоне снижающейся температуры и сравнительно высокого парциального давления серы;

2) генетические особенности главных рудных минералов свидетельствуют о полистадийности процесса рудообразования;

3) температурный режим образования сульфидов составлял 100—220 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартон П. Б., Тулмин Н. П. Фазовые отношения сфалерита в системе Fe—Zn—S. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., 1968, с. 238—287.
2. Ипатов М. М., Фокина И. А., Игнатова М. Д. О металлогении девонского эффузивно-осадочного комплекса Минусинского межгорного прогиба. — В кн.: Металлогения девона и нижнего карбона межгорных впадин Алтае-Саянской складчатой области. М., 1965, с. 17—73.
3. Красильников Б. Н. Доорогенное развитие структур Саяно-Алтайской области и сопровождающие их глубинные процессы. М., 1966. 258 с.
4. Куделя В. К. Термоэлектрические свойства и температура образования некоторых сульфидов. — Конституция и свойства минералов, 1972, № 6, с. 107—116.
5. Лучицкий И. В. Вулканизм и тектоника девонских впадин Минусинского межгорного прогиба. М., 1960. 275 с.
6. Мокиевский В. А., Семенюк С. Н. Скелетный рост кристаллов в вязкой среде. — ЗВМО, 1952, т. 81, вып. 2, с. 100—108.
7. Павлова З. Н. Типоморфные особенности пирита Приорского цинково-медколчеданного месторождения. — Тр. ИГН АН Казахской ССР, 1978, т. 39, с. 31—42.
8. Теодорович Г. И., Полонская Б. Я. Стратиграфия, петрография и фации девона Минусинских и Назаровских впадин. М., 1958. 234 с.
9. Шадлун Т. Н., Добровольская М. Г., Лебедева С. И., Рябева Е. Г. Типоморфные особенности сфалеритов из месторождений различных рудных формаций. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., 1972, с. 86—92.

В. П. Семененко

МИНЕРАЛЫ МЕТЕОРИТОВ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ КОСМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Современная минералогия превратилась во всеобщую минералогию, которая охватывает минералогию планет (включая Землю), астероидов, метеоритов, комет и космической пыли [4]. Из всех перечисленных объектов космической минералогии значительное внимание уделяется изучению наименее дифференцированного вещества солнечной системы — метеоритам. До недавнего времени

изучение минерального состава метеоритов отставало от изучения земных пород, что было обусловлено рядом объективных причин: довольно поздним признанием метеоритов как небесного вещества (начало XIX в.), невозможностью произвести их полное изучение в связи с тончайшей структурой и ограниченным содержанием большинства минералов, а также отсутствием чисто практической их ценности.

В последние два десятилетия в развитии минералогии метеоритов отмечается заметный подъем, что обусловлено развитием приборной техники, позволившей расшифровать состав и строение микронных зерен, изучением лунных образцов, изменением взглядов на метеориты в связи с очевидной ограниченностью ископаемых в земной коре и необходимостью прогнозирования их на глубинах Земли и других планетах. Благодаря возможностям технической базы и повышенному интересу к космическому веществу количество обнаруженных минералов метеоритов увеличилось более чем в три раза, достигнув около 150 минеральных видов. Большинство новых диагностированных минералов присутствует только в отдельных типах метеоритов в виде акцессорных. Успехи современной метеоритики неоднократно подчеркивались в работах отечественных и зарубежных исследователей [4, 7, 8, 31]. В настоящей работе изложены основные различия минералогии метеоритов и земных пород, а также отдельные этапы образования и развития метеоритного вещества.

Известно, что существование того или иного минерала определяется распространенностью слагающих его элементов, а также полем его стабильности [31]. Эти главные факторы являются отражением физико-химических условий существования минерального вещества, определяющих основные различия в структурно-минералогических особенностях метеоритов и земных пород. Так, в Космосе наиболее распространены атомы Fe, Mg, Si и O (более 90% как по массе, так и по количеству атомов), в соответствии с чем преобладающее развитие в метеоритах имеют никелистое железо, оливин и пироксены [31]. Широкое распространение никелистого железа в метеоритах представляет собой одну из главных особенностей состава, отличающей метеоритное вещество от земного. Никелистым железом полностью представлены железные метеориты, наполовину железо-каменные. Оно является одним из главных непрозрачных минералов каменных метеоритов. В земных породах никелистое железо пока не обнаружено, что не исключает его присутствия на более глубоких горизонтах.

В отличие от никелистого железа большинство метеоритных минералов, которые не найдены в земных образцах, присутствуют в крайне ограниченном количестве и являются индикаторами условий образования. В метеоритах присутствуют минералы-индикаторы высоковосстановительных условий образования — осборнит (TiN), добреелит ($FeCr_2S_4$), карлсбергит (CrN), периит ($(Ni, Fe)_5(Si, P)_2$) и др. [31]; минералы-индикаторы ударного метаморфизма — лонсдейлит, рингвудит (оливин со структурой шпинели), мэйджорит (пироксен со структурой граната) [37] и др. В никелистом железе энстатитовых хондритов, которые характеризуются наиболее высоковосстановительными и высокотемпературными условиями образования, обнаружено незначительное количество металлического кремния [36]. Нахождение таких минералов важно не только для выяснения генетических вопросов метеоритики, но и расширяет наши представления о свойствах и поведении элементов и минералов в различных условиях.

Присутствующие в метеоритах главные силикатные минералы (оливин и пироксен) характеризуются рядом особенностей, отличающих их от земных породообразующих силикатов. Если в земных породах состав минералов группы оливина (форстерит—фаялит) и пироксена (энстатит—гиперстен) отражает непрерывный изоморфизм, то метеоритные оливины и пироксены в основном магнезиальны или содержат незначительное количество железа (до 31% фаялитового компонента в оливине и до 25% ферросилита в пироксене) [31]. В единичных ахондритах состав оливина достигает Fa_{66}, а пироксена Fs_{45} [31]. В неравновесных хондритах оливин и пироксен характеризуются переменным составом [20].

Следующей особенностью минералогии метеоритов является ограниченность числа минералов метеоритов по сравнению с количеством минералов земной поверхности. В метеоритах наиболее распространены силикаты и сульфиды,

в меньшей степени окислы, алюмосиликаты, самородные и фосфаты. Единичными минеральными видами представлены фосфиды, карбонаты, сульфаты, карбиды, нитриды и хлориды. Не вызывает сомнения, что количество метеоритных минералов будет в дальнейшем увеличиваться за счет новых находок, а также возможного обнаружения неизвестного пока типа метеоритов (например, находка в 1945 г. в Уганде троилитово-железного метеорита, представляющего новый класс железных метеоритов — соротиты). Существенные различия минералогии метеоритов и земных пород позволяют говорить о восстановительных, высокотемпературных и безводных условиях образования метеоритов. Известно, что существенный вклад в минеральный состав земных пород вносят минералы-окислы, а также те минералы, возникновение которых обусловлено наличием на земной поверхности гидросферы и атмосферы (гидроокислы, слоистые силикаты, карбонаты, сульфаты и т. д.). Распространение минералов окислов в метеоритах резко ограничено. Так, широко распространенные в земных породах минералы кремнезема встречаются в метеоритах в акцессорных количествах и в основном в виде высокотемпературных модификаций (тридимит, кристобалит). Перовскит, шпинель, минералы группы мелилита обнаружены только в углистом метеорите Allende в виде включений [25]. Из слоистых силикатов в метеоритах известны только некоторые минералы — монтмориллонит, клинохризотил, шамозит и т. д. [16]. Количество последних крайне незначительно, распространение ограничивается только классом углистых хондритов. В метеоритах почти полностью отсутствуют гидроксилсодержащие минералы. Акцессорными минералами [31], встреченными лишь в отдельных группах метеоритов, являются фосфаты, сульфаты и силикаты (циркон, гранат, кордиерит).

Значительный интерес представляют находки в углистом хондрите Allende ряда включений высокотемпературных минералов (гибонита, ренита, мелилита и др.), обогащенных Ca, Al и Ti [25]. Особенности строения и состава включений свидетельствуют о возникновении их на ранних этапах развития протосолнечной туманности [15, 26], а некоторых из них — в досолнечный период [17]. В отдельных включениях высокотемпературные минералы характеризуются зональным распределением, особенности которого используются в качестве индикаторов условий конденсации фаз [15]. В одном из образцов метеорита Allende присутствуют включения с повышенным содержанием Ti^{3+}, что является одним из важных доказательств образования высокотемпературных минералов на ранней стадии газо-пылевой туманности [26]. В данных включениях обнаружен также армолколит. Метеоритный армолколит имеет сходство с лунным, но отличается высоким содержанием MgO и CaO. Отрицательная аномалия Ce в отдельных включениях высокотемпературных минералов с повышенным содержанием Ca, Al и Ti позволяет предположить возникновение их в окислительной обстановке с последующим переносом в восстановительные условия протосолнечной туманности [17].

Не менее интересными представляются находки в черных обломках некоторых метеоритов «мистерита» — вещества со сверхвысокой концентрацией сидерофильных летучих элементов Tl, Bi и Ag, которое представляет собой наиболее поздний конденсат газо-пылевой туманности [27]. Содержание Tl, Bi и Ag на два порядка выше по сравнению с их распространенностью в группе H хондритов. Такие высокие концентрации летучих в «мистерите» позволяют предположить прекращение аккреции вещества родительских тел метеоритов вследствие почти полного вычерпывания материала газо-пылевой туманности, а не ее рассеивания [27]. Выделено две разновидности «мистерита» — богатая и бедная Tl (Tl/Bi=7.2 и <0.1 соответственно). Первая разновидность преобладает в черном включении метеорита Крымка, которое представляет собой неизвестный класс углистых хондритов [24, 27].

Важным индикатором условий образования и развития метеоритного вещества является их структура. Структурные особенности большинства метеоритов (хондритовая структура каменных, видманштеттеновая— железных) не имеют аналогов на Земле. Особый интерес представляют структуры ударного метаморфизма, которые были обнаружены вначале в метеоритах, а затем в метеоритных кратерах Земли и Луны.

Структурно-минералогические особенности метеоритного вещества лежат в основе определения условий образования и эволюции метеоритов. В истории метеоритов можно выделить три основных периода — это образование родительских тел метеоритов, их существование в Космосе и существование в условиях земной поверхности. В соответствии с современными представлениями, метеоритное вещество является наименее дифференцированным, законсервированным веществом ранних этапов развития солнечной системы [3]. Однако не все типы метеоритов несут информацию о ранних процессах в газо-пылевой туманности. С этих позиций наибольший интерес вызывает класс каменных метеоритов — хондриты. В отличие от других типов метеоритов они характеризуются наиболее богатым набором минералов и широким диапазоном условий образования. Благодаря их необычной структуре и составу минералов в истории возникновения хондритов четко фиксируется два этапа: образование хондр и агломерация хондр с веществом матрицы.

По современным представлениям, каждая хондра — это раскристаллизованные или закаленные капли силикатного расплава, возникшие при неопределенном процессе, обусловившем их различный состав, скорость охлаждения и размер. Структура, а также соотношение кристаллических фаз и стекла в хондрах свидетельствуют о том, что скорость охлаждения капель силикатного расплава характеризовалась различным режимом. В одних случаях переохлаждение было незначительно и время остывания было достаточным для полной раскристаллизации капли (например, хондры полнокристаллической структуры), в других — значительное переохлаждение привело к образованию стеклянных хондр. Надо полагать, что в действительности режим охлаждения был более сложным и степень переохлаждения менялась во времени.

Согласно Дж. Уипплу [39] процесс хондрообразования был неодновременным. С этих позиций можно объяснить присутствие сложных структур «хондра в хондре» и структур вдавливания одной хондры в другую. Наличие структур вдавливания одной хондры в другую указывает на агломерацию хондр в твердом и сильновязком состоянии. Различия в состоянии хондр могли возникнуть вследствие неодновременности их образования, различий в размерах хондр и их составе. Присутствие трещиноватости в хондрах, а также их осколков в веществе матрицы свидетельствует о механической деформации и дроблении хондр до или в период агломерации. По некоторым данным в веществе матрицы углистых хондритов типа 2 присутствуют не только осколки хондр и их минералов [32], но также бедные и богатые пироксеном агрегаты силикатов, представляющие собой продукт непосредственной конденсации газо-пылевого вещества [33]. Таким образом, фактические данные свидетельствуют о том, что хондрит — это агломерат различных по минеральному составу и строению хондр, их осколков, непрозрачных минералов и, возможно, не прошедших стадию плавления силикатных агрегатов. Благодаря хондритовой структуре, а также неравновесности состава силикатов и хромита в процессе эволюции космического вещества четко фиксируется этап его агломерации.

В отличие от хондритов состав и строение железных, железо-каменных метеоритов и ахондритов не отражают природы вещества, из которого они образовались. Структурно-минералогические особенности ахондритов содержат ряд характерных признаков дифференциации и раскристаллизации расплава [9]. Что представляло собой вещество до этапа плавления неизвестно. Вопрос об образовании железных метеоритов в результате агломерации в дифференцированном облаке [2, 14] или вследствие плавления и дифференциации космического вещества типа хондритов в родительском теле [5, 35] остается пока открытым.

Вторым периодом в истории метеоритов является их существование в Космосе, информацию о котором несут все типы метеоритов. Метеоритное вещество содержит признаки охлаждения родительских тел. Степень проявления хондритовой структуры находится в прямой зависимости от скорости охлаждения агломерированного вещества. Не вызывает сомнения, что хондриты с более четкой хондритовой структурой и неравновесным составом силикатов, хромита остыли быстрее, чем хондриты с реликтовой структурой и постоянным составом минералов [29, 38 и др.]. Одним из минералогических критериев скорости

охлаждения метеоритов является состав и структурные взаимоотношения фаз никелистого железа. Неоднородность состава фаз никелистого железа объясняется фазовой диаграммой Fe-Ni сплавов [21, 34] и коэффициентом диффузии Ni [22]. Построенные экспериментальные кривые показали, что в интервале температур 700—300 °С скорость охлаждения железных метеоритов и палласитов составляет 0.4—500 °С/млн. лет [23], а хондритов — 0.2—10 °С/млн. лет [3, 40]. Скорость охлаждения родительских тел метеоритов зависит от их величины. Если предположить, что железные метеориты остыли в центре родительского тела, то максимальный радиус его соответствует 300 км [23]. Для хондритов предполагаемый радиус родительского тела $\geqslant$150 км при условии, что остыли они на глубине 20—150 км [40].

В период существования в Космосе родительские тела метеоритов подверглись соударению и разрушению, на что указывает наличие почти во всех типах метеоритов структур и минералов-индикаторов ударного метаморфизма. В метеоритах широко развиты структуры механических деформаций, нагрева и плавления. Многие из этих структур воспроизведены экспериментальными исследованиями [19, 28 и др.], что позволило определить для ряда метеоритов пределы ударного давления. Так, для большинства хондритов Украины оно соответствует 150—250 кбар [11]. Отдельные метеориты, главным образом алмазсодержащие метеориты — уреилиты, подверглись более сильному ударному давлению — от 300 до 600 кбар [1], в результате чего отмечается превращение плагиоклаза в маскелинит, оливина в рингвудит, появление в уреилитах лонсдейлита и т. д.

С падением метеорита на Землю не прекращается изменение его минерального состава и строения. Так, при прохождении атмосферы Земли в коре плавления метеоритов образуется магнетит, иоцит, магнезиоферрит. Во внутренней зоне коры плавления развиваются структуры плавления троилита и никелистого железа. В случае падения кратерообразующего метеорита существенная часть его образцов подвергается ударному метаморфизму. В земных условиях происходит окисление минералов метеоритов и их разрушение. Особенно подвержены окислению камасит, троилит, в меньшей степени тэнит. В самом древнем метеорите СССР Бердянск, который был найден в 1843 г. в могильном кургане, невозможно восстановить нормативный состав, поскольку непрозрачные минералы почти полностью окислены.

В данной работе приведены только те этапы развития метеоритного вещества, которые являются общепринятыми большинством исследователей. Каждый из этих этапов представляет собой отдельную проблему, на базе которой построено ряд гипотез. Одна из сложностей изучения метеоритов заключается в том, что за период существования в Космосе и на Земле первозданные состав и строение метеоритов подвергаются существенному изменению. Отдельные структурно-минералогические особенности метеоритов могут быть обусловлены одним и тем же процессом, имеющим различную природу. Так, экспериментальными исследованиями доказано, что хондры — это продукт кристаллизации силикатных капель переохлажденного расплава, однако пути возникновения капель могут быть различны [10]. До сих пор не решен вопрос являются ли хондры первичными телами, т. е. образованными при конденсации из солнечной туманности или вторичными, возникшими при переплавлении ранее существующих твердых частиц. Предполагается, что переплавление могло произойти вследствие грозового разряда, ударного плавления первичной пыли, разбрызгивания ударного расплава и т. д. [10]. Этот важный генетический вопрос может быть решен только при взаимодействии экспериментальной минералогии со смежными областями науки — космохимией, астрофизикой. Одним из сложных вопросов остается вопрос о происхождении петрологических типов хондритов, структурно-минералогические особенности которых можно толковать и как следствие различий в температурных условиях агломерации и охлаждения агломерированного вещества [18, 29 и др.] и как следствие повторного нагрева родительского тела с последующим охлаждением [6, 30 и др.].

Много вопросов связано с явлением ударного метаморфизма. До сих пор не ясно какую роль играет ударный метаморфизм в перераспределении химических элементов между минералами и все ли признаки ударного метамор-

физма учитываются. Одним из возможных путей выяснения этой задачи является изучение образцов кратерообразующих метеоритов, каждый из которых подвергся ударному давлению различной величины. К примеру можно сослаться на результаты изучения метеорита Каали, в камасите ударно метаморфизованных образцов которого обнаружены структуры расслоения металла с пониженным содержанием никеля (2.6—3.7 вес.%), появление кремния до 0.6 вес.% [13], а в камасите из метеорита Сихотэ-Алинь до 0.3 вес.% фосфора. Имея такие данные, легче объяснить присутствие в никелистом железе хондрита Царев (группа H), который подвергся ударному метаморфизму в Космосе, до 0.7 вес.% кремния [12].

Для решения ряда неопределенностей в вопросах истории возникновения и существования родительских тел метеоритов необходимы дополнительные экспериментальные и фактические данные. В первую очередь это имеет отношение к находкам новых минералов-индикаторов, изучению фазовых взаимоотношений никелистого железа (камасит—тэнит), моносульфида железа (троилит—пирротин) и др., характера распределения элементов и распространенности микроэлементов в минералах, а также к экспериментальным исследованиям условий возникновения ряда структурно-минералогических особенностей, в том числе и определенных минеральных ассоциаций в метеоритах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вдовыкин Г. П. Алмазы в метеоритах. М., 1970. 125 с.
2. Виноградов А. П. Образование металлических ядер планет. — Геохимия, 1975, № 10, с. 1427—1431.
3. Вуд Дж. Метеориты и происхождение солнечной системы. М., 1971. 172 с.
4. Григорьев Д. П. Проблемы космической минералогии. — ЗВМО, 1972, № 3, с. 264—280.
5. Заварицкий А. Н. О некоторых структурных особенностях метеоритов. — Метеоритика, 1950, вып. 8, с. 100—115.
6. Кваша Л. Г. К строению хондр и хондритов. — Метеоритика, 1965, вып. 26, с. 35—60.
7. Кваша Л. Г. О минералогическом составе и структуре метеоритов. — Метеоритика, 1977, вып. 36, с. 31—39.
8. Лазаренко Е. К., Ясинская А. А. Некоторые современные аспекты космической минералогии. — Минер. сб. Львовск. ун-та, 1970. № 24, вып. 4, с. 367—384.
9. Мэйсон Б. Метеориты. М., 1965. 306 с.
10. Принц М., Фодор Р. В., Кайл К. Сравнение лунных пород и метеоритов: приложение к истории Луны и родительских метеоритных тел. — В кн.: Космохимия Луны и планет. М., 1975.
11. Семененко В. П. Признаки ударного метаморфизма в 16 хондритах. — В кн.: Космическое окружение и Земля. Киев, 1977, с. 100—106.
12. Семененко В. П., Самойлович Л. Г. Минералогия некоторых фрагментов метеорита Царев. — Метеоритика, 1982, вып. 41, с. 31—36.
13. Семененко В. П., Самойлович Л. Г., Козлов И. С. Признаки ударного метаморфизма в метеорите Каали. — Метеоритика, 1982, вып. 41, с. 96—100.
14. Соботович Э. В. Изотопы свинца в геохимии и космохимии. М., 1970. 349 с.
15. Allen J. M., Grossman L., Davis A. M., Hutcheon I. D. Mineralogy, textures and mode of formation of a hibonite-bearing Allende inclusion. — Proc. 9-th Lunar and Planet. Sci. Conf., 1978, v. 1, p. 1209—1233.
16. Bass M. N. Montmorillonite and serpentine in Orgueil meteorite. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, N 2, p. 139—148.
17. Boynton W. V. Supernova material in Allende inclusions. — Meteoritics, 1979, v. 14, N 4, p. 357—358.
18. Blander M. The constrained equilibrium theory: sulphide phases in meteorites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1971, v. 35, N 1, p. 61—76.
19. Carter N. L., Raleigh C. B., DeCarli P. S. Deformation of olivine in stony meteorites. — J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 16, p. 5439—5461.
20. Dodd R. T. Jr., Van Schmus W. R., Koffman D. M. A survey of the unequilibrated ordinary chondrites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 6, p. 921—953.
21. Goldstein J. I., Ogilvie R. E. The growth of the Widmanstatten pattern in metallic meteorites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1965, v. 29, N 8, p. 893—920.
22. Goldstein J. I., Ogilvie R. E. A re-evalution of the iron-rich portion of the Fe—Ni system. — Trans. Met. Soc. A. I. M. E., 1965, v. 233, p. 2083—2087.
23. Goldstein J. I., Short J. M. The iron meteorites, their thermal history and parent bodies. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 10, p. 1733—1770.
24. Grossman L., Allen J. M., Mac Pherson G. J. Electron microprobe study of a «mysterite» — bearing inclusion from the Krymka LL-chondrite. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, N 2, p. 211—216.

25. Grossman L., Clark S. P. Jr. High-temperature condensates in chondrites and the environment in which they formed. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, N 3, p. 635—649.
26. Haggerty S. E. The Allende meteorite: Solid solution characteristics and the significance of a new titanate mineral series in association with armalcolite. — Proc. 9-th Lunar and Planet. Sci. Conf., 1978, v. 1, p. 1331—1344.
27. Higuchi H., Ganapathy R., Morgan J. W., Anders E. «Mysterite» a late condensate from the solar nebula. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 7, p. 843—852.
28. Hörz F., Quaide W. L. Debaye-Shairer investigations of experimentaly shocked silicates. — Moon, 1973, 6, N 1—2, p. 45—82.
29. Larimer J. W., Anders E. Chemical Fractionation of meteorites. — III. Major element fractionations in chondrites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1970, v. 34, N 3, p. 367—387.
30. Mason B. The enstatite chondrites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1966, v. 30, N 1, p. 23—39.
31. Mason B. The mineralogy of meteorites. — Meteoritics, 1972, v. 7, N 3, p. 309—326.
32. McSween H. J. Jr. On the nature and origin of isolated olivine grains in carbonaceous chondrites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 3, p. 411—418.
33. Olsen E., Grossman L. On the origin of isolated olivine grains in type 2 carbonaceous chondrites. — Earth Plan. Sci. Lett., 1978, v. 41, N 2, p. 111—127.
34. Owen E. A., Liu T. H. Further X-ray study of the equilibrium diagram of the iron-nickel system.-J. Iron St. Inst., v. 1949, 163, p. 132—137.
35. Ringwood A. E. Chemical and genetic relationships among meteorites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, v. 24, N 1, p. 159—197.
36. Ringwood A. E. Silicon in the metal phase of enstatite chondrites and some geochemical implications. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1961, v. 25, N 1, p. 1—13.
37. Smith J. V., Mason B. Pyroxene-garnet transformation in Coorara meteorite. — Science, 1970, v. 168, N 3933, p. 832—833.
38. Van Schmus W. R., Wood J. A. A chemical-petrological classification for the chondrite meteorites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 5, p. 745—765.
39. Whipple F. L. A suggestion as to the origin of chondrules. — Science, 1966, v. 153, N 3732, p. 54—56.
40. Wood J. A. Chondrites: their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. — Icarus, 1967, v. 6, N 1, p. 1—49.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Павлишин В. И., Матковский О. И. Е. К. Лазаренко — крупный ученый и организатор минералогической науки 3

Рундквист Д. В., Марков К. А., Трофимов В. А. О металлогенических исследованиях Е. К. Лазаренко 8

Шафрановский И. И. Минералогическая кристаллография в трудах Е. К. Лазаренко 11

Гинзбург А. И. Генетическая минералогия — задачи и проблемы 14

Жабин А. Г. Понятия онтогенеза и филогенеза в эволюционном направлении генетической минералогии 21

Савкевич С. С. К вопросу о развитии органической минералогии 26

Сидоренко А. В., *Ляхович В. В.* Микровключения и геохимия минералов 30

Литвин А. Л., Павлишин В. И., Мельников В. С., Возняк Д. К., Бучинская Н. И., Галий С. А., Галабурда Ю. А., Кульчецкая А. А. Типоморфизм главных породообразующих минералов Украины 37

Куковский Е. Г. Слоистые силикаты в процессах минералообразования 47

Якубович О. В., Симонов М. А., Белов Н. В. Гомеотипия кристаллических структур в ряду $Na_{1.9}Zn_{0.1}Fe_3[PO_4]_2(OH)_{1.9}O_{0.1}$ — *симанит—альтхаузит—сульфоборит* 51

Геворкьян С. В., Ракович Ф. И., Поваренных А. С., Макивчук О. Ф., Обризанов В. Н. ИК спектроскопическое изучение урановых минералов из натриевых метасоматитов 57

Хоменко В. М., Платонов А. Н., Польшин Э. В., Сироштан Р. И., Половко Н. И. Комплексное исследование высокожелезистых ортопироксенов методами колориметрии, оптической и мессбауэровской спектроскопии 60

Кузнецов Г. В., Таращан А. Н., Максимчук В. Г. Об ультрафиолетовой люминесценции калиевых полевых шпатов. Природа центров и генетическое значение . . 71

Мельник Ю. П., Радчук В. В., Иванова Л. И. Устойчивость доломита 76

Воробьев Е. И., Малышонок Ю. В., Алексеев Ю. А. О генезисе чароита 83

Петровская Н. В., Сахарова М. С., Горшков А. И., Трубкин Н. В., Ряховская С. К. Особенности субструктур природных и синтетических выделений золота с примесями серебра 93

Матковский О. И., Ясинская А. А. О неоднородности самородного золота 103

Некрасов И. Я., Конюшок А. А. Ауростибит — его фазовые соотношения с сульфидами и сульфосолями сурьмы и железа 109

Иваницкий В. П., Бучинская Н. И., Литвин А. Л., Матяш И. В. Кристаллохимические особенности амфиболов из карбонатитового комплекса Приазовья . . . 113

Комков А. И., Дубик О. Ю. О химическом составе воджинитов и о возможных условиях их образования в природе 124

Букин А. С., Дриц В. А. Зависимость ориентации OH-вектора в слюдах от их структурных и кристаллохимических особенностей 129

Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Варела Х. де Д., Шитов В. А. Структурные преобразования монтмориллонита и иллита в присутствии $NiCO_3$ в гидротермальных условиях 134

Яхонтова Л. К., Порошина И. А., Плюснина И. И. Структурная модель лазаренкоита по данным рефрактометрического анализа 145

Руденко С. А., Иванов М. А., Романов В. А. К дискуссии о происхождении письменных гранитов в пегматитовых жилах 148

Братусь М. Д., Наумко И. М., Калюжный В. А., Вовк П. К. Физико-химические условия альбитизации в занорышевых пегматитах Волыни 156

Галий С. А., Бучинская К. М. Генетические особенности рудных минералов Усть-Парнинского полиметаллического рудопроявления (Красноярский край) . . . 165

Семененко В. П. Минералы метеоритов как индикаторы условий образования и развития космического вещества 172

УДК 548/549

Е. К. Лазаренко — крупный ученый и организатор минералогической науки. — Павлишин В. И., Матковский О. И. Л., «Наука», 1983, с. 3—7.

Статья посвящена памяти одного из ведущих советских минералогов академику АН УССР Е. К. Лазаренко (1912—1979).

УДК 553.3/9

О металлогенических исследованиях Е. К. Лазаренко. Рундквист Д. В., Марков К. А., Трофимов В. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 8—10.

Рассматривая тридцатипятилетнюю деятельность Е. К. Лазаренко в области изучения закономерностей размещения рудных месторождений, показано, что он был не только последователем Ю. А. Билибина и С. С. Смирнова — основоположников отечественной металлогении, но в отдельных вопросах благодаря своим оригинальным разработкам определил новое направление в развитии этого учения — минералогическое, структурно-вещественное, получившее широкое развитие лишь в последнее десятилетие. Лит. — 10 назв.

УДК 549.0+548.0

Минералогическая кристаллография в трудах академика Е. К. Лазаренко. Шафрановский И. И. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 11—14.

Е. К. Лазаренко в своем творчестве и практической деятельности уделял особое внимание минералогической кристаллографии. По его определению, минералогическая кристаллография, изучающая кристалломорфологию, внутреннее строение и онтогению минералогических индивидов и их закономерных срастаний, является связующим звеном между кристаллографией и геолого-минералогическими науками. В становлении новейшей минералогической кристаллографии основополагающую роль сыграли статьи Е. К. Лазаренко «Состояние и задачи минералогической кристаллографии» (1967), «Роль кристалломорфологии в практике геологических исследований» (1966, совм. с З. В. Бартошинским) и соответственные разделы в «Курсе минералогии» (1971). В истории советской науки труды Е. К. Лазаренко занимают ведущее место в развитии минералогической кристаллографии.

УДК 549.0

Генетическая минералогия — задачи и проблемы. Гинзбург А. И. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 14—20.

Обосновано самостоятельное значение генетической минералогии как особой ветви минералогии, сформулированы задачи и предложена логически последовательная схема деления генетической минералогии, включающая крупные разделы или направления. Процесс минералообразования рассматривается как сложное явление, охватывающее геологические, геохимические и кристаллографические аспекты. Лит. — 19 назв.

УДК 549 : 548.5+553.061.12

Понятия онтогенеза и филогенеза в эволюционном направлении генетической минералогии. Жабин А. Г. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 21—26.

Обсуждаются структура и некоторые эволюционные понятия генетической минералогии. Основное внимание обращено на понятия онтогенеза, филогенеза. Конкретно сформулированы особенности стадиального анализа (сингенез—диагенез—метаморфизм) на уровне минерального индивида, агрегата (горной породы) и геологического тела. Лит. — 27 назв.

УДК 552.57

Органическая минералогия (объекты, задачи, методы). Савкевич С. С. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 26—30.

Обосновывается необходимость развития органической минералогии как самостоятельного научного направления. Обсуждается предмет изучения — природные органические соединения, являющиеся продуктами геохимических процессов, анализируется их место в минералогических классификациях. Показаны возможности и перспективы этого научного направления. Лит. — 10 назв.

УДК 548.32+548.33

Микровключения и изоморфная емкость минералов. Сидоренко А. В., Ляхович В. В. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 30—37.

Рассмотрены все основные формы нахождения редких и рудных элементов породообразующих минералов: изоморфная и минеральная (микровключения). Показана важность знания форм нахождения этих элементов при использовании особенностей состава минералов для решения вопросов генезиса и рудоносности пород. Лит. — 30 назв.

УДК 549.0

Типоморфизм главных породообразующих минералов Украины. Литвин А. Л., Павлишин В. И., Мельников В. С., Возняк Д. К., Бучинская Н. И., Галий С. А., Галабурда Ю. А., Кульчецкая А. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 37—47.

Для реконструкции процессов природного минералообразования первостепенное значение имеют типоморфные особенности минералов, особенно типоморфизм конституции и включений наиболее распространенных минералов. Типоморфные особенности кварца позволяют различать кварц магматического происхождения от метасоматического; кварц, претерпевший перекристаллизацию (грануляцию), от выросшего в условиях свободного роста и т. д. Шелочные полевые шпаты в структурном отношении чувствительны к изменениям температуры, способа роста, влиянию летучих компонентов, перекристаллизации. Слюды, амфиболы, пироксены и оливины обладают повышенной изоморфной емкостью и поэтому их особенности состава очень важны при реконструкции геохимических условий минералообразования. Типоморфное значение имеют также и другие минералы — карбонаты, окислы, сульфиды, но область их использования несколько ограничена по сравнению с главными породообразующими силикатами. Лит. — 45 назв.

УДК 548.736.63 : 549.905

Слоистые силикаты в процессах минералообразования. Куковский Е. Г. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 47—50.

В процессах эндо- и экзогенного минералообразования наиболее стабильна слоистая структура, где достигается компромисс в конкуренции между минимизацией энергии поверхностного натяжения в равноосных формах и энергии упругих деформаций в бесконечно тонкой и протяженной пластине при выделении и росте фаз. Лит. — 6 назв., ил. — 2.

УДК 548.3

***Гомеотипия кристаллических структур в ряду $Na_{1.9}—Zn_{0.1}—Fe_3[PO_4]_2 \cdot (OH)_{1.9}O_{0.1}$—симанит—альтхаузит—сульфоборит.* Якубович О. В., Симонов М. А., Белов Н. В.** — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 51—56.

Проведен детальный кристаллохимический анализ и сопоставление кристаллических структур синтетического Na, Fe-фосфата и минералов: симанита, альтхаузита и сульфоборита. Важной особенностью дефектной структуры $Na_{1.9}Zn_{0.1}Fe_3[PO_4]_2(OH)_{1.9}O_{0.1}$ являются кластеры из трех связанными общими гранями Fe^{2+}-октаэдров, которые далее объединены через общие ребра в цепочки. Последние сконденсированы в двухэтажные ленты. Тетраэдры P_1 инкрустируют Fe-ленты, P_2-тетраэдры объединяют соседние ленты по *a* и *c*. Пустоты Fe, P-каркаса заполнены катионами $Na^+(Zn^{2+})$. Выделенные бесконечные вдоль $a=6.529$ Å двухрядные ленты из Fe-октаэдров характерны и для симанита $Mn_3[PO_4]$ $[B(OH)_4]$ $(OH)_2$, где они образованы тройками связанных через общие грани октаэдров Mn и тянутся в том же направлении ($a_{сим.}=6.691$ Å). В обеих структурах ленты сцементированы PO_4-тетраэдрами. Тетраэдры другого сорта в случае синтетического фосфата образованы ионами $[PO_4]^{3-}$, в симаните же в вершинах тетраэдров вокруг катионов с меньшим зарядом (B^{3+}) представлены OH^--группы. Лит. — 8 назв., табл. — 1.

УДК 553.1 : 549.1

ИК Спектроскопическое изучение урановых минералов из натриевых метасоматитов. Геворкьян С. В., Ракович Ф. И., Поваренных А. С., Макивчук О. Ф., Обризанов В. Н. В кн.: ИК спектроскопическое изучение урановых минералов из натриевых метасоматитов. Л., «Наука», 1983, с. 57—70.

Приведены ИК спектры урановых минералов наиболее часто встречающихся в качестве акцессориев в натриевых метасоматитах. Выделена группа типичных браннеритов и продуктов их разрушения, состоящих в основном из простых окислов титана и урана, группа силикатов переменного состава с различным соотношением уранильных групп и кремнекислородных радикалов и группа минералов, дающих специфический ИК спектр, в котором выделяются интенсивные полосы поглощения, обусловленные, вероятно, наличием UO_3 и U_3O_8. Лит. — 7 назв., ил. — 3, табл. — 1.

УДК 549.642.1 : 535.34 : 535.6

***Комплексное исследование высокожелезистых ортопироксенов методами колориметрии, оптической и мессбауэровской спектроскопии.* Хоменко В. М., Платонов А. Н., Польшин Э. В., Сирошстан Р. И., Половко Н. И.** — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 60—70.

На основании анализа результатов исследований железистых ортопироксенов комплексом физических методов построены корреляционные диаграммы изменения оптико-спектроскопических параметров в зависимости от железистости ромбических пироксенов и показана их применимость для экспрессного определения макросостава ортопироксенов. Использование количественной колориметрии позволило установить, что окраска по *Ng* и плеохроизм высокожелезистых ортопироксенов определяются поглощением обменно-связанных пар $Fe^{2+}—Fe^{3+}$. Окраска по *Np* обусловлена полосами переноса заряда лиганд—металл и, возможно, центрами Mn^{3+} и $Fe(M2)—Fe(M1)$. Лит. — 21 назв., ил. — 9, табл. — 4.

УДК 548.73

Об ультрафиолетовой люминесценции калиевых полевых шпатов. Природа центров и генетическое значение. Кузнецов Г. В., Таращан А. Н., Максимчук Г. В. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 71—76.

Приведены результаты исследования ультрафиолетовой люминесценции калиевых полевых шпатов из редкометальных пегматитов при фото- и рентгеновском возбуждении. С помощью активации природных образцов различными примесными ионами путем диффузии в твердой фазе показано, что полоса излучения с λ_{max} = =280—290 нм обусловлена ионами Tl^+ (элементарный переход $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$). Рассмотрено генетическое значение центров люминесценции Tl^+. Лит. — 13 назв., ил. — 2, табл. — 1.

УДК 552.543

Устойчивость доломита. Мельник Ю. П., Радчук В. В., Иванова Л. И. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 76—83.

Получены количественные характеристики об устойчивости доломита и его парагенезисов при метаморфизме кварцсодержащих доломитовых известняков с использованием методов физико-химического анализа. Построены диаграммы минеральных равновесий, отражающих влияние T, P и состава флюида на минеральные равновесия в исследуемых породах. Рассмотрены возможные направления прохождения процессов минералообразования в зависимости от содержания SiO_2 в исходных породах. Лит. — 15 назв., ил. — 5, табл. — 1.

УДК 549.6 (571.56)

О генезисе чароита. Воробьева Е. И., Малышонок Ю. В., Алексеев Ю. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 83—93.

Проанализированы геологическое строение участка развития чароитовой минерализации, взаимоотношения последней с вмещающими породами и их минералого-геохимические особенности. Установлено, что чароит пространственно и генетически связан с очень специфическим карбонатитовым комплексом, сложенным пироксен-калишпат-кальцитовыми, пироксен-калишпат-бенстонитовыми, кальцит-кварцевыми карбонатитами и их фенитами. Высказано предположение, что он сформировался на заключительном магматическом этапе развития Мурунского ультракалиевого щелочного массива одновременно (или почти одновременно) с карбонатитами из высокощелочного флюидизированного расплава, вызывавшего интенсивный калиевый метасоматоз вмещающих пород. Лит. — 8 назв., ил. — 6, табл. — 2.

УДК 548.74+549.283

Особенности субструктур природных и синтетических выделений золота с примесями серебра. Петровская Н. В., Сахарова М. С., Горшков А. И., Трубкин Н. В., Ряховская С. К. — В кн. Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 93—102.

При электронномикроскопическом исследовании обнаружена ультратонкая неоднородность низкопробного самородного золота и его синтезированных аналогов, выражающаяся в наличии многочисленных обособлений (размерами 50—250 Å) высокосеребристых фаз и чистого серебра в матрице высокопробного золота (топотаксические срастания). Золото, содержащее менее 15—20% Ag, лишено признаков подобной неоднородности. Полученные данные рассматриваются как подтверждение прерывистости природного ряда золото-серебряных фаз. Обсуждаются возможности сокристаллизации индивидуализированных фаз разного состава при отложении самородного золота и роль факторов, ограничивавших образование гомогенных золото-серебряных твердых растворов. Лит. — 14 назв., ил. — 8.

УДК 549.283

О неоднородности самородного золота. Матковский О. И., Ясинская А. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 103—109.

В изученном золоте из разных стратиграфических уровней и парагенетических ассоциаций (оруденение малоглубинной формации) весьма четко проявляются черты неоднородности состава, свойств и внутреннего строения. Причины, выявленной неоднородности, и особенно широкие вариации пробы золота, множественны. Главными из них являются изменения параметров минералообразующей среды и различные преобразования рудного вещества. По генетической природе установленные неоднородности можно отнести к син- и эпигенетическим. Лит. — 12 назв., ил. — 6, табл. — 1.

УДК 553.497+553.411

Аурострибит — его фазовые соотношения с сульфидами и сульфосолями сурьмы и железа. Некрасов И. Я., Конюшок А. А. — В кн.: *Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука»*, 1983, с. 109—113.

На основе анализа диаграмм активностей ($a_{S_2} = a_{FeS}$) в системе Fe—Sb—Au—S при 473 и 573 °К рассмотрены физико-химические условия образования различных парагенезисов с участием аурострибита в месторождениях различных типов. Показано, что аурострибит ($AuSb_2$) может образоваться путем замещения ранее отложившегося золота под воздействием сероводородных сурьмусодержащих растворов или непосредственно кристаллизуется из них. Его устойчивость в рудах зависит от a_{S_2}, f_{O_2} и pH. Для его стабильности благоприятны слабо кислые и слабо щелочные сугубо восстановительные растворы относительно небогатые H_2S (10^{-4}—10^{-6} мол/л). В зависимости от a_{FeS} аурострибит может отлагаться в парагенезисе с антимонитом, бертьеритом, самородной сурьмой и сейняйокитом. На диаграммах a_{S_2}—a_{FeS} показаны поля устойчивости стабильных парагенезисов с участием аурострибита (в области насыщенной Fe) и метастабильные равновесия (в области пересыщенной этим компонентом). Обсуждены причины, из-за которых $AuSb_2$ может быть пропущен при изучении золото-сурьмяных руд. Лит. — 10 назв., ил. — 2, табл. — 2.

УДК 549.643.25 : 539.122

Кристаллохимические особенности амфиболов их карбонатитового комплекса Приазовья. Иваницкий В. П., Бучинская Н. И., Литвин А. Л., Матяш И. В. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 113—124.

На основе анализа химического состава и ЯГР спектроскопических параметров (степень окисления железа, полуширин линий поглощения, квадрупольных расщеплений, распределения ионов железа по структурным позициям) установлены кристаллохимические особенности амфиболов Черниговской зоны и Бегим-Чокракского проявления карбонатитов. Сделано заключение о различии химизма амфиболобразующих сред и термодинамических условиях кристаллизации карбонатитов Черниговской зоны и Бегим-Чокракского проявления, а также их магматическом происхождении. Библ. — 24 назв., ил. — 4, табл. — 3.

УДК 549.07

О химическом составе воджинитов и о возможных условиях их образования в природе. Комков А. И., Дубик О. Ю. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 124—129.

На основании экспериментов по синтезу воджинитов разного состава установлено, что эти минералы в системе (Mn, Fe) (Ta, $Nb)_2 \cdot O_6$ расположены в области с $x=0 \div 0.37$ и $y=0 \div 50$ и могут образовываться в природе при температурах свыше 600 °С в среде, содержащей Sn, Ti^{4+} или Fe^{3+}. Лит. — 12 назв., ил. — 3, табл. — 2.

УДК 549.623.55

Зависимость ориентации OH-вектора в слюдах от их структурных и кристаллохимических особенностей. Букин А. С., Дриц В. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», с. 129—134.

Методом минимизации электростатической энергии рассчитана ориентация OH-вектора гидроксильных групп слюд широкого диапазона составов, различных политипных модификаций и симметрии. В диоктаэдрических слюдах состава, близкого к идеальному, угол наклона OH-вектора к плоскости спайности зависит от локализации заряда внутри 2 : 1 слоя и меняется от 15° в мусковите до —14° в селадоните. Даже незначительные отклонения от идеального состава могут вносить поправки до 10° к значению полярного угла. Упорядочение катионов в октаэдрах приводит к отклонению OH-вектора в сторону октаэдра с меньшим зарядом и большими размерами. В меньшей степени это относится и к упорядочению в тетраэдрах. В различных политипных модификациях слюд найдена одна и та же ориентация OH-вектора относительно осей отдельного слоя, если только способ наложения слоев не влечет специфических искажений составляющих слои полиэдров. Лит. — 4 назв., табл. — 4.

УДК 550.89 : 549.623.91

Структурные преобразования монтмориллонита и иллита в присутствии $NiCO_3$ в гидротермальных условиях. Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Варела Х. де Д., Шитов В. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 134—145.

Диоктаэдрические монтмориллонит и иллит в смеси с добавкой $NiCO_3$ (минерал : добавка=4 : 1, 3 : 2, 2 : 3, 1 : 4 по весу) при $P_{H_2O}=1$ кбар в интервале $T=200$—600 °С преобразованы в неупорядоченные смешаннослойные фазы типа слюда—монтмориллонит, монтмориллонит—серпентин и др., (Ni, Al)-серпентиноподобную фазу, Ni-флогопит, Ni-тальк и другие слоистые и неслоистые силикаты. Выявлены поля синтеза фаз. Установлена стадийность минералообразования и связь с природными процессами в районах распространения гидротермально измененных пород месторождений и рудопроявлений никеля. Лит. — 12 назв., ил. — 3, табл. — 1.

УДК 548.3

Структурная модель лазаренкоита по данным рефрактометрического анализа. Яхонтова Л. К., Порошина И. А., Плюснина И. И. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 145—148.

Методом рефрактометрического анализа, используя химический состав лазаренкоита (Ca, Fe^{2+}) $Fe^{3+}As^{3+}_3O_7 \times 3H_2O$ его плотность, оптические свойства и параметры элементарной ячейки, сделан вывод о гетитоподобной модели структуры этого минерала, которую составляют сдвоенные почти прямые цепочки из искаженных октаэдров As^{3+} и Fe^{3+}, скрепленные семи- или восьмивершинниками кальция и молекулами воды. Лит. — 4 назв., табл. — 4.

УДК 553.064

К дискуссии о происхождении письменных гранитов в пегматитовых жилах. Руденко С. А., Иванов М. А., Романов В. А. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 148—156.

Проблема генезиса письменных гранитов решается как на основе изучения пространственной и генетической позиции пород письменной структуры в пегматитовых телах, так и путем рассмотрения особенностей строения и разрастания минеральных индивидов полевого шпата, заключающего вростки кварца. Исследования по первой части проблемы свидетельствуют об образовании письменных гранитов в результате собирательной перекристаллизации исходных гранитов или аплитов. Материалы, полученные по второй ее части, согласуются с представлением о совместном росте полевого шпата и кварца в процессе перекристаллизации. Лит. — 22 назв., ил. — 3.

УДК 548.4+549.651.21+553.064.1

Физико-химические условия альбитизации в занорышевых пегматитах Волыни. Братусь М. Д., Наумко И. М., Калюжный В. А., Вовк П. К. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 156—164.

На основании изучения включений минералообразующих флюидов приведены данные о физико-химических условиях альбитизации в занорышевых пегматитах Волыни. Температуры кристаллизации трех морфологических типов альбита составляют: для первого (толстотаблитчатого) — 420—350, второго (вытянутого по зоне (010)(101)) — 370—320, третьего (тонкопластинчатого) — 330—270 °С. В толстотаблитчатых альбитах впервые обнаружены и исследованы первичные включения с жидкой CO_2. Количество углекислоты в газовой фазе включений снижается от 92 в толстотаблитчатых до 35—37 об.% в тонкопластинчатых альбитах. Во включениях в клевеландите присутствуют значительные количества метана и его гомологов. По солевому составу альбитизирующие растворы соответствуют гидрокарбонатно-натриевому типу. Показано, что интенсивная альбитизация с образованием толстотаблитчатых альбитов синхронна по температуре с кристаллизацией таких минералов послеинверсионной стадии пегматитового процесса, как топаз, акцессорный фенакит, зеленый флюорит I и с залечиванием «сотовых» трещин в кристаллах кварца. Лит. — 22 назв., ил. — 4, табл. — 4.

УДК 549.32/33 : 549.905 : 553.444/575/

Генетические особенности рудных минералов Усть-Парнинского полиметаллического рудопроявления (Красноярский край). Галий С. А., Бучинская К. М. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 165—172.

Изучены генетические особенности основных рудных минералов — галенита, сфалерита и пирита. К типоморфным признакам отнесены: морфология кристаллов, химический состав и элементы-примеси, твердость, термоэлектрические свойства, изотопный состав серы и др. Их изучение позволило сделать вывод, что формирование полиметаллической минерализации происходило гидротермально—метасоматическим путем. Генетические особенности главных рудных минералов свидетельствуют о полистадийности процесса рудообразования. Температурный режим образования сульфидов составлял 100—220 °С. Лит. — 9 назв., ил. — 6, табл. — 4.

УДК 523.681

Минералы метеоритов как индикаторы условий образования и развития космического вещества. Семенко В. П. — В кн.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. Л., «Наука», 1983, с. 172—178.

Приведены главные различия в минеральном составе и строении метеоритов и земных пород. Отмечены отдельные этапы возникновения (хондрообразование, агломерация хондр и вещества матрицы хондритов) и развития метеоритного вещества (охлаждение родительских тел метеоритов, ударный метаморфизм, изменения в земных условиях), которые являются общепринятыми большинством исследователей. Лит. — 40 назв.

3959

3 р.

·НАУКА·
ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ОТДЕЛЕНИЕ